**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

# SEYDİŞEHİR ALÜMİNASINDAN ALÜMİNYUM NİTRÜR TOZ ÜRETİMİ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Metalurji Müh. Erhan Volkan KIZILIRMAK**

**Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ**

**Programı : SERAMİK**

**HAZİRAN 2002**

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

# SEYDİŞEHİR ALÜMİNASINDAN ALÜMİNYUM NİTRÜR TOZ ÜRETİMİ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Metalurji Müh. Erhan Volkan KIZILIRMAK**
**(506001350)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 13 Mayıs 2002**
**Tezin Savunulduğu Tarih : 27 Mayıs 2002**

| | |
|---|---|
| **Tez Danışmanı :** | **Doç.Dr. Onuralp YÜCEL** |
| **Diğer Jüri Üyeleri** | **Prof.Dr. Serdar ÖZGEN (İ.T.Ü.)** |
| | **Yard. Doç. Dr. Nilgün KUŞKONMAZ (Y.T.Ü.)** |

**HAZİRAN 2002**

# ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezimin yönetimini üstlenen, her türlü desteği vererek çalışmalarımın tamamlanmasını sağlayan değerli hocam Doç. Dr. Onuralp YÜCEL'e teşekkür ederim.

Çalışmlarımda değerli yardım ve önerileriyle katkılarını esirgemeyen Doç. Dr. Volkan GÜNAY'a, Dr. Filiz Çınar ŞAHİN'e, Yard. Doç. Dr. Nilgün KUŞKONMAZ'a, Dr. Seher KINIKOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam sırasında anlayış ve desteklerini gördüğüm laboratuvar arkadaşım Metalurji Yük. Müh. Cevat Bora DERİN'e, Metalurji Müh. Özgenur KAHVECİĞLU'na, Metalurji Müh. Selen YİĞİT'e, Metalurji Yük. Müh. Tahsin BOYRAZ'a ve Metalurji Yük. Müh. Burak ÖZKAL'a tüm araştırma görevlilerine, kimyasal analizleri büyük bir titizlikle ve özveri ile gerçekleştiren Kim. Müh. Mahpare DEMİRKESEN'e ve Kim. Müh. Z. İnci KOL'a, SEM ve BET çalışmalarımı gerçekleştirmemi sağlayan Tek. Hüseyin SEZER'e, sedigraf analizlerimi gerçekleştiren Metalurji Yük. Müh. Cengiz Hamza ÇEBİ'ye ve Tübitak'ta X-ışını analizleri yapan Dr. Esin GÜNAY'a teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Çalışmalarıma maddi destekte bulunarak laboratuvar olanaklarımızı geliştiren ve çalışmanın ilerlemesine büyük katkısı bulunan Tübitak'a sonsuz teşekkür ederim.

Çalışmam sırasında bana her türlü maddi ve manevi fedakarlıktan kaçınmayarak desteğini esirgemeyen aileme teşekkür ederim.

Mayıs 2002 **Erhan Volkan KIZILIRMAK**

**İÇİNDEKİLER**


**KISALTMALAR** **v**
**TABLO LİSTESİ** **vi**
**ŞEKİL LİSTESİ** **vii**
**SEMBOL LİSTESİ** **xi**
**ÖZET** **xii**
**SUMMARY** **xiv**

**1. GİRİŞ VE AMAÇ** **1**

**2. ALÜMİNYUM NİTRÜR MALZEMELER VE ÖZELLİKLERİ** **3**
2.1. Fiziksel Özellikler ve Kafes Yapısı 3
2.2. Termal İletkenlik Mekanizması 5
2.3. Ticari Alüminyum Nitrür Tozlar ve Özellikleri 6
2.4. Kullanım Alanları Açısından Alüminyum Nitrür Seramiklerin Diğer Malzemelerle Kıyaslanması 7

**3. ALÜMİNYUM NİTRÜR TOZ ÜRETİM YÖNTEMLERİ** **10**
3.1. Karbotermal Redüksiyon ve Nitrürleme ile Alüminyum Nitrür Toz Üretimi 10
3.2. Doğrudan Nitrürleme ile Alüminyum Nitrür Toz Üretimi 22
3.3. Diğer Alüminyum Nitrür Toz Üretim Yöntemleri 25

**4. TERMODİNAMİK İNCELEME** **28**
4.1. Alümina Kullanılarak Alüminyum Nitrür Eldesi 28
4.2. Alüminyum Hidroksit Kullanılarak Alüminyum Nitrür Eldesi 31
4.3. Karbotermal Redüksiyon ve Nitrürleme Reaksiyonu ile Alüminyum Nitrür Üretiminin Oluşum Serbest Enerjisi Kavramı ile Açıklanması 32

**5. ALÜMİNYUM NİTRÜR SERAMİKLERİN SİNTERLENMESİ VE ÖZELLİKLERE ETKİSİ** **34**

**6. SEYDİŞEHİR ALÜMİNASININ FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİ** **42**

**7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR** **45**
7.1. Kullanılan Hammaddeler 45
7.2. Kullanılan Alet ve Cihazlar 46
7.3. Deneylerin Yapılışı 47

**8. DENEY SONUÇLARI** **50**
8.1. Farklı Sıcaklık ve Sürelerde Yapılan Nitrürleme Deneylerinin Etkileri 50
8.2. Toz Boyutu ve Morfolojisi İncelemeleri 54
8.3. Safsızlık Analizleri 59

**9. DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ** **61**
9.1. Sıcaklığın ve Sürenin Alüminyum Nitrür oluşumuna Etkisi 62
9.2. Toz Boyutunun İrdelenmesi 66
9.3. Safsızlık İrdelemesi 67

**10. GENEL SONUÇLAR** **69**

**KAYNAKLAR** **71**

**EKLER** **76**

**ÖZGEÇMİŞ** **78**

## KISALTMALAR

**eV** : Elektron Volt
**T.K.** : Tek kristal
**µm** : Mikrometre
**ağ.** : Ağırlıkça
**atm** : Atmosfer
**dak** : Dakika
**CVD** : Kimyasal Buhar Kaplama
**SIMS** : İkincil iyon kütle spektroskopisi
**K/S** : Katı/Sıvı
**ppm** : Milyonda tanecik sayısı (particule per million)
**XRD** : X-ışınları difraktogramı
**SEM** : Taramalı Elektron Mikroskobu

## TABLO LİSTESİ


| | | Sayfa No |
|---|---|---|
| **Tablo 2.1.** | Alüminyum Nitrürün Özellikleri.…….…… | 5 |
| **Tablo 2.2.** | Termal İletkenliği Yüksek Bazı Malzemeler…….…….. | 7 |
| **Tablo 2.3.** | AlN ve diğer altlık malzemelerinin bazı özellikleri……. | 9 |
| **Tablo 3.1.** | Karbotermal redüksiyon ve nitrürleme ile üretilmiş AlN tozların tipik karakteristikleri…… | 12 |
| **Tablo 3.2.** | Doğrudan nitrürlenmş AlN tozların tipik karakteristikleri……... | 24 |
| **Tablo 3.3.** | Farklı yöntemlerle üretilmiş AlN tozların karakteristikleri…….. | 26 |
| **Tablo 3.4.** | AlN Toz Sentez Metodları……... | 27 |
| **Tablo 5.1.** | 1530 $^{o}$C'de çeşitli metal oksitler ile $Al_2O_3$ bileşiklerinin Gibbs standart oluşum serbest enerjileri……. | 36 |
| **Tablo 5.2.** | Çeşitli bileşimlerdeki sinterlenmiş numunelerdeki yoğunluk ve termal iletkenlik değerleri……..…….. | 38 |
| **Tablo 7.1.** | Deneylerde kullanılan Seydişehir alüminasının özellikleri…….. | 45 |
| **Tablo 7.2.** | Deneysel çalışmalarda kullanılan karbon karasının özellikleri…… | 46 |
| **Tablo 8.1.** | Elde edilen numunelerdeki yüzey alanı ölçüm sonuçları……. | 60 |
| **Tablo 8.2.** | Stokiyometrik oranın 2,83 katı karbon ile hazırlanmış 1600 $^{o}$C'de 3 saat karbotermal redüksiyon ve nitrürlemenin ardından karbonu giderilmiş numunedeki sodyum ve karbon miktarları…….. | 61 |
| **Tablo 9.1.** | AlN ve $Al_2O_3$'ün referans pikleri, $d_r$ değerleri, relativ şiddetleri ($I_{rN}/I_{ON}$) ve düzeltme faktörleri……. | 62 |
| **Tablo 9.2.** | Aktivasyon enerjisinin hesaplanmasında kullanılan bilgiler…… | 66 |
| **Tablo A.1.** | Bazı reaksiyonlar için hazırlanmış termodinamik bilgiler……... | 76 |
| **Tablo B.1.** | Yapılmış olan karbotermal redüksiyon ve nitrürleme deneylerinin sonuçları……... | 77 |

## ŞEKİL LİSTESİ


| | | Sayfa No |
|---|---|---|
| **Şekil 2.1.** | Alüminyum nitrürün kristal yapısı…….……. | 3 |
| **Şekil 2.2.** | α-alümina ve alüminyumun kafes yapısı (a) ve (b) alümina; (c) alüminyum…… | 4 |
| **Şekil 2.3.** | Çeşitli Seramik Malzemeler için Termal İletkenlik Değerleri……. | 9 |
| **Şekil 3.1.** | Karbotermal redüksiyon ve nitrürleme için işlem akış şeması……. | 11 |
| **Şekil 3.2.** | 1500 ve 1700 $^{o}$C'de $Al_2O_3$-C-$N_2$ sisteminin faz kararlılık diyagramı…….. | 13 |
| **Şekil 3.3.** | Çeşitli katkıların (ağırlıkça % 3 bulunması durumunda) alüminanın alüminyum nitrüre dönüşümüne ($C/Al_2O_3$ = 109/10; ağırlıkça)……... | 15 |
| **Şekil 3.4.** | 0,7 l/dak $N_2$ akışı altında nitrürleme oranı ile reaksiyon sıcaklığının arasındaki ilişki: (▲) 1350 $^{o}$C, % 3 (ağ.) $CaF_2$; (■) 1400 $^{o}$C, % 3 (ağ.) $CaF_2$; (♦) 1450 $^{o}$C, % 3 (ağ.) $CaF_2$; (●) 1400 $^{o}$C, katkısız…… | 15 |
| **Şekil 3.5.** | AlN sentezi için sıcaklığın reaksiyon seviyesine etkisi…… | 16 |
| **Şekil 3.6.** | AlN sentezindeki kinetik bilgilerin (şekil 3.5'teki) difüzyon kontrollü bir modele uyarlanması……. | 17 |
| **Şekil 3.7.** | $D_e$' değerinin sıcaklığa bağımlılığı……... | 17 |
| **Şekil 3.8.** | Dönüşüm-süre eğrisinden bulunan F(*R*)-reaksiyon süresi eğrileri... | 18 |
| **Şekil 3.9.** | Karbonun ve alüminanın yerlerinin gösterildiği yatay reaktörün şematik gösterimi……. | 19 |
| **Şekil 3.10.** | 1600 $^{o}$C'de 5 saat sonunda AlN'e dönüşüm ile C:$Al_2O_3$ molar oranın ilişkisi…… | 20 |
| **Şekil 3.11.** | Doğrudan nitrürleme işlem akış şeması……... | 23 |
| **Şekil 3.12.** | Sıvı alüminyumum atomizasyonu ve nitrürlenmesinde kullanılan bir reaktör şeması……. | 24 |
| **Şekil 4.1.** | Kapalı bir sistemde 1 atmosfer basınç altında 1 mol $Al_2O_3$, 3 mol C ve 1 mol $N_2$ için denge koşulları……... | 29 |
| **Şekil 4.2.** | Kapalı bir sistemde 1 atmosfer basınç altında 1 mol $Al_2O_3$, 3 mol C ve 10 mol $N_2$ için denge koşulları..……... | 30 |
| **Şekil 4.3.** | Kapalı bir sistemde 1 atmosfer basınç altında 1 mol $Al_2O_3$, 3 mol C ve 100 mol $N_2$ için denge koşulları……... | 30 |
| **Şekil 4.4.** | Kapalı bir sistemde 1 atmosfer basınç altında 1 mol $Al_2O_3$, 9 mol C ve 1 mol $N_2$ için denge koşulları……... | 30 |
| **Şekil 4.5.** | Kapalı bir sistemde 1 atmosfer basınç altında 1 mol $Al_2O_3$, 2 mol $N_2$, 1 mol $NH_3$ ve 6 mol C için denge koşulları……... | 31 |
| **Şekil 4.6.** | Kapalı bir sistemde 1 atmosfer basınç altında 1 mol $Al(OH)_3$, 6 mol C ve 2 mol $N_2$ için denge koşulları……... | 32 |

**Şekil 4.7.** Alüminadan karbotermal redüksiyon ve nitrürleme yöntemi ile AlN üretimi için, $P^3_{CO}/PN_2 = 1$ olması durumunda, oluşum serbest enerjisi değerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi…… 33
**Şekil 4.8.** Alüminadan karbotermal redüksiyon ve nitrürleme yöntemi ile AlN üretimi için $PN_2 = 1$ atm olması durumunda oluşum serbest enerjisi değerinin CO kısmi basıncına bağlı olarak değişimi…… 33
**Şekil 5.1.** İki gelişmiş analitik metod olan Elektron Mikroprob ve İkincil İyon Kütle Spektroskopisi (SIMS) ile elde edilen sonuçlar AlN kafesindeki oksijen kirliliğinin termal iletkenlikte kritik rol oynadığını göstermektedir…… 34
**Şekil 5.2.** Termal iletkenliğin (a) 1 saat süreyle sinterleme sıcaklığına bağlı olarak ve (b) 1900 $^oC$'de sinterleme süresine bağlı olarak değişimi(% (ağ.) 4,9 $Y_2O_3$)…….. 36
**Şekil 5.3.** Farklı miktarlarda CaO ile katkılı AlN numunelerdeki termal iletkenlik (1800 $^oC$, 3 saat)……... 37
**Şekil 5.4.** Katkı seviyesinin sıcak preslenmiş AlN'ün termal iletklenliğine etkisi……. 37
**Şekil 5.5.** 1850 $^oC$'de 1 saat sinterlenmiş AlN seramiklerde termal iletkenliğin $YF_3$ içeriği ile değişimi……. 38
**Şekil 5.6.** 1600 $^oC$'de sinterlenmiş AlN numunelerin termal iletkenlikleri….. 39
**Şekil 5.7.** Çeşitli sinteleme katkıları ile 1600 $^oC$'de 6 saat sinterlenmiş AlN numunelerin termal iletkenlik ve mekanik dayanımları……... 39
**Şekil 5.8.** $Y_2O_3$ katkılı alüminyum nitrürde termal iletkenlikteki düşüşün ($\Delta K$) safsızlık katkısı ile değişimi. (a) Fe katkısı, (b) Si katkısı. (Orijinal tozdaki Fe ve Si safsızlığı miktarları sırasıyla <10 ve 36 ppm'dir)…… 40
**Şekil 5.9.** AlN seramiklerin termal iletkenlikleri. Daireler yatay eksende gösterilen katkılar kullanıldığındaki termal iletkenliği göstermektedir. Kareler geçiş metali katılmaması durumunu göstermektedir. Beyaz semboller normal sinterlemeyi, siyah semboller uzun süreli sinterlemeyi göstermektedir…….. 41
**Şekil 6.1.** Seydişehir Alüminyum Tesisleri Alümina Üretimi…….. 43
**Şekil 7.1.** Seydişehir alüminasının kümülatif toz boyut dağılımı…… 45
**Şekil 7.2.** Seydişehir alüminasının (a) 550 ve (b) 4000 büyütmedeki taramalı elektron mikrografları (SEM)……... 46
**Şekil 7.3.** Seydişehir alüminasının x-ışınları difraktometresi; $\alpha$-alümina (korundum) (▲) ve $\gamma$-alümina (■)…… 47
**Şekil 7.4.** Nitrürleme Deneylerinin Yapıldığı Deney Düzeneği..…… 48
**Şekil 7.5.** Seydişehir alüminasından alüminyum nitrür toz üretimi akım şeması……... 50
**Şekil 8.1.** 1600 $^oC$ sıcaklıkta stokiyometrik oranın 2,83 katı karbon ile farklı süreler sonuda elde edilmiş ürünlerin x-ışınları difraktogramları; $Al_2O_3$ (■) ve AlN (▲)…….. 52
**Şekil 8.2.** 1500 $^oC$ sıcaklıkta stokiyometrik oranın 2,83 katı karbon ile farklı süreler sonuda elde edilmiş ürünlerin x-ışınları difraktogramları; $Al_2O_3$ (■) ve AlN (▲)…….. 52
**Şekil 8.3.** 1400 $^oC$ sıcaklıkta stokiyometrik oranın 2,83 katı karbon ile farklı süreler sonuda elde edilmiş ürünlerin x-ışınları difraktogramları; $Al_2O_3$ (■) ve AlN (▲)…….. 53

**Şekil 8.4.** 1600 $^{o}$C sıcaklıkta stokiyometrik oranın 2 katı karbon karası ile farklı süreler sonuda elde edilmiş ürünlerin x-ışınları difraktogramları; $Al_2O_3$ (■) ve AlN (▲)…….. 53
**Şekil 8.5.** 1500 $^{o}$C sıcaklıkta stokiyometrik oranın 2 katı karbon karası ile farklı süreler sonuda elde edilmiş ürünlerin x-ışınları difraktogramları; $Al_2O_3$ (■) ve AlN (▲)…….. 54
**Şekil 8.6.** Stokiyometrik oranın 2,83 katı karbon karası ile hazırlanmış olan numunelerde farklı sıcaklıklarda 4 saat süre sonunda elde edilmiş ürünlerin X-ışınları difraktogramları; $Al_2O_3$ (■) ve AlN (▲)…….. 54
**Şekil 8.7.** Seydişehir alüminası, karbotermal redüksiyon ve nitrürleme ile elde edilen numuneler ve bu numunelere karbon gidereme uygulanarak üretilen ürünlerin ticari AlN ile karşılaştırılması; AlN (▲), α-$Al_2O_3$ (■), ve γ-$Al_2O_3$ (▼)……... 55
**Şekil 8.8.** 6 saat yaş karıştırma sonrası karbonu yakılan numunenin taramalı elektron mikroskopisi……... 56
**Şekil 8.9.** 6 saat yaş karıştırma sonrası karbonu yakılan numunenin kümülatif toz boyut dağılımı…… 56
**Şekil 8.10.** Karbotermal redüksiyon ve nitrürlemenin ardından karbonu giderilmiş bazı numunelerden elde edilmiş olan taramalı elektron mikroskobu görüntüleri. a) Stokiyometrik oranının 2 katı karbon ile 1600 $^{o}$C'de 3 saat karbotermal redüksiyon ve nitrürleme ve 30 dak karbon giderme b) Stokiyometrik oranın 2 katı karbon ile 1600 $^{o}$C'de 4 saat karbotermal redüksiyon ve nitrürleme ve 45 dak karbon giderme c) Stokiyometrik oranın 2,83 katı karbon ile 1600 $^{o}$C'de 4 saat karbotermal redüksiyon ve nitrürleme ve 45 dak karbon giderme d) Stokiyometrik oranın 2,83 katı karbon ile 1500 $^{o}$C'de 4 saat karbotermal redüksiyon ve nitrürleme ve 45 dak karbon giderme……. 57
**Şekil 8.11.** Stokiyometrik oranın 2 katı karbon ile 1600 $^{o}$C'de 3 saat karbotermal redüksiyon ve nitrürleme ve 30 dak karbon giderme sonucu elde edilen AlN tozun kümülatif toz boyut dağılımı…… 58
**Şekil 8.12.** Stokiyometrik oranın 2 katı karbon ile 1600 $^{o}$C'de 4 saat karbotermal redüksiyon ve nitrürleme ve 45 dak karbon giderme sonucu elde edilen AlN tozun kümülatif toz boyut dağılımı…… 58
**Şekil 8.13.** Stokiyometrik oranın 2,83 katı karbon ile 1600 $^{o}$C'de 4 saat karbotermal redüksiyon ve nitrürleme ve 45 dak karbon giderme sonucu elde edilen AlN tozun kümülatif toz boyut dağılımı…… 59
**Şekil 8.14.** Stokiyometrik oranın 2,83 katı karbon ile 1500 $^{o}$C'de 4 saat karbotermal redüksiyon ve nitrürleme ve 45 dak karbon giderme sonucu elde edilen AlN tozun kümülatif toz boyut dağılımı…… 59
**Şekil 8.15.** H.C. Starck AlN tozunun kümülatif toz boyut dağılımı……... 60
**Şekil 9.1.** Stokiyometrik oranın 2,83 katı karbon karası kullanılarak farklı sıcaklıklarda elde edilen numunelerdeki AlN dönüşüm oranlarının karbotermal redüksiyon ve nitrürleme süresine bağlı değişimi…… 63
**Şekil 9.2.** Stokiyometrik oranın 2 katı karbon karası kullanılarak farklı sıcaklıklarda elde edilen numunelerdeki AlN dönüşüm oranlarının karbotermal redüksiyon ve nitrürleme süresine bağlı değişimi…… 64
**Şekil 9.3.** Stokiyometrik oranın 2 ve 2,83 katı karbon karası kullanılarak elde edilen AlN oranlarının sıcaklık ve süreye bağlı değişimi……. 64

**Şekil 9.4.** Stokiyometrik oranın 2,83 katı karbon karası ile hazırlanmış numunelerde 4 saat karbotermal redüksiyon ve nitrürleme sonucunda elde edilen AlN yüzdesinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi…… 65
**Şekil 9.5.** Farklı sıcaklıklarda zamana bağlı olarak $[1-(1-R)^{1/3}]$ değişimi…… 66
**Şekil 9.6.** lnk'nın 1/T ile değişimi…… 66

## SEMBOL LİSTESİ

| | |
|---|---|
| $\alpha$ | : Alfa |
| $\gamma$ | : Gamma |
| **T** | : Sıcaklık |
| **P** | : Basınç |
| $C_{CO}$ | : Toz yüzeyindeki karbon monoksit konsantrasyonu |
| $C_{COe}$ | : Denge karbon monoksit konsantrasyonu |
| $D_e$ | : Toz içine etkili difüzyon katsayısı |
| $D'_e$ | : Görülen etkili difüzyon katsayısı |
| $\Delta G$ | : Oluşum serbest enerjisi |
| $\Delta G^o$ | : Oluşum standart enerjisi |
| $\Delta K$ | : Termal iletkenlikteki düşüş |
| **k** | : Reaksiyon hız sabiti |
| $I^*_{rN}$ | : N bileşiğinin referans pikinin şiddeti |
| $d_r$ | : Mesafe |
| $I_{rN} / I_{ON}$ | : Relativ şiddet |
| $I_{ON} / I_{cor}$ | : Düzeltme faktörü |
| $R$ | : Reaksiyonun gerçekleşme oranı |
| $E_a$ | : Aktivasyon enerjisi |
| **R** | : Evrensel gaz sabiti |
| $F(R)$ | : Poröz difüzyon tabaka modeline göre reaksiyonun ilerlemesinin zamana göre modellenmesi |

# SEYDİŞEHİR ALÜMİNASINDAN ALÜMİNYUM NİTRÜR TOZ ÜRETİMİ

## ÖZET

Alüminyum nitrür (AlN) ileri teknoloji seramikleri alanına en yeni giren malzemelerden biridir. Wurtzite kristal yapısı ve hafif elementlerden oluşmuş olması nedeniyle yüksek bir termal iletkenliğe sahip olduğu tahminlerle öngörülmüş ve deneysel sonuçlarla da ispatlanmıştır. Yüksek termal iletkenliği, yüksek elektriksel direnci, yüksek dielektrik mukavemeti, düşük dielektrik katsayısı ve silisyuma yakın termal genleşme katsayısı nedeniyle elektronik uygulamalarda çok yaygın kullanılan bir altlık malzemesidir. Yüksek yoğunlukta sinterlenebilmesi ve istenen elektriksel ve termal özelliklerin elde edilebilmesi için çeşitli nadir ve alkali yer bileşikleri gibi sinterleme katkılarıyla birlikte de kullanılmaktadır.

Mekanik özellikleri açısından ise ancak orta seviyelerde sertlik ve modül değerlerine sahiptir. Eğme dayanımı ise yüksektir. Alüminyum nitrür malzemeler elektronik uygulamalar dışında zırh yapımında da alternatif bir malzemedir ve diğer pahalı zırh malzemelerine oranla daha düşük fiyat olanağı sağlamaktadır. Bunlardan başka, AlN sıvı alüminyuma ve bir çok ferro alaşıma dayanıklı olduğundan sıvı metaller için mükemmel bir pota malzemesidir.

Endüstriyel boyutta AlN üretimi iki yöntemle gerçekleştirilmektedir. Bunlar azot atmosferinde karbotermal redüksiyon ve nitrürleme, ile metalik alüminyumun doğrudan nitrürlemesi yöntemleridir Toz teknolojisinde Japonya açık farkla lider durumdadır. Japonya'daki Tokuyama Soda firması yaklaşık 130 ton/yıl kapasite ile Amerikan firmaların toplamının % 75-80'i düzeylerinde üretim gerçekleştirmektedir. AlN toz üreten diğer firmalar arasında Toshiba Corporation, Denka, ART, C-Axis Technology, Dow Chemical Company, Ceramic Processing Systems, Coors Ceramics Company, W.R. Grace & Company, ESK Engineered Ceramics, Starck, Wacker Ceramics, Electroceramics, Advanced Refractory Technologies, Corborandum Company, Atochem, Toyo Aluminum K. K. ve Keramont Corporation sayılabilir.

Bu çalışmada Seydişehir alüminası hammadde olarak kullanılarak, karbotermal redüksiyon ve nitrürleme yöntemi ile alüminyum nitrür üretim parametreleri araştırılmıştır. Yapılan çalışmada $Al_2O_3$'ün karbotermal redüksiyon ve nitrürlenmesi için stokiyometrik oranın 2 ve 2,83 katı karbon karası ile yaş olarak karıştırılan Seydişehir alüminası 1600-1400 $^oC$ sıcaklıklarda 0,4 l/dak azot gazı akışı altında karbotermal redüksiyon ve nitrürleme işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen tozların içerdikleri fazların oranlarının belirlenmesi amacıyla X-ışınları difraktometresi yöntemi uygulanmıştır. Ayrıca seçilen bazı numunelerde toz boyutu ve morfolojisini incelemek amacıyla taramalı elektron mikroskopisi uygulanmış, toz boyut dağılımını belirlemek için sedigraf analizleri, yüzey alanının belirlenmesi için de BET analizleri

yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar H.C. Starck firmasının ürettiği ticari alüminyum nitrür tozları ile karşılaştırılmıştır.

Yapılan deneyler sonucunda Seydişehir alüminasından alüminyum nitrüre dönüşüm karbon karası ilavesinin stokiyometrik oranın 2,83 katı olması durumunda 1600 $^{o}$C'de 1 saatte, 1500 $^{o}$C'de ise 4 saatte tamamlandığı görülmüştür. Alüminyum nitrüre tam olarak dönüşümün tamamlandığı şartlarda yapıdaki kalıntı karbonun giderilmesi ile elde edilen numunelerin X-ışınları analizleri ticari numunelerle farklılık göstermemiştir.

Seydişehir alüminasından karbotermal yöntemle AlN üretiminde daha kullanılmış olan sıcaklık, süre ve azot akışı şartları altında reaksiyon aktivasyon enerjisi ise 497 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

## PRODUCTION OF ALUMINUM NITRIDE POWDER FROM SEYDİŞEHİR ALUMINA

## SUMMARY

Aluminum nitride (AlN) is one of the most recent entrants into the advanced ceramics arena. Having the wurtzite structure and being made up of relatively light elements, it was predicted and experimentally verified that AlN should have a high thermal conductivity. The combination of high thermal conductivity, high electrical resistivity, good dielectric properties and a lineer thermal expansion that closely matches silicon makes AlN an exciting ceramic material for electronic applications. To achieve high sintered densities and the desired electrical and thermal characteristics, sintering additives selected from rare and alkaline earth compounds are necessary.

However from a mechanical property perspective, AlN has only moderate hardness and modulus values. Its bending strength is high. Different from electronical applications, AlN is an alternative for the other expensive armor materials and has the advantage of lower cost. Since AlN is not eroded away by molten aluminium and many ferrous alloys, it is an excellent crucible and gate material for molten metals.

Industrial scale production of AlN is made by two methods. These are carbothermal reduction and nitridation, and direct nitridation of metallic aluminium. Japan is significantly the leader in the powder technology. Tokuyoma Soda Company in Japan produces about % 75-80 of all American companies with the capacity of 130 tons/year. Among the companies that produce AlN powders are Toshiba Corporation, Denka, ART, C-Axis Technology, Dow Chemical Company, Ceramic Processing Systems, Coors Ceramics Company, W.R. Grace & Company, ESK Engineered Ceramics, Starck, Wacker Ceramics, Electroceramics, Advanced Refractory Technologies, Corborandum Company, Atochem, Toyo Aluminum K. K. and Keramont Corporation.

In this study, the parameters of AlN production via carbothermal reduction and nitridation by using Seydişehir alumina as the raw material was investigated. In the study, Seydişehir alumina that was wet mixed with 2 and 2,83 times of the stochiometric ratio of carbon black, and was exposed to carbothermal reduction and nitridation at the temperatures of 1400-1600 $^{o}$C under 0,4 l/min nitrogen gas flow. In order to determine the ratios of the phases that were formed, X-ray diffractometry method was used. In some powder samples, scanning electron microscopy was used to determine the particle size and powder morphology, sedigraph analysis were carried out to determine the particle size distribution, and BET analysis were made to determine the surface areas of the powders.

According to the results of experiments, with the 2,83 times the stochiometric carbon ratio, it was observed that it takes the reaction to complete at 1 hour at 1600 $^{o}$C, and at 4 hours at 1500 $^{o}$C. After the removal of carbon in the samples in which completion of reaction into aluminium nitride was observed, the X-ray analysis showed no difference with the commercial powders.

In the production of AlN from Seydişehir alumina via carbothermal reduction and nitridation with the conditions in the experiments, the activation energy was calculated to be 497 kJ/mole.

# 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Alüminyum nitrür (AlN) ileri teknoloji seramikleri alanına en yeni giren malzemelerden biridir. Wurtzite kristal yapısı ve hafif elementlerden oluşmuş olması nedeniyle yüksek bir termal iletkenliğe sahip olduğu tahminlerle öngörülmüş ve deneysel sonuçlarla da ispatlanmıştır. Yüksek termal iletkenliği, yüksek elektriksel direnci, yüksek dielektrik mukavemeti, düşük dielektrik katsayısı ve silisyuma yakın termal genleşme katsayısı nedeniyle elektronik uygulamalarda çok yaygın kullanılan bir altlık malzemesidir. Yüksek yoğunlukta sinterlenebilmesi ve istenen elektriksel ve termal özelliklerin elde edilebilmesi için çeşitli nadir ve alkali yer bileşikleri gibi sinterleme katkılarıyla birlikte de kullanılmaktadır. Örnek olarak itriya, kalsiyum oksit, itriyum florür ve kalsiyum florür yaygın olarak kullanılmaktadır [1].

Alüminyum nitrürün teorik yoğunluğu 3,26 g/cm$^3$'tür. Tek kristalli AlN seramikler için oda sıcaklığındaki teorik termal iletkenlik değerinin 319 W/(mK) olduğu hesaplanmıştır. Tek kristalli AlN malzemelerde ise ancak 285 W/(mK)'e kadar deneysel olarak ulaşılabilmiştir. Tipik polikristalin alüminyum nitrür malzemelerde elde edilen termal iletkenlik değerleri ise genellikle 30-260 W/(mK) arasında değişmektedir [1-3].

Mekanik özellikleri açısından ise ancak orta seviyelerde sertlik ve modül değerlerine sahiptir. Eğme dayanımı ise yüksektir. Alüminyum nitrür malzemeler elektronik uygulamalar dışında zırh yapımında da alternatif bir malzemedir ve diğer pahalı zırh malzemelerine oranla daha düşük fiyat olanağı sağlamaktadır. Bunlardan başka, AlN sıvı alüminyuma ve bir çok ferro alaşıma dayanıklı olduğundan sıvı metaller için mükemmel bir pota malzemesidir [1, 4].

AlN elektronik dışında, yüksek saflıkta ve yoğunlukta olması durumunda optik olarak yarı-geçirgen olması nedeniyle elektro-optik alanlarda da yüksek ilgi çekmektedir. Bu özelliğinin yanında dayanım ve aşınma özellikleri, çeşitli elektro-

optik uygulamalarda pencere şeklindeki uygulamalarda kullanılmasına olanak sağlamıştır [2].

Alüminyum nitrürün bir başka kullanımı da, özellikle elektronik altlıklar için, polimerlerin termal iletkenliğini arttırmada dolgu malzemesi olarak kullanımıdır [2].

Endüstriyel boyutta AlN üretimi iki yöntemle gerçekleştirilmektedir. Bunlar azot atmosferinde karbotermal redüksiyon ve nitrürleme, ile metalik alüminyumun doğrudan nitrürlemesi yöntemleridir Toz teknolojisinde Japonya açık farkla lider durumdadır. Japonya'daki Tokuyama Soda firması yaklaşık 130 ton/yıl kapasite ile Amerikan firmaların toplamının % 75-80'i düzeylerinde üretim gerçekleştirmektedir. AlN toz üreten diğer firmalar arasında Toshiba Corporation, Denka, ART, C-Axis Technology, Dow Chemical Company, Ceramic Processing Systems, Coors Ceramics Company, W.R. Grace & Company, ESK Engineered Ceramics, Starck, Wacker Ceramics, Electroceramics, Advanced Refractory Technologies, Corborandum Company, Atochem, Toyo Aluminum K. K. ve Keramont Corporation sayılabilir. [1, 5].

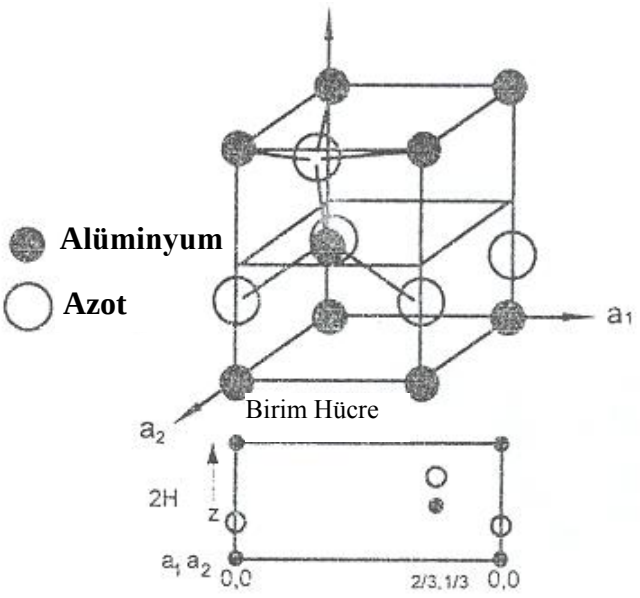
Bu çalışmada Seydişehir alüminası hammadde olarak kullanılarak, karbotermal redüksiyon ve nitrürleme yöntemi ile alüminyum nitrür üretim parametreleri araştırılmıştır. Bu amaçla yapılan deneylerde reaksiyon sıcaklığı ve süresinin yanısıra kullanılan karbon karasının stokiyometrik oranının alüminyum nitrür oluşumu üzerindeki etkisi incelenmiştir. Kullanılan hammadde ile elde edilen ürün özellikleri, dönüşüm yüzdeleri, safsızlıklar ile toz boyut ve morfolojisi ve tozun yüzey alan özellikleri yapılan deneylerle araştırılmıştır. Böylelikle Seydişehir alüminasının hammadde olarak kullanılarak daha yüksek ekonomik değeri olan alüminyum nitrür üretim koşullarına etki eden parametreler incelenmiştir.

## 2. ALÜMİNYUM NİTRÜR MALZEMELER VE ÖZELLİKLERİ

### 2.1. Fiziksel Özellikler ve Kafes Yapısı

AlN, alüminyum ve azot ikili sistemindeki tek kararlı bileşiktir. AlN yüksek sıcaklıklarda ergimemekte ancak 2300 $^{o}$C üzerinde hızla alüminyum ve azota ayrışmaktadır. Yüksek saflıktaki AlN renksizdir ve yarısaydamdır (band aralığı = 5,8 eV), ancak safsızlıkarın varlığı çeşitli renklerin absorblanmasına neden olmaktadır. Karbon ve çeşitli geçiş metalleri ile diğer metaller alüminyum nitrürün opaklaşmasına yol açmaktadır [6,7].

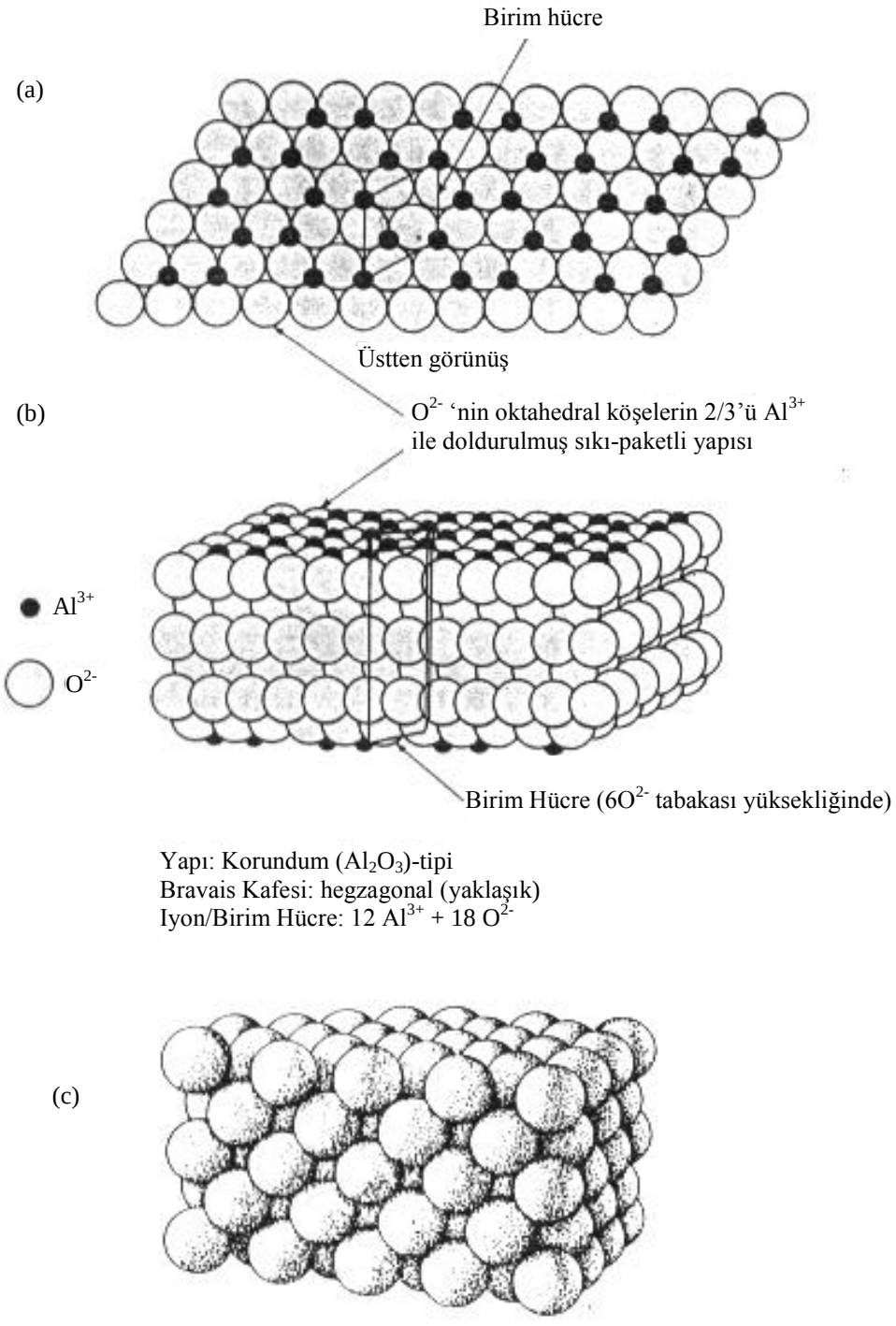
Saf alüminyum nitrür, a = 0,311 nm ve c = 0,498 nm kafes parametreleri ile Wurtzite tipindeki bir hekzagonal kristal yapıda kristallenmektedir (Şekil 2.1). Bu yapıya sahip diğer malzemeler arasında ZnS, ZnO, BeO, SiC, GaN ve InN sayılabilir [2].




(110) düzlemi üzerindeki projeksiyon

**Şekil 2.1.** Alüminyum nitrürün kristal yapısı [2].

Şekil 2.2'de en kararlı alümina yapısı olan α-alüminanın ve alüminyum metalinin kafes yapıları görülmektedir [8].




**Şekil 2.2.** α-alümina ve alüminyumun kafes yapısı (a) ve (b) alümina; (c) alüminyum [8].

Tablo 2.1'de Alüminyum nitrürün bazı fiziksel özellikleri hakkında sayısal bilgiler verilmektedir.

**Tablo 2.1.** Alüminyum Nitrürün Özellikleri [1].

| | |
|---|---|
| **Yoğunluk, kg/m$^3$** | 3,26 |
| **Ayrışma Sıcaklığı, K** | 2572 (~2300 $^oC$) |
| **Lineer Genleşme Katsayısı, 10$^{-6}$/K** | 5,0 |
| **Termal İletkenlik, W/(m K)** | 180,0 |
| **Elektriksel Direnç, 10$^8$ ohm.m** | >10$^{19}$ |
| **Elastik modül, GPa** | 320 |
| **1 N yükte mikrosertlik, GPa** | 15,3 |
| **Eğme Mukavemeti, MPa** | 320 |
| **Basma Mukavemeti, GPa** | 3,8 |
| **Kırılma Tokluğu, MPa.m$^{1/2}$** | 2,8 |

## 2.2. Termal İletkenlik Mekanizması

Isıl enerjinin bir kısmı malzemelerde atomsal titreşimlerle kinetik enerjiye, bir kısmı da genleşme yolu ile potansiyel enerjiye dönüşmektedir. Atomlararası bağ kuvvetleri elastik yay gibi davranarak titreşimleri atomdan atoma iletirler. Bu termoelastik dalgalar şeklindeki kafes titreşimleri fononlar olarak da adlandırılmaktadır. Metalik malzemelerde fononlara ek olarak elektronlar da ısıl iletime katkıda bulunmaktadır [9, 10].

Alüminyum nitrürde temel ısıl iletim mekanizması fonon ilerlemesidir. Safsızlıklar, veya boşluklar, arayer atomları, ikincil fazlar, tane sınırları, porozite ve dislokasyonlar gibi kafes ve mikroyapı kusurlarının fonon saçılmasına yol açacağı ve böylece termal iletkenliği düşürdüğü düşünülmektedir [2, 3].

Katılarda, elektronlar dışındaki termal iletkenlik elastik dalgalarla olmaktadır. Hafif elementlerden oluşan sıkı paketli bileşikler (ör. BeO), (a) düşük atomik ağırlıklarından dolayı düşük yoğunluğa sahip olduklarından ve (b) daha küçük olan atomik yarıçapından dolayı yüksek elestik modüle sahip olduklarından dolayı. yüksek termal iletkenliğe sahiptir, çünkü bunların her ikisi de elastik dalgaların daha yüksek hıza sahip olmasına yol açmaktadır [11].

Elastik dalgalar amorf yapılar arasından basit, yüksek derecede düzenli yapılara göre daha az geçebildiklerinden dolayı cam ve diğer amorf katılar, kristalin olanlara göre daha düşük termal iletkenliğe sahip olmaktadır [11].

Rastgele termal titreşimler elastik dalgaları saçtığı için, yüksek sıcaklıklar kristalin katılardaki termal iletkenliği düşürmektedir [11].

Transparan malzemelerde, daha da yüksek sıcaklıklarda radyasyon sonucunda toplam termal iletkenlik artmaktadır [7].

Yüksek sıcaklıklarda fonon serbest yolu düşmekte ve artan sıcaklıkla fonon-fonon saçılması nedeniyle fonon saçılma frekansı artmaktadır. Daha düşük sıcaklıklarda fonon-fonon saçılması azalmakta ve termal iletkenlik mekanizması fonon-kusur saçılması ve/veya fonon-tane sınırı saçılması ile kontrol edilmektedir. Yeterince düşük sıcaklıklarda, fonon serbest yolu nerdeyse hatalar arası mesafeye eşit olmaktadır [2].

Watari ve arkadaşları, yüksek termal iletkenliğe sahip AlN malzemelerde (>200 W/mK) fonon serbest yolunun oda sıcaklığında yaklaşık 10-30 nm olduğunu ve bunun tipik polikristalin alüminyum nitrürün tane boyutuna göre (1-40 μ) ihmal edilebilecek kadar küçük olduğunu hesaplamıştır. Bundan dolayı da oda sıcaklığında alüminyum nitrürün termal iletkenliğinin tane boyutundan ve tane sınırı fazlarından bağımsız olduğunu öne sürmüşlerdir [2].

AlN, küçük atomik kütleli elementlerden oluşmuş olması, bunların arasındaki güçlü atomik bağlar, basit kristal yapısı ve düşük ahenksizliğe sahip olması nedeniyle yüksek termal iletkenlik göstermektedir [7, 12].

### 2.3. Ticari Alüminyum Nitrür Tozlar ve Özellikleri

Ticari alüminyum üretimi karbotermal redüksiyon ve nitrürleme ya da doğrudan nitrürleme ile üretilmektedir. AlN tozlar hidrolize ve oksidasyona karşı dayanıksızdır. Yüksek pH değerine sahip sulu süspansiyon içinde bayerit ve amonyak oluşumuyla hidroliz gerçekleşmektedir. Bu yüzden alüminyum nitrür tozların işlenmesinde su içermeyen bir ortam kullanılmalıdır [7].

Hem hidroliz hem de oksidasyon reaksiyonları yüzey alanına güçlü şekilde bağlıdır. Oksijen içeriği genellikle artan yüzey alanı ile artmaktadır. İnce AlN tozlar ~700 $^{o}$C'nin üzerindeki sıcaklıklarda oksitlenmeye başlamaktadır. Ancak tam yoğunlaşmış sinterlenmiş parçalar, hem hidrolize hem de oksidasyona karşı daha direçlidir [7, 13].

Karbotermal olarak ve doğrudan nitrürlenme ile üretilmiş AlN tozların fiyatları sırasıyla 60-200 $/kg ve 30-100 $/kg arasında değişmektedir [7].

## 2.4. Kullanım Alanları Açısından Alüminyum Nitrür Seramiklerin Diğer Malzemelerle Kıyaslanması

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

**Tablo 2.2.** Termal iletkenliği yüksek bazı malzemeler [1, 2, 14-17].

| Malzeme | Termal İletkenlik, W/mK | Termal Genleşme Katsayısı, $10^{-6}$/K |
|---|---|---|
| Elmas | 1000-10000 | 1,2 |
| Ag | 410 | 18 |
| Cu | 400 | 17 |
| SiC | 270 | 3,7 |
| BeO | 250 | 8,0 |
| AlN | 100-170 | 4,5 |
| Si | 120 | 3,2 |
| $Al_2O_3$ | 20 | 7,3 |

Aynı elementten veya benzer atomik kütleli elementlerden oluşan ve katı eriyik halde atomlar veya anyon boşlukları gibi kusurlar içermeyen malzemelerde fonon iletimi daha verimli olmakadır. SiC, AlN ve $B_4C$, benzer atomik kütle ve boyutuna sahip elementlerden oluşmuş olup düşük fonon saçılması nedeniyle yüksek termal iletkenliğe sahip seramiklerdir. Örneğin, $ZrO_2$ ise ağır bir Zr ile hafif bir O atomu nedeniyle ahenksiz kafes titreşimleri nedeniyle daha düşük termal iletkenliğe sahiptir [18].

$Al_2O_3$, iyi elektriksel ve mekanik özellikleri ve düşük maliyeti nedeniyle en yaygın olarak kullanılan elektronik altlık malzemesidir. Ancak düşük termal iletkenliği ve silisyuma göre yüksek ısıl genleşme katsayısı nedeniyle ileri entegre devreler için gereksinimleri karşılayamamaktadır. Bir başka malzeme olan berilyum oksitin yüksek termal iletkenliğine karşılık, bu malzemeye olan ilgi yüksek ısıl genleşme katsayısı ve çok toksik olması nedeniyle azalmaktadır [2].

Elmasın termal iletkenliği, mevcut malzemeler içinde en yüksek olanıdır ancak yüksek maliyeti nedeniyle uygulaması sınırlıdır. Silisyum karbür (SiC) de yüksek termal iletkenliğe sahiptir ancak yüksek bir dielektrik sabite ve düşük elektriksel dirence sahiptir. Bu iki özellik altlık malzemeleri için bazı durumlarda istenmemektedir. Bunların yanında berilyum oksit (BeO) hem yüksek termal iletkenliğe hem de yüksek elektriksel dirence sahiptir [19]. Tek kristalli silisyum karbürün elmastan sonra en yüksek termal iletkenliğe sahip seramik malzeme olduğu iyi bilinmektedir. Ancak yapısal amaçlı SiC malzemelerde bulunan yüksek porozite, çok sayıda safsızlık ve kafes hataları fononların saçılmasına neden olarak termal iletkenliği düşürmektedir. Yeni SiC seramiklerde düşük miktarda BeO katkısı ile yüksek saflıkta ve düşük safsızlık veya kafes hataları elde edilebilmektedir [20].

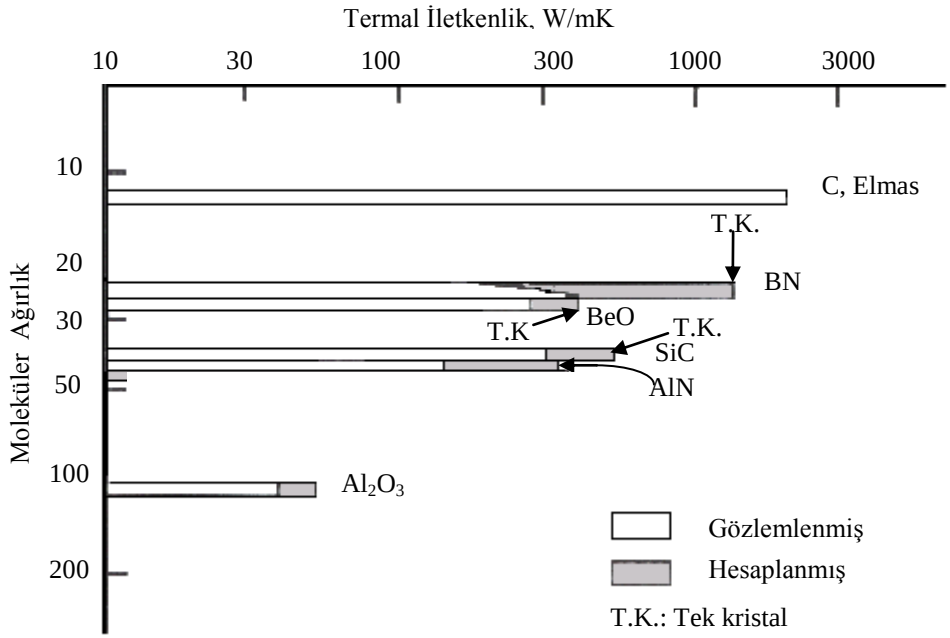
Yarıiletkenler için altlık malzemesi olarak kullanımda AlN, berilyum oksidin yerini almaya, özellikle berilyum oksidin toksik özelliği nedeniyle, devam etmektedir. Pek çok üretici, toksikliği nedeniyle BeO kullanımını bırakmıştır. Alüminyum nitrür ise toksik değildir. Altlıklar için yüksek termal iletkenlikli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

Bor nitrürün (BN) teorik termal iletkenliği de çok yüksektir ama bu değere ancak işlenmesi zor olan tam yoğunlaşmış, yüksek saflıkta malzemelerde ulaşılabilir. Düşük yoğunlukta BN, önemli ölçüde düşük bir termal iletkenliğe ve mekanik dayanıma sahip olduğundan mikroelektronik uygulamalarda kullanılamaz [18].

Alüminyum nitrür, yüksek termal iletkenliği, silisyuma çok yakın termal genleşme katsayısı, iyi elektriksel yalıtımı ve uygun mekanik özellikleri nedeniyle bunların yerine kullanılabilecek bir rakip malzeme olarak ortaya çıkmıştır [19].

Alüminyum nitrürün elektronik ve diğer uygulamalarda önündeki engellerin en önemlisi maliyetidir. Çoğu AlN tozların maliyeti elektronik amaçlı alüminanın 4 katıdır [5].

Alüminyum nitrüre rakip olabilecek yüksek termal iletkenliğe sahip bazı malzemelerin termal iletkenlikleri Şekil 2.3'te $Al_2O_3$ ile birlikte verilmiştir.




**Şekil 2.3.** Çeşitli Seramik Malzemeler için Termal İletkenlik Değerleri [16].

Tablo 2.3'te AlN ve diğer seramik altılık malzemelerinin bazı özellikleri verilmektedir. AlN seramikler alüminaya göre her bakımdan daha üstün olmakla birlikte, termal iletkenlik değerleri teorik değerinin sadece %30-60'ı arasındadır, ve daha da geliştirilebilir [16].

**Tablo 2.3.** AlN ve diğer seramik altlık malzemelerinin bazı özellikleri [16].

| **Özellik** | **AlN** | **$Al_2O_3$** | **BeO** | **SiC** |
|---|---|---|---|---|
| Termal İletkenlik, W/mK | 100-170 | 20 | 250 | 270 |
| Termal Genleşme Katsayısı (20-400 $^oC$ arasında), $10^{-6}$ohm-cm | 4,5 | 7,3 | 8,0 | 3,7 |
| Dielektrik Sabit | 8,8 | 8,5 | 6,5 | 40 |
| Dielektrik Mukavamet (20 $^oC$), kV/mm | 14-17 | 10 | 10-14 | 0,07 |
| Yoğunluk, g/$cm^3$ | 3,3 | 3,9 | 2,9 | 3,2 |
| Sinterleme Sıcaklığı, $^oC$ | 1800 | 1500 | | 2000 |

# 3. ALÜMİNYUM NİTRÜR TOZ ÜRETİM YÖNTEMLERİ

AlN üretiminde şu anda sadece iki yöntem endüstriyel olarak kullanılmaktadır. Bunlardan birisi karbotermal redüksiyon ve nitrürlemedir. Karbotermal redüksiyon ve nitrürleme ile üretilen tozlarda gözlenen temel özellikler genellikle ince, dar boyut dağılımlı, düzgün, küresel üniform tek eksenli tozlar, düşük metalik safsızlıklar ile daha yüksek karbon ve oksijen seviyeleridir. Bu tozlar genellikle öğütme işlemi gerektirmemektedir. Bu tozlar daha kolay sinterlenebilir ve daha iyi renk üniformluğuna sahiptir ama daha düşük yaş yoğunluğa sahiptir. Diğer yöntem olan doğrudan nitrürleme ile üretilen tozlarda ise hidrolize karşı kararlılık daha düşüktür. Ancak her iki toz ile de yüksek termal iletkenlikli parçalar üretilebilmektedir. Doğrudan nitrürlenmiş tozlarda elde edilen yaş yoğunluk daha yüksektir [1, 6, 7, 21].

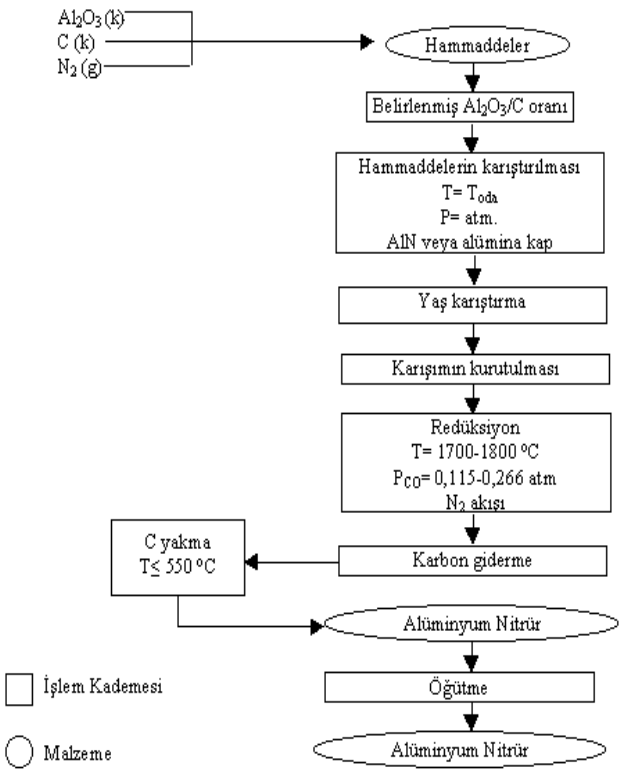
## 3.1. Karbotermal Redüksiyon ve Nitrürleme İle Alüminyum Nitrür Toz Üretimi:

AlN, $P^3_{CO}/P_{N2}$ =1 olması durumunda yaklaşık 1687 $^oC$'nin üzerinde 3.1 reaksiyonu sonucu elde edilebilmektedir [1].

$$Al_2O_3 + 3C + N_2 \rightarrow 2AlN + 3CO \qquad (3.1)$$

Bu yöntemedeki hammaddeler alümina tozu, karbon tozu ve azot gazıdır. Üretilen AlN tozunun özellikleri başlangıç malzemelerinin özelliklerine önemli ölçüde bağlıdır. $C/Al_2O_3$ oranı tipik olarak stokiyometrik oranın biraz fazlası ile stokiyometrik oranın yaklaşık 3 katı arasında olacak şekilde 1:0,36 ile 1:1 arasında (% ağ. olarak) arasında seçilmektedir. Karbonun stokiyometrik fazlalığı reaksiyon hızını arttırıcı, dönüşümün tamamlanmasını kolaylaştırıcı, karışmayı geliştirici ve toz agregasyonunu kontrol altında tutucu rol oynamaktadır. Alümina ve karbon tozu arasındaki katı-katı reaksiyonu hız belirleyici adım olduğundan hammaddeler oda

sıcaklığında karıştırılmaktadır. Bunun ardından daha iyi bir karışım için sıvı bir dispersiyon ortamında yaş olarak karıştırılmakta ve yaş karışım kurtulmaktadır. Alüminyum nitrüre tam dönüşüm için ince toz (mikron altı boyutta) kullanımı ve son derece iyi bir karışım gerekmektedir. Karışım, azot veya amonyak akışı altında 1400-1800 $^{o}$C arasındaki sıcaklıklara ısıtılmaktadır. Sıcaklık yüksek saflıkta ince AlN toz üretimi için kritik öneme sahiptir. Düşük sıcaklık reaksiyonun yavaş ilerlemesine neden olmakta ve ekonomik kayıplara neden olabilmektedir. Öte yandan, yüksek sıcaklık ise tozların kısmi sinterlenmesine yol açarak aglomerasyona neden olmaktadır. Nitrürleme tamamlandığında aşırı karbon oksijen veya açık atmosfer altında 600-800 $^{o}$C arasına ısıtma ile giderilmektedir. Bu sıcaklık aralığının seçilmesinin nedeni alüminyum nitrürün oksidasyonu için eşik sıcaklığının yaklaşık 800 $^{o}$C olmasıdır. Bu aşama karbonu etkili şekilde uzaklaştırırken, AlN tozların yüzeylerini de oksitleyerek, $Al(OH)_3$ oluşumuna karşı yüksek olarak dirençli bir AlON tabakası oluşturmaktadır. Ancak karbonun yanması sıcaklığın artmasına yol açarak oksijen kirliliğine yol açabilir. Karbon uzaklaştırıldıktan sonra tozlar bilyalı veya çubuklu değirmende öğütülür. Karbotermal redüksiyon ve nitrürlemenin akım şeması Şekil 3.1'de görülmektedir [1, 6, 21].




**Şekil 3.1.** Karbotermal redüksiyon ve nitrürleme için işlem akış şeması [21].

Karbotermal redüksiyon ve nitrürleme ile üretilen bazı tozların özellikleri Tablo 3.1'de verilmektedir. Karbotermal redüksiyon ve nitrürleme ile üretilen tozlar, üniform boyut dağılımına, 1,9-4,9 $m^2/g$ yüzey alanına ve maksimum toplam % 0,5 metalik safsızlığa sahiptir. Metalik safsızlıklar alümina tozundan, karbon tozundan ve karıştırma araçlarından gelmektedir. Yaklaşık % 0,3-0,5 seviyelerindeki alümina, karbon ve silika gibi safsızlıkların inklüzyonları alüminyum nitrürün atmosferik basınçta sinterlenebilirliğini olumsuz etkilememekteyken, aynı miktarlardaki demir, krom, nikel ve titanyum olumsuz etkilemektedir. Karbotermal redüksiyon ve nitrürleme ile üretilmiş tozlarda diğer yöntemlere göre daha yüksek kalsiyum içeriği olmaktadır. Tablo 3.1'den de görüldüğü gibi tipik oksijen ve karbon içerikleri sırasıyla % 0,97-1,61 ve % 0,05-0,18 arasındadır. Alüminyum nitrürdeki muhtemel oksijen nedenleri hammaddeler ve oksidasyondur. Tozlardaki artık karbon ise serbest ve/veya bileşik haldedir. Bileşik haldeki karbon, AlN kafesinde alüminyum oksikarbür şeklinde çözünmektedir. Alüminyum nitrür ve alüminyum oksikarbür aynı wurtzite yapıdadır ve 1900 $^oC$'nin üstünde gerçek olmayan (pseudobinary) bir katı eriyik şeklindedir. 1800 $^oC$'nin altında bu katı eriyik kararsız olmakta ve iki katı eriyiğe ayrışmaktadır [21].

**Tablo 3.1.** Karbotermal redüksiyon ve nitrürleme ile üretilmiş AlN tozların tipik karakteristikleri [21].

| **Hammaddde** | **Toz çapı, µm** | **Yüzey alanı, $m^2/g$** | **Bileşim, % ağ.** | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | **Al** | **N** | **O** | **C** | **Fe** | **Si** | **Ca** |
| $Al_2O_3$ | 0,01-3,0 | 1,9-4,9 | 65,8 | 33,5 | 0,97-1,61 | 0,05-0,18 | <0,0005-0,0049 | 0,0013-0,0176 | 0,001-0,057 |
| $Al(OH)_3$ | ... | ... | ... | ... | 1,0 | 0,1 | ... | ... | ... |

AlN üretimindeki çeşitli kaynaklardan derlenmiş termodinamik bilgiler Tablo A.1'de verilmektedir.

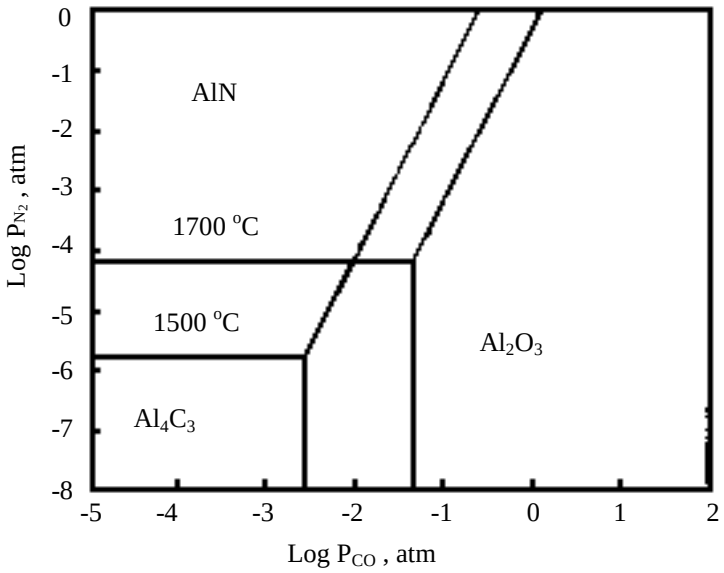
Bu bilgilere göre reaksiyonun olması için kapalı bir sistemde 1680 $^oC$ sıcaklık gerekmektedir. $N_2$ akışı altında ise, $P_{CO}$, $P_{N_2}$'nin çok altında olması durumunda bu sıcaklık $P_{CO}/P_{N_2}$ oranına bağlı olarak düşürülebilmektedir. Düşük $P_{CO}$ değeri elde etmenin bir yolu azot akış hızını yükseltmek yoluyla $P_{N_2}$'yi ($P_{CO}$'ya göre)

arttırmaktır. Bu değerlerden toplam basınç 1 atm. olmak üzere denge için aşağıdaki bağıntılar çıkartılabilir [22]:

$A = \exp(\Delta G^{o}/-RT)$ olmak üzere (3.2 a)

$(P_{CO})^3 + AP_{CO} - A = 0$ (3.2 b)

Şekil 3.2'de, 1500 ve 1700 $^{o}$C sıcaklıklar için $Al_2O_3$-C-$N_2$ sisteminin kararlılık diyagramı görülmektedir. $P_{CO}$ ve $P_{N_2}$ bilindiğinde kararlı faz belirlenebilmektedir. Alüminyum karbür ($Al_4C_3$), P = 0,1 MPa $N_2$ (1 atm $N_2$) basınçta yaklaşık T = 1500 $^{o}$C sıcaklıkta, 2000 $^{o}$C'nin altında kararlı olmadığı için, oluşmayacaktır [1, 22].




**Şekil 3.2.** 1500 ve 1700 $^{o}$C'de $Al_2O_3$-C-$N_2$ sisteminin faz kararlılık diyagramı [22].

Bu sistemde AlON ($5AlN.9Al_2O_3$), $Al_4O_4C$ ve $Al_2OC$'nin de gösterilmesi gerekirken bunlarla ilgili termodinamik mevcut olmadığından hesaplama yapılamamıştır. Ancak bazı çalışmalarda 1200 $^{o}$C gibi düşük sıcaklıklarda $N_2$ içeren sistemlerde $Al_4O_4C$ ve $Al_2OC$'nin bulunduğunu gösterirken, başka çalışmalarda 1780 $^{o}$C gibi yüksek sıcaklıklarda bu fazların varlığına dair işaret bulunamamıştır. Öte yandan 1640 $^{o}$C'nin üzerindeki sıcaklıklarda alüminyum nitrürün karbotermal redüksiyon ve nitrürlenmesinde AlON varlığının bulunduğu çalışmalar da vardır [1].

AlN üretiminde reaksiyon, $Al_2O_3$ tozların çevresindeki AlN ürün tabakasındaki porlardan CO ile $N_2$ ve $CO_2$ gazlarının birbirlerine difüzyonu ile gerçekleşmektedir.

Reaksiyon sırasında $Al_2O_3$ tozların morfolojisi değişmediği için AlN'ün alümina yüzeyinde çekirdeklendiği ve reaksiyonun alümina tane merkezine doğru orijinal toz morfolojisini koruyarak ilerlediği düşünülmektedir. Porların küçük ve bu ürün tabakasının difüzyon direncinin büyük ve reaksiyon hızını kontrol edici olduğu düşünülmektedir [1].

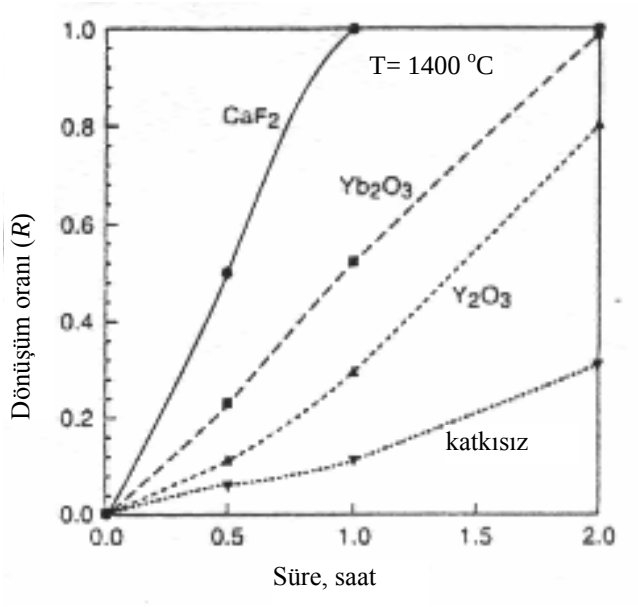
Beklendiği gibi, reaksiyon kütlesinde daha yüksek porozite olması gaz reaktantların ve ürünlerin artan difüzyonu nedeniyle daha yüksek reaksiyon hızlarına yol açmaktadır. Daha yüksek $N_2$ akış hızının termal iletkenlik üzerinde belirli bir olumlu bir etkisi olmasına rağmen, aşırı hızların toplam reaksiyona etkisi küçüktür. Minimum yeterli bir miktarda $N_2$ akışı CO miktarını denge değerinin altında (3.2b reaksiyonu) tutmalıdır [1].

Sıcaklık ve CO konsantrasyonunun yanısıra başlangıç alüminasının ve karbonunun boyutu ve tipi de hızı etkilemektedir. Gamma (γ)-$Al_2O_3$ ve $Al(OH)_3$'den dehidrate olmuş $Al_2O_3$, α-$Al_2O_3$'den daha reaktiftir. Reaksiyon hızı daha ince alümina toz boyutunda artmaktadır ve daha ince karbon toz boyutunda başlangıçta artarken daha sonra etkilenmemektedir. Lefort ve Billy'ye göre ise, grafite göre daha ince olan karbon black kulanılması reaksiyonu belirgin şekilde hızlandırırken, ince $Al_2O_3$'nın etkisi ihmal edilebilir derecededir [1, 23].

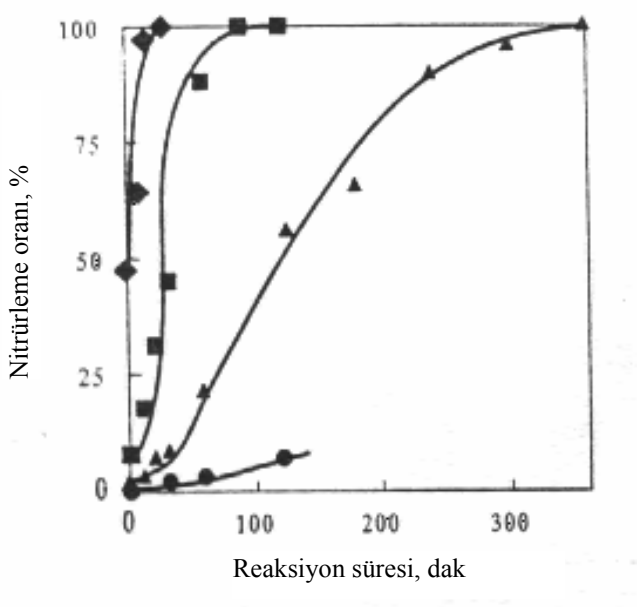
Karbotermal redüksiyon ve nitrürlenme hızı $CaF_2$, $Y_2O_3$ ve $Yb_2O_3$ gibi bazı katalizörlerin kullanılmasıyla arttırılabilmektedir (Şekil 3.3). $CaF_2$ veya $Y_2O_3$ varlığında reaksiyonun $CaF_2.5Al_2O_3$ ve Y-alüminatlar ($Y_4Al_2O_9$, $Y_3Al_5O_{12}$ ve $YAlO_3$) gibi ara bileşikler yolu ile daha hızlı ilerlediği belirlenmektedir. Bu katkılar ayrıca daha küresel AlN kristallerinin oluşumuna yol açmaktadır [1].

$Al_2O_3$'ün karbotermal redüksiyon ve nitrürlenmesinde $CaF_2$ katkısı reaksiyonu belirgin şekilde hızlandırmaktadır. $C/Al_2O_3$ oranının teorik oranın biraz üstünde olacak şekilde ağırlıkça 41,4/102 seçildiği deneylerde; katkısız numunede 1400 $^oC$'de 120 dakika sonunda dönüşüm sadece % 10 civarında iken, $CaF_2$ katkılı durumda 90 dakika tamamlanmasının mümkün olduğu görülmüştür. 1350 $^oC$'de % 3 (ağ.) $CaF_2$ katkısında 360 dakikada nitrürleme tamamlanabilemektedir. Şekil 3.4'ten de görüldüğü gibi $CaF_2$ katkısı reaksiyonun önemli şekilde geliştirmektedir. 0,55 ile 0,21 μ arsındaki boyutlardaki tozların kullanıldığı çalışmalarda en düşük toz

boyutundaki $Al_2O_3$ en yüksek nitrürlenme hızı göstermiştir. Ancak tüm tozlarda tam dönüşüm gerçekleşmiştir [24].




**Şekil 3.3.** Çeşitli katkıların (ağırlıkça % 3 bulunması durumunda) alüminanın alüminyum nitrüre dönüşümüne etkisi ($C/Al_2O_3$ = 109/102; ağırlıkça) [1].




**Şekil 3.4.** 0,7 l/dak $N_2$ akışı altında nitrürlenme oranı ile reaksiyon sıcaklığının arasındaki ilişki: (▲) 1350 °C, % 3 (ağ.) $CaF_2$; (■)1400 °C, % 3 (ağ.) $CaF_2$; (♦)1450 °C, % 3 (ağ.) $CaF_2$; (●) 1400 °C, katkısız [24].

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

belirlenmiştir. AlN ürünlerin toz boyutu artan reaksiyon sıcaklığı ile artmıştır. Farklı $Al_2O_3$ tozlar kullanılmasına rağmen, aynı koşullarda sentezlenen AlN tozlarda nerdeyse eşit toz boyutu ve dar bir boyut dağılımı görülmüştür [24].

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

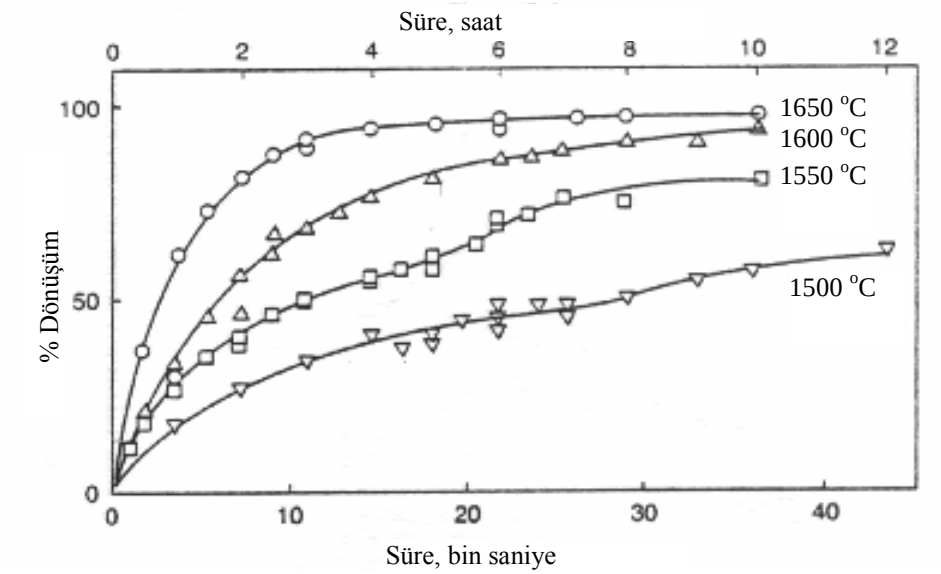
$kt = 1 - 3(1-R)^{2/3} + 2(1-R)$ reaksiyonu için: (3.3)

$$k = 24\, D_e\, (C_{CO} - C_{COe}) / d^2 Co_2 \quad (3.4a)$$

$$k = D'_e \quad (3.4b)$$

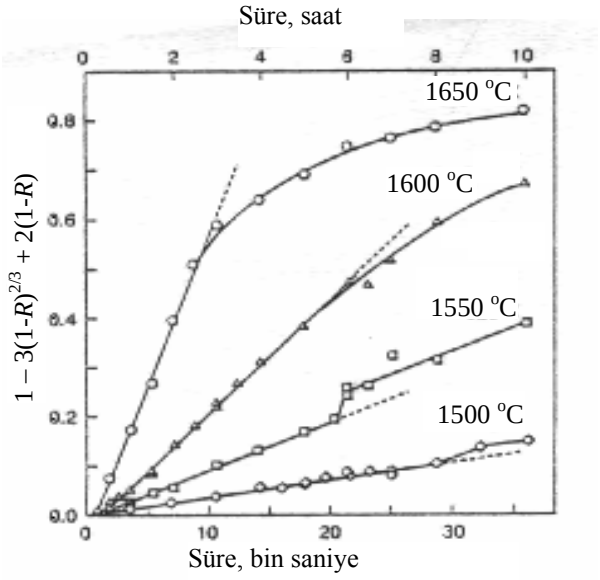
$$k = 1{,}47 \times 10^{10} \exp(-530\,073 / RT) \quad (3.4)$$

Burada R gaz sabiti, *R* dönüşüm oranı, $C_{CO}$ toz yüzeyindeki karbon monoksit konsantrasyonu, $C_{COe}$ denge karbon monoksit konsantrasyonu, $Co_2$ oksijen konsantrasyonu, $D_e$ toz içine etkili difüzyon katsayısı ve $D'_e$ görülen etkili difüzyon katsayısıdır [1].

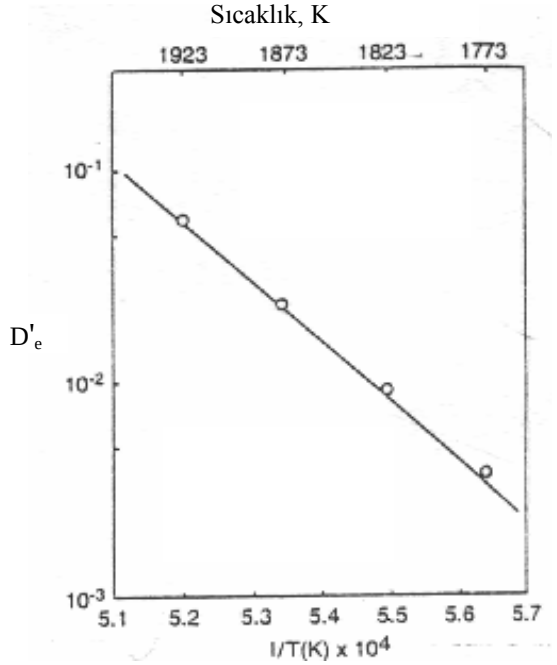



**Şekil 3.5.** AlN sentezi için sıcaklığın reaksiyon seviyesine etkisi [1].

Kinetik bilgilere göre çizilen grafikler Şekil 3.6'da görülmektedir. Şekil 3.7'de ise bu grafiklerden hesaplanmış olan $D'_e$ değerlerinin sıcaklığın tersi ile değişimi verilmiştir.




**Şekil 3.6.** AlN sentezindeki kinetik bilgilerin (Şekil 3.5'deki) difüzyon kontrollü bir modele göre uyarlanması [1].



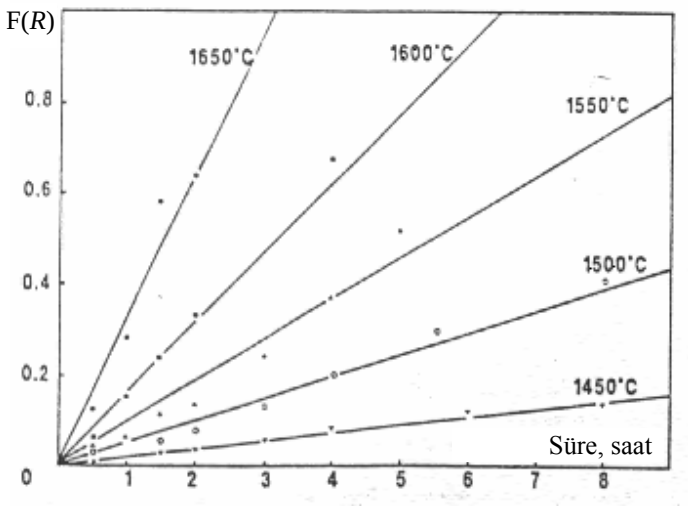

**Şekil 3.7.** $D_e'$ değerinin sıcaklığa bağımlılığı [1].

Öte yandan Lefort ve Billy'ye göre ise, doğrudan katı-katı reaksiyonu ihmal edilebildiği sürece, karbotermal redüksiyon ve nitrürlenme karbon tozların kinetikte belirleyici rol oynadığı katı-gaz reakisyon mekanizmasına uymaktadır. Karbon

üzerinde koruyucu bir tabaka oluşmadığı ve başlangıçtaki ortalama çapa ($d_o$) sahip küresele yakın şekilli tozlar şeklinde olduğu sürece reaksiyon kinetiği klasik reaksiyon ile açıklanabilmektedir [23].

$$F(R) = 1 - (1 - R)^{1/3} = k/d_o e^{-E/RT} t = Kt \qquad (3.5)$$

Burada $F(R)$, zamanla orantılıdır. Bu, dönüşüm-süre eğrisindeki bilgilerden yararlanılarak Şekil 3.8'de doğrulanmıştır [23].




**Şekil 3.8.** Dönüşüm-süre eğrisinden bulunan $F(R)$-reaksiyon süresi eğrileri [23].

Dönüşüm-süre eğrilerinden aktivasyon enerjisi (E) hesaplandığında 384 $\pm$ 23 kJ/mol (%93 doğruluk limitleri içinde) bulunmuştur. 1600 $^oC$ üzerinde γ-AlON oluşumunun kinetik etkisi görülmemiştir [23].

Nerdeyse tüm çalışmakarda $N_2$ kullanılmasına rağmen, $NH_3$ gibi başka nitrürleyici gazların kullanılması durumunda, $N_2$'ye göre reaksiyonun hızlı ve daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesinin mümkün olabileceği görülmüştür. C ve $Al_2O_3$ birbirinden ayrı olsa bile HCN oluşumu ve 1100-1350 $^oC$'de $Al_2O_3$ ile reaksiyonunun gerçekleştiği görülmüştür. HCN ile olduğu gibi gaz fazındaki karbon taşınımının önemli olduğu düşünülmektedir [1].

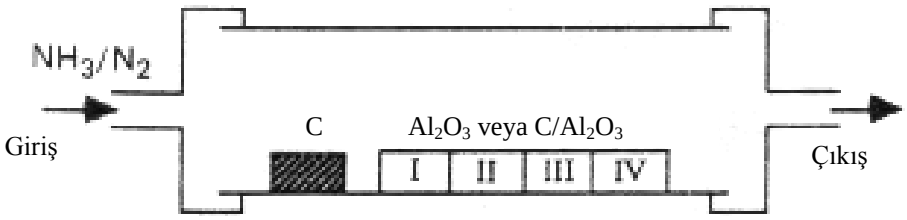
Colque ve Grange, karbon ve amonyak arasındaki reaksiyon ile oluşan hidrojen siyanür (HCN) ve alümina arasındaki katı-gaz reaksiyonunu incelemiştir. 100 μm altı boyutta γ-$Al_2O_3$'ün kullanıldığı çalışmada değişik C/$Al_2O_3$ oranları kullanılmıştır. $N_2/NH_3$ oranı karışımı (% 24 mol $NH_3$) akışı altında reaksion gerçekleştirilmiştir.

Çalışmada azot gazının girişinde alümina tozundan ayrı olacak şekilde karbon yerleştirilirse C-$Al_2O_3$ karışımının AlN'e dönüşümünün daha da gelişeceği belirlenmiştir. Reaktör girişindeki karbonun reaksiyon sırasında tükendiği görülmüştür. Öngörülen reaksiyon aşağıdaki gibidir [25]:

$$Al_2O_3 + 3HCN \rightarrow 2AlN + 3CO + (3/2)H_2 + (1/2)N_2 \qquad (3.6)$$

Termodinamik hesaplamalardan bu reaksiyonun 814 $^oC$ üzerindeki sıcaklıklarda Gibbs serbest enerjisinin negatif olacağı bulunmuştur [25].

Deneylerde kullanılan sistem Şekil 3.9'da görülmektedir:

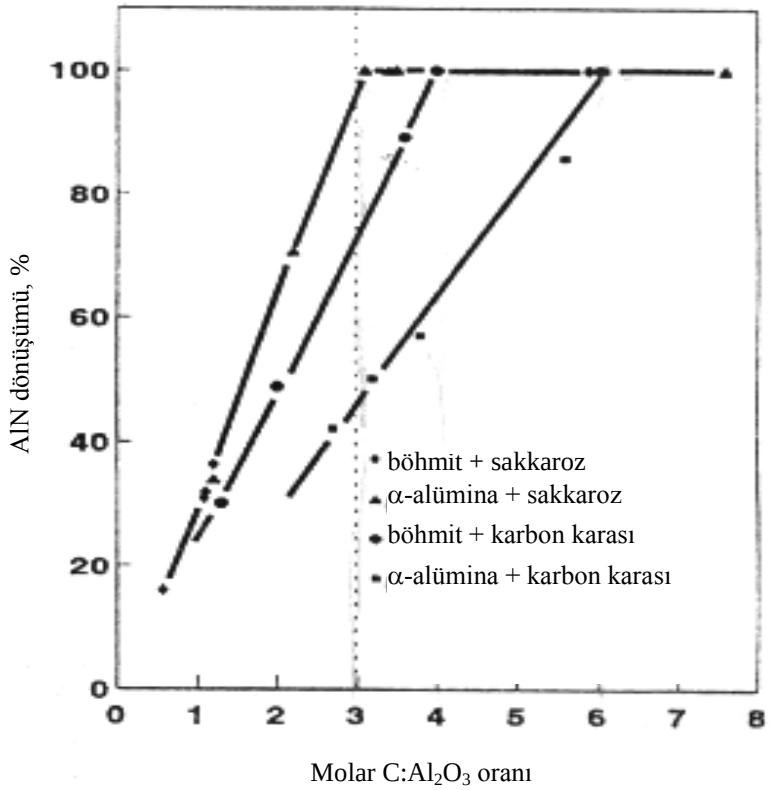



**Şekil 3.9.** Karbonun ve alüminanın yerlerinin gösterildiği yatay reaktörün şematik gösterimi [25].

1350 $^oC$'de, C/$Al_2O_3$ oranının ağırlıkça 1,2 olduğu numunede reaktör girişine C konduğunda 5 saat sonunda reaktör içindeki her bölgede tam dönüşüm gerçekleşmiştir. Reaktör girişinde C bulunmadığında, daha düşük C/$Al_2O_3$ oranında ya da daha düşük sıcaklık ve süre kullanıldığında bu dört farklı yerdeki miktarları birbirine göre farklılık göstermiştir [25].

Baik ve arkadaşları, karbon kaynağı olarak karbon karası yerine daha düşük stokiyometrik oranda sakkaroz ($C_{12}H_{22}O_{11}$) kullanılmasının tam dönüşüm için yeterli olduğunu belirlemiştir. Karıştırma sırasında suda çözünen sakkaroz, karbürizasyon işlemi sonrasında tüm yüzeyleri poroz bir karbon şeklinde kaplamaktadır. Bu da $N_2$ ve CO'nun yüzeyden içeri ve dışarı difüzyonuna olanak sağlayarak ve nitrürlemenin hızlı şekilde gerçekleşmesine olanak sağlamıştır. Karbon karası ise aglomer oluşturma eğilimi nedeniyle tüm $Al_2O_3$ toz yüzeylerini tam olarak kaplamamaktadır. Bu nedenle karbon karası kullanılırken yetersiz karışma ve aglomerasyonun etkisi nedeniyle tam dönüşüm için daha yüksek miktarda (C/$Al_2O_3$ > 72/102; ağırlıkça)

kullanılması gerekmektedir. Şekil 3.10'da C:$Al_2O_3$ molar oranının $Al_2O_3$'ün AlN'e dönüşümüne etkisi görülmektedir [26].




**Şekil 3.10.** 1600 $^oC$'de 5 saat sonunda AlN'e dönüşüm ile C:$Al_2O_3$ molar oranının ilişkisi [26].

Çalışmada 1600 $^oC$'de tam dönüşüm için gerekli minimum süre, θ-$Al_2O_3$ için 20 dakika, böhmit için 1,5 saat ve α-$Al_2O_3$ için 2 saat olarak bulunmuştur. θ-$Al_2O_3$'ün hızlı dönüşümünün nedeninin ince toz boyutu (0,07 μm) ve iyi dispersiyon özellikleri olduğuna inanılmaktadır [26].

Sıcaklık ve CO konsantrasyonu gibi termodinamik etkenlerden başka başlangıç alüminasının ve karbonunun tipi ve boyutu da hızı etkilemektedir. Gamma (γ)-$Al_2O_3$ ve $Al(OH)_3$'ten dehidrate olmuş $Al_2O_3$, α-$Al_2O_3$'den daha reaktiftir. Ancak Lefort ve Billy'nin çalışmasında, farklı saflıkta ve farklı oranlarda α-$Al_2O_3$ içeren alümina tozlarda reaksiyon hızlarında fark görülmemiştir [1, 23].

Dehidrate olmuş $Al(OH)_3$ kullanıldığında görülen daha yüksek reaksiyon hızlarının, reaksiyon sıcaklığına ısıtma sırasında oluşan geçiş alüminalarının (γ-$Al_2O_3$ gibi) sahip oldukları yüksek spesifik yüzey alanları nedeniyle olduğuna inanılmaktadır.

Alüminyum hidroksit de, karbotermal redüklenme ve nitrürlenme sırasında kısa sürede alüminyum okside dönüşmekte ve ardından redüksiyon ve nitrürleme ile AlN oluşturmaktadır. Reaksiyonlarda daha ince karbon kullanılması durumunda reaksiyon hızındaki artışın C ve $Al_2O_3$ arasındaki doğrudan temas noktalarının sayısındaki artış ile ilgili olduğuna inanılmaktadır. Bu gözlemlerden C ve $Al_2O_3$ arasındaki doğrudan katı reaksiyonun başlangıçta önemli olduğu ancak temas noktalarının doygunlaşmasından sonra reaksiyonun $N_2$, CO ve $CO_2$'nin taneleraras difüzyonu ile kontrol edildiği düşünülmektedir. Dönüşümün hızlı olabilmesi amacıyla $\alpha$-$Al_2O_3$ oluşumunun redüklenme ve nitrürlenme başlamadan mümkün olduğunca önlenmesi amacıyla ısıtma hızının ideal durum için kontrol edilmesi sağlanmalıdır. $Al(OH)_3$, yaklaşık 700 $^oC$'de $\gamma$-$Al_2O_3$'ya dönüşmekte ve spesifik yüzey alanı belirgin şekilde artmaktadır. Eğer yüksek oranda reaktif olan geçiş alüminaları, $\gamma$-$Al_2O_3$'dan $\alpha$-$Al_2O_3$'ya dönüşümü geciktirilecek şekilde, yeterince hızlı şekilde 1300 $^oC$'nin üzerindeki reaksiyon sıcaklığına çıkartılırsa reaksiyon hızı önemli şekilde arttırılabilmektedir. Cho ve Charles, $Al(OH)_3$-C karışımından 1550 $^oC$'de 3 saat azot altında ağırlıkça % 1,0 oksijen ve % 0,1 C içeren sinterlenebilir AlN tozlar elde edilebileceğini göstermiştir [1, 22, 27].

Lefort ve Billy'ye göre, $Al_2O_3$'ün azot gazı akışı altında alüminyum nitrüre dönüşümünde, 1600 $^oC$'nin altında sadece AlN katı fazı mevcutken, daha yüksek sıcaklıklarda spinel bir oksinitrür fazı (AlON) da ürünün yanında oluşmakta ve reaksiyonun sonuna doğru yavaş yavaş AlN'e dönüşerek kaybolmaktadır. Artan reaksiyon sıcaklığı ve süresi ile AlN tozlarda irileşme gerçekleşmektedir. Bu irileşme saflığın azalması durumunda daha da artmaktadır [23].

Bazı araştırmacılara göre, $Al_2O_3$ ile C arasında katı-katı reaksiyonu sonucunda oluşan bir ara ürün olarak $Al_2O$ gazı oluşmaktadır. $Al_2O$ ilk olarak $Al_2O_3$ yüzeyine adsorbe olarak çekirdeklenmektedir. Daha sonra oluşan $Al_2O$ gazı ise hem $Al_2O_3$ hem de AlN yüzeyine adsorbe olmakta ve CO ve $N_2$ gazları ile reaksiyona girerek AlN ve $CO_2$ oluşturmakta, $CO_2$ gazı da C ile reaksiyona girerek CO oluşturmaktadır. Diğer arafaz olan $Al_2O_2$'nin 1500 $^oC$'de kısmi basıncı ($\sim 5 \times 10^{-6}$ atm) $Al_2O$'nun kısmi basıncına göre ($\sim 5 \times 10^{-3}$ atm) yaklaşık bin kat düşük olduğu için temel altoksit fazın $Al_2O$ olduğu düşünülmektedir [22, 28].

Alüminyum nitrürün karbotermal olarak üretilmesinde önemli çevre sorunları oluşmamaktadır. Ancak, AlN tozların hidrolizi veya oksidasyonunun minimuma indirilmesi için saklanması ve/veya işlem görmesi gerekmektedir. Bu genellikle, tozlar polietilen tambur (drum) içinde saklanarak veya sprey kurutma ile sağlanmaktadır [21].

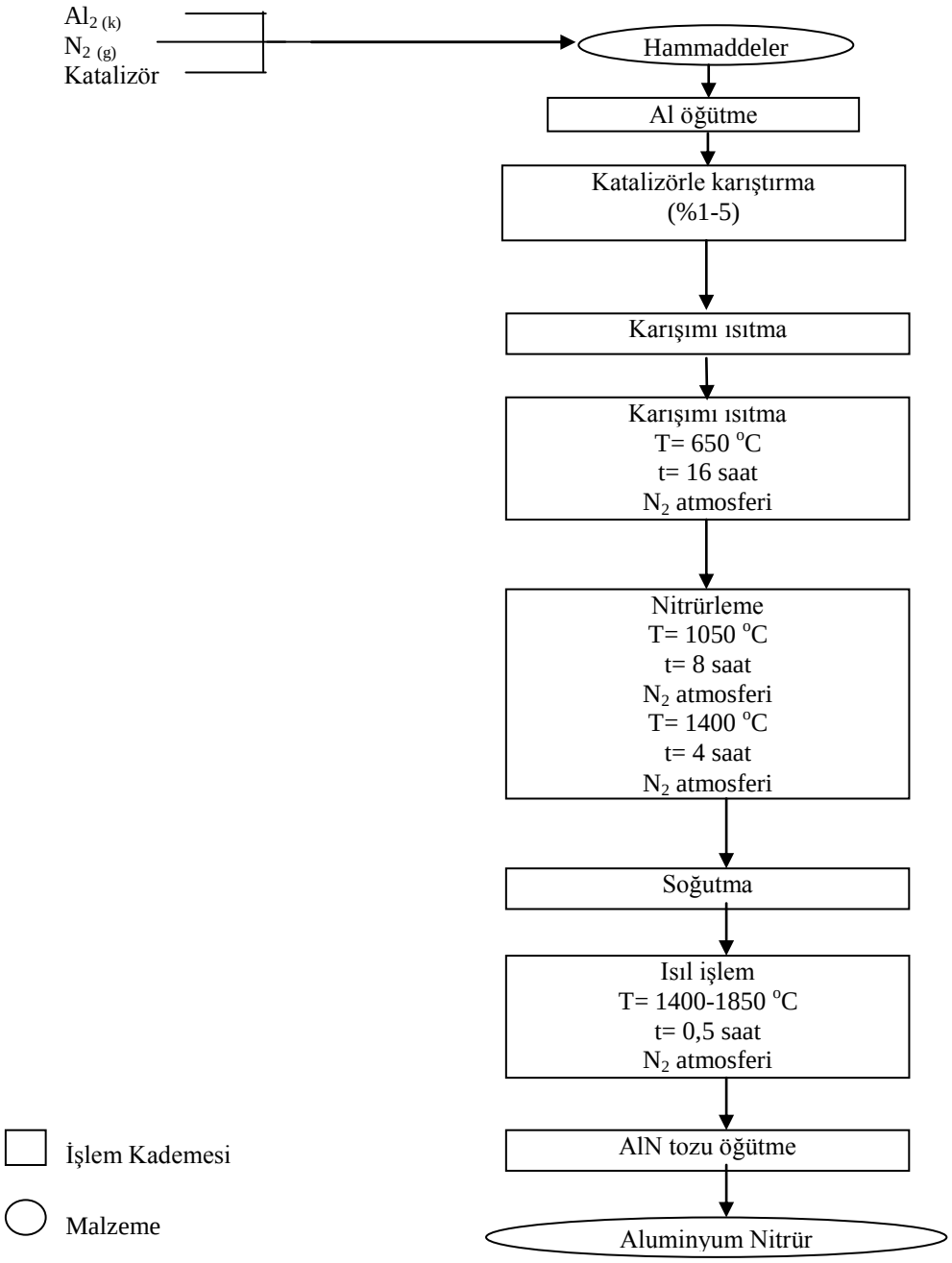
### 3.2. Doğrudan Nitrürleme İle Alüminyum Nitrür Toz Üretimi:

AlN toz üretimi için kullanılan diğer bir yöntem ise alüminyum tozlarının doğrudan nitrürlenmesidir. Doğrudan nütrürleme işlem akış şeması Şekil 3.11'de görülmektedir. Bu yöntem sadece AlN tozlarının üretimi için değil, AlN-Al matris kompozitlerinin de üretimi için de kullanılabilmektedir. Doğrudan nitrürleme, sıvı alüminyum tozları ve azot arasındaki sıvı-gaz reaksiyonundan oluşmaktadır [21].

Alüminyumun doğrudan nitrürlenmesi 7 temel aşamadan oluşmaktadır. İlk önce alüminyum tozun (% 99,0 saflık), yüzey alanını arttırmak ve böylece nitrürleme hızını arttırmak için öğütme yapılmalıdır. İkinci olarak alüminyum tozu % 1-5 katalizör ile karıştırılmaktadır. Yaygın olarak kullanılan katalizörler arasında lityum florür, potasyum florür, potasyum hidrojen florür, sodium nitrür ve sodium florür sayılabilir. Üçüncü olarak, alüminyum tozu ve katalizör alüminyumun ergime sıcaklığının hemen altında olan yaklaşık 650 $^{o}$C'ye kadar ısıtılıp yaklaşık 16 saat tutulmaktadır. Ardından sıvı alüminyumun nitrürlenmesi için genellikle yaklaşık 1050 $^{o}$C'de yaklaşık 8 saat ve ardından tipik olarak 1400 $^{o}$C'de yaklaşık 4 saat kadar ısıtılmaktadır. Toplam reaksiyon 3.7 ile verilmektedir [21].

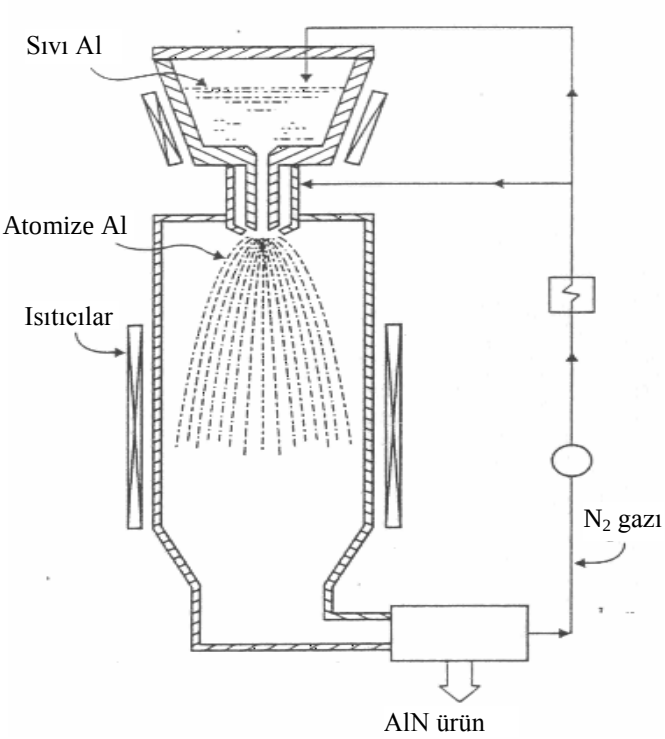
$$2Al_{(s)} + N_2 \rightarrow 2AlN_{(k)} \qquad (3.7)$$

Nitrürlenme tamamlandıktan sonra AlN azot atmosferi altında soğutulmaktadır ve 1600-1850 $^{o}$C'de yaklaşık 0,5 saat ısıl işlem görmektedir; bu AlN tozu stabilize etmektedir. Bu ısıl işlemin AlN tozu neden stabilize ettiği bilinmemektedir ancak stabilizasyon ile ilgili açıklamalar tane büyümesi ve/veya oksit bir tabaka oluşumunu içermektedir. Son olarak AlN tozu bilyalı değirmen ile ortalama toz boyutunu düşürmek için öğütülmektedir [21].




**Şekil 3.11.** Doğrudan nitrürleme işlem akış şeması [21].

Öğütme işleminde değirmenden dolayı kirlenme oluşmaktadır. Ayrıca tozların içinde bir miktar reaksiyona girmemiş metalik Al olmadan AlN üretimini gerçekleştirmek son derece zordur. Bu nedenle metalik içeriği uzaklaştırmak için genellikle asit ile yıkama gerekmektedir. Öğütme sırasında yüzey oksidasyonu meydana gelmektedir. Şekil 3.12'de, doğrudan nitrürleme yapılan bir reaktör şeması görülmektedir [1].




**Şekil 3.12** Sıvı alüminyumun atomizasyonu ve nitrürlenmesinde kullanılan bir reaktör şeması [1].

Doğrudan nitrürleme ile elde edilen tozların karakteristikleri Tablo 3.2'de verilmektedir. Bu değerlerden görüldüğü gibi doğrudan nitrürlenmiş tozlar, sıvı alüminyum kullanılması nedeniyle tipik olarak geniş boyut dağılımlı, yüksek derecede aglomere olmuş şekildedir. Doğrudan nitrürlenmiş tozlar karbotermal olarak üretilmiş tozlara göre pulverizasyon işlemleri nedeniyle tipik olarak daha yüksek demir içeriğine sahiptir. Ayrıca, alüminyumun ve alüminyum nitrürün toz haline getirme işlemleri AlN tozlarda potansiyel bir oksijen kaynağı olan oksit bir tabaka oluşumuna olanak sağlamaktadır. Doğrudan nitrürlenmiş tozların 450 $^{o}$C'de oksitlendikleri gözlenmiştir [21].

**Tablo 3.2.** Doğrudan nitrürlenmiş AlN tozların tipik karakteristikleri [21].

| **Toz çapı, µm** | **Yüzey alanı, $m^2/g$** | **Bileşim, % ağ.** | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | **Al** | **N** | **O** | **C** | **Fe** | **Si** | **Ca** |
| 0,3-12 | 0,85-4,45 | 65,0-65,3 | 31,5-33,4 | 0,6-2,3 | 0,06-0,14 | 0,001-0,057 | 0,004-0,057 | 0,0001-0,001 |

Karbotermal redüklenmiş ve nitrürlenmiş tozlar ile doğrudan nitrürlenmiş tozlar arasında belirgin temel farklılıklardan biri karbotermal olarak üretilen tozlarda

safsızlık olarak bulunan kalsiyumdur. Kalsiyum $Al_2O_3$ içinde bulunmaktadır; ancak metalik alüminyum içinde nadiren bulunmaktadır. Ancak çoğu durumda AlN seramiklerdeki Ca, sinterleme katkısı olarak rol oynadığından dolayı bu seviyelerdeki kalsiyumun varlığı çok önemli değildir [1].

Doğrudan nitrürlenmiş AlN tozlardaki metalik safsızlık içerikleri, kullanılan alüminyum hammaddenin kalitesine bağlı olarak da büyük ölçüde farklılık göstermektedir. Karbotermal redüklenmiş ve nitrürlenmiş tozlardaki Fe ve Si safsızlık seviyeleri ise doğrudan nitrürlenmiş tozlara oranla daha düşük seviyelerdedir. Ancak daha yüksek saflıktaki Al hammaddelerin de ayrıca bir maliyete neden olacağı da gözardı edilmemelidir. Sonuç olarak hem toz üreticisinin hem de parça üreticisinin uygulamaya bağlı olarak masraf-performans oranı değerlendirmesi yapması gerekmektedir. Oksijen ve karbon içerikleri ve yüzey alanları bakımındansa tozların aşağı yukarı aynı düzeylerde bulundukları söylenebilir. Ancak doğrudan nitrürlenmiş tozlarda bir öğütme aşaması gerektiğinden dolayı tipik toz boyut dağılımları daha geniştir. Ancak uygulamaya bağlı olarak daha geniş toz boyut dağılımı bir avantaj da dezavantaj da olabilmektedir. İri toz tanelerinin varlığı basınçsız sinterlemede yoğunlaşmayı zorlaştırmaktadır [1, 13].

Alüminyum tozu yüksek derecede patlayıcı özelliğe sahiptir, ve bu nedenden dolayı bu malzemelerde çalışılırken güvenlik önlemlerinin alınması mutlak öneme sahiptir [21].

### 3.3. Diğer Alüminyum Nitrür Toz Üretim Yöntemleri:

Alüminyum nitrür, reaksiyondaki fazlara göre sınıflandırılan çeşitli metodlarla sentezlenmektedir. Bu yöntemlerin temel teknik özellikleri (sentez reaksiyonu, kullanılan hammaddeler, reaksiyon sıcaklığı ve gelişim seviyeleri) Tablo 3.4'te verilmektedir [21].

Yüzdürmeli nitrürlemede, nitrürleyici olarak azot veya amonyak karışımı kullanılmaktadır. Bu yöntemde, reaktör tabanında çalkalanmakta olan alüminyum tozu, azot gazı ile reaksiyon odasına taşınıp burada enjekte edilen $N_2$ veya $N_2 + NH_3$ gazı ile reaksiyona girmekte ve bunun ardından oluşan AlN kollektör kapta toplanmaktadır. Kimyasal buhar kaplama (CVD) yöntemi ile AlN toz, kaplama ve

tek kristaller üretilebilmektedir. CVD, alüminyum klorür ile amonyak arasındaki bir gaz reaksiyonu ile karakterize edilmektedir. Bu yöntemdeki hammaddeler alüminyum klorür, azot ve amonyaktır. Alüminyum klorür yüksek derecede nem çekicidir, saklanması zordur ve çevresel sorunlara yol açmaktadır. Ayrıca üretilen HCl, uygun bir şekilde işlem görmeli ve satılmalıdır. Buhar fazı sentezinde $AlCl_3$ ile $NH_3$ arasında bir gaz reaksiyonu gerçekleşmektedir. Bu yöntemle AlN film ve tek kristaller başarıyla üretilebilmektedir Farklı yöntemlerle üretilen tozların karakteristikleri Tablo 3.3'te verilmektedir [21].

**Tablo 3.3.** Farklı yöntemlerle üretilmiş AlN tozların tipik karakteristikleri [21].

| **Sentez Yöntemi** | **Hammadde** | **Toz çapı, µm** | **Yüzey alanı, $m^2/g$** | **Bileşim, % ağ.** | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | **Al** | **N** | **O** | **C** | **Fe** | **Si** | **Ca** |
| Yüzen Nitrürleme | $N_2$ | 0,3-0,8 | 8,0 | 65,4 | 33,3 | 1,2 | … | 0,0011 | 0,0036 | … |
| | $N_2/NH_3$ | 0,2-10 | … | … | 32,3 | 1,3 | … | … | … | … |
| CVD | | 1-3 | 8,4 | … | … | 28,2 | … | … | … | … |
| Buhar Fazı | | 0,1-3 | 8,4 | … | 28,2 | … | … | … | … | … |
| Organometalik bileşikler | $Al[(NH_2))_3$ | 10-20 | … | … | … | … | … | … | … | … |
| | $[(CH_3)_2AlNH_2]_2$ | 0,026-0,030 | … | … | … | 0,8 | 2,5 | … | … | … |

Alüminyum nitrür üretiminde kullanılan bir diğer yöntem de organik bileşikler ile AlN üretimidir. AlN gibi oksit olmayan bileşiklerin hazırlanmasında trialkilalüminyum gibi polimerik bileşiklerin kullanımı hala gelişme aşamasındadır. Organometalik prekürsörlerden AlN sentezi, bir hedef bileşiğin (alüminyum ve azot içeren) oluşumu ve ardından ısıtma ile AlN verecek şekilde ayrışmasıyla gerçekleşmektedir. Sentez işlemi, alkilalüminyum bileşikleri ve amonyak arasındaki reaksiyon ile elde edilen hedef bileşiklere göre farklılık göstermektedir [21].

**Tablo 3.4.** AlN Toz Sentez Metodlarının Özeti [21]

| Metod | Sentez Reaksiyonu | Hammaddeler | Reaksiyon Koşulları | Gelişim Seviyesi | Görüşler |
|---|---|---|---|---|---|
| Karbotermal Redüksiyon ve Nitrürleme | $Al_2O_{3(k)} + C_{(k)} + N_{2(g)} \rightarrow 2AlN_{(k)} + CO_{(g)}$ | $Al_2O_3$ ve C tozları, $N_2$ gazı | T = 1700-1800 $^oC$ $P_{CO}$ = 0,115-0,266 atm | Endüstriyel | C giderme önemli |
| | $2Al(OH)_{3(k)} + 3C_{(k)} + N_{2(g)} \rightarrow 2AlN_{(k)} + 3H_2O_{(g)} + 3CO_{(g)}$ | $Al(OH)_3$ ve C tozları | T = 1300-1800 $^oC$, $N_2$ akışı | Laboratuvar aşamasında | C giderme önemli |
| Doğrudan Nitrürleme | $2Al_{(s)} + N_{2(g)} \rightarrow 2AlN_{(k)}$ | $N_2$ gazı, Al tozu | T = 1500 $^oC$, | Endüstriyel | Patlama tehlikesi, pulverizasyon gerekli |
| Yüzen Nitrürleme | $2Al_{(s,g)} + N_{2(g)} \rightarrow 2AlN_{(k)}$ | $N_2$ gazı, Al tozu | T = 1350-1500 $^oC$ | Laboratuvar aşamasında | Yüksek saflıkta hammaddeler, patlama tehlikesi |
| | $2Al_{(s,g)} + N_{2(g)} + NH_{3(g)} \rightarrow 2AlN_{(k)} + 2N_{2(g)} + 3H_{2(g)}$ | Al tozu, $N_2$ ve $NH_3$ gazı | T = 1150-1300 $^oC$ | Laboratuvar aşamasında | Yüksek saflıkta hammaddeler, patlama tehlikesi |
| CVD | $AlCl_{3(g)} + NH_{3(g)} \rightarrow AlN_{(k)} + 3HCl_{(g)}$ | $AlCl_3$ tozu ve $NH_3$ gazı | T = 400-1000 $^oC$ | Laboratuvar aşamasında | Özel reaktör koşulları; Ürün amorftur ve kristallenmesi için ısıtılmalıdır |
| Buhar Fazı | $AlCl_{3(g)} + NH_{3(g)} \rightarrow AlN_{(k)} + 3NH_4Cl_{(g)}$ | $AlCl_3$ tozu ve $NH_3$ gazı | T = 720-1210 $^oC$ | Laboratuvar aşamasında | Reaktörün iki bölgesinde oluşan AlN |
| Organometalik Bileşikler | $3LiAlH_{4(s)} + AlCl_{3(k)} + NH_{3(s)} \rightarrow 3H_{2(g)} + Al(NH_2)_3$ | $LiAlH_4$, $Et_2O$, $AlCl_3$, $NH_3$ | T = 600 $^oC$ | Laboratuvar aşamasında | Üretilen iri taneler |
| | $RAL_{(s)} + NH_3 \rightarrow R_3AlNH_{3(s)}$ | Al metali, $NH_3$, $R_3Al$ | T = 400-850 $^oC$ | Laboratuvar aşamasında | % 28 dönüşüm |

# 4. TERMODİNAMİK İNCELEME

Bu bölümde alüminyum nitrür üretimi termodinamik açıdan incelenmiştir. Teorik inceleme bölümünde değinilmiş olan alümina veya alüminyum hidroksit kullanımının yanısıra azot veya amonyak gazlarının kullanımının da etkileri ve elde edilen ürünler incelenmiştir. Yapılan çalışmalar bilgisayar ortamında HSC3 [29] programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hammadde olarak alümina ($Al_2O_3$) veya alüminyum hidroksit ($Al(OH)_3$) ele alınmıştır. Ortamda basıncı 1 atmosfer olacak şekilde tutularak oluşan katı ve buhar fazlar incelenmiştir. Ayrıca alüminadan alüminyum nitrür üretimi ile ilgili serbest enerji hesaplamaları yapılmıştır.

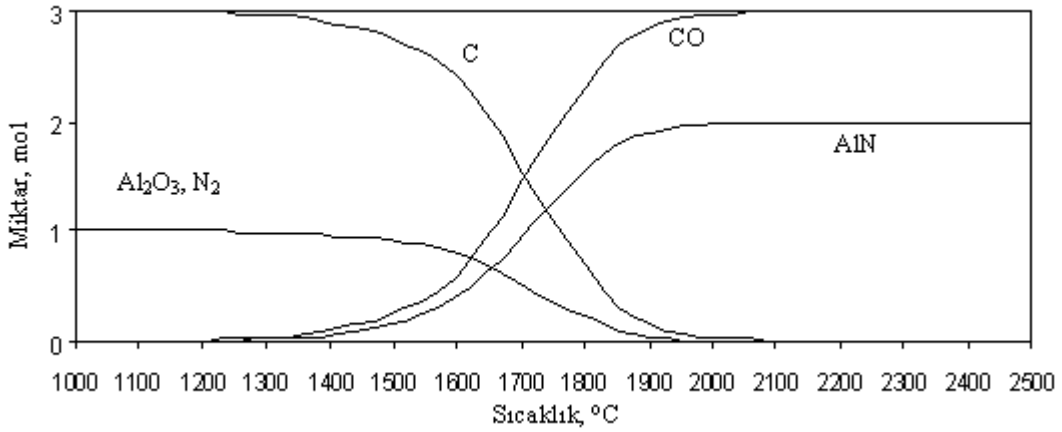
## 4.1. Alümina Kullanılarak Alüminyum Nitrür Eldesi

Alümina kullanılarak alüminyum nitrür elde edilmesi 4.1 reaksiyonu ile gerçekleşebilir:

$$Al_2O_3 + 3C + N_2 \rightarrow 2AlN + 3CO \qquad (4.1)$$

Bu reaksiyon için yapılan inceleme sonucunda kapalı bir sistemde hammaddelerden reaksiyonu verecek şekilde stokiyometrik oranda bulunması durumunda AlN üretmek için sıcaklığın 1680 $^oC$'nin üzerinde olması gerektiği görülmektedir. 1500 $^oC$'nin altındaki sıcaklıklarda AlN oluşumunun sıfıra yakın değerlerde kalmasının nedeni, CO kısmi basıncının AlN oluşumunu termodinamik olarak engellemesidir. CO kısmi basıncının $N_2$'ye oranı düşürülerek daha düşük sıcaklıklarda AlN üretimi olanaklı hale getirilebilir. Bunun için gaz akışı ortamı yaratılarak atmosferdeki CO süpürülmelidir. HSC3 programı ile sadece kapalı bir sistem incelenebildiği için, kullanılan $N_2$ molar miktarını stokiyometrik oranın üzerinde yükselterek $N_2$ akışı altındaki bir sistemde elde için neler olacağı hakkında bilgi edilebilir.

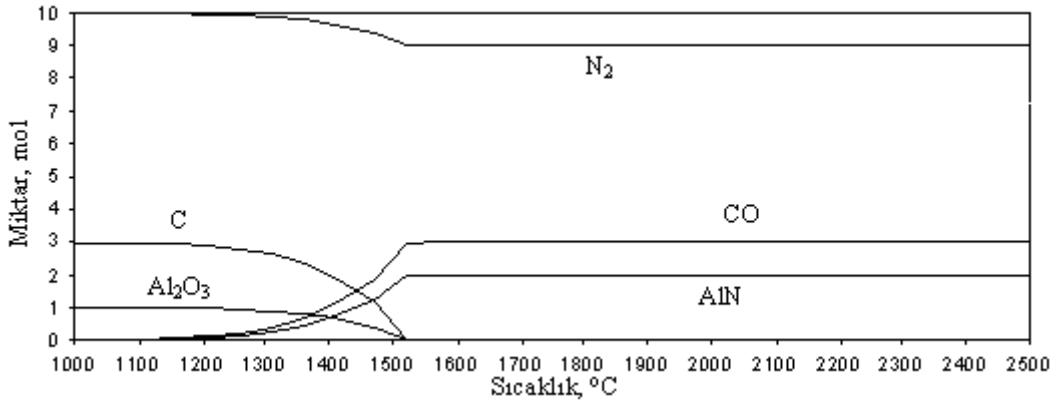
Şekil 4.1'de kapalı bir sistemde 1 atmosfer basınç altında 4.1 reaksiyonunu verecek hammaddeler stokiyometrik oranlarda kullanıldığında ortaya çıkacak ürünler ve miktarları sıcaklığa bağlı olarak verilmektedir. Şekilden görüldüğü gibi reaksiyonun tamamlanması için 2000 $^{o}$C'ye yakın sıcaklıklar kullanılması gerektiği buradan görülmektedir.



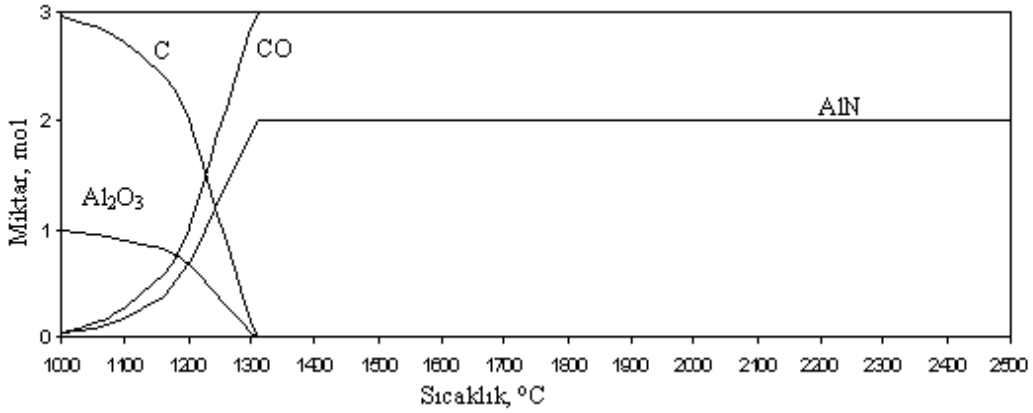

**Şekil 4.1.** Kapalı bir sistemde 1 atmosfer basınç altında 1 mol $Al_2O_3$, 3 mol C ve 1 mol $N_2$ için denge koşulları [29].

Yapılan incelemede stokiyometrik oranın 10 ve 100 katı kadar oranlarda $N_2$ kullanılması halinde AlN oluşumunun da belirgin şekilde arttığı ve daha düşük sıcaklıklarda reaksiyonun elde edilebildiği görülmüştür. $N_2$ gazının artması (dolayısıyla $P^3_{CO}/P_{N2}$ oranının azalması) tam dönüşümün gerçekleştiği sıcaklıkları çok belirgin şekilde düşürmektedir.

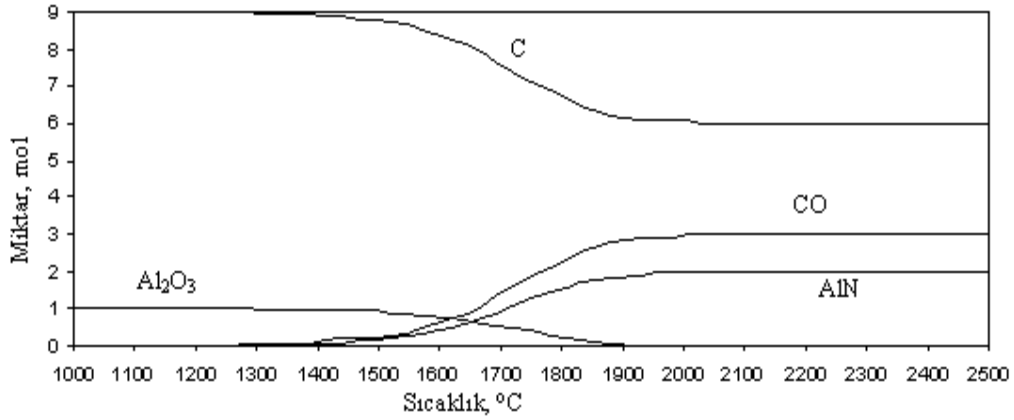
CO kısmi basıncını $N_2$ kısmi basıncına göre düşürmek amacıyla başlangıçtaki $N_2$ miktarını stokiyometrik oranın 10 ve 100 katı olarak kullanıldığında Şekil 4.2 ve 4.3'teki eğriler elde edilmiştir. Stokiyometrik C fazlalığının ise denge konsantrasyonları üzerinde hiç bir olumlu etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Ancak reaksiyonun daha hızlı ilerlemesi ve tüm alümina yüzeyinin C ile kaplanması için karbon fazlalığının bulunması gerekmektedir. Stokiyometrik oranın 3 katı olarak katılan karbonun AlN oluşturmayan kısmı hiç bir değişime uğramadan karbon olarak kalmıştır (Şekil 4.4). Karbonun fazla olmasının elde edilen AlN oranı veya dönüşümün tamamlandığı sıcaklık üzerinde herhangi bir etkisi ise görülmemiştir.




**Şekil 4.2.** Kapalı bir sistemde 1 atmosfer basınç altında1 mol $Al_2O_3$, 3 mol C ve 10 mol $N_2$ için denge koşulları [29].




**Şekil 4.3.** Kapalı bir sistemde 1 atmosfer basınç altında1 mol $Al_2O_3$, 3 mol C ve 100 mol $N_2$ için denge koşulları [29].

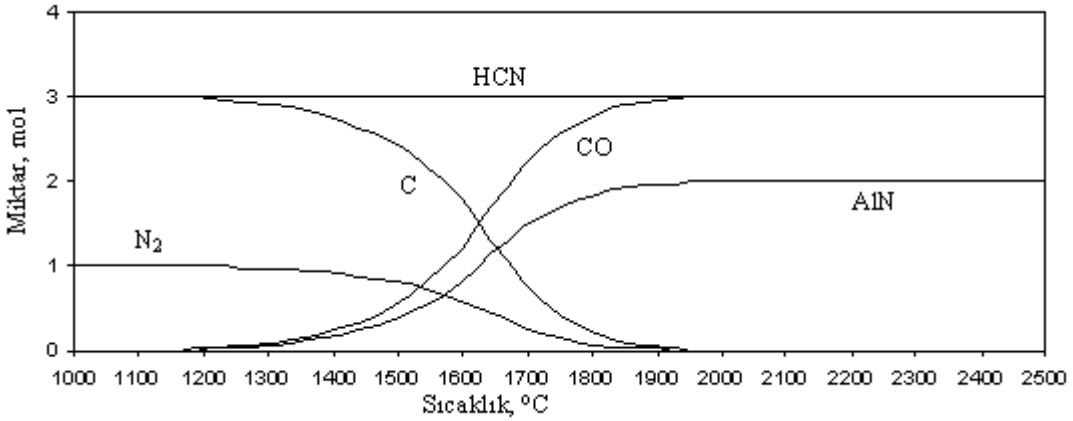



**Şekil 4.4.** Kapalı bir sistemde 1 atmosfer basınç altında 1 mol $Al_2O_3$, 9 mol C ve 1 mol $N_2$ için denge koşulları [29].

Literatürde alüminyum nitrür üretiminde $N_2$ gazı ile birlikte $NH_3$ kullanılması ile daha da düşük sıcaklıklarda AlN toz üretilebileceğine de değinilmiştir [25]. HSC3 ile

bu yönde yapılan irdeleme sonucunda reaksiyonun 4.2 eşitliğine uyarak ilerleyeceği belirlenmiştir. 4.2 reaksiyonundaki hammaddeler stokiyometrik oranlarda kapalı bir sistemde reaksiyone sokulursa, bunların vereceği ürünlerin denge durumundaki bileşimleri Şekil 4.5'te verilmiştir.

$$Al_2O_3 + 2N_2 + NH_3 + 6C \rightarrow 2AlN + 3CO + 3HCN \qquad (4.2)$$




**Şekil 4.5.** Kapalı bir sistemde 1 atmosfer basınç altında 1 mol $Al_2O_3$, 2 mol $N_2$, 1 mol $NH_3$ ve 6 mol C için denge koşulları [29].

Bu yöntemde ortamdaki karbonun öncelikle HCN oluşturma eğilimi nedeniyle reaksiyon için fazladan karbon bulunması gerekmektedir. Bu da bacadan daha fazla HCN gazı çıkışı anlamına gelmektedir. Bu nedenle endüstriyel kullanımında sorun yaratacaktır.

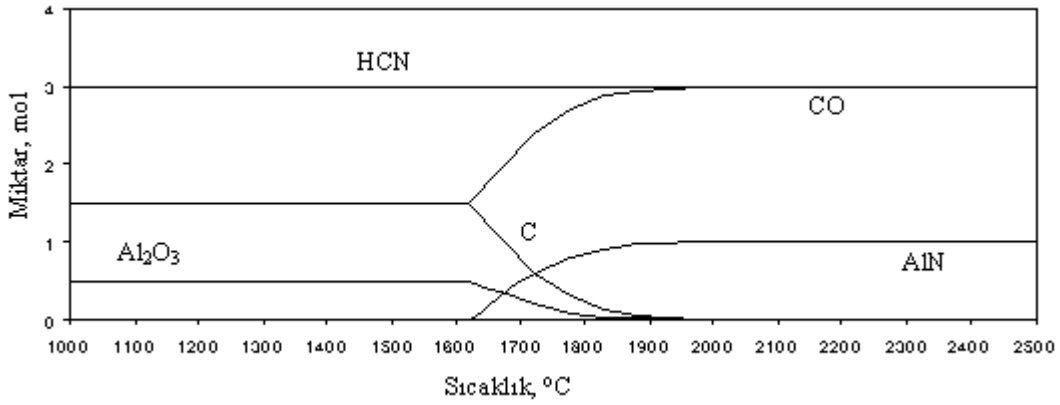
### 4.2. Alüminyum Hidroksit Kullanılarak Alüminyum Nitrür Eldesi

Alüminyum hidroksit ile yapılan nitrürlemede de yapılan inceleme sonucunda reaksiyonun HCN ve AlN verecek şekilde 4.3 reaksiyonuna uyarak ilerlediği görülmüştür.

$$Al(OH)_3 + 6C + 2N_2 \rightarrow AlN + 3HCN + 3CO \qquad (4.3)$$

Yapılan inceleme sonucunda karbonun miktarına bağlı olarak ilk önce HCN oluşturacak şekilde hidrojen ve azot ile reaksiyona girdiği ve alümina oluşumuna yol açtığı, geriye kalan karbonun da azot ortamında karbotermal redüklenme ve nitrürlenmeye yol açtığı görülmüştür. Bu yöntemle AlN elde edilirken oluşacak HCN

hammaddedeki alüminanın hidrojeni nedeniyle olmaktadır. 4.3 reaksiyonundaki hammaddeler stokiyometrik oranlarda kapalı bir sistemde reaksiyone sokulursa, bunların vereceği ürünlerin denge durumundaki bileşimleri Şekil 4.6'da verilmiştir.




**Şekil 4.6.** Kapalı bir sistemde 1 atmosfer basınç altında 1 mol $Al(OH)_3$, 6 mol C ve 2 mol $N_2$ için denge koşulları [29].

## 4.3. Karbotermal Redüksiyon ve Nitrürleme Reaksiyonu ile Alüminyum Nitrür Üretimin Oluşum Serbest Enerjisi Kavramı ile Açıklanması

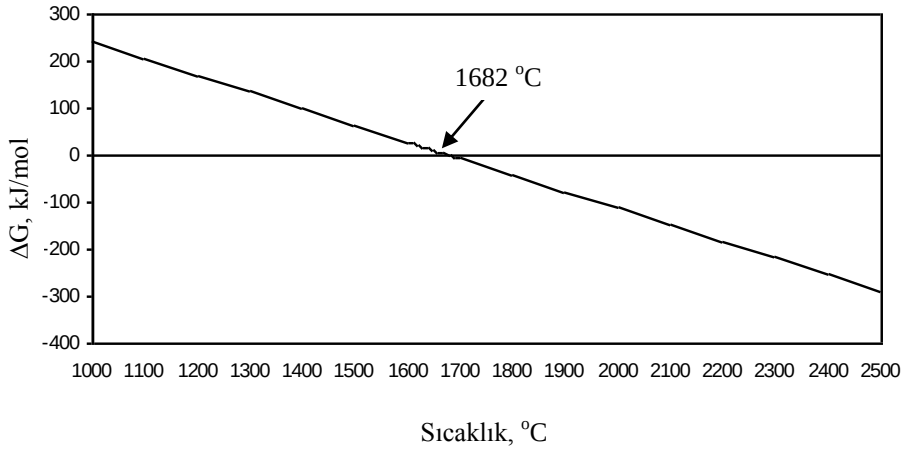
Bu bölümde 4.1 reaksiyonunun ilerlemesi için termodinamik olarak gerekli olan koşullar irdelenmiştir. Bir reaksiyonun gerçekleşebilmesi için o reaksiyonun oluşum serbest enerjisi ($\Delta G$) değeri negatif (- değerli) olmalıdır. 4.1 reaksiyonunun herhangi bir sıcaklıktaki oluşum serbest enerji değeri 4.2 bağıntısıyla hesaplanabilir:

$$\Delta G = 689{,}9 - 0{,}353T + RT \ln( P^3_{CO}/P_{N2}) \text{ (kJ/mol)} \qquad (4.4)$$

4.1 reaksiyonu için $P^3_{CO}/P_{N2} = 1$ olması durumunda $\Delta G$ değerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi Şekil 4.7'de verilmektedir. Sıcaklığın 1680 $^oC$'nin altında olması durumunda reaksiyonun gerçekleşmeyeceği şekilden de görülmektedir.

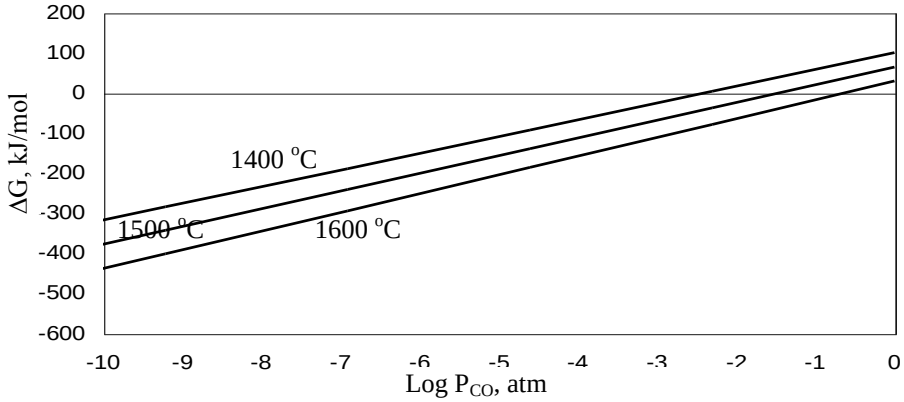
Ancak uygulamada azot akışı altında $P^3_{CO}/P_{N2}$ değeri 1 olarak kalmayacaktır. Azot gazı akışı altında $N_2$ kısmi basıncı 1 atmosfere çok yakın olacaktır ($P_{CO}$ değerinin etkisi ihmal edilebilir). Bu durumda ortamda bulunan CO kısmi basıncının oluşum serbest enerjisi üzerine etkisi 4.5 bağıntısıyla hesaplanabilir:

$$\Delta G = 689{,}9 - 0{,}353T + RT \ln( P^3_{CO}) \qquad (4.5)$$




**Şekil 4.7.** Alüminadan karbotermal redüksiyon ve nitrürleme yöntemi ile AlN üretimi için, $P^3_{CO}/P_{N_2} = 1$ olması durumunda, oluşum serbest enerjisi değerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.

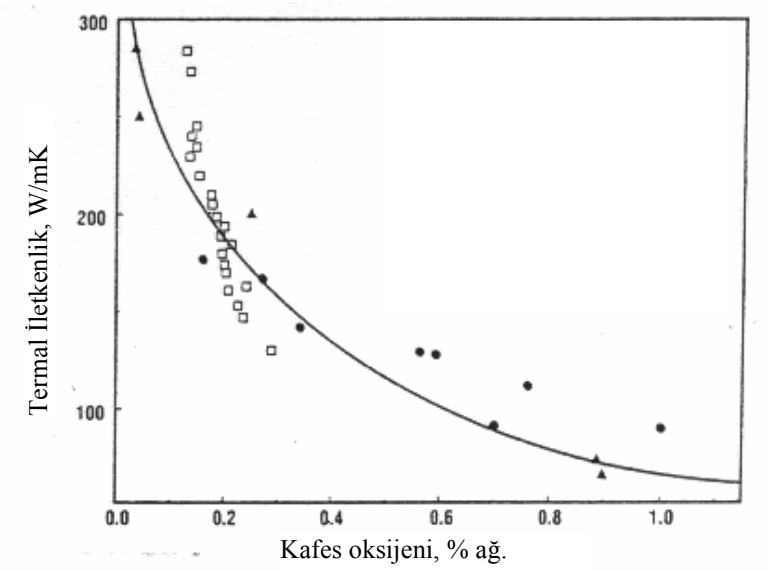
4.5 bağıntısı kullanılarak hesaplamara göre 1400, 1500 ve 1600 °C sıcaklıklarda ΔG değerlerinin CO kısmi basıncına göre değişimi Şekil 4.8'de verilmiştir. Elde edilen verilere göre reaksiyonun daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmesi için CO kısmi basıncını düşürmek gerekmektedir. Bunun için $N_2$ akışı altındaki bir ortam yaratılması uygun koşulları sağlamaktadır.




**Şekil 4.8.** Alüminadan karbotermal redüksiyon ve nitrürleme yöntemi ile AlN üretimi için $P_{N_2} = 1$ atm olması durumunda oluşum serbest enerjisi değerinin CO kısmi basıncına bağlı olarak değişimi.

# 5. ALÜMİNYUM NİTRÜR SERAMİKLRİN SİNTERLENMESİ VE ÖZELLİKLERE ETKİSİ

Alüminyum nitrür seramiklerde en yüksek miktarda bulunan safsızlık olan oksijen (% 1 (ağ.) seviyelerinde) termal iletkenliği düşürmektedir. Yüzey oksijeni şeklindeki oksijen özellikle ince taneli tozlarda en önemli safsızlık kaynağıdır. Alüminyum nitrür tozlarda oksijen, temel olarak 3 şekilde mevcuttur. Bunlardan adsorbe olmuş su, tipik proses koşulları altında 100 $^{o}$C gibi sıcaklıklarda kolaylıkla uzaklaşacağından ürün kalitesini nadiren etkilemektedir. Oksijen toz yüzeyinde de bulunabilmektedir. Üçüncü olarak da AlN kafesi içinde çözünmüş halde bulunabilmektedir. Alüminyum nitrür kafesinde çözünmüş oksijen, kafes içinde çözünmüş $Al_2O_3$ şeklindedir. Wurtzite yapıda azotun yerini alan oksijen, Al boşluklarının oluşmasına yol açmaktadır. Oksijenin AlN kafesi içinde maksimum çözünürlüğü % 1,6 (ağ.) olarak hesaplanmıştır. Şekil 5.1, AlN kafesi içinde çözünmüş oksijenin termal iletkenliğe etkisini göstermektedir [1, 30-32].




**Şekil 5.1.** İki gelişmiş analitik metod olan Elektron Mikroprob ve İkincil İyon Kütle Spektroskopisi (SIMS) ile elde edilen sonuçlar AlN kafesindeki oksijen kirliliğinin termal iletkenlikte kritik rol oynadığını göstermektedir [1].

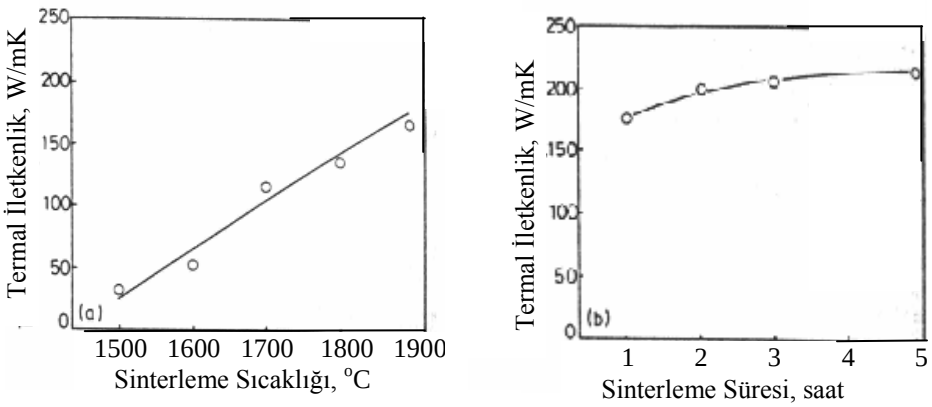
Kafes içindeki oksijen ve yüzey oksijeni mevcutken, sinterleme katkıları olmadan yüksek termal iletkenlik değerlerine ulaşılamamaktadır. Alüminyum nitrürün sinterlenmesinde alkalin yer ve nadir yer bileşikleri en etkili sinterleme katkıları olarak belirlenmiştir. Bu katkılar sinterleme sırasında bir sıvı faz oluşturarak yoğunlaşmada faydalıdır. Ayrıca alüminyum nitrür kafesinden oksijen alıcı görevi görerek AlN kafesindeki alüminyum boşluklarının azalmasını sağlamakta ve termal iletkenliğin yükselmesini sağlarmaktadırlar. Yeterince yüksek bir sıcaklıkta, AlN yüzeyindeki oksit tabakası ile alüminat bileşiği oluşturmak üzere reaksiyona girmektedirler. Yoğunlaştırma işlemi sırasında taneler içindeki oksijen ve metal safsızlıklar tane sınırına yayındıkça sıvı faza geçebilirler. Sinterlemenin sonraki aşamalarında sıvı alüminat üçlü tane noktalarına göç ederek bu noktalarda soğuma sırasında kristallenmektedir. Bu olay tamamlandığında mevcut alüminat fazların termal iletkenlik üzerindeki olumsuz etkisi çok küçük olmaktadır [1, 2, 6, 31].

Termodinamik bakış açısından katkının $Al_2O_3$'e karşı ilgisi ne kadar büyükse AlN kafesin saflaşması o ölçüde artacaktır. İlgi, oluşum standart enerjisi ($\Delta G^o$) ile ifade edilebileceği için, oluşacak alüminat fazın $|\Delta G^o|$ değeri, $\Delta G^o < 0$ olmak üzere, daha yüksekse sinterlenmiş alüminyum nitrürün termal iletkenliği de daha yüksek olacaktır. Artan katkı miktarı ile saflaşan AlN kafesi nedeniyle başta yükselen termal iletkenlik, daha yüksek katkı değerlerinde düşük termal iletkenlikli ikincil fazların artan hacim oranı nedeniyle düşmeye başlamaktadır. Tablo 5.1'de bazı $Al_2O_3$ bileşiklerinin oluşum standart Gibbs serbest enerjileri verilmektedir. Termodinamik açıdan en kararlı olanı $Y_2O_3$ katkısı ile olmakla beraber $Y_2O_3$ katkısı ile sinterlemede 1800 $^oC$'nin üzerindeki sıcaklıklar gerekmektedir. Watari ve arkadaşlarının sinterleme katkısı olarak itriya kullandıkları çalışmada, sinterleme sıcaklığının ya da süresinin artmasının termal iletkenlikte artışa yol açtığı görülmüştür (Şekil 5.2). [12, 30, 31, 33, 34].

Redükleyici bir gaz atmosferi altında (grafit pota ve grafit dirençli fırında) yüksek sıcaklıkta uzun süre (ör. 96 saat) veya düşük soğutma hızlarında (0,1 $^oC$/dak.) sinterleme ile çok daha yüksek (> 250 W/mK) termal iletkenlik elde edilebilmektedir. Bu koşullar altında ikincil alüminat fazların buharlaşması ve redüklenmesi termal iletkenliğin daha da yükselmesine yol açmıştır [7, 35].

**Tablo 5.1.** 1530 $^{o}$C'de çeşitli metal oksitler ile $Al_2O_3$ bileşiklerinin Gibbs standart oluşum serbest enerji farkları [33].

| **$Al_2O_3$ Bileşikleri** | **$\Delta G^{o}_{f}$, kJ/mol** |
|---|---|
| $Y_4Al_2O_9$ | -1980 |
| $CaAl_2O_4$ | -1620 |
| $BaAl_2O_4$ | -1617 |
| $BeAl_2O_4$ | -1550 |
| $MgAl_2O_4$ | -1492 |
| $MnAl_2O_4$ | -1417 |
| $FeAl_2O_4$ | -1290 |
| $LiAlO_2$ | -779 |
| $NaAlO_2$ | -686 |

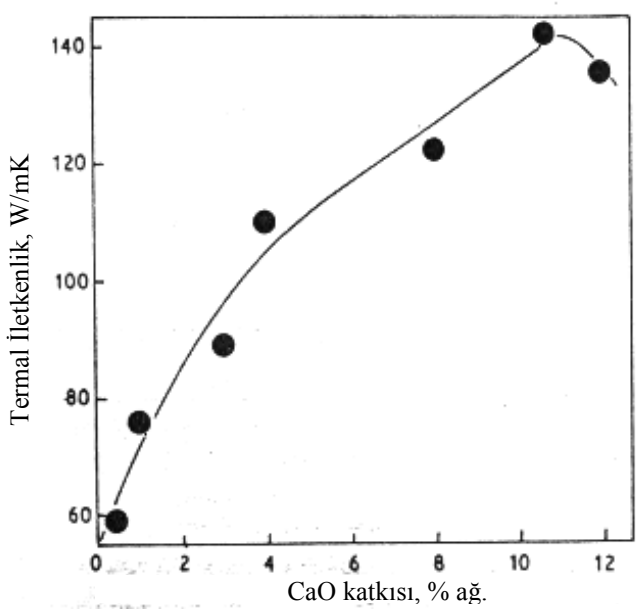



**Şekil 5.2.** Termal iletkenliğin (a) 1 saat süreyle sinterleme sıcaklığına bağlı olarak ve (b) 1900 $^{o}$C'de sinterleme süresine bağlı olarak değişimi (% (ağ.) 4,9 $Y_2O_3$) [34].

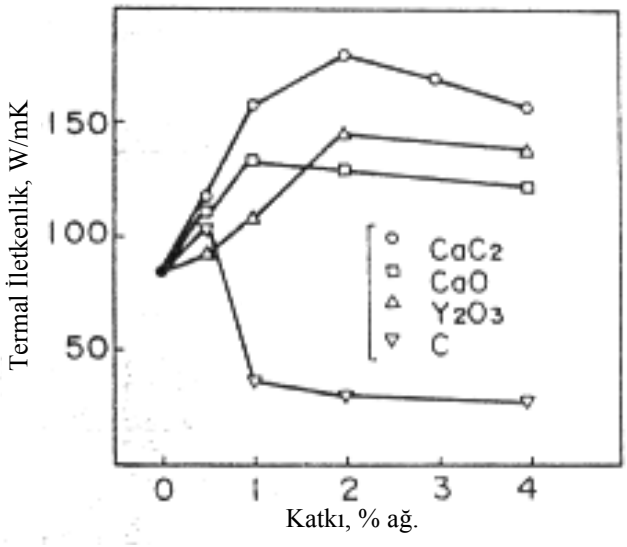
Basınçsız sinterleme ile 1600-2000 $^{o}$C sıcaklıkta yüksek yoğunlukta AlN parçalar ile hazırlanabilmektedir. Alüminyum nitrürün sinterleme katkıları kullanılmadan yoğunlaştırılmasında en az % 2 (ağ.) oksijen olması gerektiğine inanılmaktadır [1, 7].

İtriyanın dışında kullanılan sinterleme katkılarını en başında CaO ve $CaC_2$ sayılabilir. Termal iletkenliğe CaO katkısının etkisi de Şekil 5.3'te görülmektedir. Sinterleme sırasında hem oksijen hem de kalsiyum içeriği sinterleme süresi ve sıcaklığı ile düşüş göstermiştir. Kalsiyum ve oksijendeki bu düşüş sinterleme aşamasında Ca-Al bileşiklerinin buharlaşmasına bağlanmıştır. $CaC_2$, CaO, $Y_2O_3$ ve C katkılarının yoğunlaşmaya ve termal iletkenliğe etkileri Şekil 5.4'te görülmektedir. % 1 (ağ.)'dan fazla karbon katkısında termal iletkenlikteki bu düşüş bu seviyelerden itibaren yoğunluktaki düşüşe bağlanmıştır. Yüksek derecede redükleyici olan $CaC_2$ katkısı

kullanılan numunelerde, sinterleme sonunda en düşük oksijen miktarı ve en yüksek termal iletkenlik görülmüştür [3, 4, 36].

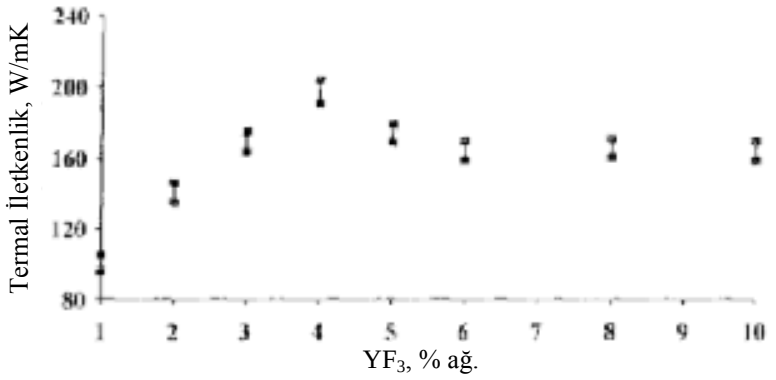



**Şekil 5.3.** Farklı miktarlarda CaO ile katkılı AlN numunelerdeki termal iletkenlik (1800 $^{o}$C, 3 saat) [36].




**Şekil 5.4.** Katkı seviyesinin sıcak preslenmiş AlN'ün termal iletkenliğine etkisi [4].

Jarrige ve arkadaşları, AlN'nin $YF_3$ ile sinterlenmesinde en yüksek termal iletkenlik değerini Şekil 5.5'ten de görüldüğü gibi % 4 (ağ.) $YF_3$ katkısında tespit etmiştir [37].




**Şekil 5.5.** 1850 $^{o}$C'de 1 saat sinterlenmiş AlN seramiklerde termal iletkenliğin $YF_3$ içeriği ile değişimi [37].

Liu ve arkadaşları, $YF_3$-$CaF_2$ ikili katkısının tek başına $CaF_2$ katkısından daha etkili olduğunu belirlemiştir. Bu numunelerde uygun $CaF_2$ katkısı ile 1650 $^{o}$C'de 6 saat sinterleme ile 187 W/mK gibi yüksek bir termal iletkenlik elde edilmiştir. $CaF_2$'nin 1650 $^{o}$C'nin üzerinde uçuculuğu nedeniyle ikincil faz olarak kalsiyum alüminat belirlenmemiştir. Tablo 5.2'de çeşitli bileşimlerde hazırlanan numunelerin termal iletkenlik ve yoğunlukları verilmektedir [38].

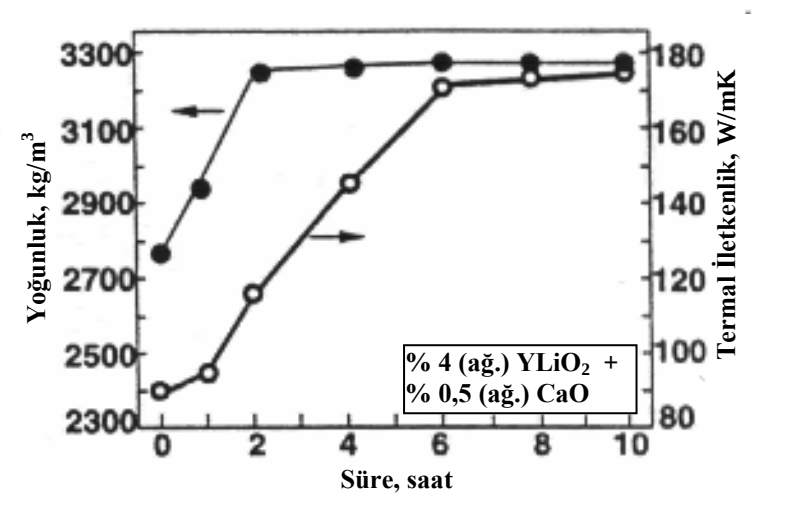
**Tablo 5.2.** Çeşitli bileşimlerdeki sinterlenmiş numunelerdeki yoğunluk ve termal iletkenlik değerleri [38].

| **AlN, % ağ.** | **$YF_3$, % ağ.** | **$CaF_2$, % ağ.** | **Yoğunluk, g/cm$^3$** | **Termal İletkenlik, W/mK** |
|---|---|---|---|---|
| 94 | 6 | 0 | 3,267 | 167 |
| 94 | 5 | 1 | 3,285 | 180 |
| 91 | 4 | 2 | 3,290 | 187 |

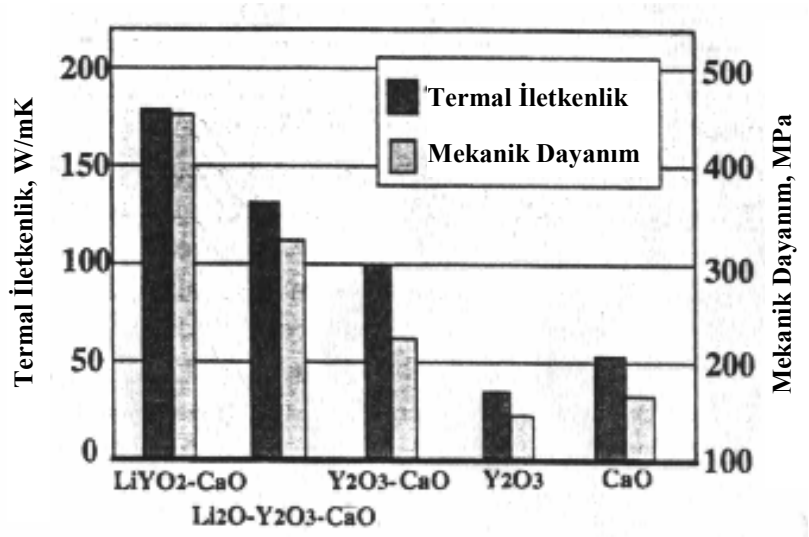
Watari ve arkadaşları AlN-$Y_2$,$O_3$-CaO ve AlN-CaO sistemlerinde 1600 $^{o}$C'nin altında düşük miktarlarda $Li_2O$ katkısının etkisini incelemiştir. $Li_2O$'nun sıvı faz oluşum sıcaklığını düşürdüğü görülmüştür. Lityum seviyesi 1600 $^{o}$C'de 2 saat sonunda 2 ppm'e kadar düşmüştür. Lityum miktarındaki düşüş $Li_2O$'nun buharlaşması nedeniyle gerçekleşmektedir [39].

Şekil 5.6'da % 4 (ağ.) $YLiO_2$ ve % 0,5 (ağ.) CaO katkılı numunede 1600 $^{o}$C'de sinterleme sonunda termal iletkenliğin süreye bağlı değişimi verilmektedir [40].

1600 $^{o}$C'de 6 saat farklı sinterleme katkıları ile sinterlenmiş olan AlN seramiklerin termal iletkenlik ve mekanik dayanımları Şekil 5.7'de gösterilmiştir.




**Şekil 5.6.** 1600 $^{o}$C'de sinterlenmiş AlN numunelerin termal iletkenlikleri [40].



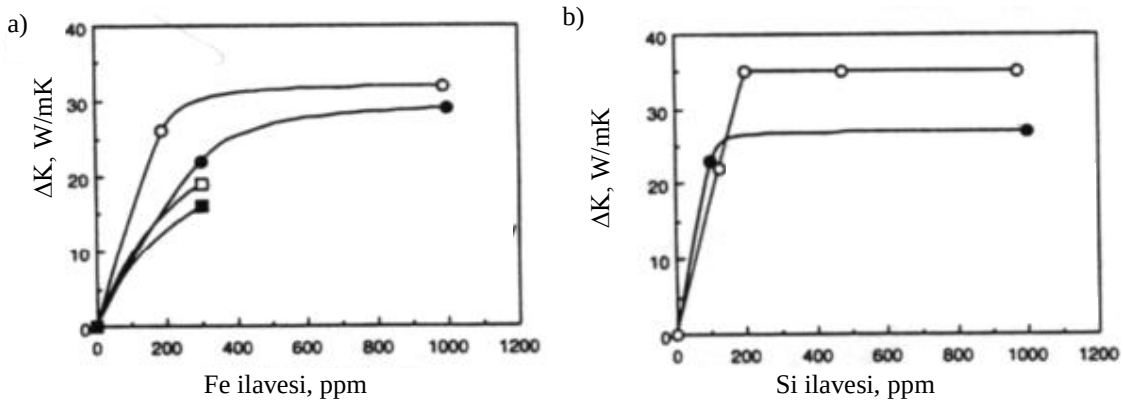

**Şekil 5.7.** Çeşitli sinteleme katkıları ile 1600 $^{o}$C'de 6 saat sinterlenmiş AlN numunelerin termal iletkenlik ve mekanik dayanımları [33].

Alüminyum nitrür tozunun kalitesini etkileyen diğer safsızlıklar karbon ile eser miktarlarda bulunan Ca, Si ve Fe gibi safsızlıklardır. AlN'ün termal iletkenliği oksijen ve Si, Fe ve Mg gibi diğer metalik safsızlıklardan da etkilenmektedir. Bu nedenle en yüksek termal iletkenlik için toz saflığı çok önemlidir [1, 2].

Oksijen gibi karbon da değişik şekillerde bulunabilmektedir ya da fırın içindeki kirlenme nedeniyle serbest karbon kalmış olabilir. $Al_2(OC)$, AlN ile aynı yapıda ve tamamen karışabilir olduklarından wurtzite kafes içinde azot ile yer değiştirmiş karbon olması mümkündür. Karbon, oksit fazların redüklenmesi ve CO oluşumu

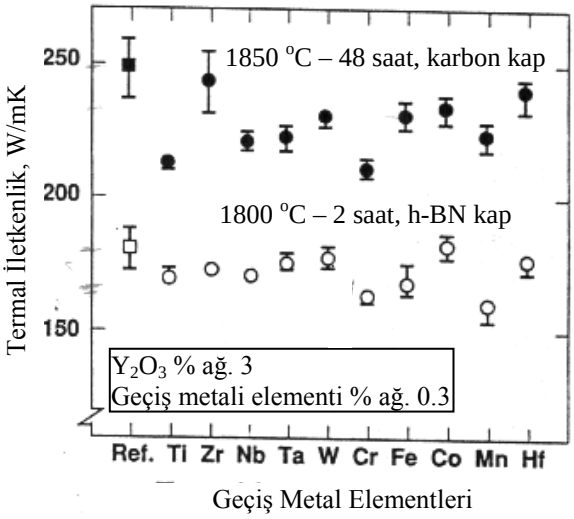
sırasında irileşmeye neden olarak sinterlenebilirlik üzerinde olumsuz etki yaratmaktadır. Ancak oksijen gidermede faydalı olduğundan termal iletkenlik üzerinde olumlu etkisi vardır [1].

Sakuma ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, AlN içinde bulunan Fe ve Si seviyelerinin termal iletkenlikte düşüşe yol açtığı 200-300 ppm ile 1000 ppm bulunması durumunda termal iletkenlikte daha fazla bir düşüş görülmediği gösterilmiştir. Demirin neden olduğu termal iletkenlik düşüşü 25 W/mK; silisyumun neden olduğu ise 20 W/mK civarında olarak belirlenmiştir (Şekil 5.8) [41].




**Şekil 5.8.** $Y_2O_3$ katkılı alüminyum nitrürde termal iletkenlikteki düşüşün (ΔK) safsızlık katkısı ile değişimi. (a) Fe katkısı, (b) Si katkısı. (Orijinal tozdaki Fe ve Si safsızlığı miktarları sırasıyla <10 ve 36 ppm'dir) [41].

Kasori ve arkadaşları, $TiO_2$, TiN, TiC, $ZrO_2$, $Ta_2O_5$, $Nb_2O_5$, $WO_3$, $Cr_2O_3$, $Fe_2O_3$, $Co_3O_4$, $HfO_2$ ve $MnO_2$ bulunması durumunda % 3 (ağ.) $Y_2O_3$ katkılı numunelerde ağırlıkça % 0,3'e kadar geçiş metalinin termal iletkenliğe önemli bir olumsuz etkisinin olmadığını belirlemiştir. Çalışmada normal sinterleme ile uzun süreli sinterleme sonunda geçiş metali içerikleri arasında fark görülmemiştir (Şekil 5.9) [42].




**Şekil 5.9.** AlN seramiklerin termal iletkenlikleri. Daireler yatay eksende gösterilen katkılar kullanıldığındaki termal iletkenliği göstermektedir. Kareler geçiş metali katılmaması durumunu göstermektedir. Beyaz semboller normal sinterlemeyi, siyah semboller uzun süreli sinterlemeyi göstermektedir [42].

# 6. SEYDİŞEHİR ALÜMİNASININ FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİ:

Ülkemizde Bayer prosesi ile alümina ve alüminyum üretimi 1973 yılında üretime geçen 200 000 ton/yıl alümina ve 60 000 ton/yıl alüminyum üretim kapasitesi bulunan Eti Holding A.Ş. bünyesindeki Seydişehir Alüminyum Tesislerinde gerçekleştirilmektedir [43].

Alüminyum metalinin temel hammaddesi boksittir. Boksit cevheri içinde bulunan en önemli mineraller, Gibsit ($Al(OH)_3$) veya $Al_2O_3.3H_2O$), Böhmit (AlOOH) ve Daisporittir ($Al_2O_3.H_2O$). Günümüzdeki en yaygın uygulama boksitlerin bayer prosesinde NaOH çözeltilerinde çözümlendirilmeleridir [43].

İşletmede $Al(OH)_3$, 1200 $^oC$'de kalsine edilerek dehidrate edilmektedir. Bunun nedeni Seydişehir alüminasının yarıkararlı geçiş fazları içermesidir. XRD analizleri de hem geçiş hem de alfa fazları içerdiğini göstermektedir [43].

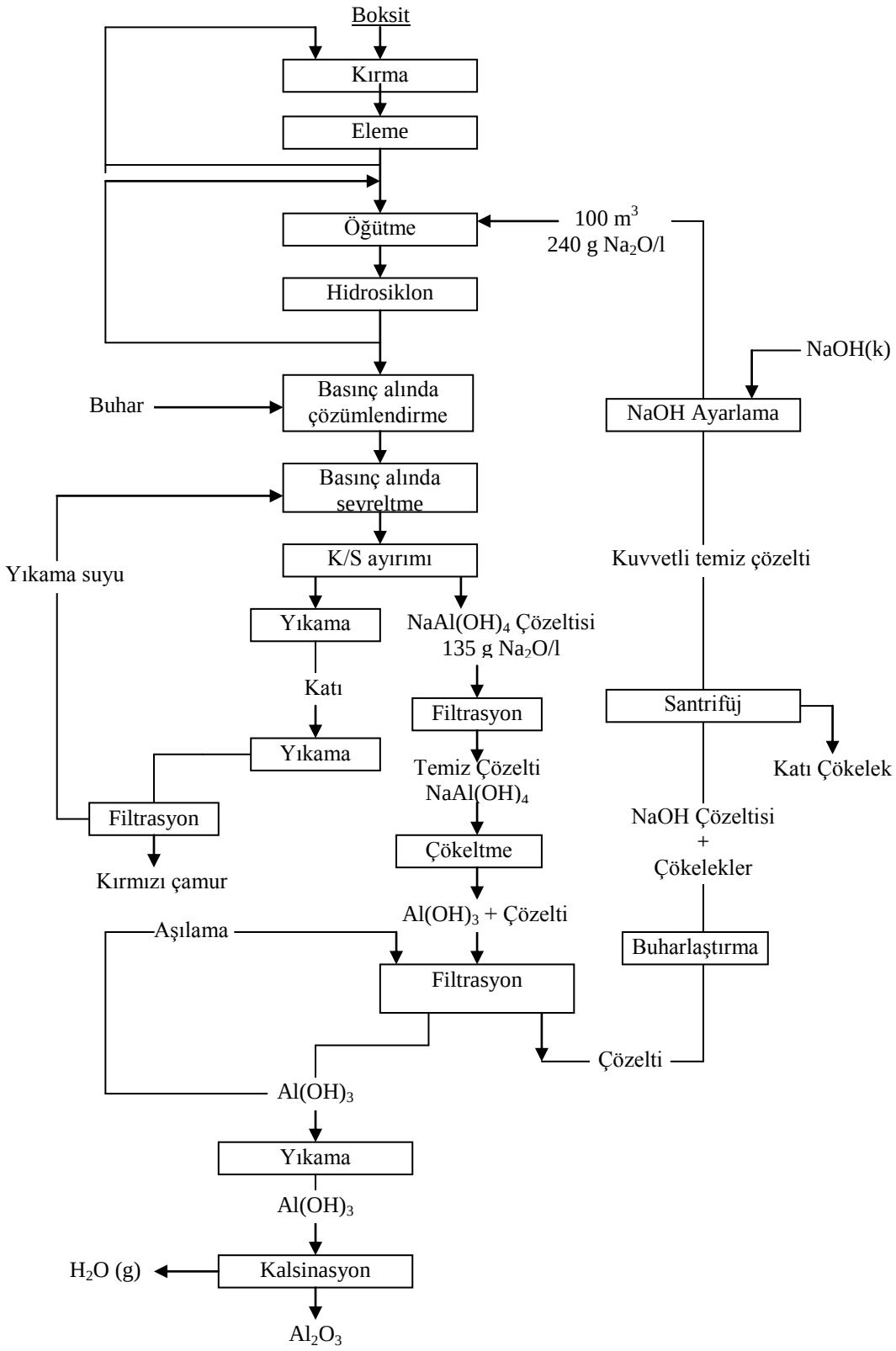
Bayer işlemi, göreceli olarak düşük maliyetli yüksek saflıkta alüminyum hidroksit ve alüminyum oksitleri yüksek miktarlarda üretebilmektedir. Böylelikle karlı Bayer ürünlerinin alüminyum endüstrisi dışında da pazarlanması sağlanmıştır [43].

Bayer prosesi ile alümina üretiminin başlıca 3 işlem kademesi vardır. Bunlar sırasıyla çözümlendirme, çöktürme ve kalsinasyon işlemleridir. Seydişehir Alüminyum Tesislerinde de kullanılmakta olan Bayer prosesi ile alümina üretiminin akım şeması Şekil 6.1'de verilmiştir [43, 44].

Gibbsitten hareketle üretilen üretilen $Al(OH_3)$'ün kalsinasyonunda iri boyutlu kumsu $Al_2O_3$ üretilirken; Böhmitten üretilen $Al(OH_3)$'ün kalsinasyonunda ince boyutlu unumsu $Al_2O_3$ üretilmektedir [43].

Seydişehir alüminasında bulunan en önemli safsızlık sodyumdur. Bayer prosesindeki $Al(OH)_3$ çöktürmesi 6.1 reaksiyonuna göre gerçekleşmektedir [43].

$$\left| NaAl(OH)_4 \right|_{ç} \rightarrow 2Al(OH)_{3\,ç} + 2\,(NaOH)_{ç} \qquad (6.1)$$




**Şekil 6.1** Seydişehir Alüminyum Tesisleri Alümina Üretimi [44].

Bu reaksiyon sonrası $Al(OH)_3$ yüzeyine mekanik olarak yapışan NaOH, kalsinasyon esnasında dehidrate olup $Na_2O$'yu oluşturarak oluşan $Al_2O_3$ taneleri yüzeyine fiziksel bağlarla tutunmaktadır. $Na_2O$, saf suda karıştırılarak yıkama esnasında bu fiziksel bağlar kırılarak 6.2 reaksiyonuna göre çözeltiye geçmektedir [43].

$$Na_2O + H_2O \rightarrow NaOH \qquad (6.2)$$

Bunun sonucunda $Al_2O_3$'den sodyum uzaklaştırılmış olur [43].

Sodyum alümina içinde iki farklı şekilde bulunabilmektedir. Serbest sodyumlu bileşikler ve kristal yapıda çözünmüş sodyum iyonları. Sodyumlu bileşikler su, asidik veya bazik şartlar altındaki basit yıkama işlemleri ile yapıdan yapıdan uzaklaştırılabilirler. Öte yandan, kristal yapı içersindeki sodyum iyonları klorlayıcı kavurma şartları altında NaCl gaz fazı oluşturarak yapıdan uzaklaştırılır. Teknik seramik kullanımına uygun nitelikli kalsine alüminalar ancak kalsinasyon ve kontrollü şartlar altındaki öğütme işlemleri gibi ikincil işlemlerden geçirildikten sonra istenilen niteliklere getirilebilir. Farklı araştırmacılar tarafından yapılan yıkama işlemleri sonucunda Seydişehir alüminasındaki $Na_2O$ miktarları minimum % 0,11 seviyesine indirilebilmiştir [43, 45, 46].

Öte yandan, sodyumu daha da azaltmak amacıyla yapılan deneylerde kalsinasyon işlemi sırasında, $AlF_3$'e ilave olarak $NH_4Cl$'ün % 5 oranında kullanılması halinde tozların $Na_2O$ içeriği % 0,03 seviyelerine kadar düşürülmüştür [45].

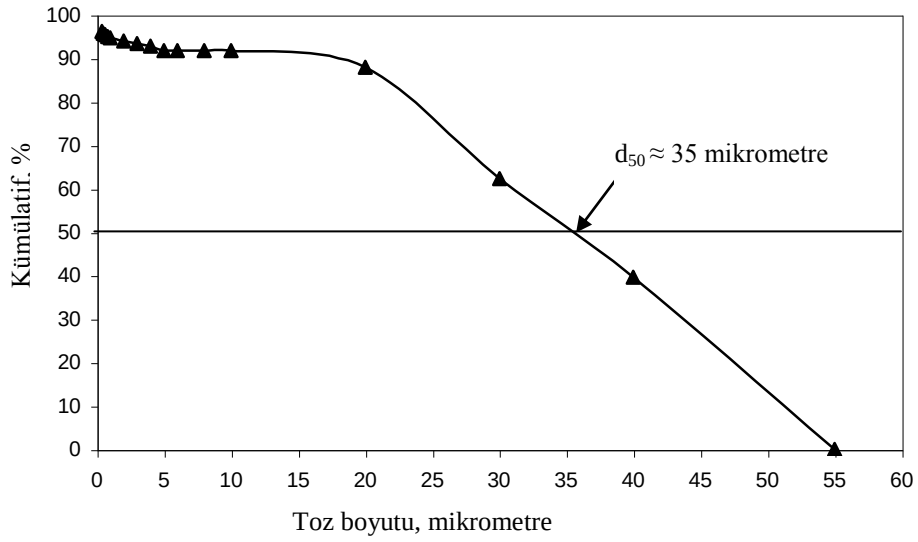
# 7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

## 7.1. Kullanılan Hammaddeler

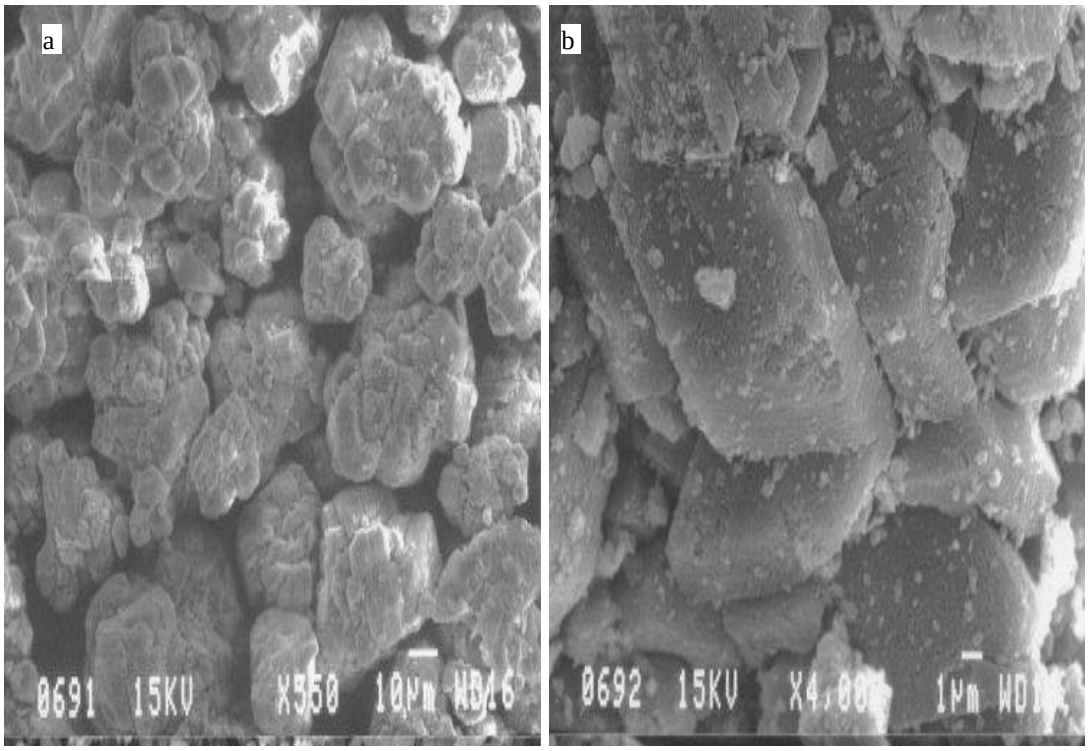
Bu çalışmada başlangıç malzemeleri olarak Seydişehir elekaltı $Al_2O_3$ tozları, karbon karası ve azot gazı (> % 99,99; $O_2 \leq 50$ ppm; $H_2O \leq 15$ ppm) kullanılmıştır. Kullanılmış olan Seydişehir alüminasının özellikleri Tablo 7.1'de, tane boyut dağılımı da Şekil 7.1'de verilmiştir. Şekil 7.2'de kullanılan alüminanın 550 ve 4000 büyütmedeki taramalı elektron görüntüleri (SEM) verilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılmış olan karbon karasının özellikleri de Tablo 7.2'de verilmiştir.

**Tablo 7.1.** Deneylerde kullanılan Seydişehir alüminasının özellikleri.

| Na, % ağ. | Fe, % ağ. | Si, % ağ. | Mg, % ağ. | Ca, % ağ. | Yoğunluk, g/cm$^3$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,24 | 0,018 | 0,009 | 0,0024 | 0,008 | 3,071 |




**Şekil 7.1.** Seydişehir alüminasının kümülatif toz boyut dağılımı.




**Şekil 7.2.** Seydişehir alüminasının (a) 550 ve (b) 4000 büyütmedeki taramalı elektron mikrografları (SEM).

**Tablo 7.2.** Deneysel çalışmalarda kullanılan karbon karasının özellikleri [47].

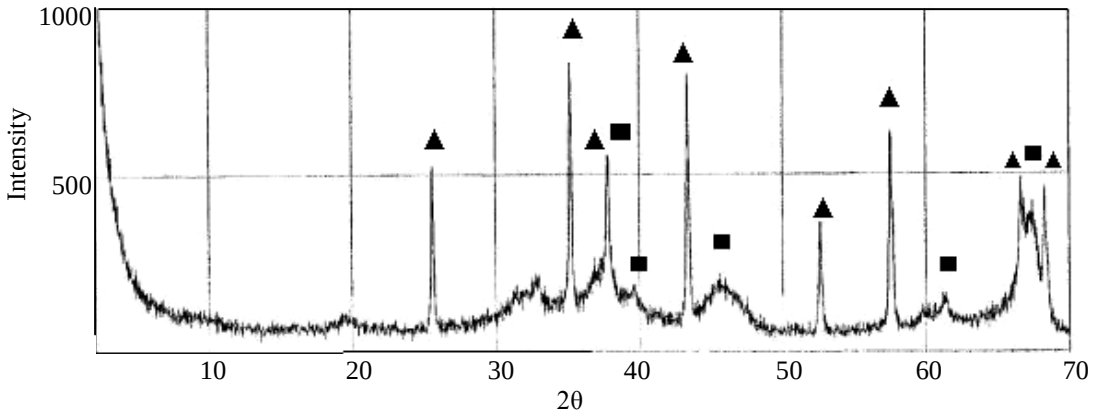
| % C | Yüzey Alanı, $m^2/g$ | Ağırlık Kaybı, % ağ. |
|---|---|---|
| > 98 | 27 | <0,1 |

Kullanılmış olan Seydişehir alüminasının X-ışınları difraktogramı Şekil 7.3'te görülmektedir. Görüldüğü gibi Seydişehir alüminası, α-alüminanın yanısıra bir miktar γ-alümina da içermektedir.

## 7.2. Kullanılan Alet ve Cihazlar

Nitrürleme öncesi ve sonrasında numunelerdeki faz içeriklerini saptamak amacıyla yapılan X-ışınları analizleri, Shimadzu marka XRD cihazında $Cu_{K\alpha}$ ışıması ve $2^o$/dak tarama hızı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tozların içerdikleri safsızlıkların belirlenmesi amacıyla Perkin Elmer 1100 B atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılmıştır. Piknometre tekniği ile yoğunlukları ölçülen tozların tane boyut analizlerinde Shimadzu SA-CP-20 marka tane boyut analiz cihazı kullanılmıştır.

Tozların tane morfolojisi JEOL JSM-840 marka taramalı elektron mikroskobunda, yüzey alanlarıysa Quantochrome marka BET absorpsiyon cihazında incelenmiştir.




**Şekil 7.3.** Seydişehir alüminasının x-ışınları difraktometresi; α-alümina (korundum) (▲) ve γ-alümina (■).

Nitrürleme deneylerinde 1700 $^{o}$C sıcaklığa çıkabilen Lenton marka sıcaklık kontrollü yatay tüp fırın kullanılmıştır. Reaksiyonlar, tüp fırın içine yerleştirilmiş olan termal şoka dayanıklı fused alümina tüp (Frialit Degussit Al23 122 11040 0) içersinde, azot gazı akışı altında gerçekleştirilmiştir. Alümina tüpün içindeki sıcaklığın ölçülmesi amacıyla 6PhPt-30PhPt (EL-18) termokupl kulanılmıştır. Kullanılan deney düzeneği Şekil 7.4'te gösterilmiştir.

Nitrürleme sonrasında numunelerde kalan fazla karbonu gidermek amacıyla Heraeus marka yatay tüp fırın kullanılmıştır. Gerekli hava akışı bir akvaryum pompası ile sağlanmıştır.

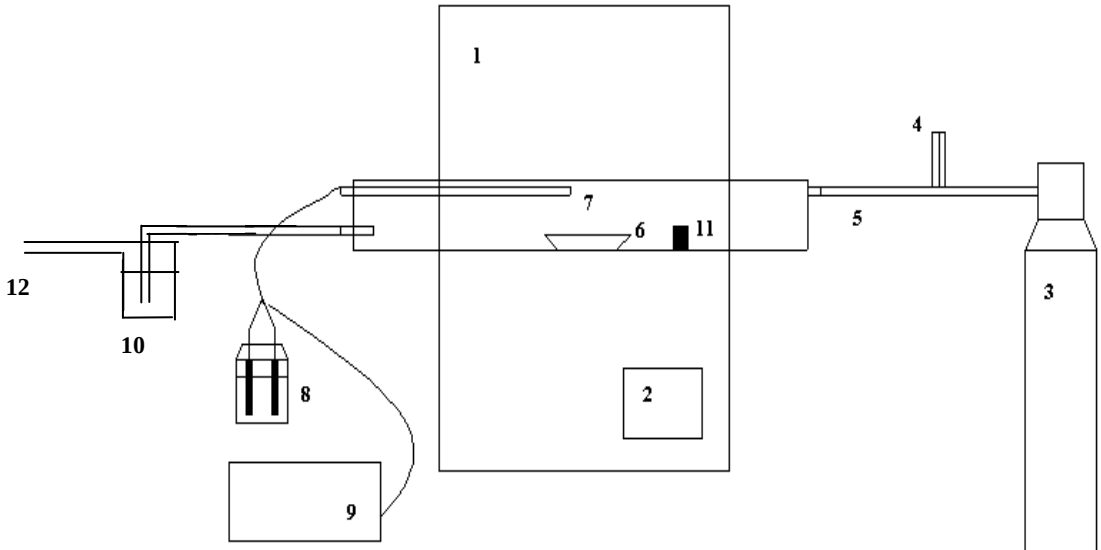
### 7.3. Deneylerin Yapılışı

Hammadde hazırlanmasında karbon oranı 7.1 reaksiyonuna göre hesaplanan stokiyometrik karbon oranının 2 ve 2,83 katı olarak seçilmiştir.

$$Al_2O_3 + 3C + N_2 \rightarrow 2AlN + 3\,CO \qquad (7.1)$$

7.1 reaksiyonuna göre stokiyometrik oranın 2 katı karbon kullanılması halinde $C/Al_2O_3$ oranı ağırlıkça 72/102; stokiyometrik oranın 2,83 katı olması halinde de ağırlıkça 1/1 olmaktadır. Yapılan çalışmalarda stokiyometrik oranın 3 katı karbon

yerine çalışmalarda kolaylık olması açısından stokiyometrik oranın 2,83 katı tercih edilmiştir.




1- Yatay tüp fırın
2- Kontrol paneli
3- Azot tüpü
4- Gaz girişi
5- Flowmetre
6- Alümina Kayıkçık
8- Termokupl
9- Referans elektrod
10- Yazıcı
11- Gaz yıkama düzeneği
12- Grafit parça
13- Gaz çıkışı

**Şekil 7.4.** Nitrürleme Deneylerinin Yapıldığı Deney Düzeneği.

Seçilen stokiyometrik oranlardaki alümina ve karbon tozları tartılarak plastik bir karıştırma kabına konmuştur. Toz karışımına alümina bilya ve saf su ilave edilerek (toz:bilya:saf su ağırlıkça 1:5:5 olacak şekilde) değirmende 6 saat yaş karıştırma yapılmıştır. Daha sonra yaş karışım bir behere boşaltılarak Heraeus UT 3120 marka etüvde kurutmaya bırakılmıştır.

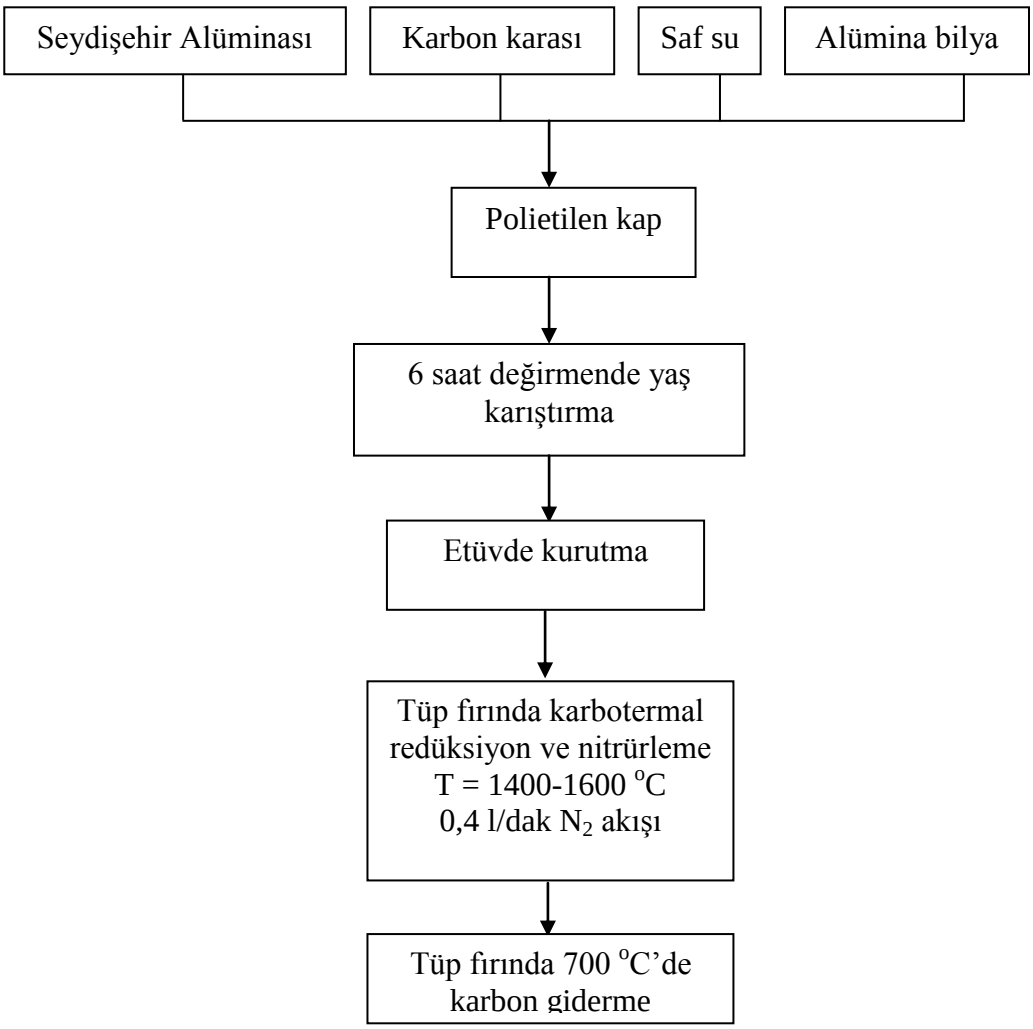
Kurutulmuş numuneler fused alümina kayıkçık içinde 2-3 gram numune olacak şekilde soğuk haldeki fırının sıcak bölgesinin olduğu merkezine yerleştirilmiştir ve 10 $^{o}$C/dak ısıtma hızı ile 0,4 l/dak azot gazı akışı altında ısıtılmıştır. Deney süresi tamamlanıp fırın azot gazı akışı altında oda sıcaklığına soğutulduktan sonra numune tüp içinden çıkartılmış ve toz hale getirilip kurutulmuş numune kaplarına konmuştur. Ayrıca azot gazında bulunan oksijenin etkisini azaltabilmek azaltabilmek için tüpün içinde numune ile gaz girişi arasına grafit bir parça yerleştirilmiştir.

Nitrürleme deneyleri 1400, 1500 ve 1600 $^{o}$C sıcaklıklarda 0-4 saat sürelerde gerçekleştirilmiştir. Ayrıca stokiyometrik oranın 2,83 katı karbon kullanılan

deneylerde 1425, 1450 ve 1475 $^{o}$C sıcaklıklarda 4 saatlik deneyler yapılmış; stokiyometrik oranın 2,83 katı karbon kullanılan numune ile 1600 $^{o}$C'de 6 saatlik uzun süreli bir nitrürleme deneyi de yapılmıştır.

Karbon giderme işlemleri, yatay tüp fırın içinde alümina kayıkçıkta gerçekleştirilmiştir. Kullanılan hava ilk olarak nem giderme amacıyla silika jel içinden ardından da reaksiyonun gerçekleştirildiği tüp içinden geçirilerek 700 $^{o}$C sıcaklıkta karbon yakılmıştır. Karbon giderme deneyleri 15, 30 ve 45 dakika sürelerde yapılmıştır.

Anlatılan tüm bu işlemlerin özetlendiği akım şeması Şekil 7.5'te verilmiştir.




**Şekil 7.5.** Seydişehir alüminasından alüminyum nitrür toz üretimi akım şeması.

# 8. DENEY SONUÇLARI

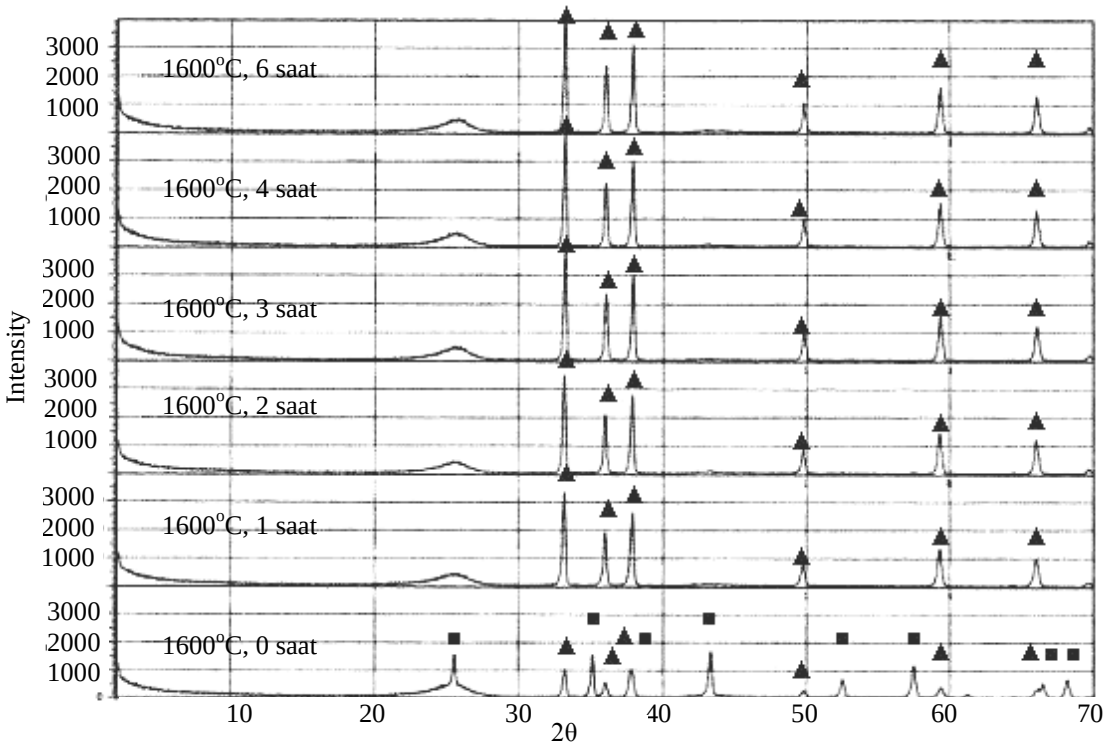
Seydişehir alüminasından alüminyum nitrür üretimi amacıyla farklı sıcaklık, süre ve karbon katkısının etkilerinin incelendiği deneylerin sonuçları aşağıda verilmiştir.

## 8.1. Farklı Sıcaklık ve Sürelerde Yapılan Nitrürleme Deneylerinin Etkileri

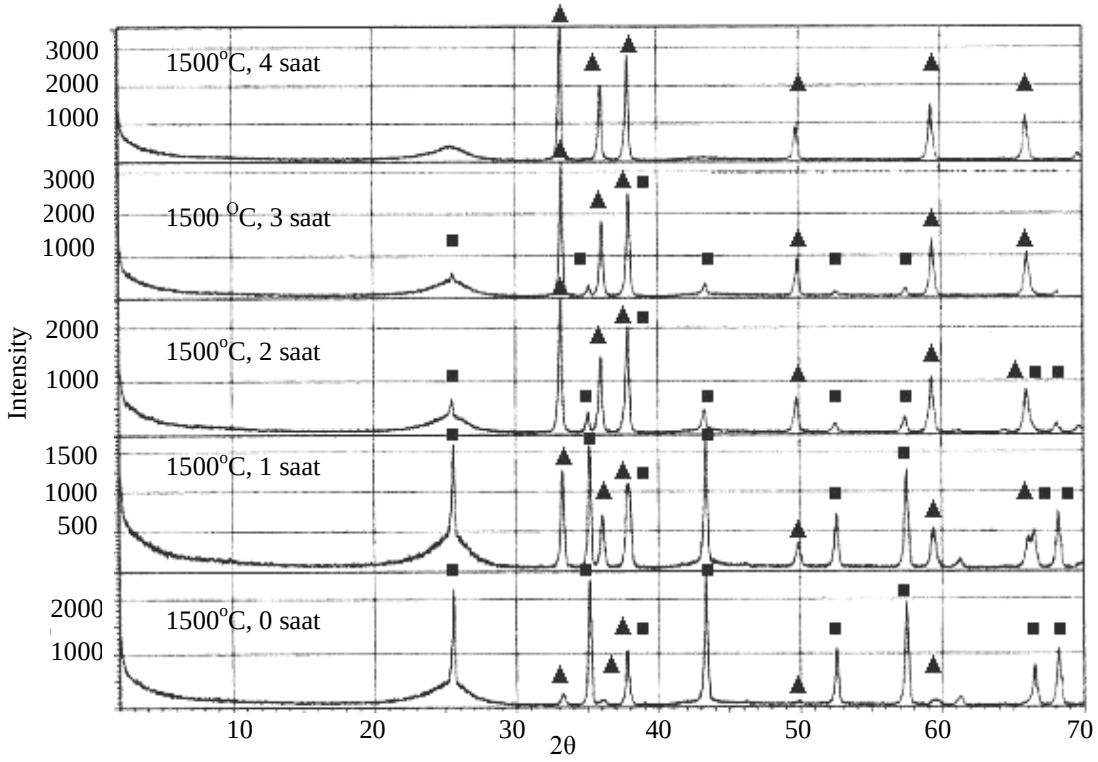
Şekil 8.1, 8.2 ve 8.3'te stokiyometrik oranın 2,83 katı karbon karası ile Seydişehir alüminası kullanılarak yapılmış olan karbotermal redüksiyon ve nitrürleme çalışmaları sonunda elde edilen ürünlerin x-ışınları difraktogramları (XRD) verilmiştir. X-ışınları çalışmaları karbon giderme işlemi yapılmadan yapılmış olduğundan alümina ve alüminyum nitrürün pikleri dışında bazı tanımsız yükseklikler de görülmektedir. İlerleyen bölümlerde, karbon giderme işlemlerinden sonra bu yükseltilerin kaybolup sadece alüminyum nitrür piklerinin geriye kaldığı görülmüştür.

Stokiyometrik oranın 2 katı karbon karası kullanılarak hazırlanmış olan numunelerde yapılan karbotermal redüksiyon ve nitrürleme çalışmaları sonucunda elde edilmiş olan x-ışınları difraktogramları Şekil 8.4 ve 8.5'te gösterilmiştir.

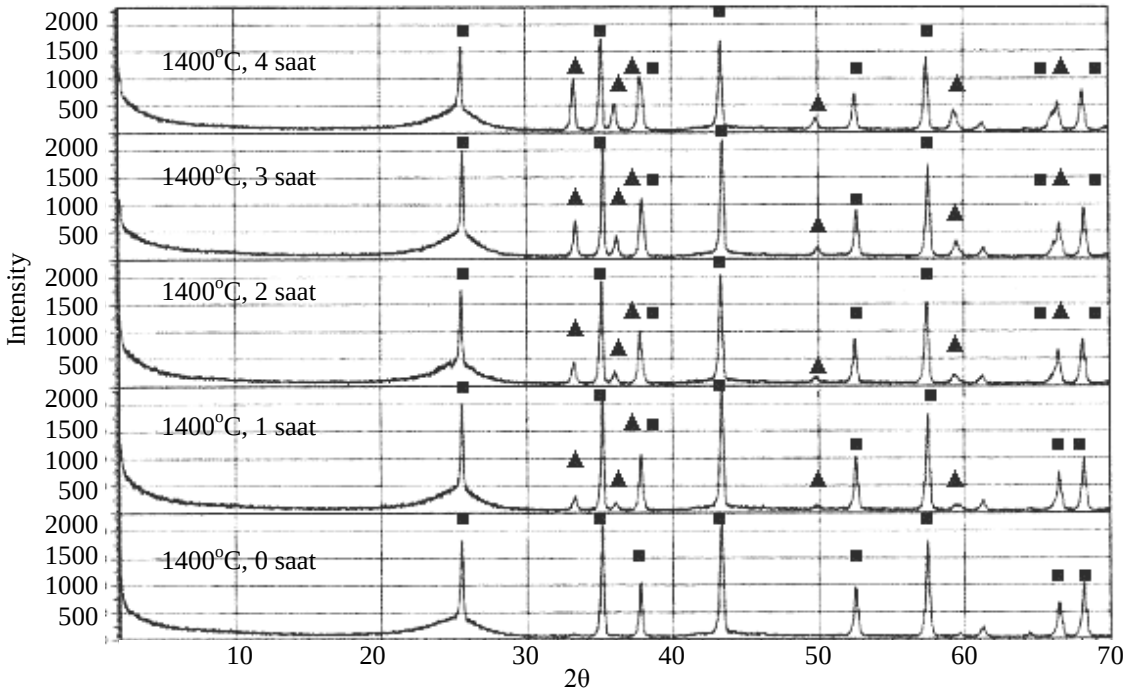
Ayrıca stokiyometrik oranın 2,83 katı karbon karası kullanılarak hazırlanmış olan numunelerde 1425, 1450 ve 1475 $^{o}$C sıcaklıklarda 4 saat süreli karbotermal redüksiyon ve nitrürleme çalışmaları da yapılmıştır. Bu çalışmalarda elde edilen X-ışını difraktogramları ile 1400, 1500 ve 1600 $^{o}$C'deki 4 saatlik deneyler sonunda elde edilen sonuçlarla birlikte Şekil 8.6'da görülmektedir.



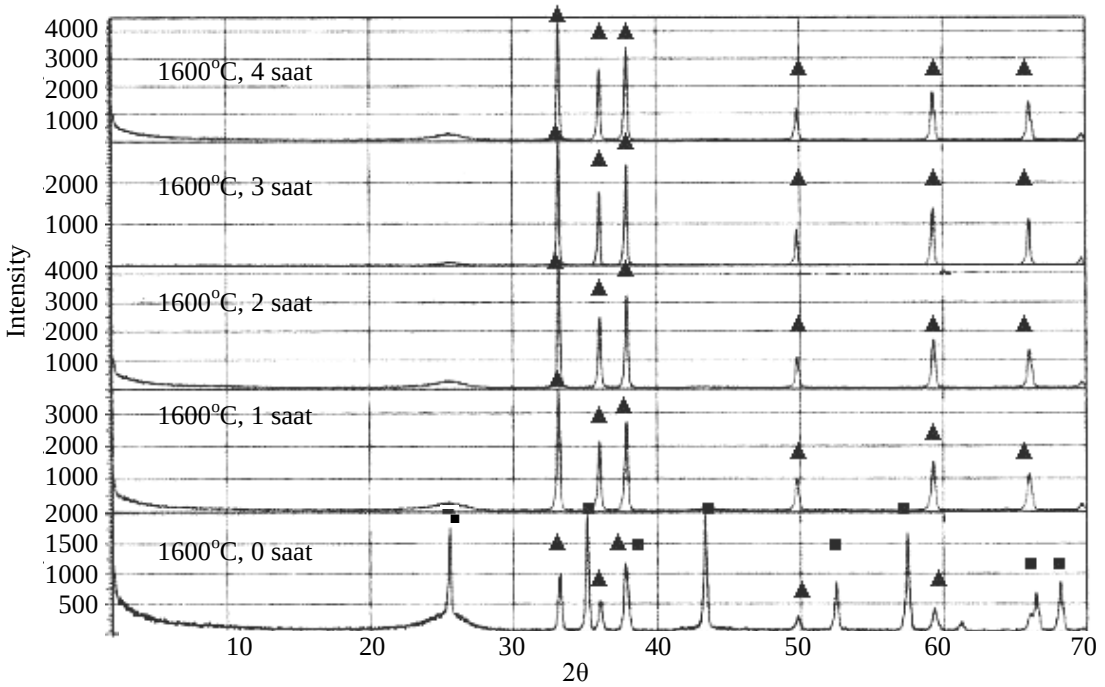

**Şekil 8.1.** 1600 °C sıcaklıkta stokiyometrik oranın 2,83 katı karbon ile farklı süreler sonuda elde edilmiş ürünlerin x-ışınları difraktogramları; $Al_2O_3$ (■) ve AlN (▲).



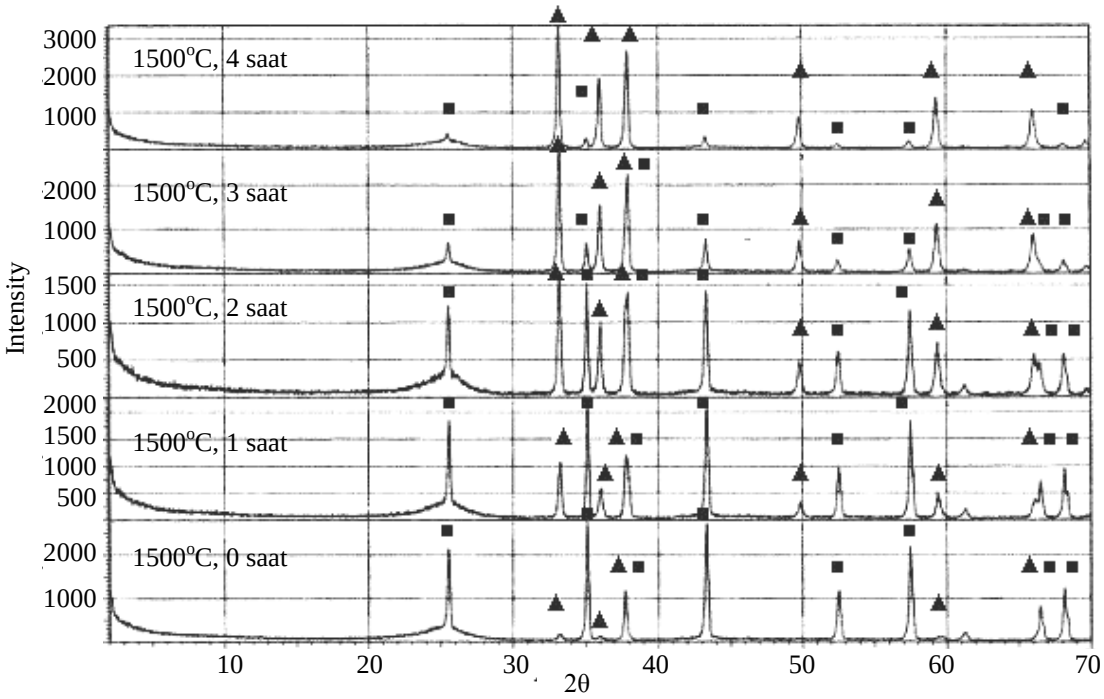

**Şekil 8.2.** 1500 °C sıcaklıkta stokiyometrik oranın 2,83 katı karbon ile farklı süreler sonuda elde edilmiş ürünlerin x-ışınları difraktogramları; $Al_2O_3$ (■) ve AlN (▲).



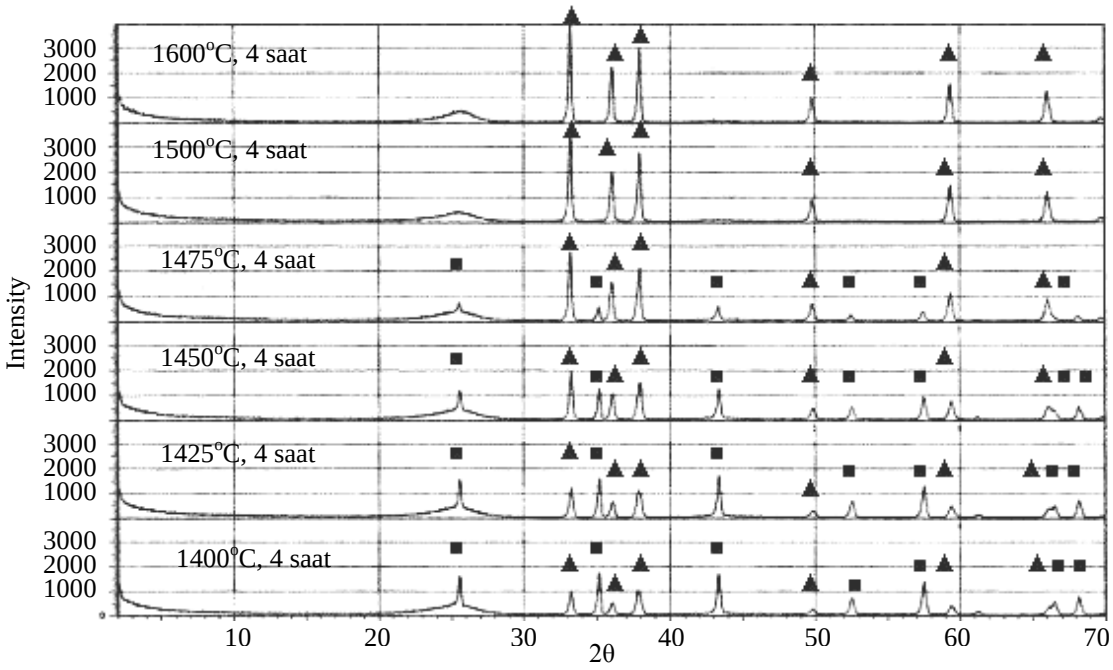

**Şekil 8.3.** 1400 °C sıcaklıkta stokiyometrik oranın 2,83 katı karbon ile farklı süreler sonuda elde edilmiş ürünlerin x-ışınları difraktogramları; $Al_2O_3$ (■) ve AlN (▲).




**Şekil 8.4.** 1600 °C sıcaklıkta stokiyometrik oranın 2 katı karbon karası ile farklı süreler sonuda elde edilmiş ürünlerin x-ışınları difraktogramları; $Al_2O_3$ (■) ve AlN (▲).



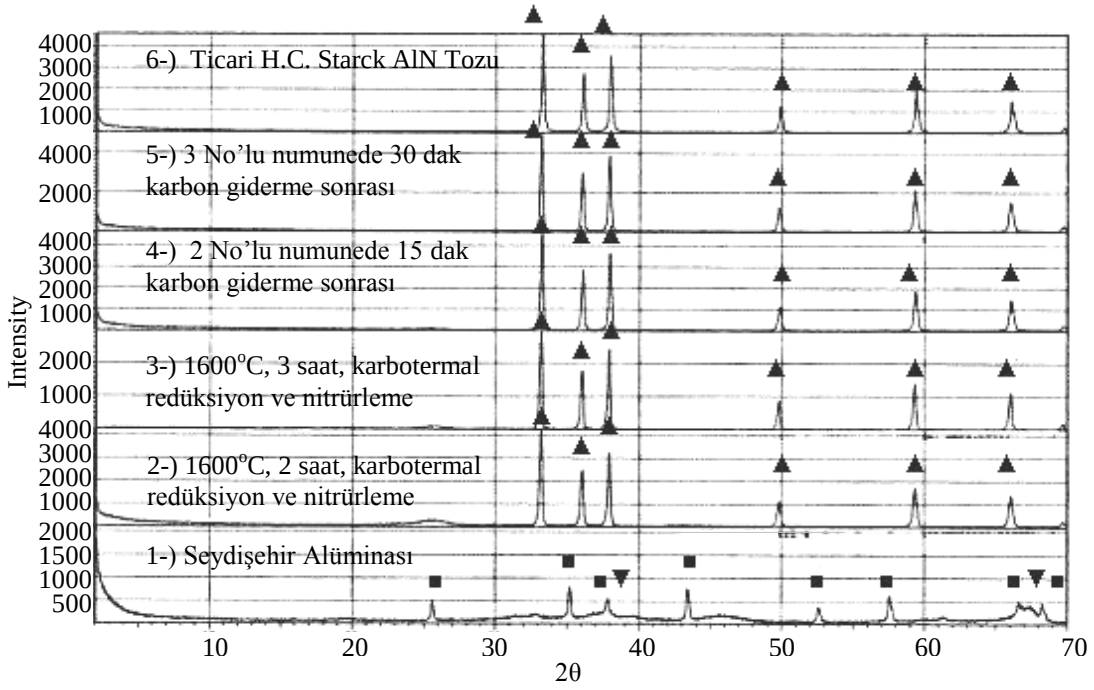

**Şekil 8.5.** 1500 °C sıcaklıkta stokiyometrik oranın 2 katı karbon karası ile farklı süreler sonuda elde edilmiş ürünlerin x-ışınları difraktogramları; $Al_2O_3$ (■) ve AlN (▲).




**Şekil 8.6.** Stokiyometrik oranın 2,83 katı karbon karası ile hazırlanmış olan numunelerde farklı sıcaklıklarda 4 saat süre sonunda elde edilmiş ürünlerin X-ışınları difraktogramları; $Al_2O_3$ (■) ve AlN (▲).

Karbotermal redüksiyon ve nitrürleme çalışmalarında elde edilen siyah renkli toz numunelerdeki fazla kalan karbon yakılarak uzaklaştırılmıştır ve ürünün renginin ticari kalitedeki AlN toza benzer şekilde açık gri-beyaz renge dönüştüğü

görülmüştür. Stokiyometrik oranın 2 katı karbon ile hazırlanmış numunelerden 1600 $^{o}$C'de 2 ve 3 saat reaksiyona girmiş numunelerde yapılan karbon giderme işlemi sonucunda elde edilmiş olan X-ışınları difraktogramları Şekil 8.7'de verilmiştir. Şekil 8.7'de ayrıca karşılaştırma amacıyla Starck firmasının ticari AlN tozunun X-ışınları difraktometresi de görülmektedir (6 No'lu numune).



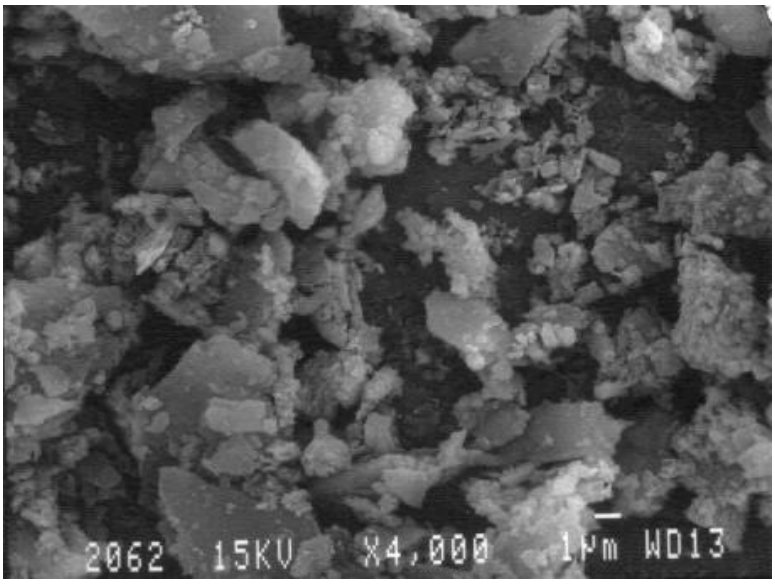

**Şekil 8.7.** Seydişehir alüminası, 1600 $^{o}$C'de stokiyometrik oranın 2 katı karbon karası kullanılarak 2 ve 3 saat karbotermal redüksiyon ve nitrürleme ile elde edilen numuneler ve bu numunelere karbon giderme uygulanarak üretilen tozların ticari AlN ile karşılaştırılması; AlN (▲), α-$Al_2O_3$ (■), ve γ-$Al_2O_3$ (▼).

Şekil 8.7'den görüldüğü gibi, elde edilen ürünün ticari alüminyum nitrürle aynı pikleri verdiği görülmüş olduğundan dolayı istenen dönüşüm oranlarının elde edildiği düşünülmektedir.

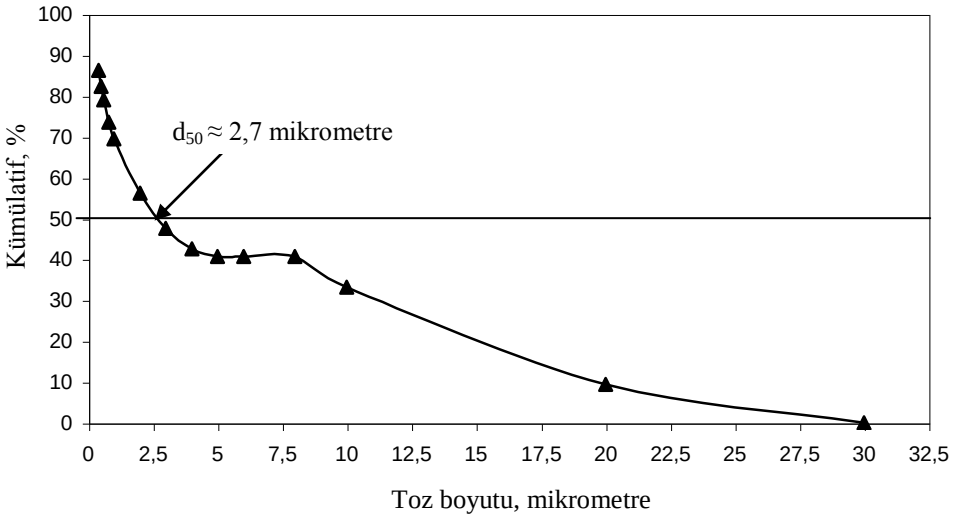
## 8.2. Toz Boyutu ve Morfolojisi İncelemeleri

Karbotermal redüksiyon ve nitrürleme deneylerinde kullanılacak olan $Al_2O_3$ ve karbon karası karışımlarının alümina bilyalarla 6 saat yaş olarak karıştırılması sırasında kullanılan Seydişehir alüminasının da toz boyutunda düşme olabileceği düşünülerek, karıştırma sonrasında 700 $^{o}$C'de 45 dakika karbonu yakılan tozda toz boyutu ve morfolojisi incelemeleri yapılmıştır. Karıştırma sonrasında tartılan her

seferinde saf su ile yıkanmış, kurutulmuş ve tartılmış olan bilyalarda aşınma olmadığı (ağırlıkça maksimum % 0,1 aşınma görülmüştür) görülmüştür. Yaş karıştırma ve karbon giderme sonrasında alınan taramalı elektron mikroskop görüntüsü Şekil 8.8'de verilmiştir. Tane boyut dağılımını belirlemek amacıyla yapılan sedigraf analizi sonucu da Şekil 8.9'da verilmiştir.



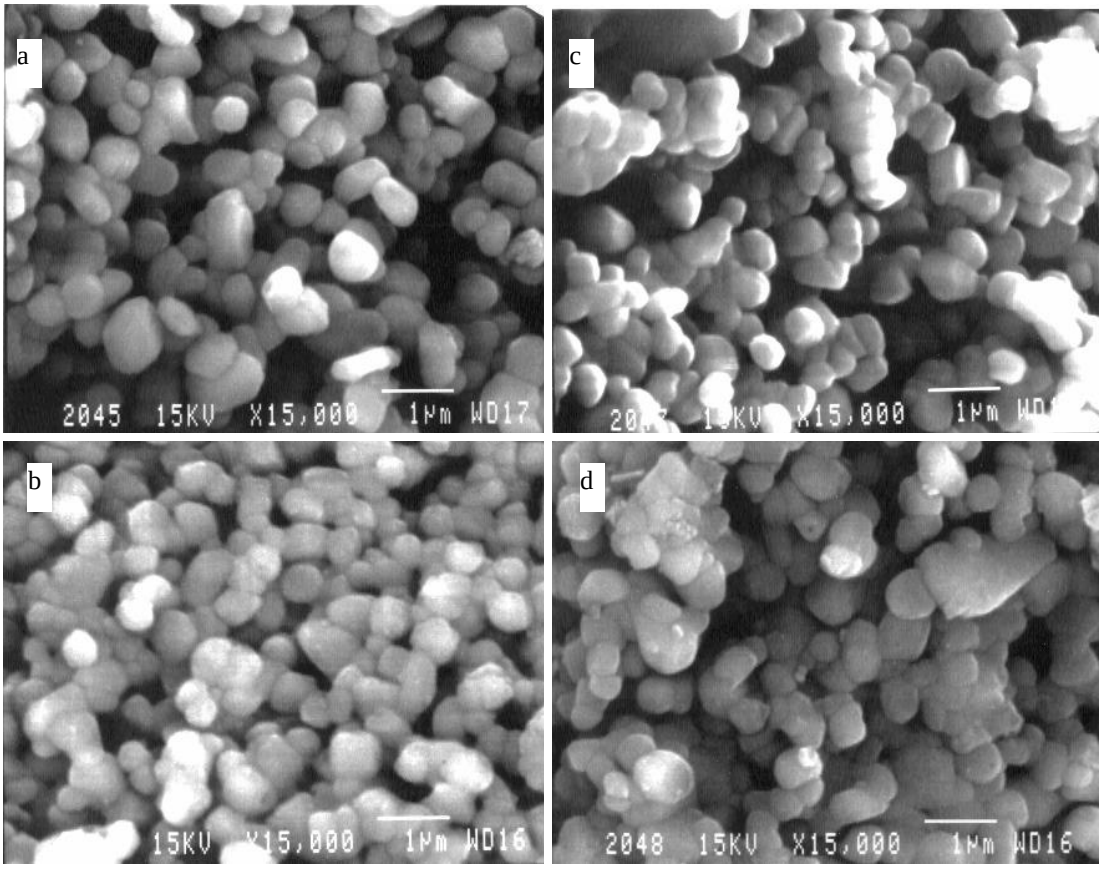

**Şekil 8.8.** 6 saat yaş karıştırma sonrası karbonu yakılan numunenin taramalı elektron mikroskopisi.




**Şekil 8.9.** 6 saat yaş karıştırma sonrası karbonu yakılan numunenin kümülatif toz boyut dağılımı.

Görüldüğü gibi (Şekil 7.1 ve 8.9'dan) Seydişehir alüminasının $d_{50}$ değerinin 35 mikrometre iken, bu değer karıştırma ve karbon giderme sonrası 2,7 mikrometreye kadar düşmüştür.

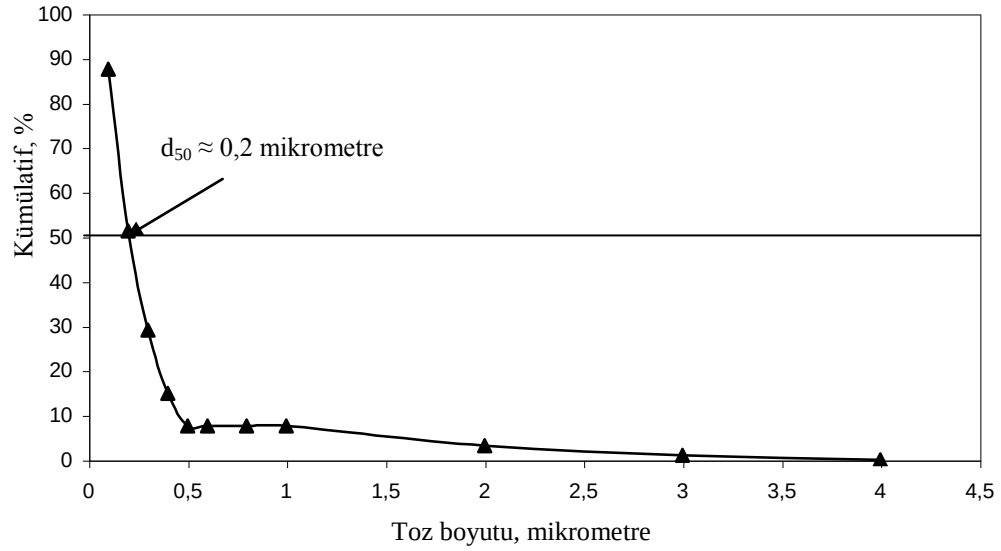
Karbotermal redüksiyon ve nitrürleme sonrasında elde edilen AlN tozların toz boyutu ve morfolojisini belirlemek amacıyla bazı (Tablo 8.1) numunelerde karbon giderildikten sonra taramalı elektron görüntüleri incelenmiştir. Yapılan SEM analizleri sonucunda tozların ince, mikron altı ve küresele yakın şekilde oldukları görülmüştür (Şekil 8.10).



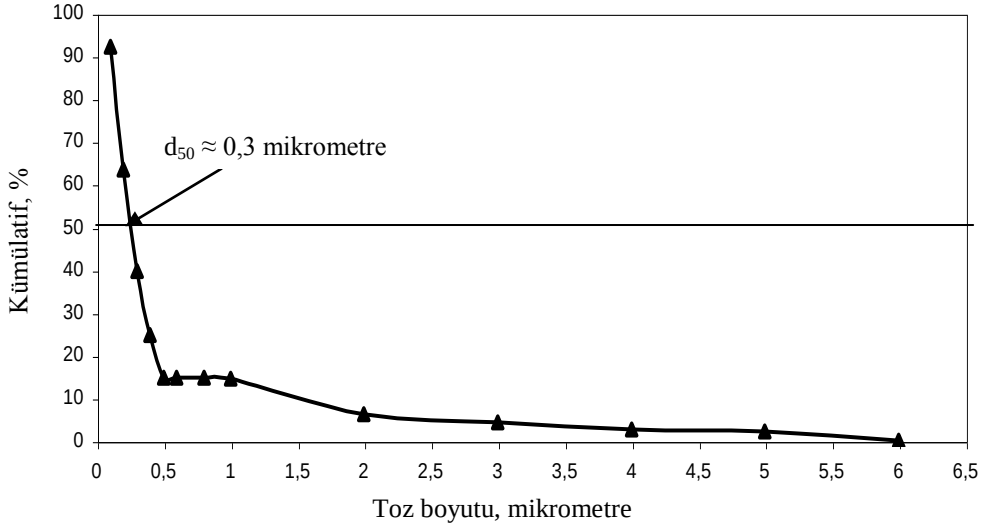

**Şekil 8.10.** Karbotermal redüksiyon ve nitrürlemenin ardından karbonu giderilmiş bazı numunelerden elde edilmiş olan taramalı elektron mikroskobu görüntüleri. a) Stokiyometrik oranının 2 katı karbon ile 1600 $^{o}$C'de 3 saat karbotermal redüksiyon ve nitrürleme ve 30 dak karbon giderme b) Stokiyometrik oranın 2 katı karbon ile 1600 $^{o}$C'de 4 saat karbotermal redüksiyon ve nitrürleme ve 45 dak karbon giderme c) Stokiyometrik oranın 2,83 katı karbon ile 1600 $^{o}$C'de 4 saat karbotermal redüksiyon ve nitrürleme ve 45 dak karbon giderme d) Stokiyometrik oranın 2,83 katı karbon ile 1500 $^{o}$C'de 4 saat karbotermal redüksiyon ve nitrürleme ve 45 dak karbon giderme.

Aynı numunelerde toz boyut dağılımını belirlemek amacıyla yapılmış olan sedigraf analizleri ile elde edilmiş kümülatif boyut dağılımları sırasıyla Şekil 8.11, 8.12, 8.13 ve 8.14'te verilmiştir. Bu şekillerden de görüldüğü gibi karbotermal redüksiyon ve

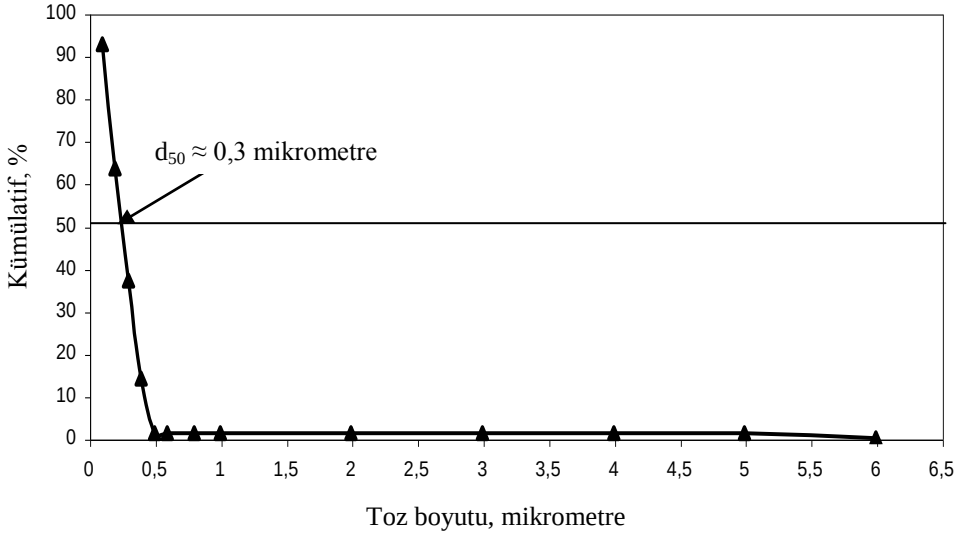
nitrürlenme sonrasında elde edilen tozların $d_{50}$ değerleri 0,2-0,3 mikrometre gibi çok küçük boyutta bulunmuştur.



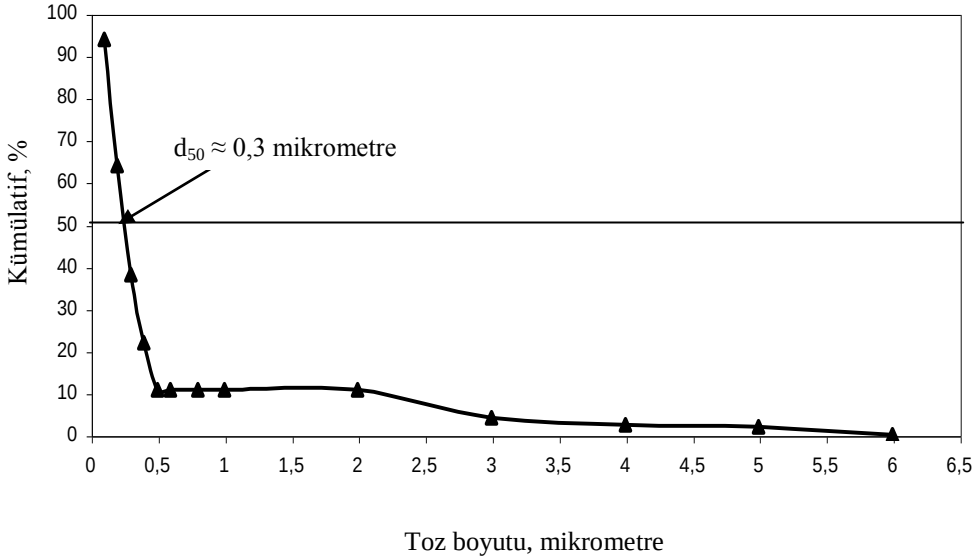

**Şekil 8.11.** Stokiyometrik oranın 2 katı karbon ile 1600 $^{o}$C'de 3 saat karbotermal redüksiyon ve nitrürleme ve 30 dak karbon giderme sonucu elde edilen AlN tozun kümülatif toz boyut dağılımı.




**Şekil 8.12.** Stokiyometrik oranın 2 katı karbon ile 1600 $^{o}$C'de 4 saat karbotermal redüksiyon ve nitrürleme ve 45 dak karbon giderme sonucu elde edilen AlN tozun kümülatif toz boyut dağılımı.




**Şekil 8.13.** Stokiyometrik oranın 2,83 katı karbon ile 1600 $^{o}$C'de 4 saat karbotermal redüksiyon ve nitrürleme ve 45 dak karbon giderme sonucu elde edilen AlN tozun kümülatif toz boyut dağılımı.



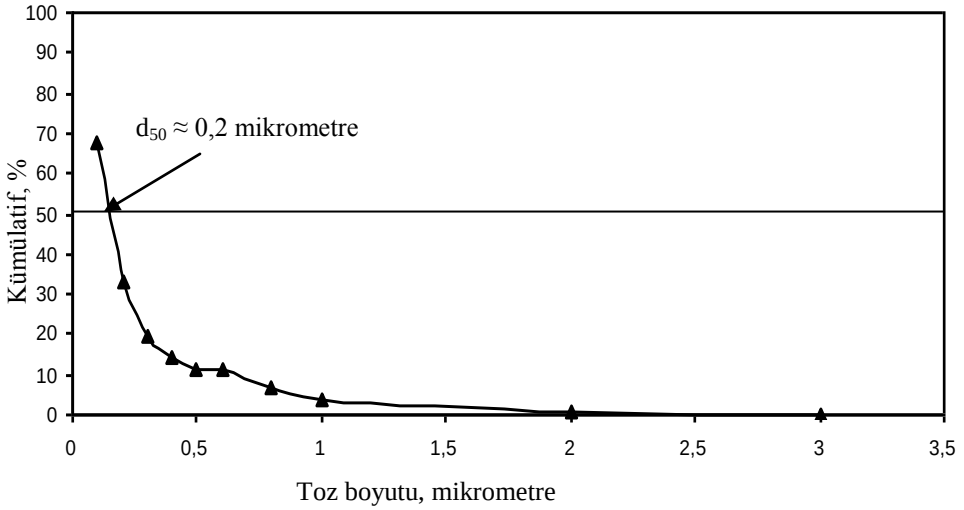

**Şekil 8.14.** Stokiyometrik oranın 2,83 katı karbon ile 1500 $^{o}$C'de 4 saat karbotermal redüksiyon ve nitrürleme ve 45 dak karbon giderme sonucu elde edilen AlN tozun kümülatif toz boyut dağılımı.

Bu numunelere ait BET ile ölçülmüş yüzey alanı değerleri diğer sonuçlarla birlikte Tablo 8.1'de verilmiştir.

**Tablo 8.1.** Elde edilen numunelerdeki yüzey alanı ölçüm sonuçları.

| Karbotermal Redüksiyon ve Nitrürleme Koşulları | Karbon Stokiyometrik Oranı | Karbon Giderme Süresi, dak | Yüzey Alanı, $m^2/g$ | Ortalama toz boyutu ($d_{50}$), mikrometre |
|---|---|---|---|---|
| 1600 $^oC$ / 3 saat | 2 | 30 | 5,78 | 0,2 |
| 1600 $^oC$ / 4 saat | 2 | 45 | 4,43 | 0,3 |
| 1600 $^oC$ / 4 saat | 2,83 | 45 | 2,53 | 0,3 |
| 1500 $^oC$ / 4 saat | 2,83 | 45 | 3,23 | 0,3 |

Karşılaştırma amacıyla H.C. Starck AlN tozuna da sedigraf analizi yapılmıştır. Yapılan analizin sonucu Şekil 8.15'te verilmiştir.




**Şekil 8.15.** H.C. Starck AlN tozunun kümülatif toz boyut dağılımı.

### 8.3. Safsızlık Analizleri

Seydişehir alüminasında bulunan en önemli safsızlık olan sodyumun, 1500-1600 $^oC$ gibi yüksek sıcaklıklarda buharlaşması nedeniyle miktarında azalma beklendiği için karbotermal redüksiyon ve nitrürleme işleminin ardından bazı numunelerde karbon gidermenin ardından yaş kimyasal analiz yapılmıştır. Elde edilmiş olan AlN tozlardan üçünde sodyum, demir, kalsiyum, magnezyum ve silisyum analizleri yapılmışken; bir adet tozda ise sadece sodyum ve demir analizleri yapılmıştır. Elde edilmiş olan sonuçlar, reaksiyon koşulları ile birlikte Tablo 8.2'de verilmiştir. Yapılmış olan analizler sonuçları hammadde olarak kullanılmış olan Seydişehir

alüminası ile karşılaştırıldığında, sodyum miktarında çok önemli bir azalma görülürken, demir ve silisyum konsantrasyonunda artış görülmüştür. Magnezyum ve kalsiyum miktarları ise hemen hemen aynı kalmakla birlikte, kalsiyum miktarında hafif bir artış, magnezyumda ise hafif bir azalma görülmüştür.

**Tablo 8.2.** Elde edilmiş olan bazı AlN tozlarda karbon giderme işlemleri sonucunda yapılmış olan yaş kimyasal analiz sonuçları

| **Karbotermal Redüksiyon ve Nitrürleme Koşulları** | **Karbon Stokiyometrik Oranı** | **Karbon Giderme Süresi, dak** | **Na, % ağ.** | **Fe, % ağ.** | **Si, % ağ.** | **Ca, % ağ.** | **Mg, % ağ.** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1600 $^{o}$C / 4 saat | 2 | 45 | 0,01 | 0,02 | 0,317 | 0,02 | 0,001 |
| 1600 $^{o}$C / 4 saat | 2,83 | 45 | 0,01 | 0,1 | * | 0,01 | 0,001 |
| 1600 $^{o}$C / 3 saat | 2 | 30 | 0,01 | 0,05 | 0,593 | 0,01 | 0,001 |
| 1600 $^{o}$C / 3 saat | 2,83 | 45 | 0,044 | 0,06 | --- | --- | --- |
| * okuma sınırlarının altında<br>--- kimyasal analiz yapılmadı | | | | | | | |

## 9. DENEY SONUÇLARININ İRDELEMESİ

8. bölümde gösterilmiş olan x-ışını difraktografları, elde edilen tozlardaki alümina ve alüminyum oksit miktarlarını belirlemede kullanılmıştır. Miktarsal analiz, x-ışını piklerinin şiddetleri esas alınarak yapılmıştır. X-ışınları analizi autoflashing'in adyabatik esaslarına dayanmaktadır [48-50]. Bu yöntem kullanılarak azot bileşiğinin konsantrasyonu

$$[N] = I^*_{rN} / \sum_N I^*_N \qquad (9.1)$$

$$I^*_N = I^*_{rN}(I_{ON} / I_{rN})(I_{cor} / I_{ON}) \qquad (9.2)$$

formülleriyle belirlenir [51].

Buradaki $I^*_{rN}$, N bileşiği için seçilmiş olan bir referans pikidir. Tablo 9.1'deki veriler kullanılarak fazların birbirine oranı hesaplanmaktadır.

Tablo 9.1'de AlN ve $Al_2O_3$ için referans pikleri, $d_r$ değerleri, relativ şiddetleri ($I_{rN}$ / $I_{ON}$) ve düzeltme faktörleri ($I_{ON}$ / $I_{cor}$) verilmiştir. Düzeltme faktörleri $I_{ON}$ / $I_{cor}$ Visser tarafından hesaplanmıştır [51, 52].

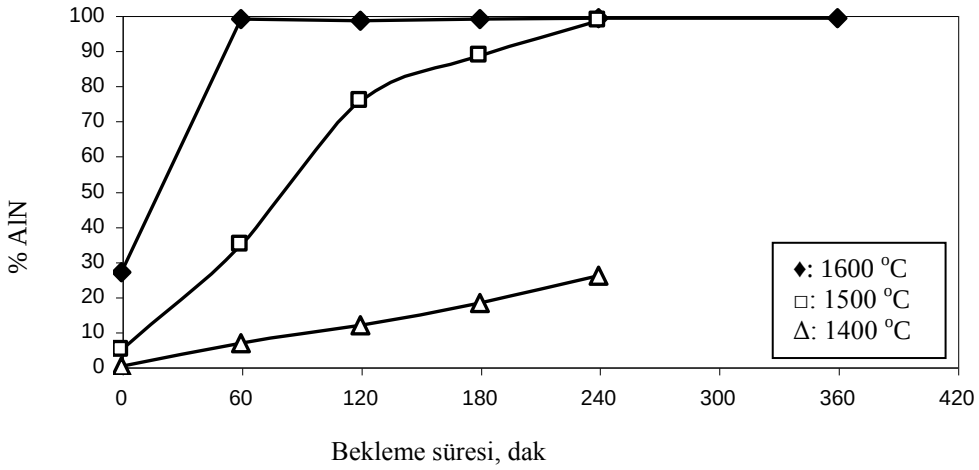
**Tablo 9.1.** AlN ve $Al_2O_3$'ün referans pikleri, $d_r$ değerleri, relativ şiddetleri ($I_{rN}$ / $I_{ON}$) ve düzeltme faktörleri ($I_{ON}$ / $I_{cor}$) [51].

| **Bileşik** | **JCPDS, no** | **$d_r$, A°** | **$I_{rN}$ / $I_{ON}$, %** | **$I_{ON}$ / $I_{cor}$, %** |
|---|---|---|---|---|
| AlN | 25-1133 | 1.56 | 40 | 1.600 |
| $\alpha$-$Al_2O_3$ | 10-173 | 1.60 | 80 | 1.000 |

## 9.1. Sıcaklığın ve Sürenin Alüminyum Nitrür Oluşumuna Etkisi

9.1 ve 9.2 eşitlikleri ve Tablo 9.1 yardımı ile hesaplanmış olan üründeki AlN yüzdeleri Şekil 9.1 ve 9.2'de verilmektedir.

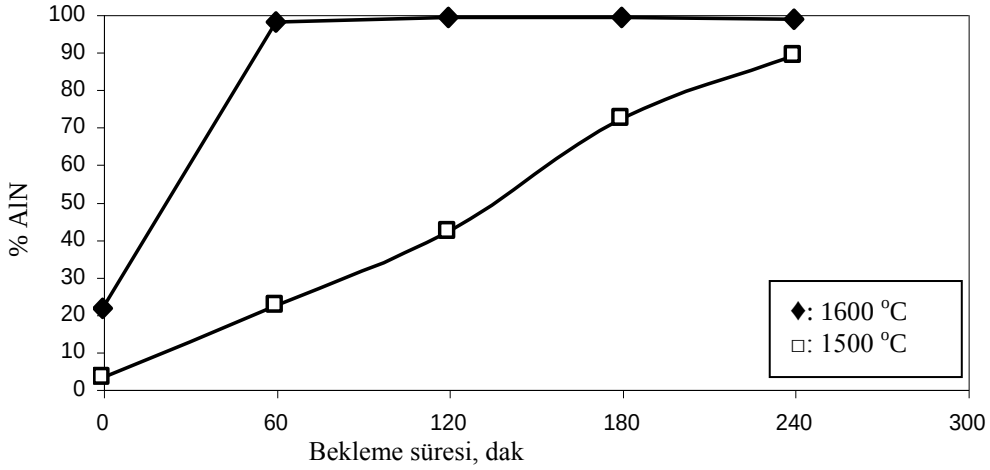
Şekil 9.1'den görüldüğü gibi stokiyometrik oranın 2,83 katı karbon karası kullanıldığında sıcaklık ve süre reaksiyonun ilerlemesine olumlu yönde katkıda bulunmuştur. 1600 $^{o}$C sıcaklıkta 1 saatten sonra reaksiyon (>% 99 oranında) tamamlanmaktayken, aynı değerlere ulaşmak için 1500 $^{o}$C'de en az 4 saatlik bir reaksiyon süresi gerekmektedir.



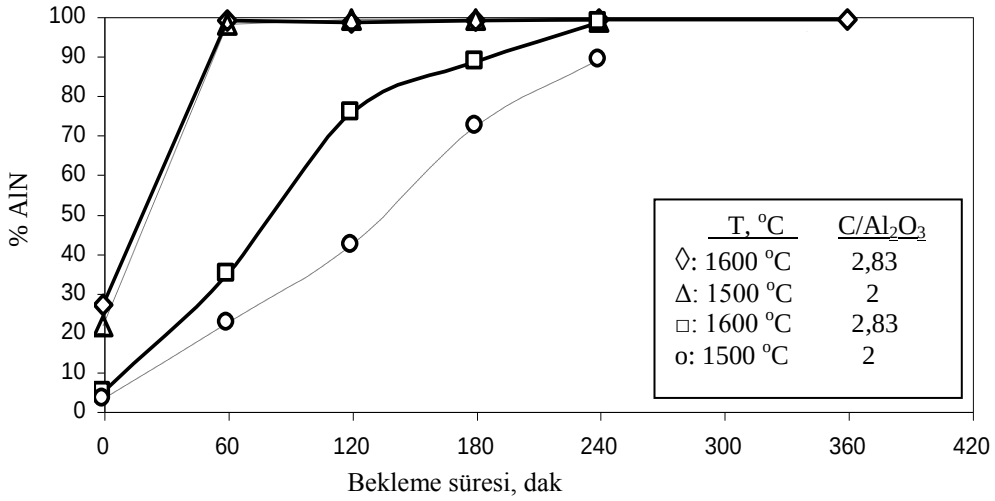

**Şekil 9.1.** Stokiyometrik oranın 2,83 katı karbon karası kullanılarak farklı sıcaklıklarda elde edilen numunelerdeki AlN dönüşüm oranlarının karbotermal redüksiyon ve nitrürleme süresine bağlı değişimi.

Şekil 9.2'de stokiyometrik oranın 2 katı karbon kullanıldığında farklı sıcaklıklarda elde edilen AlN oranının süreye bağlı değişimi verilmektedir. Şekil 9.3'te stokiyometrik karbon oranının 2 ve 2,83 katı karbon ile hazırlanmış numunelerde elde edilen AlN yüzdeleri verilmiştir.

Şekil 9.3'te mukayese edilmiş olan karbon oranının, stokiyometrik oranın 2 veya 2,83 katı olmasının 1600 $^{o}$C'de reaksiyon üzerinde önemli bir değişikliğe yol açmadığı görülmüştür. Ancak 1500 $^{o}$C'de stokiyometrik oranın 2 katı karbon karası bulunması reaksiyonun daha yavaş ilerlemesine yol açmıştır.

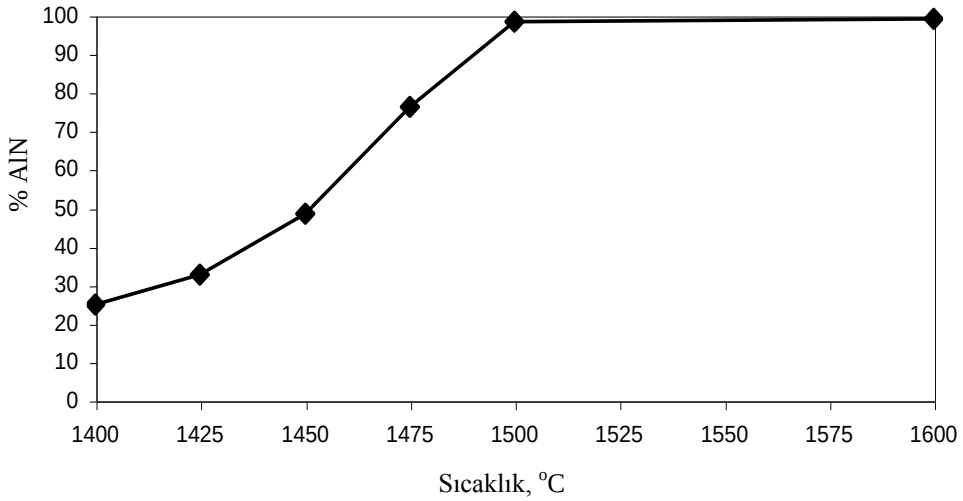



**Şekil 9.2.** Stokiyometrik oranın 2 katı karbon karası kullanılarak farklı sıcaklıklarda elde edilen numunelerdeki AlN dönüşüm oranlarının karbotermal redüksiyon ve nitrürleme süresine bağlı değişimi.




**Şekil 9.3.** Stokiyometrik oranın 2 ve 2,83 katı karbon karası kullanılarak elde edilen AlN oranlarının sıcaklık ve süreye bağlı değişimi.

Stokiyometrik oranın 2,83 katı karbon karası kullanılarak yapılmış olan karbotermal redüksiyon ve nitrürleme deneyleri sonucunda elde edilmiş olan sonuçlardan reaksiyonun 1500 $^{o}$C'de 4 saatte tamamlandığının belirlenmesinden sonra, reaksiyon hızını ve aktivasyon enerjisini saptamak amacıyla yine 4 saatlik sürelerde 1400-1600 $^{o}$C sıcaklık aralığındaki deneylerde elde edilen dönüşüm yüzdeleri Şekil 9.4'te verilmiştir.




**Şekil 9.4.** Stokiyometrik oranın 2,83 katı karbon karası ile hazırlanmış numunelerde 4 saat karbotermal redüksiyon ve nitrürleme sonucunda elde edilen AlN yüzdesinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.

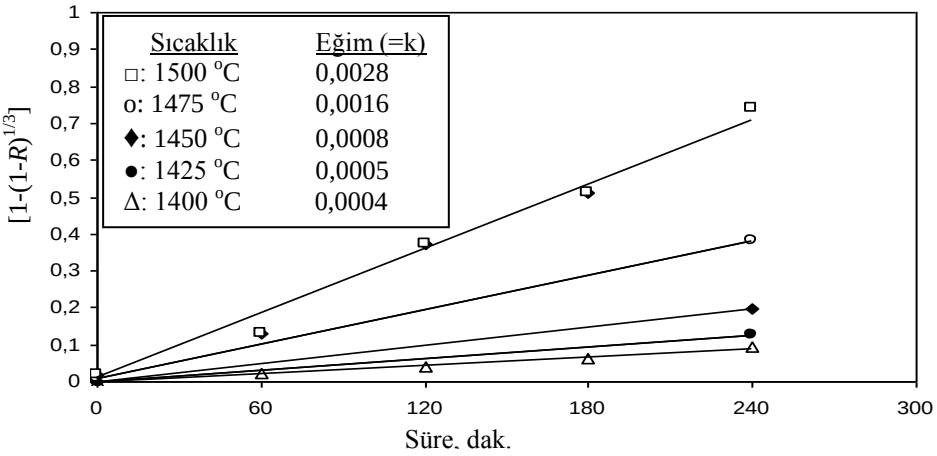
Şekil 9.4'ten görüldüğü gibi reaksiyon 1400-1500 $^{o}$C arasında hızla ilerlemektedir ve % 99 oranında tamamlanmaktadır. 1500-1600 $^{o}$C arasında 4 saat sonununda elde edilen AlN dönüşümleri önemli bir fark görülmemektedir.

Reaksiyon katı-katı-gaz arayüzeyinde oluşan bir reaksiyon olduğu için kinetik incelemeler yapılırken poröz ve poröz olmayan arayüzey modellerine göre reaksiyonun modellemesi yapılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda, reaksiyon mekanizmasının poröz bir reaksiyon ürünü verecek şekilde ilerleyen kimyasal reaksiyon modeline en çok uyduğu belirlenmiştir. Aktivasyon enerjisinin hesaplanması için $[1-(1-R)^{1/3}]$-zaman değişimi Şekil 9.5'te verilmiştir. Burada tanımlanmış olan $R$ değeri reaksiyonun gerçekleşme oranıdır ve 9.3 ifadesi ile bulunmaktadır. Buradaki her bir sıcaklık için elde edilen $[1-(1-R)^{1/3}]$-zaman doğrularının eğimi o sıcaklık için reaksiyon hız sabiti olan k değerini vermektedir.

$$R = \frac{\%\ \mathrm{AlN}}{100} \qquad (9.3)$$

Şekil 9.6'daki lnk-1/T eğrisinin eğimi ($-E_a/R$) değerini vermektedir. Buradaki R, evrensel gaz sabiti, $E_a$ ise aktivasyon enerjisidir. Aktivasyon enerjisini kJ/mol cinsinden hesaplamak için, R değeri $8{,}314 \times 10^{-3}$ alınmalıdır. Buna göre aktivasyon enerjisi, Tablo 9.2 'deki bilgiler kullanılarak:

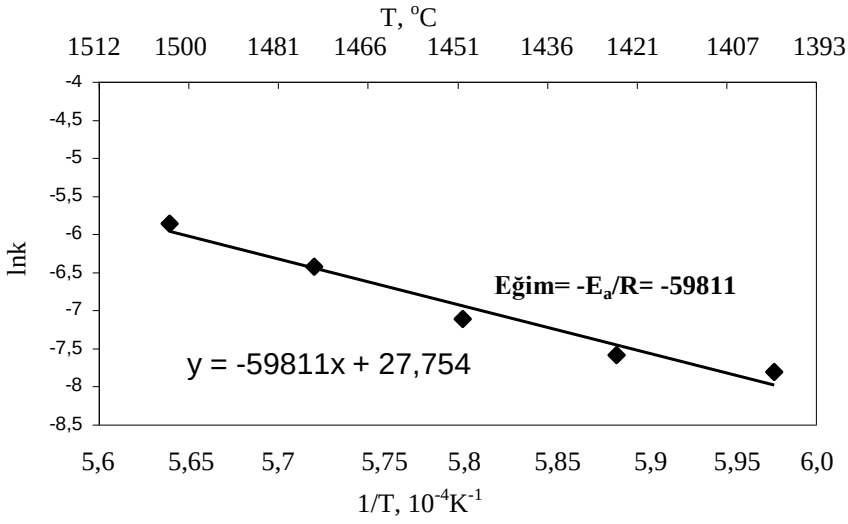
$E_a = -(-59811 \times 8{,}314 \times 10^{-3}) = 497$ kJ/mol olarak hesaplanmıştır.




**Şekil 9.5.** Farklı sıcaklıklarda zamana bağlı olarak $[1-(1-R)^{1/3}]$ değişimi.

**Tablo 9.2.** Aktivasyon enerjisinin hesaplanmasında kullanılan bilgiler.

| T, °C | 4 saat sonunda AlN dönüşümü (*R*) | 1-(1-*R*)$^{1/3}$ (4 saat sonunda) | 1/T, K$^{-1}$ | k, dak$^{-1}$ | lnk | Ea, kJ/mol |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1400 | 0,257 | 0,094275 | 0,000598 | 0,0004 | -9,3157 | 497 |
| 1425 | 0,332 | 0,125838 | 0,000589 | 0,0005 | -9,21034 | |
| 1450 | 0,485 | 0,198441 | 0,00058 | 0,0008 | -7,82405 | |
| 1475 | 0,761 | 0,379418 | 0,000572 | 0,0016 | -6,64539 | |
| 1500 | 0,982 | 0,737926 | 0,000564 | 0,0028 | -5,87814 | |




**Şekil 9.6.** lnk'nın 1/T ile değişimi.

Bu değerden de görüleceği gibi aktivasyon enerjisi oldukça yüksek olup reaksiyon kimyasal kontrollüdür. Aktivasyon enerjisi, literatür çalışmasında karşılaşılmış olan ve 0,1-0,3 mikrometre boyutlu alümina tozlarla stokiyometrik oranda karbon karası

kullanılarak 1450-1650 $^{o}$C sıcaklıklarda 0,5-8 saat süreli 0,5-3 l/dak azot gazı akışı altında yapılmış olan bir çalışmada elde edilmiş değer olan 388$\pm$24 değerinin oldukça üzerinde bulunmuştur. Öte yandan kaolenden karbotermal redüksiyon ve nitrürleme ile 1350-1500 $^{o}$C sıcaklıklarda 0-3 saat sürelerde β-Sialon üretimi ile ilgili bir çalışmada deneylerin sonuçlarından yapılmış olan aktivasyon enerjisi incelemesi sonucunda elde edilmiş değer olan 472 kJ/mol değeri [47], bu çalışmadakine oldukça yakın bir değerdir.

### 9.2. Toz Boyutunun İrdelenmesi

Çalışmada kullanılmış olan Seydişehir alüminasının, ortalama boyutu 35 mikrometre olarak ölçülmüştür (Şekil 7.1 ve 7.2). Alümina bilyalar kullanılarak yapılmış olan 6 saat yaş karıştırma sonucunda toz boyutunda önemli bir düşüş görülmüş ve ortalama boyut 2,7 mikrometreye düşmüştür. Yaş karıştırma sonrasında elde edilmiş olan toz boyut dağılımı ise oldukça geniş olup 20 mikrometrenin üzerinde partiküller içerdiği görülmüştür (Şekil 8.8 ve 8.9).

Karbotermal redüksiyon ve nitrürleme sonucunda elde edilmiş olan alüminyum nitrür tozlar incelendiğinde, reaksiyon sırasında ürünün boyutlarında düşüş olduğu görülmüştür. Toz boyutunun sıcaklık, süre veya kullanılmış olan karbonun stokiyometrik oranına bağlı önemli bir değişiklik göstermediği görülmüş olup, ortalama toz boyutu 0,2-0,3 mikrometre arasında bulunmuştur. Elde edilen AlN toz morfolojisi incelendiğinde homojen boyut dağılımlı ve küresele yakın şekilde tozların elde edildiği görülmüştür. Elde edilmiş olan değerler sinterlenebilir özellikte ticari AlN tozlardaki tipik sınırlar içinde bulunmuştur (Tablo 3.1).

Elde edilmiş olan AlN tozların BET analizleri incelendiğinde ise, elde edilmiş olan 3,23-5,78 $m^2/g$ yüzey alanı değerlerinin ticari AlN tozların tipik sınırları içinde bulunduğu (Tablo 3.1) görülmüştür. Elde edilen BET sonuçlarına göre, toz yüzey alanının sıcaklığın, sürenin ve stokiyometrik karbon oranının artışı ile azalma eğilimi gösterdiği gözlenmiştir. Sinterleme ile ilgili literatürdeki çalışmalarda elde edilmiş olan sonuçlara göre yüksek derecede redükleyici bir ortamda sinterleme yapılmasının aşırı irileşme sonucunda yoğunlaşma üzerinde olumsuz etkisinden bahsedilen çalışmalar da bu görüşü desteklemektedir [1, 4].

### 9.3. Safsızlık İrdelemesi

Alüminyum nitrür tozlarda oksijenden sonra bulunan en önemli safsızlıklar demir, silisyum ve kalsiyumdur. Bu empüriteler alümina tozlardan geldiği gibi, karıştırma sırasında veya karbon karasından da gelebilmektedir [1, 21].

Yapılmış olan safsızlık incelemesinde 1500-1600 $^{o}$C sıcaklıklarda yapılan karbotermal redüksiyon ve nitrürleme çalışmaları sonucunda elde edilen AlN tozlarda Na seviyelerinin % 0,01 seviyelerine kadar inebildiği görülmüştür. Bu düşüş sodyumun veya bileşiklerinin buharlaşması sonucu ortamdan uzaklaşmasına bağlanmıştır. Elde edilmiş olan bu değer, Seydişehir alüminasındaki safsızlıkların düşürülmesi amacıyla yapılmış olan diğer çalışmalarda elde edilmiş olan en düşük sodyum değeri olan % % 0,022 Na ($Na_2O$ halinde % 0,03) değerinin de [45] altındadır. Alüminyum oksidin alüminyum nitrüre dönüşümünde oluşacak ağırlık kaybı da dikkate alınırsa alüminyum nitrürdeki % 0,01 sodyum miktarı, alüminadaki % 0,0086 sodyum seviyesine karşılık gelmektedir. Periyodik cetvelde sodyum ile aynı grupta bulunan lityumun da sinterleme katkısı olarak kullanılığı çalışmalar bulunmaktadır [39, 40]. Sinterleme katkısı olarak $Li_2O$'nun 1600 $^{o}$C'de 2 saat sonunda 2 ppm'e kadar düşmesi [39] de aynı şekilde sodyumun da miktarında düşüşe yol açabileceği görüşünü desteklemektedir.

Seydişehir alüminasında % 0,018 seviyesindeki demirin, alüminyum nitrürde hiç kirlenme olmaması durumunda % 0,022 seviyesinde olması gerekirken, yapılan yaş kimyasal analiz sonucunda % 0,1-0,02 seviyelerinde bulunmuştur. Demir seviyesindeki bu artışın kaynağının kullanılan karbon karası olduğu düşünülmektedir. Aynı şekilde silisyum da, bir numunede okuma sınırlarının altında bulunmuş olmakla birlikte, hammaddeye göre yüksek bulunmuştur, ve bu artıştan da karbon karasının sorumlu olduğu düşünülmektedir. Ancak demir ve silisyum gibi safsızlıkların AlN parçalardaki termal iletkenlik üzerine zararlı etkisine rağmen [41], % 0,3 Fe içeren tozlarda da 150 W/mK termal iletkenliğe sahip tozların üretiminin mümkün olduğu bazı araştırmacılar tarafından gösterilmiştir [42]. Kalsiyum ve magnezyum seviyelerinde ise önemli değişiklikler olmamakla birlikte, kalsiyum miktarında hafif bir artış, magnezyum miktarında ise hafif bir azalma görülmüştür.

Ayrıca ekonomik bakış açısından, daha düşük saflıkta tozların kullanımı ile istenen özelliklerde makul ölçülerde düşüş gerçekleşiyorsa da, daha düşük saflık ile fiyat avantajı da elde edilebilmektedir. Bu nedenle AlN ile ilgili son çalışmalardan bazıları alüminyum nitrür parçaların yüksek maliyetine neden olan yüksek sinterleme sıcaklıklarının (1800 $^{o}$C'nin üstünde) termal iletkenlikte düşüşe yol açmayacak şekilde bazı yeni sinterleme katkılarının geliştirilmesi yoluyla düşürülebilmesi ve daha düşük saflıkta toz kullanılabilirliği ile ilgilidir [41].

## 10. GENEL SONUÇLAR

**1-** Bu çalışmanın amacı, Seydişehir elekaltı alümina tozlarını hammadde olarak kullanarak daha yüksek bir katma değere sahip olan alüminyum nitrür toz üretimidir. Yapılmış olan çalışmada Seydişehir alüminasının hammadde olarak kullanımının hem reaksiyon sıcaklığı ve süresi, hem de elde edilen tane boyutları açısından avantajları görülmüştür.

**2-** Reaksiyon süresinin ve sıcaklığının reaksiyon üzerinde olumlu etkisi görülmüştür. 1600 $^{o}$C'de reaksiyon 1 saatte tamamlanırken, 1500 $^{o}$C sıcaklıkta reaksiyonun tamamlanabilmesi için en az 4 saat gerekmektedir.

**3-** Kullanılan karbon karasının stokiyometrik fazlalığının 1600 $^{o}$C sıcaklıkta reaksiyon süresi üzerine etkisi olmadığı görülmüştür. Ancak 1500 $^{o}$C'de yapılan deneylerde karbonun stokiyometrik oranın 2,83 katı olması durumunda, 2 katı olmasına göre daha yüksek reaksiyon hızları verdiği görülmüştür.

**4-** Reaksiyonun 1600 ve 1500 $^{o}$C sıcaklıklarda tamamlanabildiği belirlenmiştir. 1400 $^{o}$C'de yapılan deneylerde ise reaksiyonun çok daha yavaş ilerlediği görülmüştür.

**5-** Kullanılan Seydişehir alümina tozlarının 35 mikrometre olan toz boyutu değirmende yapılan 6 saat yaş öğütme sonunda 2,7 mikrometreye kadar düşmüştür. Toz boyutundaki daha fazla azalma ise karbotermal redüksiyon ve nitrürleme reaksiyonu sonucunda görülmüştür. Elde edilen tozlar, ticari AlN tozlarla mukayese edilebilecek ince, sinterlenebilir boyutlarda mikron altı tozlardır ($d_{50}\approx$ 0,2-0,3 mikrometre). Elde edilen AlN toz morfolojisi incelendiğinde homojen boyut dağılımlı ve küresele yakın şekilde tozların elde edildiği görülmüştür.

**6-** Çalışmada reaksiyon modelinin en çok poröz difüzyon tabaka modeline göre ilerlediği görülmüştür. Yapılan aktivasyon enerjisi incelemesinde reaksiyonun aktivasyon enerjisi 497 kJ/mol olarak bulunmuştur.

**7-** Yapılan toz boyutu incelemelerinde ürünün toz boyutunun sıcaklık, süre ve stokiyometrik karbon oranı ile değişimi hakkında önemli bir farklılık saptanmamıştır.

**8-** Elde edilen BET sonuçlarına göre, toz yüzey alanının sıcaklığın, sürenin ve stokiyometrik karbon oranının artışı ile azalma eğilimi gösterdiği gözlenmiştir.

**9-** Yapılan safsızlık incelemelerinde sodyum seviyesinin hammaddeye göre önemli ölçüde düşerek % 0,01 seviyelerine kadar indiği, demir ve silisyum seviyelerinin ise artığı görülmüştür. Sodyum seviyesindeki düşüşün sodyum veya bileşiklerinin buharlaşması nedeniyle olduğu; silisyum ve demir seviyelerindeki artışın ise kullanılan karbon karasındaki safsızlıklar nedeniyle olduğu düşünülmektedir. Kalsiyum ve magnezyum seviyelerinde ise önemli bir değişiklik görülmemiştir.

## KAYNAKLAR


[1] **Weimer, A.W.,** 1997. Carbide, Nitride, and Boride Materials Synthesis and Processing, Chapman & Hall, London.

[2] **Baik, Y., Drew, R.A.L.,** 1996. Aluminum Nitride: Processing and Applications, *Key Engineering Materials*, **122-124,** 553-570.

[3] **Bellosi, A., Esposito, L., Scafe E. and Fabri, L.,** 1994. The Influence of Microstructure on the Thermal Conductivity of Aluminum Nitride, *Journal of Materials Science*, **29,** 5014-5022.

[4] **Kurokawa, Y., Utsumi, K. and Takamizawa, H.**, 1988. Development and Microstructural Characterization of High-Thermal Conductivity Aluminum Nitride Ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, **71 [7],** 588-594.

[5] **Sheppard, L.M.,** 1990. Aluminum nitride: A Versatile but Challenging Material, *Ceramic Bulletin*, **69 [11],** 1801-1807.

[6] **Mroz, T.J.,** 1996. Aluminum Nitride, *American Ceramic Society Bulletin*, **75 [6],** 96-100.

[7] **Knudsen, A.K.,** 1995. Aluminum Nitride, *American Ceramic Society Bulletin*, **74 [6],** 97-101

[8] **Shackelford, J.F.,** 1992. Introduction to Materials Science for Engineers, Collier MacMillan, New York.

[9] **Onaran, K.,** 1999. Malzeme Bilimi, Bilim Teknik Yayınevi, İstanbul.

[10] **www.sg.geopphys.ethz.ch/geodynamics/klaus/WS_99_00/Earth/hof.ps**

[11] **Van Vlack, L.H.,** 1970. Materials Science for Engineers, Addison-Wesley, Reading.

[12] **Virkar, A.V., Jackson, T.B. and Cutler, A.,** 1989. Thermodynamic and Kinetic Effects of Oxygen Removal on the Thermal Conductivity of Aluminum Nitride, *Journal of the American Ceramic Society*, **72 [11],** 2031-2042..

[13] **Rafaniello, W., Paquette, M.S. and Rey, T.D.,** 1990. Examination of Commercial AlN Powders, *3rd International Conference on Ceramic Powder Processing Science: Ceramic Powder Science III*, American Ceramic Society, p. 865-874.

[14] **Ashby, M.F.,** 1998. Engineering Materials 2 : An Introduction to Microstructures, Processing, and Design, Butterworth Heinemann, Oxford.

[15] **Munz, D. and Fett, T.,** 1999. Ceramics: Mechanical Properties, Failure Behaviour, Materials Selection, Springer, Berlin.

[16] **Iwase, N., Anzai, K. and Shinozaki, K.,** 1986. Aluminum nitride Substrates Having High Thermal Conductivity, *Solid State Technology*, **October,** 135-138.

[17] **Van Vlack, L.H.,** 1994. Elements of Materials Science and Engineering, Literatür Yayınevi, İstanbul.

[18] **Lee, W.E. and Rainford, W.M.,** 1994. Ceramic Microstructures: Property Control by Processing, , Chapman & Hall, London.

[19] **Chen, C.F., Perisse, M.E., Ramirez, A.F., Padture, N.P. and Chan, H.M.,** 1994. Effect of Grain Boundary Phase on the Thermal Conductivity of Aluminum Nitride Ceramics, *Journal of Materials Science*, **29,** 1595-1600.

[20] **Saito, S.,** 1988. Fine Ceramics, Elsevier, New York.

[21] **Selvaduray, G. and Sheet, L.,** 1993. Aluminum Nitride: Review of Synthesis Methods, *Materials Science and Technology*, **9,** 463-473.

[22] **Cho, Y.W. and Charles, J.A.,** 1991. Syntesis of Nitrogen Ceramic Powders by Carbothermal Reduction and Nitridation, Part 3 Aluminum Nitride, *Materials Science and Technology*, **7,** 495-503.

[23] **Lefford P. and Billy, M.,** 1993. Mechanism of AlN Formation through the Carbothermal Reduction of $Al_2O_3$ in a Flowing $N_2$ Atmosphere, *Journal of the American Ceramic Society*, **76 [9],** 2295-2299.

[24] **Ide, T., Komeya, K., Meguro, T. and Tatami, J.,** 1999. Synthesis of AlN Powder by Carbothermal Redution-Nitridation of Various $Al_2O_3$

Powders with $CaF_2$, *Journal of the American Ceramic Society*, **82 [11],** 2293-2298.

[25] **Cloque, S. and Grange, P.,** 1994. Proposal for a New Mechanism for the Formation of Alumina into Aluminum Nitride, *Journal of Materials Science Letters*, **[13],** 621-622

[26] **Baik, Y., Shanker, K., MacDermid, J.R. and Drew, R.A.L.,** 1994. Carbothermal Syntesis of Aluminum Nitride Using Sucrose, *Journal of the American Ceramic Society*, **77[8],** 2165-2172.

[27] **Tseng, W.H and Lin, C.,** 1996. Carbothermal Reduction and Nitridation of Aluminum Hydroxide, *Journal of Materials Science*, **31,** 3559-3565

[28] **Lin, C.I.,** 1994. Mechanism of the Reduction of Carbon/alumina powder in a Flowing Nitrogen Stream, *Journal of Materials Science*, **29,** 1352-1357.

[29] **Ronie, A.,** HSC Chemistry for Windows®, Outokumpu Research Oy, Finland, Version 3.

[30] **Baranda, P.S., Knudsen, A.K. and Ruh, E.,** 1994. Effect of Yttria on the Thermal Conductivity of Aluminum Nitride, *Journal of the American Ceramic Society*, **77 [7],** 1846-1850.

[31] **Jackson, T.B., Virkar, A.V., More, K.L, Dinwiddie, R.B. and Cutler, R.A.,** 1997. High Thermal-Conductivity Aluminum Nitride Ceramics: The Effect of Thermodynamic, Kinetic and Microstructural Factors, *Journal of the American Ceramic Society*, **80 [16],** 1421-1435.

[32] **Buhr, H., Müller, G., Wiggers, H., Aldinger, F., Foley, P. and Roosen, A.,** Phase Composition, Oxygen Content, and Thermal Conductivity of $AlN(Y_2O_3)$ Ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, **74 [4],** 718-723.

[33] **Watari, K.,** 1999. Effective Sintering Aids for Low-Temperature Sintering of AlN Ceramics, *Journal of Materials Research*, **15 [4],** 1409-1417.

[34] **Hirano, M., Kato, K., Isobe, T. and Hirano, T.,** 1993. Sintering and Characterization of Fully Dense Aluminum Nitride Ceramics, *Journal of Materials Science*, **28,** 4725-4730.

[35] **Watari, K., Kawamoto, K. anda İshizaki, K.,** 1991. Sintering Chemical Reactions to Increase Thermal Conductivity of Aluminum Nitride, *Journal of Materials Science,* **26,** 4727-4732.

[36] **Geith, A., Kulig, M., Hofmann, T. and Rüssel, C.,** 1993. Thermal Conductivity of Calcium-doped Aluminum nitride Ceramics: Part I, Conventionally Produced Ceramics, *Journal of Materials Science*, **28,** 865-869.

[37] **Jarrige, J., Lecompte, J.P., Mullot, J. and Müller, G.,** 1997. Effect of Oxygen on the Thermal Conductivity Aluminum Nitride Ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, **17,** 1891-1895.

[38] **Liu, Y., Zhou, H., Qiao, L. and Wu, Y.,** 1999. Low-Temperature Sintering of Aluminum Nitride eith $YF_3$-$CaF_2$ Binary Additive, *Journal of Materials Science Letters*, **18,** 70-704.

[39] **Watari, K., Valecillos, M.C., Brito, M.E., Toriyama, M. and Kanzaki, S.,** 1996. Densification and Thermal Conductivity of AlN Doped with $Y_2O_3$, CaO, and $Li_2O$, *Journal of the American Ceramic Society*, **79 [12],** 3103-3108.

[40] **Watari, K., Hwang, H.J., Toriyama, M. and Kanzaki, S.,** 1996. Low-Temperature Sintering and High Thermal Conductivity of $YLiO_2$-Doped AlN Ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, **79 [7],** 1979-1981.

[41] **Sakuma, K., Okada, A. and Kawamoto, H.,** 1998. Effects of Cation Impurities on Thermal Conductivity of Yttria-Doped Aluminum Nitride, *Journal of Materials Synthesis and Processing*, **6 [5],** 315-321.

[42] **Kasori, M., Ueno, F. and Tsuge, A.,** 1994. Effects of Transition-Metal Additions on the Properties of AlN, *Journal of the American Ceramic Society*, **77 [8],** 1991-2000.

[43] **Tambaş, T.,** 1998. Seydişehir Alüminasından Kalıplamayla Seramik Malzemelerin Üretilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[44] **Bor, F.Y.,** 1989. Ekstraktif Metalurji Prensipleri, Kısım II, İ.T.Ü. Matbaası, İstanbul.

[45] **Çeşmeci, F., Günay, E., Sevinçtav, S., Toy, Ç., ve Baykara, T.,** 1993. Metalurjik Alüminanın Seramik Malzemesi Olarak Değerlendirilmesi, *7. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi: Bildiriler Kitabı*, Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği, Ankara, c.2, 637-645.

[46] **Samer, Ş., Toy, Ç. ve Tekin, A.,** 1995. $AlF_3$Katkısının Seydişehir Alümina toz Özelliklerine Etkisi*, 8. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi: Bildiriler Kitabı*, Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği, İstanbul, c.1, 547-554.

[47] **Şahin, F.Ç.,** 1997. Kaolenden Karbotermal Redüksiyon ve Nitrürleme ile Sinterlenebilir β-Sialon Tozlarının Sentezi, *Doktora Tezi*, İT.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[48] **Chung, F.H.,** 1974. Quantitative Integration of X-Ray Diffraction Patterns of Mixtures. I. Matrix Flushing Method for Quantitative Multicomponent Analysis, *Journal of Applied Crystallography*, **7,** 519-525.

[49] **Chung, F.H.,** 1974. Quantitative Integration of X-Ray Diffraction Patterns of Mixtures. II. Adiabatic Principles of X-Ray Diffraction Analysis of Mixtures, *Journal of Applied Crystallography*, **7,** 525-531.

[50] **Chung, F.H.,** 1975. Quantitative Integration of X-Ray Diffraction Patterns of Mixtures. III. Simultaneous Determination of a Set of Reference Intensities, *Journal of Applied Crystallography*, **8,** 17-19.

[51] **Kokmaijer, E.,** 1990. Sintering Behaviour and Properties of β-$Ai_3Al_3O_3N_5$ Ceramics, *PhD Thesis*, Eindhoven University of Technology.

[52] **Hubbard, C.R., Evans, E.H. and Smith, D.K.**, 1976. The Reference Intensity Ratio $I/I_c$ for Computer Simulated Powder Patterns, *Journal of Applied Crystallography*, **9,** 169-174.

**EKLER**

**Tablo A.1.** Bazı reaksiyonlar için hazırlanmış termodinamik bilgiler [1, 22].

| | |
|---|---|
| $Al_2O_3 + 3C + N_2 \rightarrow 2AlN + 3CO$ | $\Delta G = 689,9 - 0,353T + RT \ln(P^3_{CO}/PN_2)$ (kJ/mol) |
| $Al_2O_3 + 3C + N_2 \rightarrow 2AlN + 3CO$ | $\Delta H = 831,3$ kJ/mol ($\Delta G^o = 0$ için) |
| $2\ Al_2O_3 + 9C \rightarrow Al_4C_3 + 6CO$ | $\Delta G^o = 2423 - 1,073.T$ (kJ/mol) |
| $2\ Al_2O_3 + 9C \rightarrow Al_4C_3 + 6CO$ | $\Delta H = 2372,8$ kJ/mol ($\Delta G^o = 0$ için) |
| $Al_4C_3 + 2N_2 \rightarrow 4AlN + 3C$ | $\Delta G^o = -1043 + 0,367.T$ (kJ/mol) |
| $Al_2O_3 + C \rightarrow Al_2O_2 + CO$ | $\Delta G^o = 1102 - 0,384.T$ (kJ/mol) |
| $Al_2O_3 + 2C \rightarrow Al_2O + 2CO$ | $\Delta G^o = 1288 - 0,548.T$ (kJ/mol) |
| $2Al + N_2 \rightarrow 2AlN$ | $\Delta G^o = -327,1 + 0,116.T$ (kJ/mol) |
| $Al_3C_4$ (k) için | $C_p = 154,691 + 10^{-3}.28,727.T - 10^5.41,940.T^{-2}$ (T=298-1800 K arasında) (J/mol.K) |
| AlN (k) için | $C_p = 32,627 + 10^{-3}.22,686.T - 10^5.7,904.T^{-2}$ (T=298-600 K arasında) (J/mol.K) |
| | $C_p = 50,216 + 10^{-3}.1,172.T - 10^5.26,054.T^{-2}$ (T=600-1000 K arasında) (J/mol.K) |
| | $C_p = 50,141 + 10^{-3}.0,389.T - 10^5.17,397.T^{-2}$ (T=1000-2000 K arasında) (J/mol.K) |
| AlN için: | $\Delta_f H_{298}^o = -318,0$ (kJ/mol) |
| | $\Delta_f G_{298}^o = -287,0$ (kJ/mol) |
| | $S_{298}^o = 20,1$ (J/mol) |
| $Al_4C_3$ için: | $\Delta_f H_{298}^o = -215,7$ (kJ/mol) |
| | $\Delta_f G_{298}^o = -203,4$ (kJ/mol) |
| | $S_{298}^o = 89,0$ (J/mol) |

**Tablo B.1.** Yapılmış olan karbotermal redüksiyon ve nitrürleme deneylerinin sonuçları.

| Deney No | Sıcaklık, $^{o}$C | Süre, dak | Stokiyometrik karbon oranı | Reaksiyon öncesi ağırlık, g | Reaksiyon sonrası ağırlık, g | % AlN | % $Al_2O_3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 70-13 | 1600 | 0 | 2,83 | 2,781 | 1,892 | 26,7 | 73,3 |
| 70-15 | | 60 | 2,83 | 2,859 | 1,917 | 98,8 | 1,2 |
| 70-3 | | 120 | 2,83 | 2,523 | 1,657 | 98,3 | 1,7 |
| 70-14 | | 180 | 2,83 | 2,920 | 1,818 | 98,9 | 1,1 |
| 70-25 | | 240 | 2,83 | 2,995 | 1,704 | 99,0 | 1,0 |
| 70-23 | | 360 | 2,83 | 2,704 | 2,322 | 99,0 | 1,0 |
| 70-10 | 1500 | 0 | 2,83 | 2,496 | 1,721 | 4,7 | 95,3 |
| 70-9 | | 60 | 2,83 | 2,583 | 1,863 | 34,5 | 65,5 |
| 70-8 | | 120 | 2,83 | 2,515 | 1,790 | 75,4 | 24,6 |
| 70-11 | | 180 | 2,83 | 2,645 | 2,223 | 88,3 | 11,7 |
| 70-12 | | 240 | 2,83 | 2,606 | 2,324 | 98,2 | 1,8 |
| 70-16 | 1400 | 0 | 2,83 | 2,778 | 2,451 | 0 | 100 |
| 70-24 | | 60 | 2,83 | 2,916 | 2,582 | 6,5 | 93,5 |
| 70-27 | | 120 | 2,83 | 2,666 | 2,411 | 11,6 | 88,4 |
| 70-26 | | 180 | 2,83 | 2,464 | 2,279 | 18,0 | 82,0 |
| 70-17 | | 240 | 2,83 | 2,559 | 2,433 | 25,7 | 74,3 |
| 70-22 | 1600 | 0 | 2 | 2,729 | 1,704 | 21,5 | 78,5 |
| 70-21 | | 60 | 2 | 2,136 | 1,354 | 97,7 | 2,3 |
| 70-20 | | 120 | 2 | 2,512 | 1,612 | 99,0 | 1,0 |
| 70-19 | | 180 | 2 | 2,563 | 1,681 | 99,0 | 1,0 |
| 70-18 | | 240 | 2 | 2,519 | 2,211 | 98,6 | 1,4 |
| 70-33 | 1500 | 0 | 2 | 2,304 | 1,568 | 2,9 | 97,1 |
| 70-37 | | 60 | 2 | 2,196 | 1,556 | 22,1 | 77,9 |
| 70-36 | | 120 | 2 | 2,508 | 1,963 | 41,8 | 58,2 |
| 70-35 | | 180 | 2 | 2,160 | 1,600 | 72,0 | 28,0 |
| 70-34 | | 240 | 2 | 2,306 | 1,570 | 88,8 | 11,2 |
| 70-32 | 1425 | 240 | 2,83 | 2,000 | 1,425 | 32,7 | 67,3 |
| 70-31 | 1450 | 240 | 2,83 | 2,141 | 1,684 | 48,5 | 51,5 |
| 70-30 | 1475 | 240 | 2,83 | 2,039 | 1,719 | 76,1 | 23,9 |

# ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında İstanbul'da doğmuştur. 1996 yılında Kadıköy Anadolu Lisesinden mezun olmuş, aynı yıl Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi Metalurji Mühendisliği Bölümünde lisans eğitimine başlamıştır. 2000 yılında Yıldız Teknik Üniversitesi Metalurji Mühendisliği bölümünden mezun olup, aynı yıl İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsünde Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde Seramik Programında yüksek lisans eğitimine başlamıştır. Yüksek lisans öğrenimini 2002 yılında bitirme durumundadır.