

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DKTİN İLE AIN VE Si₃N₄ TOZU ÜRETİMİNDE GAZ
KARIŞIM UYGULAMALARININ ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İbrahim GELEN

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ali Osman KURT**

Mayıs 2019

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

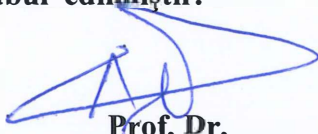
**DKTİN İLE AIN VE Si_3N_4 TOZU ÜRETİMİNDE GAZ
KARIŞIM UYGULAMALARININ ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

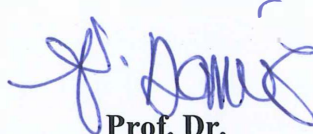
İbrahim GELEN

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**

Bu tez 31/05/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.



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



**Prof. Dr.
Adem DEMİR
Üye**



**Doç. Dr.
Ayşe Şükran DEMİRKIRAN
Üye**

BEYAN

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

İbrahim GELEN

31/05/2019

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden, aynı titizlikte beni yönlendiren değerli danışman hocam Prof. Dr. Ali Osman KURT'a teşekkürlerimi sunarım. Hayatım boyunca beni destekleyen ve yüksek lisans öğrenimimi tamamlamamda maddi manevi desteklerini benden esirgemeyen aileme teşekkürü borç bilirim.

Ayrıca bu çalışmanın maddi açıdan desteklenmesi suretiyle gerçekleşmesine olanak sağlayan Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığına (2018-50-01-009) müteşekkir olduğumu belirtmek isterim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ.....	x
ÖZET.....	xi
SUMMARY	xii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
SERAMİK MALZEMELER	3
2.1. Geleneksel Seramikler.....	4
2.2. Elektronik Seramikler	4
2.3. Teknik Seramikler	5
2.3.1. Karbürler	6
2.3.2. Oksitler	7
2.3.3. Nitrürler	7
2.3.4. Borürler	8
BÖLÜM 3.	
ALÜMİNYUM NİTRÜR VE ÖZELLİKLERİ	9
3.1. Kullanım Alanları.....	9
3.2. Özellikleri.....	10
3.2.1. Fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri	10

3.2.2. Termal ve elektriksel özellikler	12
3.3. Alüminyum Nitrür Malzemesinin Diğer Malzemelerle Kıyaslanması	13
BÖLÜM 4.	
ALÜMİNYUM NİTRÜR TOZ ÜRETİM YÖNTEMLERİ	16
4.1. Doğrudan Nitrasyon Tekniği ile AlN Tozu Üretimi	16
4.2. Yanma Sentezi Metoduyla (CS/SHS) AlN Tozu Üretimi.....	18
4.3. Kimyasal Buhar Çöktürme (CVD) Yöntemi ile AlN Tozu Üretimi	18
4.4. Karbotermal Redüksiyon ve Nitrülemeyle (KTİN) AlN Tozlarının Üretimi	19
BÖLÜM 5.	
SİLİSYUM NİTRÜR VE ÖZELLİKLERİ.....	22
5.1. Kullanım Alanları.....	22
5.2. Özellikleri.....	24
5.2.1. Fiziksel kimyasal ve mekanik özellikleri	24
5.2.2. Termal ve elektriksel özellikleri.....	27
BÖLÜM 6.	
SİLİSYUM NİTRÜR TOZ ÜRETİM YÖNTEMLERİ.....	29
6.1. Silisyumun Doğrudan Nitrülenmesiyle Üretimi	29
6.2. Diimid Prosesi ile Üretim.....	31
6.3. Silisyumun Halojenürlerinin Nitrülenmesi	31
6.4. Karbotermal İndirgeme ve Nitrüleme (KTİN) ile Üretimi	31
6.5. Dinamik Karbotermal İndirgeme ve Nitrüleme Yöntemi ile α -Si ₃ N ₄ üretimi	33
BÖLÜM 7.	
MALZEME VE METOT	34
7.1. Deneylerde Kullanılan Hammaddeler	34
7.2. Deneylerde Kullanılan Teçhizatlar.....	37
7.3. Deneylerin Yapılışı	40

7.3.1. DKTİN ile AlN tozu üretimi	40
7.3.2. DKTİN ile Si ₃ N ₄ tozu üretimi	41
 BÖLÜM 8.	
BULGULAR VE TARTIŞMA	45
8.1. Termodinamik Yaklaşım.....	45
8.2. AlN Tozu Üretimine Yönelik Çalışmalar ve Tartışma	48
8.2.1. Ticari AlN tozlarıyla yapılan kıyaslama	49
8.2.2. Reaksiyon süresinin etkisinin incelenmesi.....	50
8.2.3. Gaz karışımı ve katı karbon kullanımının karşılaştırılması	54
8.2.4. Farklı indirgeyici kullanımının etkisi.....	55
8.3. Si ₃ N ₄ Tozu Üretimine Yönelik Çalışmalar ve Tartışma	57
8.3.1. Ticari Si ₃ N ₄ ile C ₃ H ₈ katkılı deneyin kıyaslanması	57
8.3.2. Reaksiyon süresinin etkisinin incelenmesi.....	61
8.3.3. Devir hızının etkisinin incelenmesi.....	61
8.3.4. Katı karbonlu ve karbonsuz propan gazı ilaveli test sonuçları...	62
8.3.5. Gaz akış hızının etkisinin incelenmesi.....	63
 BÖLÜM 9.	
GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	64
9.1. DKTİN ile AlN Tozu Üretiminde Sonuçlar	64
9.2. AlN tozu üretimi için öneriler	65
9.3. DKTİN ile Si ₃ N ₄ Tozu Üretiminde Sonuçlar	65
9.4. Si ₃ N ₄ tozu üretimi için Öneriler	66
 KAYNAKLAR	67
ÖZGEÇMİŞ	69

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Al_2O_3	: Alümina
AlN	: Alüminyum Nitrür
$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	: Alfa Silisyum Nitrür
$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	: Beta Silisyum Nitrür
C	: Karbon
DKTİN	: Dinamik Karbotermal İndirgeme ve Nitrürleme
EDS	: Enerji Dispersiv Spektrum
FESEM	: Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu
SHS	: Kendiliğinden Yanma Sentezi
N_2	: Azot
NH_3	: Amonyak
XRD	: X Işınları Difraksiyonu

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1. Yüksek hızdaki sinyal ayırıcı için kullanılan AlN paketleme malzemesi [1]	10
Şekil 3.2. Alüminyum nitrürün kristal kafes yapısının gösterimi [12].	11
Şekil 3.3. Farklı sıcaklıklar altında AlN malzemesinin oksidasyon davranışı [13].	11
Şekil 3.4. Farklı seramikler için termal iletkenlik değerlerinin kıyaslanması [1]...	14
Şekil 3.5. AlN ve çeşitli seramiklerin termal iletkenlikleri açısından, farklı sıcaklıklara göre kıyaslanması [1].	15
Şekil 4.1. Doğrudan nitrürleme metodunun akış şeması [1].....	17
Şekil 4.2. KKTİN yönteminin şematik olarak gösterimi [1].....	20
Şekil 4.3. Dinamik sistemde Al(OH) ₃ 'ten AlN üretimi [14].....	20
Şekil 5.1. Si ₃ N ₄ turboşarj pervanesi [16].	23
Şekil 5.2. Si ₃ N ₄ kullanım alanları [2].....	24
Şekil 5.3. Si ₃ N ₄ kafes yapısı. Paralelkenar birim hücreni göstermektedir [19]....	25
Şekil 5.4. α Si ₃ N ₄ ve β Si ₃ N ₄ kristal yapıları [20].....	26
Şekil 5.5. Si ₃ N ₄ α-β dönüşümünün şematik olarak gösterimi [22].	26
Şekil 6.1. Si tozunun azot atmosferi altındaki kütle değişimi [2]	30
Şekil 6.2. Azot atmosferinde ısıtılan Si tozlarının fazları [2]	30
Şekil 7.5. DKTİN işlemlerinde kullanılan Protherm marka atmosfer kontrollü yatay tüp fırın.	37
Şekil 7.6. DKTİN sonrası granüllerin öğütme işlemlerinde kullanılan agat havan.	39
Şekil 7.7. DKTİN metoduyla Si ₃ N ₄ üretiminde kullanılan deney düzeneğinin şematik olarak gösterimi.....	39
Şekil 7.8. (a) Al(OH) ₃ ve karbon karasının genel görünümü (b) Al(OH) ₃ + C granülleri.....	40
Şekil 7.9. DKTİN ile AlN tozu üretim deney akış şeması.	41

Şekil 7.10. Karbon karası kullanılmaksızın yapılan granülleme işlemiyle elde edilen silika granülleri	42
Şekil 7.11. DKTİN ile Si_3N_4 toz üretim akış şeması	43
Şekil 7.12. 1450 °C’de yapılan DKTİN işlemi sonrası ve karbon yakma işlemi öncesi alümina kayıkçı içine konulmuş Si_3N_4 esaslı reaksiyon ürünleri.	43
Şekil 7.13. 900 °C’de 1 saat bekletilmek suretiyle yapılan karbon yakma işlemi sonrası kayıkçı içindeki Si_3N_4 numuneleri	44
Şekil 7.14. 1450 °C’de yapılan DKTİN işlemi ve nihai işlemler sonrası elde edilen Si_3N_4 tozları	44
Şekil 8.1. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ katkılı numunenin FactSage ortamında modellenmesi	46
Şekil 8.2. AlN üretimi için katı karbon kullanılmadan yapılan gaz karışımli FactSage modellemesi	47
Şekil 8.3. Si_3N_4 tozu üretimi amaçlı gaz karışımları kullanılarak yapılan FactSage modellemesi.....	48
Şekil 8.4. Ticari AlN ve $\text{Al}(\text{OH})_3$ granüllerinin 1400 °C’de 2 saat süre ile 2 dv/dk dönme hızında, 2,01 lt/dk gaz akış hızında sabit gaz karışım oranlarında (N_2 : %49,75; NH_3 : %49,75; C_3H_8 : %0,50) kullanılarak yapılan DKTİN işleminin XRD görüntüleri. (Tüm pikler AlN fazına aittir.).....	49
Şekil 8.5. 1400 °C’de 2 dv/dk sabit devir hızında, 2,01 lt/dk sabit gaz karışım oranında (N_2 :% 49,75, NH_3 :%49,75 ve C_3H_8 :%0,50) kullanılarak 1 dk, 1,5 saat ve 2 saat süre ile yapılan DKTİN işleminin XRD sonuçları (o: Al_2O_3 fazını göstermektedir. İşaretsiz olan tüm pikler AlN fazına aittir.)	50
Şekil 8.6. Hammadde ve ürünün FESEM görünüşleri. Başlangıç tozu olarak kullanılan $\text{Al}(\text{OH})_3$ b) AlN ticari tozu c) ve d) 1400 °C’de ve 2 saat DKTİN işlemi sonrası elde edilen AlN tozlarının görünüşleri (Ölçü çizgisi a ve b’de 5 μm c’de 10 μm ve d’de ise 1 μm ’dir.)	52
Şekil 8.7. a) Ticari AlN tozlarının FESEM görüntüsü b) 1400 °C’de 2 saat süreyle 2 dv/dk devir dönme hızında 2,01 lt/dk gaz akışı altında yapılan DKTİN işlemi sonrası AlN’e ait ürünün FESEM görüntüsü.....	53
Şekil 8.8. 1400 °C’de 2 dv/dk devir hızında, 1 mol C ve 2,01 lt/dk gaz akış oranlarında gaz karışımı (N_2 :% 49,75 NH_3 :%49,75 C_3H_8 :%0,50)	

kullanılarak yapılan DKTİN işleminin XRD sonuçları verilmiştir.	
(o:Al ₂ O ₃ fazına ait olup diğer tüm pikler AlN fazına aittir.)	54
Şekil 8.9. 1400 °C’de, 2 saat sürede, 2 dv/dk sabit devir hızında, propan katkı ve Al(OH) ₃ + C ₆ H ₁₂ O ₆ granülleri kullanılarak DTKİN işlemi sonrası elde edilen ürünlerin XRD ürünleri (Tüm pikler AlN fazına aittir.)	55
Şekil 8.10. 1400 °C’de, 2 saat süreyle, 2 dv/dk devir hızında, 2 lt/dk gaz akış oranlarında (N ₂ :%50 NH ₃ :%50) 1 mol karbon ve C ₆ H ₁₂ O ₆ kullanılarak yapılan DKTİN işlemiyle elde edilen ürünlerin XRD görüntülerinin kıyaslanması (O:Al ₂ O ₃ fazına ait olup diğer pikler AlN fazına aittir). ..	56
Şekil 8.11. 1400 °C’de 2 dv/dk sabit devir hızında, 2 lt/dk sabit gaz akış oranlarında (N ₂ :%50 NH ₃ :%50) yapılan DKTİN işleminin 1 mol karbon ve 3 mol karbonla yapılan deneylerin XRD görüntüleri (O:Al ₂ O ₃ fazına ait olup tüm diğer tüm pikler AlN fazına aittir).....	57
Şekil 8.12. 1450 °C sıcaklıkta 1 saat süre ile DKTİN prosesine tabi tutulan, 4 dv/dk devir hızına sahip, DKTİN işlemi sonrası 900 °C’de karbon yakma işlemi yapılan deneyin ve ticari Si ₃ N ₄ tozlarının XRD görüntüleri.....	59
Şekil 8.13. a) Si ₃ N ₄ tozlarının SEM görünümü 10 µm b) Si ₃ N ₄ tozlarının 5 nm görüntüsü c) ve d) DTKİN ile üretilen Si ₃ N ₄ tozlarının görüntüsü	60
Şekil 8.14. 1450 °C’de, 4 dv/dk devir oranında 2,4 lt/dk gaz akış oranlarında (N ₂ : % 74,25 NH ₃ : % 24,75 C ₃ H ₈ :% 0,99) 1 sa ve 10 dk sürelerinde DKTİN işlemine tabi tutulan ve 1 saat süreyle 900 °C’de karbon yakma işlemi yapılan deneylerden elde edilen XRD görüntüleri (β: β-Si ₃ N ₄ fazına ait olup diğer tüm pikler α-Si ₃ N ₄ fazına aittir)	61
Şekil 8.15. 1450 °C sıcaklıkta, aynı karışım oranlarına sahip, 1 saat süre ile DKTİN işlemine tabi tutulan, 2dv/dk ve 4dv/dk devir hızlarına sahip ve 900 °C’de 1 saat bekletilerek karbon yakma işlemi yapılan numunelerin XRD analizi (β: β-Si ₃ N ₄ fazına ait olup diğer tüm pikler α-Si ₃ N ₄ fazına aittir)	62
Şekil 8.16. 1450 °C’de 10 dk süreyle DKTİN işlemine tabi tutulan 4 dv/dk devir hızlarına sahip, C ₃ H ₈ ve Al(OH) ₃ +9 C karışımı kullanılarak yapılan ve 900 °C’de 1 saat karbon yakma işlemi yapılan deneylerin XRD sonuçlarının	

kıyaslaması (β : β - Si_3N_4 O: SiO_2 fazlarına ait olup diğer tüm pikler α - Si_3N_4 fazına aittir) 62

Şekil 8.17. 1450 °C’de 1 saat süreyle, aynı gaz akış oranlarına sahip (N_2 : % 74,25 NH_3 : % 24,75 C_3H_8 :% 0,99), 4 dv/dk hızlarında DKTİN işlemi yapılan ve 1 saat süreyle 900 °C’de karbon yakma işlemine tabi tutulan, 1,2 lt/dk ve 2,4 lt/dk gaz akış miktarlarına sahip deneylerin XRD görüntüleri (β : β - Si_3N_4 O: SiO_2 fazlarına ait olup diğer tüm pikler α - Si_3N_4 fazına aittir). 63



TABLÖLER LİSTESİ

Tablo 2.1. Elektronik seramik malzemeleri ve uygulamaları	5
Tablo 2.2. Teknik seramik malzemelerin örnekleri ve özellikleri	6
Tablo 3.1. AlN karakteristik Özellikleri	12
Tablo 3.2. AlN ve benzer malzemelerin termal iletkenlik ve termal genleşme katsayısı değerleri	13
Tablo 5.1. Si ₃ N ₄ modifikasyonunun kafes parametreleri	25
Tablo 5.2. Si ₃ N ₄ özellikleri	27
Tablo 7.1. Deneylerde kullanılan Al(OH) ₃ tozlarının özellikleri	34
Tablo 7.2. AlN ve Si ₃ N ₄ üretiminde kullanılan hammaddeler, gazlar ve üretim metodu	40

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Alüminyum Nitrür, Dinamik / Karbotermal İndirgeme ve Nitrürleme, Alüminyum Hidroksit, Silisyum Nitrür, Toz Üretimi.

Nitrür seramiklerinin tozlarının üretim yöntemleri arasında bulunan Karbotermal İndirgeme ve Nitrürleme (KTİN) metodu, etkin ve ekonomik bir yöntemdir. Dinamik Karbotermal İndirgeme ve Nitrürleme (DKTİN) ise bu metodun modifiye edilerek daha etkili hale getirilmiş şeklidir. DKTİN işlemi, reaktanların reaksiyon süresince hareket etmesi suretiyle daha verimli ve nitelikli seramik tozu elde edilmesine imkân tanır. Nitrür esaslı seramiklerin dışında bu metotla, yüksek kalitede, eş eksenli, küçük tane boyutuna sahip diğer teknik seramik tozlar da üretilebilmektedir.

Bu tez çalışmasında düşük maliyetli hammaddelerden yola çıkılarak ve katı karbon yerine (veya katı karbona ilaveten) indirgeyici gaz karışımları veya alternatif katı karbon kaynağı olarak şeker ($C_6H_{12}O_6$) kullanılarak yüksek saflıkta ve kalitede alüminyum nitrür (AlN) ve silisyum nitrür (Si_3N_4) tozlarının DKTİN metodu ile üretilebilirliği araştırılmıştır. Yapılan araştırmalar neticesinde $1400^{\circ}C$ 'de 2 saat süreyle katı karbon kullanılmaksızın, propan (C_3H_8), azot (N_2) ve amonyak (NH_3) gaz karışımıyla yüksek kalitede ve saflıkta AlN tozu üretimi gerçekleştirilebilmiştir. Benzer şekilde DKTİN ile yapılan Si_3N_4 toz üretim denemelerinde de gaz karışumlu sistemlerin olumlu etkileri gözlenmiştir. Bu kapsamda maliyeti düşük bir hammadde olan silika (SiO_2) tozları kullanılarak ve katı karbon kullanılmaksızın $1450^{\circ}C$ 'de 10 dakika ve 60 dakika sürede α - Si_3N_4 üretimi yapılabilmektedir. Yapılan çalışmalarda elde edilen reaksiyon ürünleri XRD ve FESEM analizleri ile karakterize edilmiştir.

THE EFFECT OF GAS MIXTURE ON THE PRODUCTION OF AlN AND Si₃N₄ POWDER USING DCRN

SUMMARY

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

The Carbothermal Reduction and Nitridation (CRN) is among the most used method in the synthesizing of nitride based technical ceramic powders. It is an effective and economical method. The Dynamic Carbothermal Reduction and Nitridation (DCRN) is an optimized version of CRN in which the reaction is realized in a rotating tube furnace. DCRN gives better results in terms of powder quality because of its nature where reactants are in motion during the reaction. In addition to nitride-based ceramics, other technical powders having high-quality, uniaxial, small particle size can also be produced by this method.

In this thesis, the production of high purity and high quality AlN and Si₃N₄ powders starting from low cost raw materials and without using carbon black (or in addition to carbon black) using mixture of reductive gasses or sugar (C₆H₁₂O₆) as an carbon source was investigated. As a result of the findings, high quality and pure AlN powders were produced using C₃H₈, N₂ and NH₃ gas mixture without using solid carbon at 1400 °C for 2 hours. Likewise, good results were also obtained in the production of Si₃N₄ powders using gas mixture instead of solid carbon. Using cheap and readily available SiO₂ powders, α-Si₃N₄ powders were synthesized at 1450 °C for 10 and 60 minutes. Products obtained after DCRN processes were analysed using XRD and FESEM.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Günümüzde gelişen teknolojiyle birlikte bir malzemeden birden fazla özellik beklenmekle birlikte ve bunun sağlanabilmesi amacıyla da birçok araştırma yapılmaktadır. Seramik malzemelerin geliştirilmesi ile ilgili teknolojik araştırmaların bir kısmı teknik seramiklerden olan nitrür esaslı seramik malzemeler üzerine yoğunlaşmıştır. Nitrür seramikler yüksek sertlik, metallere göre hafiflik, yüksek kimyasal kararlılık, iyi termal ve optik özellikleriyle bilinmektedirler. Nitrür seramikler arasında alüminyum nitrür (AlN), silisyum nitrür (Si_3N_4), titanyum nitrür (TiN) ve bor nitrür (BN) kullanım sıklığı açısından ön plana çıkmaktadırlar.

AlN teorik olarak $3,26 \text{ gr/cm}^3$ yoğunluğuna sahip olup deneysel olarak tek kristalli yapıda 285 W/mK 'ye kadar termal iletkenlik gösterebilir. AlN malzemesi *Wurzit* kristal yapısındadır. Termal iletkenliğinin yüksek seviyelerde olması, opto-elektronik ve elektronik sektöründe kullanılmasının temel nedenlerinden biridir. Ayrıca bu alanlarda kullanılmasının diğer nedenleri ise bu malzemeye alternatif olabilecek malzemelerin fiyat, toksik özellikler ve düşük verimlilik gibi etmenlerden dolayı dezavantajlı görülmeleridir. İstenilen seviyelerde termal genleşme katsayısı ve yüksek elektriksel direnci, bu malzemenin elektronik endüstrisinde kullanılmasının başkaca sebepleri arasında yer alır [1].

Nitrür esaslı seramikler arasında yer alan diğer bir malzeme ise Si_3N_4 olup çok iyi seviyelerdeki termomekanik özellikleriyle ön plana çıkmaktadır. Şoka, darbelere ve aşınmaya karşı dirençli özellikleri sayesinde rulmanlarda, motor vanalarında, contalarda, gaz türbinlerinde ve kesici uçlar gibi birçok uygulama alanında kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda mekanik kararlılıkları ve korozyona karşı dirençleri pek çok seramik malzemeden daha iyi seviyelerdedir [2].

Endüstriyel anlamada önem taşıyan ve geniş kullanım alanları bulunan şekilli AlN ve Si₃N₄ seramik malzemelerin kullanım alanlarındaki en önemli sınırlamalardan bir tanesi de bu malzemelerin pahalı hammaddeleri yani tozlarıdır. Bu nedenle nitelikli, kolay bulunabilen ve ucuz AlN ve Si₃N₄ seramik tozlarının üretimi ile mevcut toz üretim tekniklerinin geliştirilmesi veya yeni toz üretim tekniklerinin halen daha araştırılıyor olması bu alandaki ihtiyacın devam ettiğinin bir göstergesi olarak ortada durmaktadır. Bu amaçla söz konusu malzemelerin tozlarının üretim teknikleri ve yöntemleri ile ilgili literatür de çokça kaynağa rastlanmaktadır. Bu tez çalışması ile de literatürde mevcut karbotermal indirgeme ve nitrürleme (KTİN) tekniğinin geliştirilmesine yönelik yenilikçi yaklaşımlar araştırılmıştır. Bu tez çalışmasında da KTİN tekniğinde indirgeyici olan karbon siyahı yerine indirgeyici gaz ve gazların kullanılabilirliği araştırılmıştır. Zira karbon siyahının birçok uygulamada başlangıç hammaddeleri içerisine karışımı sorun yaratmaktadır. Bu nedenle bu çalışmada katı fazda karbon siyahı yerine karbon esaslı (örn. propan, C₃H₈) gazı kullanımı araştırılmış ve katı karbon ile yapılan çalışmalarla sonuçları mukayese edilmiştir.

BÖLÜM 2. SERAMİK MALZEMELER

Bir veya birden fazla metalin, metal olmayan element ile birleşmesi ve sinterlenmesi sonucu oluşan bu inorganik bileşikler genellikle kil, kaolen ve feldispat gibi bazı maddelerin yüksek sıcaklıkta pişirilmesi sonucu oluşurlar. Bu tanım geleneksel dediğimiz seramik grubu için geçerlidir. Teknik seramikler grubunda yer alan oksit, nitrür, borür ve karbür esaslı seramikler doğada bulunmayan sentetik olarak üretilen mikron veya mikron-altı tane boyutunda malzemeler olup çok yüksek saflıktaki hammaddelerden ve özel şekillendirme metot ve yöntemleri ile atmosfer kontrollü ortamlarda ve yüksek sıcaklıklarda sinterlenerek üretilen malzemelerdir. Seramikler kovalent, iyonik ya da kovalent/iyonik bağlarla bağlanmış yapılardır.

Teknik seramikler; genelde yüksek sertlik, yüksek ergime derecelerine sahip, basma dayanımları yüksek ve aynı zamanda iyi kimyasal özellik gösteren malzemelerdir. Seramik malzemeler metallere oranla yaklaşık %40 daha hafiftir. Bu malzemelerin aşınma dirençleri oksidasyon dirençleri ve basma dayanımlarının yüksek olması gibi özellikleri, seramik malzemelerin avantajları arasındadır. En önemli dezavantajları ise gevrek karakterleri ve kırılkan olmalarıdır.

Teknik seramik malzemelerin sahip olduğu avantajlar [3];

- Yüksek sıcaklığa karşı dayanım,
- Bileşik olmalarından ötürü, yüksek kimyasal karalılığa sahip olmaları,
- Sürtünme katsayısının düşük olması,
- Basma dayanımının yüksek olması,
- Düşük ısı ve elektrik iletkenlik (BN, AlN ve SiC gibi bazı istisnalar hariç),
- Yüksek aşınma dayanımı,
- Kuvvetli iyonik ve kovalent bağlarından ötürü çok sert olmaları,

olarak sıralanabilir.

2.1. Geleneksel Seramikler

Temelde silika, feldispat, kaolen ve kil gibi doğal hammaddelerin belirli oranlarda karıştırılarak 1100 – 1300 °C sıcaklık aralıklarında pişirilerek elde edilen geleneksel seramikler teknik seramiklere göre daha karmaşık yapıdadırlar. Genel olarak; tuğla, kiremit, yer ve duvar kaplama plakaları gibi yapı malzemeleri ile saksı, çanak, çömlek gibi ev eşyası uygulama alanları vardır. Tarihi oldukça eski dönemlere dayanan bu tür seramiklerin mikroyapıları oldukça karmaşık olmakla birlikte üretim aşamaları bölgeden bölgeye değişiklik göstermektedir. Geniş bir kullanım alanı bulunan geleneksel seramik malzemeler, çanak çömlek ve tuğla yapımından elektrik izolatörlerine kadar çok geniş bir yelpazede uygulama alanı bulmaktadır [4],[5].

Fayans, tuğla, sıhhi gereçler, porselen, kiremit, refrakterler, camlar, çimento, elektrik yalıtım malzemeleri gibi malzemeler geleneksel seramiklere verilebilecek diğer bazı örneklerdir. Bu malzemeler üç temel bileşenden oluşur. Bu bileşenler kaolen ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) silika (SiO_2) ve feldispatır (K_2O ya da $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$). Geleneksel seramiklerin içerdikleri fazlar bölgeden bölgeye farklılık gösterebilir. Bu nedenle geleneksel seramiklerin özelliklerinde de üretimden üretime farklılıklar olabilir [3],[4],[5].

2.2. Elektronik Seramikler

Fonksiyonel özelliklerinden ötürü günümüz teknolojisinde sıkça kullanım alanı bulan bu seramik türü malzemeler dielektrik, manyetik, optik, elektriksel özellik gösterirler. Özellikle optik telekomünikasyon uygulamalarında kullanım alanı yaygındır. Elektronik seramik uygulamaları arasında; elektronik devrelerde kullanılan seramik substratlar, elektronik devreler için kapasitörler, piezoelektrik çalıştırıcı cihazları, optik haberleşme sistemleri için elektro-optik malzemeler ve otomobillerde ve imalat işlemlerinde kullanılan çok çeşitli sensörleri göstermek mümkündür. Çok sayıda cihazda elektriksel ve optik özellikleri nedeniyle kullanılan

bu seramik türünün örnekleri Tablo 2.1.'de verilmiştir. Bu tablodan ferroelektrik malzemelerin genel elektronik seramik alanında son derece önemli olduğu görülmektedir [1],[6].

Tablo 2.1. Elektronik seramik malzemeler ve uygulama alanları [6].

Özellik	Uygulama	Malzeme
Düşük elektriksel iletkenlik	Substratlar, izolatörler	Al_2O_3 , mullit, AlN
Yüksek elektriksel iletkenlik	Elektrotlar, rezistanslar	$LaCrO_3$, RuO_2 , $Bi_2Ru_2O_7$, Zirconia, LaB_6
İyonik iletkenlik	Oksijen sensörleri, bataryalar	Zirkonya
Süperiletkenlik	Elektronik cihazlar, yüksek güç kabloları	Y-Ba-Cu oksit
Sıcaklığa bağlı direnç	Termistörler	$NiMn_2O_4$, $BaTiO_3$ katkılı seramikler, $MnFe_2O_4$
Yüksek geçirgenlik	Nem ve CO , NO_2 , CH_4 gaz sensörleri	SnO_2 , $MgCr_2O_4$, TiO_2
Manyetik	Motorlar, jeneratörler	Ferritler, lal taşı
Elektro-optik özelliklerine göre	Optik dalga kılavuzları, ekranlar, bellekler	$LiNbO_3$, ferroelektrik ince filmler
Piezoelektrik	Dönüştürücü cihazlar	$Pb(ZrTi)O_3$, $PbTiO_3$

2.3. Teknik Seramikler

Teknik seramikler, safiyeti çok yüksek (%99,95 veya üzeri), hammaddesi sentetik olarak üretilen, parça yoğunluğu yüksek (%100 veya buna yakın teorik yoğunlukta) mikron veya altı toz boyutlarında hammaddeler kullanılarak elde edilen ve üstün mekanik özellik gösteren seramik malzemelerdir. Gelişen teknolojide önemli bir yeri bulunan teknik seramikler kullanım alanları ve kullanım hedeflerine göre manyetik, optik, biyolojik ve benzeri özellikleri geliştirilen seramik grubudur [1].

Teknik seramikler yapısal ve fonksiyonel olmak üzere iki genel gruba ayrılabilir. Yapısal seramikler Tablo 2.2.'de verildiği şekli ile kimyasal içeriğine göre sınıflandırılabilir. Teknik seramiklerin kullanım alanlarına göre yüksek

gereksinimleri karşılaması beklenmektedir. Bu gereksinimler biyouyumluluk, ısı direnci, aşınma direnci, korozyon ve sıcaklık direncidir [6].

Tablo 2.2. Yapısal seramik malzeme örnekleri ve özellikleri [7].

	ATOMİK BAĞ TÜRÜ	ÖRNEKLER	ÖZELLİKLER
OKSİTLER	Az iyonik yer alan bileşikler	Al ₂ O ₃ Cr ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ MgO ZrO ₂	Sert ve Aşındırıcı İyi sürünme özellikleri Çok serttir
KARBÜRLER	Kovalent	ZrC TiC VC NbC	Elastiklik modülü yüksektir
NİTRÜRLER	Kovalent	BN Si ₃ N ₄ AlN TiN ZrN	Yüksek sıcaklıklarda kararlı Kesici takımlarda, aşındırıcılarda ve kalıplarda kullanılır.
BORÜRLER	Kovalent	TiB ₂ ZrB ₂ LaB ₆	Sürünme özellikleri iyi Elektron mikroskopunda filaman olarak kullanılır

2.3.1. Karbürler

Karbon, Dünya'da bol bulunmasından ötürü, karbürlerin doğada doğal oluşumları mevcuttur. Karbürlerin doğal olarak ilk oluşumu SiC olarak, 1893 yılında Arizona'daki Canyon Diablo göktaşı parçasının küçük bir bileşeni şeklinde Dr. Ferdinand Henri Moisson tarafından tespit edilmiştir. Ancak yer kürede doğal ve işlenebilir cevher şeklinde bulunmamaktadır. Karbürler karbonun metalik veya yarı metalik bir element ile birleştirildiği ve sentetik olarak üretilen kimyasal bileşiklerdir. Karbür seramikler, yüksek ısıya korozyona ve aşınmaya karşı son derece dayanıklıdır. Yaygın kullanım alanları arasında kimya sanayi, uzay mühendisliği ve mikroelektronik alanı bulunmaktadır [1],[8].

Geçiş metalleri grubundan olan karbürler yüksek erime noktalarına sahiptirler. Ayrıca karbürler son derece serttir, çok yüksek sıcaklıklarda yüksek sertliklerini

korurlar ve bu nedenle aşınmaya dayanıklı parçalarda ve kesici takımlarda endüstriyel kullanım alanı bulmuşlardır. Termal iletkenlikleri ve kararlılıkları ile termal şok dirençleri yüksektir. Volfram karbür (WC), çelik kesimi için kompozit formada sermetlerde sıklıkla kullanılmaktadır. TiC, TaC ve NbC gibi başka karbürlerin de içeriklere eklenmesi ile kesme takımlarının oksidasyon direnci ve çalışma sıcaklıkları artar. Roket nozulları ve jet motor parçaları gibi yüksek sıcaklık uygulamalarında sinter karbürleri kullanılabilir [8].

2.3.2. Oksitler

Yüksek sıcaklığa dayanım gösteren metallere ve oksijenden oluşan bileşiklerdir. Oksit seramiklerin çoğu iyonik bağ yapısındadır. Bu nedenden ötürü iyonik bağa sahip olan malzemelerin genel özelliklerine sahiptirler. Genel özellikleri; refrakterlik, düşük termal direnç, gevrek ve sert yapı, kimyasal olarak kararlı yapı ve korozyona dirençtir. Tekli fazdan oluşan ve tek bileşene sahip (>%90) metal oksit malzemeler oksit seramikler olarak tanımlanırlar. Ham maddeleri yüksek safiyette bulunan sentetik ürünlerdir. Yüksek sıcaklıklarda yapılan sinterleme işlemlerinden sonra gelişen yapısal özellikleriyle birlikte düzenli bir mikro yapıları oluşmaktadır. Oksitlerin kullanımının sınırlamalarından biri üretim maliyeti iken diğeri ise oksitlerin kararlılığıdır [1],[9].

Oksit Seramiklerin en temel bileşiklerinden biri olan alümina (Al_2O_3), çok yönlülük sergilemektedir. Aşınma, kesme, biyomedikal, optik ve elektronik alanlarda kullanılmaktadır, özellikle yüksek olmayan maliyeti nedeniyle birçok uygulamada kullanılabilir [5].

2.3.3. Nitrürler

Nitrürler uygun şartlar altında azot elementi ile birlikte diğerelementlerle yaptığı bağlarla oluşurlar. Nitrürler gelişen teknoloji ile beraber önem kazanan doğrudan nitrasyon ve karbotermal redükleme-nitrüleme yöntemleri gibi metotlar vasıtasıyla azot atmosferi altında üretilen bileşiklerdir. Genel olarak karbürlerden daha

kararlı bir yapıları bulunmaktadır. AlN , Si_3N_4 , TiN ve BN bu grup arasında ön plana çıkan malzemelerdir. Sahip oldukları iyi mekanik, elektriksel, kimyasal ve termal özelliklerinden ötürü birçok alanda kullanılabilirler. Bu kullanım alanlarına aşındırıcılar, kesme takımları, savunma sanayi havacılık ve uzay endüstrisi örnek verilebilir. Bu malzemeler özgün özellikleri sayesinde birçok alanda kullanılabildiği gibi, azalan üretim maliyetleri neticesinde kullanılabilirlikleri de artmaktadır [1],[7].

2.3.4. Borürler

Borürler, bor ve daha az elektronegatif elementlerden oluşan bileşiklerdir. Bileşim içerisindeki bor ihtivasi arttırıldığında bor-bor bağı sayısı artar ve bununla beraber kimyasal bileşimdeki dizilimlerinde iki ve üç boyutlu dizilimler oluşur. Borürler üstün mekanik özellikler gösterirler. Genellikle yüksek termal iletkenlik, yüksek kimyasal kararlılık, yüksek sertlik ve yüksek ergime noktalarına sahiptirler. Özellikleri ile öne çıkan borürler TiB_2 , HfB_2 , ZrB_2 ve MgB_2 'dür. Metalürji sektöründen elektronik sektörüne kadar yaygın bir kullanım alanı bulunmaktadır. Toz metalürjisi, karbotermik redüksiyon, metalotermik redüksiyon ve ergimiş tuz elektrolizi gibi yöntemlerle üretilebilirler. Nükleer reaktörlerde, zırh yapımında, kesici takımlarda ve elektrotlarda kullanılabilirler [1],[10].

BÖLÜM 3. ALÜMİNYUM NİTRÜR VE ÖZELLİKLERİ

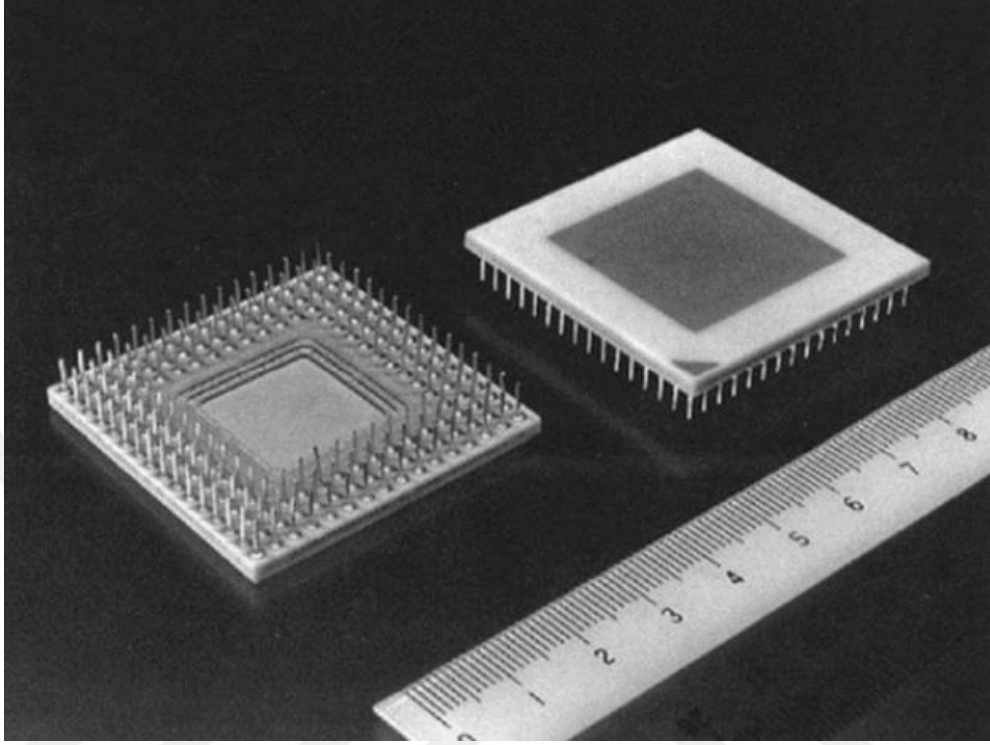
A. Geuther ve F. Briegler tarafından keşfedilen bu malzemenin ilk sentezi J.W. Mallet tarafından 1877 senesinde yapılmıştır. AlN malzemesinin mikroelektrik sektöründe kullanımı, bu malzemenin günümüzde ilerleyen ve gelişen teknoloji ile beraber önemini daha çok arttırmıştır. Bu malzemenin günümüzde ana üreticileri Advanced Refractory Technologies Inc. (ABD), Tokuyama Soda (Japonya) ve Elf Atochem (Avrupa)'dır.

3.1. Kullanım Alanları

AlN malzemesinin sahip olduğu düşük termal genleşme katsayısı, ergime sıcaklığının yüksek olması, yüksek elektriksel direncinin olması gibi özellikleri kullanım alanlarında tercih sebebi olmasına katkı sağlar. AlN malzemesinin elektriksel ve mekanik özelliklerinden dolayı önemli bir yeri vardır. En yaygın kullanılan altlık malzemesidir. Yarı iletkenler için altlık malzemesi olarak kullanımda AlN berilyum oksidin yerini almaya devam etmektedir. Bu hususta, berilyum oksidin toksik özelliği bulunması da etkilidir. AlN ise toksik özellik göstermez. Endüstriyel AlN 2000 °C üzerindeki sıcaklıklarda kararlıdır. Dielektrik ve termal iletkenlik özelliklerinin kombinasyonu sayesinde optik, elektronik ve yenilenebilir enerji alanındaki birçok gelecekteki uygulamalar için kritik bir malzeme haline gelmektedir [1]. AlN seramikler;

- Havacılık endüstrisinde telekomünikasyon ve araştırma uyduları olarak,
- Sinterlenmiş alt katman ve ısı alıcıları olarak, devre taşıyıcılarında, sensörler de ve mikro soğutucularda,
- Isıl iletkenliğe sahip yapıştırıcılarda, ısıyı elektronik güç kaynağından dağıtmak ve termal gerilimi azaltmak amacıyla dolgu olarak elektronik sektöründe,

- Radyo frekans sistemlerinde, radarlarda, telsiz sistemlerinde,
- Morötesi LED cihazlarında kullanılırlar.

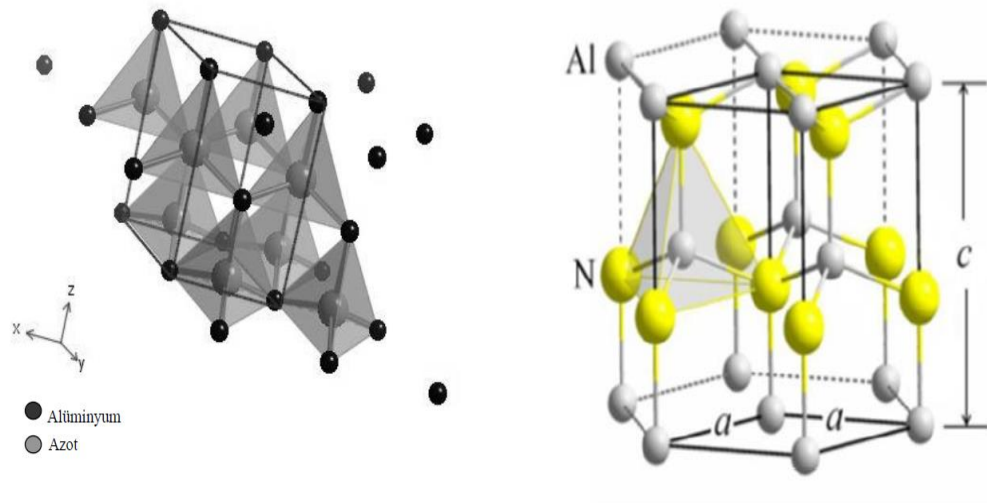


Şekil 3.1. Yüksek hızdaki sinyal ayırıcı için kullanılan AlN paketlenme malzemesi [1]

3.2. Özellikleri

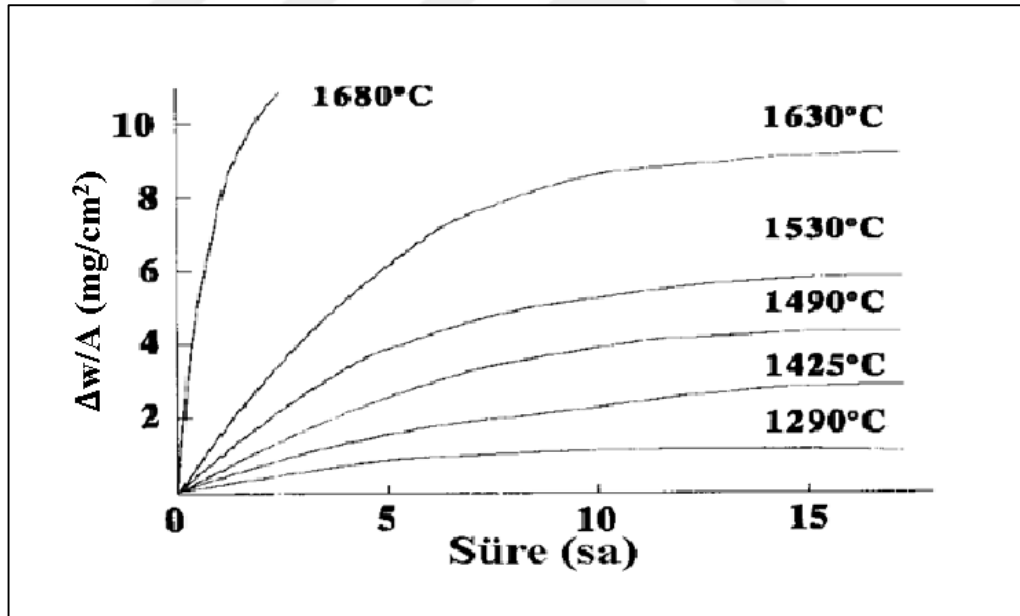
3.2.1. Fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri

Azot ile alüminyum ikili siteminde yer alan tek kararlı bileşik olan AlN, yüksek sıcaklıklarda ergimez fakat 2300°C üzerindeki sıcaklıklarda azot ve alüminyuma ayrışır. Yüksek saflıkta olan AlN yarısaydamdır. Çeşitli geçiş metalleri ve de karbon alüminyum nitrürün opaklaşmasına sebebiyet verirler [11],[12].



Şekil 3.2. Alüminyum nitrürün kristal kafes yapısının gösterimi [12].

Kafes yapısı $a=0,3112$ nm ve $c=0,4982$ olan AlN Wurzite tipinde ve de hegzagonal yapıdadır.



Şekil 3.3. Farklı sıcaklıklar altında AlN malzemesinin oksidasyon davranışı [13].

Tablo 3.1. AlN karakteristik Özellikleri

Molekül Ağırlığı (g/mol)	40,988
Eğme Mukavemeti (MPa)	320
Basma Mukavemeti (GPa)	3,8
Elektriksel direnci (10^8 ohm.m)	$>10^{19}$
Elastik modül (GPa)	320
Yoğunluk (kg/cm^3)	3,26
Ayrışma sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	2500
Kırılma Tokluğu ($\text{MPa.m}^{1/2}$)	2,8
Spesifik Yüzey Alanı (m^2/g)	2,4-4
Termal İletkenlik Değeri (W/m.K)	180
Mikrosertlik Değeri (GPa) -1 ton yükte	15,3

3.2.2. Termal ve elektriksel özellikler

Malzemelerde genleşme yolu ile bir kısmı potansiyel enerjiye dönüşen ısı enerjisinin bir kısmı da atomsal titreşim ile birlikte kinetik enerjiye dönüşür. Atomların arasında bulunan bağ kuvveti elastik bir yay şeklinde davranıp titreşimleri atomdan atoma iletirler. Bu termoelastik dalga şeklinde olan kafes titreşimleri fonon olarak adlandırılırlar. Alüminyum nitrür malzemesinde ısı iletim mekanizması fononların ilerlemesiyle olur. Porozite, safsızlıklar, dislokasyonlar ve arayer atomları gibi mikroyapı ve kafes kusurlarının fononların saçılmasına yol açıp termal iletkenliğin düşmesine neden olduğu düşünülmektedir [11].

Ses hızı ile hareket eden fononlar kafes hatalarıyla ve kendileri ile sıkça çarpışırlar. Bu nedenle serbest elektronlarınkine göre, iletkenlikleri düşüktür. Termal iletim polimerlerde titreşim, öteleme ve de moleküler dönme mekanizmalarıyla iletim hareketi ile gerçekleşmektedir. Bu durumdan ötürü termal iletkenliği geliştirmek maksadıyla AlN fiberleri veya AlN tozları polimere katılırlar. Termal iletkenlikleri yüksek olan GaN, InN ve AlN geniş bant aralıklarına sahiptirler. Bundan dolayı elektrik elektronik sektöründe altlık malzemesi şeklinde opto-elektronik donanımlarda ve cihazlarda kullanımı yaygındır [11],[12].

Termal genleşme katsayısının düşük olmasıyla Si elementiyle arasında benzerlik vardır. Bu özellikten ötürü, kompozit malzemelerde takviye elemanı olarak

kullanılır. Oksijenin varlığının yapılan çalışmalarda AlN malzemesinin termal iletkenliğini olumsuz etkilediği gözlemlenmiştir. Bununla birlikte Si, Fe ve Mg ve benzeri empüritelerin varlığı AlN malzemesinin termal iletkenliğini düşürür.[1]

3.3. Alüminyum Nitrür Malzemesinin Diğer Malzemelerle Kıyaslanması

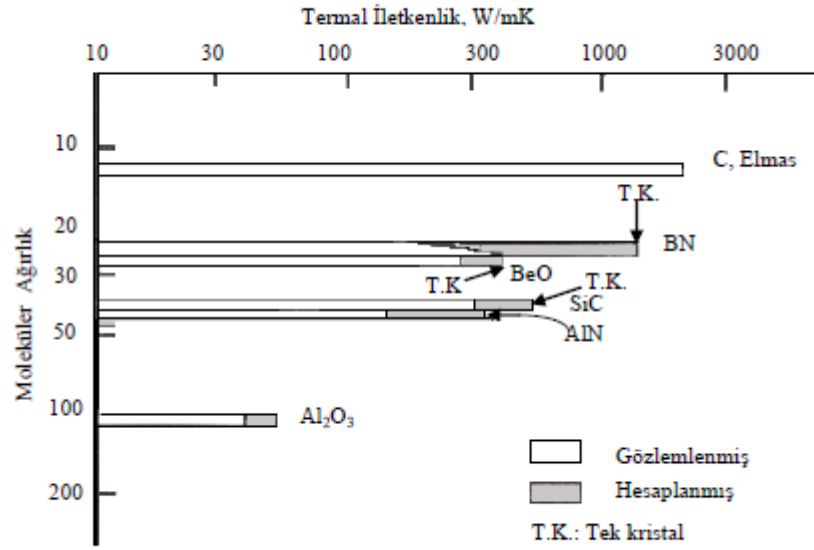
AlN malzemesinin termal iletkenlik ve de termal genleşme katsayısı olarak benzer malzemelerle kıyaslanması Tablo 3.2.'de verilmiştir.

Tablo 3.2. AlN ve benzer malzemelerin termal iletkenlik ve termal genleşme katsayısı değerleri [12].

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

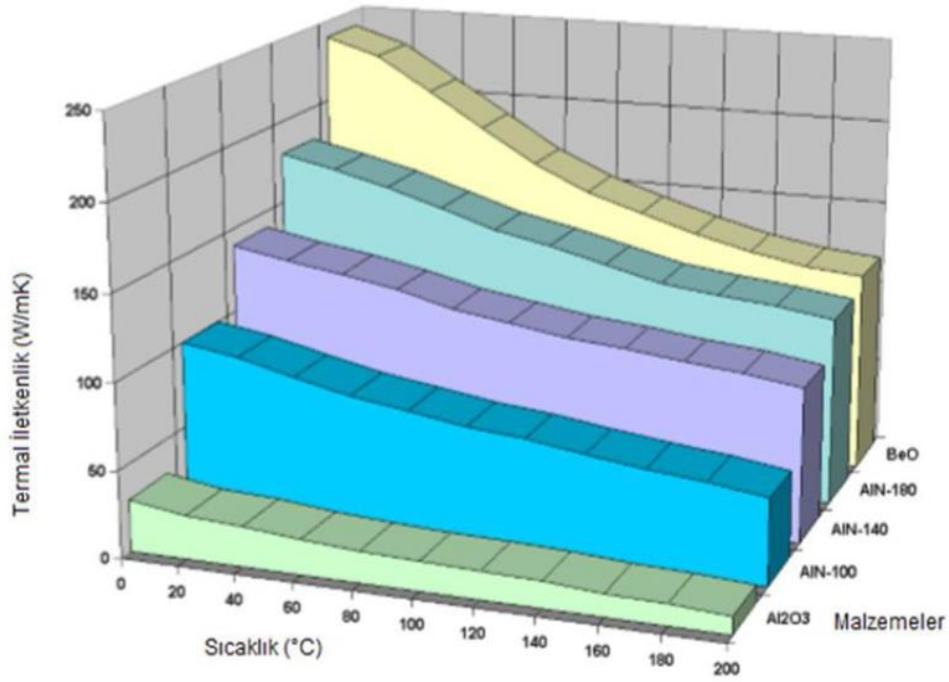
AlN, B₄C ve SiC atomik boyut ve kütle olarak benzer elementlerden oluşmakla birlikte, fonon saçılmalarının düşük olması nedeniyle termal iletkenlikleri yüksek seramiklerdendir [11].

Elmasın termal iletkenlik değerleri diğer malzemelere kıyasla yüksek olsa bile aralarındaki büyük maliyet farkı, yani elmasın yüksek fiyatı nedeniyle uygulama alanları kısıtlıdır. Silisyum karbür malzemesinin düşük elektriksel direnci ve yüksek dielektrik sabiti gibi özellikleri nedeniyle termal iletkenliği istenen seviyelerde olsa bile elektronik uygulamalar için dezavantaj oluşur. Al₂O₃ yüksek ısıl genleşme katsayısına sahip olmasından ötürü entegre devrelerde kullanışlı değildir. AlN malzemesinin üretim maliyetleri yüksek olsa da gün geçtikçe ve gelişen teknolojilerle beraber üretim maliyetleri de azalmaktadır [12].



Şekil 3.4. Farklı seramikler için termal iletkenlik değerlerinin kıyaslanması [1].

Şekil 3.4.'de verilen malzemeler AlN malzemesine alternatif olarak kullanılabilecek malzemelerdir. Özellikle BN malzemesi yüksek termal iletkenliği ile öne çıkmaktadır. Fakat yüksek termal iletkenlik seviyelerine yüksek yoğunluktaki bileşimlerinde ulaşır. Saflığı düşük seviyede bulunan BN ise elektronik sektörü için yeterli özelliklere sahip değildir [1].



Şekil 3.5. AlN ve çeşitli seramiklerin termal iletkenlikleri açısından, farklı sıcaklıklara göre kıyaslanması [1].

Şekil 3.5.'de verilen malzemeler arasında AlN malzemesinin termal iletkenliği Al₂O₃'ten yüksek, BeO'dan düşüktür. Fakat BeO malzemesinin termal iletkenliği belirli bir aralıkta (0-200°C) sıcaklık arttıkça epey kayba uğramaktadır. AlN malzemesinde ise küçük bir miktar kayıp olsa da büyük bir termal iletkenlik kaybı söz konusu değildir. Ayrıca BeO malzemesinin toksik özelliğinin yol açtığı bir dezavantaj vardır [1],[4].

BÖLÜM 4. ALÜMİNYUM NİTRÜR TOZ ÜRETİM YÖNTEMLERİ

4.1. Doğrudan Nitrasyon Tekniği ile AlN Tozu Üretimi

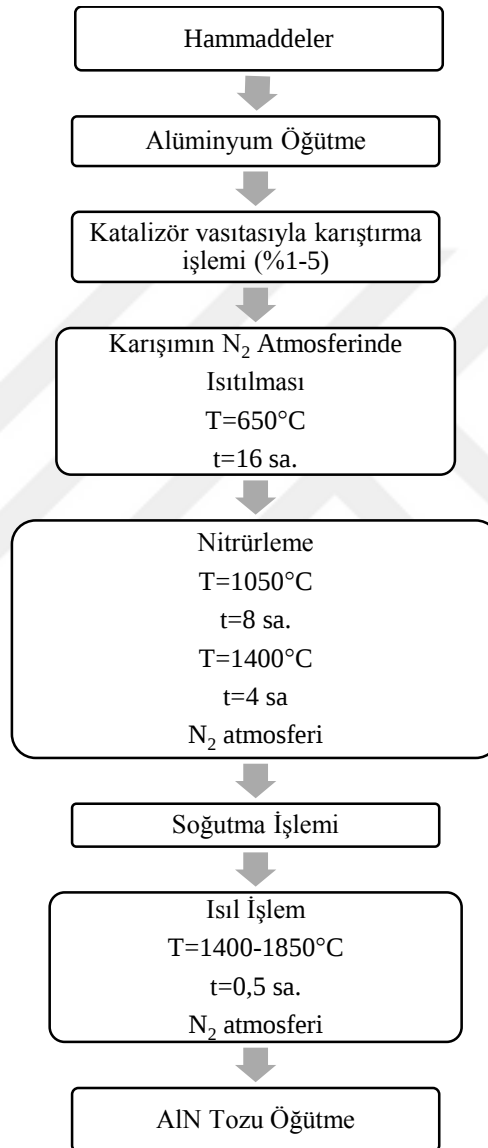
Literatürdeki AlN üretim metotları arasında bulunan doğrudan nitrasyonla üretim metodu sanayide tercih edilen aktif ve etkili yöntemlerdendir. Doğrudan nitrürleme tekniği vasıtasıyla üretim yapan firmalardan bazıları Hermann C. Stark, Toyo Aluminium ve DENKA'dır. Doğrudan nitrasyon metodunda azot kaynağıyla (NH₃ ya da saf N₂ gazları) saf Al tozlarının reaksiyonlarından AlN tozları meydana gelmektedir. Al hammaddelerinin kaynakları tabiatta buhar fazı ya da sıvı fazda yer almaktadır. Doğrudan nitrasyon tekniğiyle AlN tozlarının üretimlerinin gerçekleştirilmesinin yanı sıra AlN-Al matris kompozitlerinin de üretimleri yapılabilmektedir [1].



Reaksiyon 4.1'de verilen bu yöntemin proses adımları ise Şekil 4.1'de verilmiştir. Üretimin uzun bir zaman alması bu prosesin dezavantajıdır, bununla birlikte doğrudan nitrasyon yöntemiyle alüminyum nitrür üretimi nispeten düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesi prosesin tercih edilmesi için bir avantajdır. Fakat Al-Ca, Al-Y gibi alaşımların başlangıç malzemeleri olarak kullanımı üretimin maliyetini artırır [1].

Bu metodun ilk aşamasında alüminyum tozlarına öğütme işlemi uygulanır. Bu işlemin amacı yüzey alanını arttırarak nitrürleme hızına katkı sağlamaktır. Sonrasında karıştırma işlemi yapılarak Al tozunun katalizör (%1-5) ile karışması sağlanır. Karışan Al tozları ve katalizör 650°C'ye kadar ısıtılır ve bu sıcaklıkta 16 saat bekletilir. Sonraki işlem olarak 1050°C'ye kadar ısıtılarak 8 saat tutulur, sıcaklık

tekrar arttırılarak 1400°C'ye çıkarılır ve bu sıcaklıkta da 4 saat bekletilerek alüminyumun nitrülenmesi sağlanır. Ardından ısıtım işlemi için AlN 0,5 saat boyunca 1600-1800°C'de bekletilerek stabilizasyon sağlanır. Bununla tane büyümesinin önüne geçilmesi hedeflenmektedir. Diğer işlem olarak ortalama toz boyutunun düşürülmesi amacıyla öğütme işlemi yapılır [11].



Şekil 4.1. Doğrudan nitrüleme metodunun akış şeması [1]

Öğütme işlemi esnasında değirmen kirliliğe yol açabilir. Metalik içerikleri uzaklaştırabilmek için asitle yıkama uygulanır. Öğütme esnasında yüzeyde oksitlenme oluşmaktadır [11].

4.2. Yanma Sentezi Metoduyla (CS/SHS) AlN Tozu Üretimi

Yanma sentezi (CS/SHS) ileri teknolojik malzemelerin üretiminde kullanılan bir yöntem olup hızlı bir şekilde gerçekleşen reaksiyonları içerir. Uygulanabilirliği basittir, düşük boyutta ürünlerin elde edilmesine imkân verir. Fakat patlayıcı tehlikesinin bulunması, reaksiyonun tamamlanmaması, oluşan ürünlerin poroz yapıda olması yöntem için kısıtlayıcı faktörlerdir [11],[12].

SHS yöntemiyle yapılan çalışmalar esnasında oluşan ısı reaktantlar boyunca yanma dalgalarının iletilmesiyle karakterize edilir. Bu şekilde reaksiyon hızı kontrol açısından zor seviyelere ulaşır. Yanma sentezi metodunda elde edilen ürünlerin dönüşüm oranı, azot gazının basınç değerine, reaktantın porozite miktarına bağlıdır [11],[12].

4.3. Kimyasal Buhar Çöktürme (CVD) Yöntemi ile AlN Tozu Üretimi

Max Planck enstitüsünün geliştirmiş olduğu bu metot vasıtasıyla AlN tozları, tek kristalleri ve kaplamalarını üretmek mümkündür. Alüminyum klorür ve amonyak arasındaki reaksiyona dayanan kimyasal buhar kaplama işleminde hammadde olarak amonyak (NH₃), azot (N₂) ve alüminyum klorür (AlCl₃) kullanılır. CVD yöntemiyle AlN üretimi altı adımdan oluşan işlemlerle gerçekleşir. İlk adımda alüminyum klorür ısıtılarak 400 °C sıcaklığına getirilir. AlCl₃-AlN dönüşümünü hızlandırabilmek için gaz fazında bulunan alüminyum klorürün yoğunluğunun fazla olması gerekir. İkinci adımda olarak azot gazı, akış hızı 10 l/h hızında sisteme aktarılmasıdır. Üçüncü adımda akış hızı olarak 81 l/h hızıyla akan amonyak ile gaz karışımı karıştırılır. Dördüncü aşamada ise ara bileşikler oluştur [12].



4.2 reaksiyonu ile oluşan ara ürün odacıktaki orta bölmeye taşınır ve 1000 °C sıcaklığa ulaşması sağlanır. Reaksiyon 4.3 ile AlN ürünün üretilmesi gerçekleştirilir.



Reaksiyonların nihayetinde oluşan ürünler korozif etkiye neden olurlar. Bu etkiyi önlemek adına yapılan korozyona dayanıklı reaktör kullanma gibi işlemler üretim maliyetlerini arttırmaktadır. Reaksiyon sonucunda oluşan ürünlerden biri olan HCl'nin çevresel zararları da bu metodun dezavantajlarından biridir [1],[12].

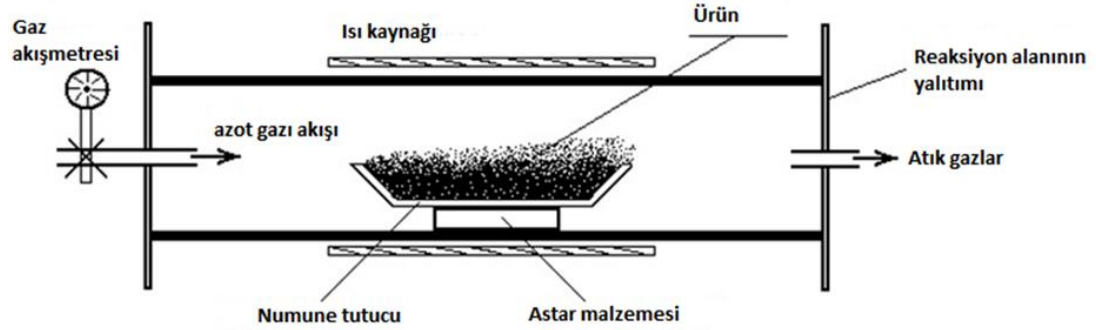
4.4. Karbotermal Redüksiyon ve Nitrürlemeyle (KTİN) AlN Tozlarının Üretimi

KTİN vasıtasıyla borürlerin, karbürlerin ve nitrürlerin üretimini gerçekleştirmek mümkündür. KTİN metodu; oksit veya hidroksit hammaddelerin indirgenmesi ve nitrürlenmesiyle metal-nitrür tozunun üretilmesi esaslarına dayanmaktadır. Reaksiyonlar Denklem 4.4 ve Denklem 4.5'i takiben yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir. Bu reaksiyonlarda karbon monoksit (CO) yan ürün olarak ortaya çıkmaktadır [1],[12].



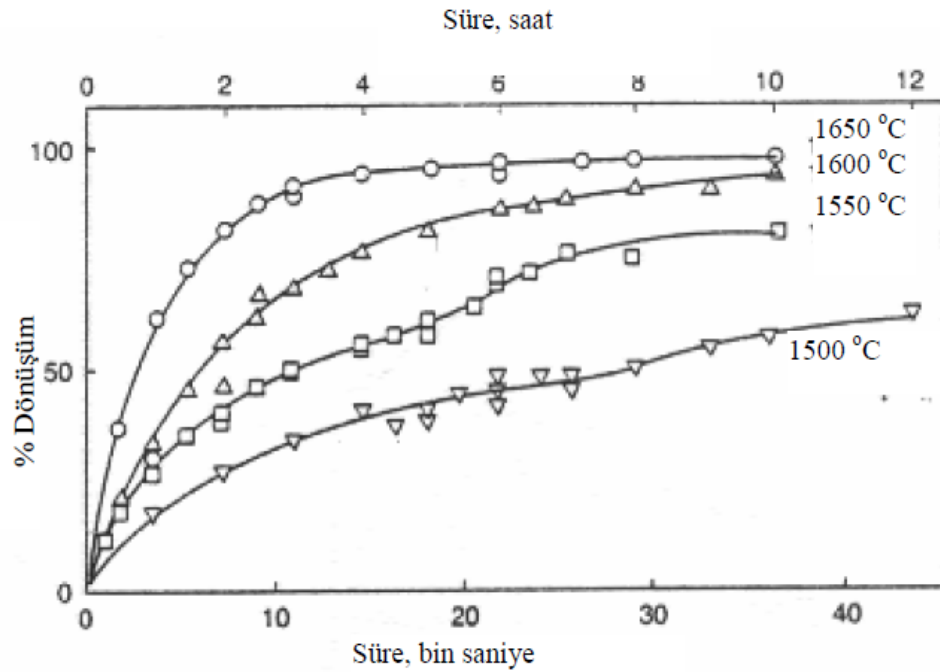
AlN sentezleyebilmek için alümina veya AlOOH gibi oksit hammaddeleri kullanılabilir. Karbon karası veya grafit karbon kaynakları olarak kullanılabilir. Bunlara ek olarak karbon kaynağı olarak şeker ve çeşitli polimerlerde kullanılabilir. Başlangıçta kullanılan hammaddelerin hazırlanış süresinde homojen bir şekilde karışması gerekmektedir. Metodun nitrasyon işlemi için N₂ ve/veya NH₃ karışım gazları kullanılır. NH₃ ve/veya N₂ atmosferinde 1400 °C ve 1800 °C arasındaki sıcaklıklara çıkarılan malzemenin nitrürleme işlemi bu sıcaklıkta gerçekleşir. Reaksiyonun sıcaklığı son olarak elde edilen ürünlerin saflığını etkilediği için düşük sıcaklıklar ekonomik olarak kayıplara yok açabilir. Fazla karbonun giderilmesi işlemi için 650 -750 °C sıcaklıklarında hava atmosferinde 1 ve 4 saat süreyle karbon yakma yapılarak karbon oranı % 0,3 altına indirilebilir. İşlemin alümina tabakası

içeriğinin artması ihtimali nedeniyle, bu işlem vakum veya nitrojen atmosferinde gerçekleştirilebilir [1],[12].



Şekil 4.2. KTİN yönteminin şematik olarak gösterimi [1].

Şekil 4.2’de şematik gösterimi verilen bu yöntemde hammaddelerin cinsi ve tane boyutu reaksiyonları direkt olarak etkiler. Gaz akış hızı ve sıcaklıkta önemli parametreler arasındadır [1].



Şekil 4.3. Dinamik sistemde Al(OH)₃'ten AlN üretimi [14].

$\text{Al}(\text{OH})_3$ tozları alümina tozlarına göre daha reaktiftir. Bu nedenle $\text{Al}(\text{OH})_3$ tozlarının hammadde olarak kullanımı reaksiyonun verimliliğini arttırmakla beraber reaksiyon gerçekleşme sıcaklığını düşürmektedir [1].

Yakawa ve ark. çalışmaların da başlangıç tozu olarak 1 μm boyutundaki $\text{Al}(\text{OH})_3$ tozları kullanılmıştır. Fırın atmosferinde bulunan O_2 gazlarının korozif etkisinden etkilenmemek için 700°C sıcaklıklarına kadar Ar gazını (%99,99 safiyette) kullanarak önlem almışlardır. Söz konusu sıcaklıktan sonra % 0,5 C_3H_8 gazını içeren $\text{C}_3\text{H}_8\text{-NH}_3$ karışımı 4 lt/dk debiyle sisteme verilmiştir. Sıcaklık 1000 ve 1400°C'ye ulaşacak şekilde, 0-120 dk süre aralığında testler yapılmıştır. Çalışmalar statik sistemde yapılmıştır. Toplam gaz akış debisi 4 lt/dk olarak belirlenmiştir. Çalışmanın optimum olarak belirlenen parametreleri 1300°C sıcaklık ve 2 saattir. Çalışma sonucu nihai olarak elde edilen tozların parçacık olarak boyutları 144 nm'dir. Oksijen içeriği ise ağırlıkça %1,6'dır. Alümina yerine daha reaktif olan $\text{Al}(\text{OH})_3$ kullanılması ve gaz karışımlarının etkisiyle bu sonuçlara ulaşıldığı düşünülmektedir. Ayrıca çalışmanın bir diğer sonucunda yaklaşık 1200°C'de %70 oranla dönüşüm sağlanmıştır. Dönüşümün başladığı sıcaklık olarak 1100°C tespit edilmiştir [14].

BÖLÜM 5. SİLİSYUM NİTRÜR VE ÖZELLİKLERİ

5.1. Kullanım Alanları

Silisyum nitrür aşınma direncinin yüksek olması nedeniyle aşınmaya dayanım gerektiren seramiklerde sıkça kullanılmaktadır. Ayrıca yüksek sıcaklık dayanımı gerektiren parçaların imalinde de kullanılır. Kovalent bağları oldukça güçlü olan bu malzemelerin termal özellikleri ve mekanik özellikleri çok iyidir. İyi oksidasyon ve termal gerinme direncine sahiptir. Günümüzde otomotiv sanayinde daha çok kullanılmaktadır. Özellikle motor parçalarında, gerilmelere ve yüklere dayanımı sebebiyle, metallere alternatif olarak kullanılırlar. Şekil 5.1.'de birçok kullanım alanı verilen Si_3N_4 sert ve hafif olmasının yanı sıra termal yayınma katsayısı da düşüktür. Yüksek sıcaklık dayanımı, üstün termal şok direnci, mükemmel aşınma direnci iyi kırılma tokluğu ve iyi oksidasyon direnci silisyum nitrürün özellikleri arasındadır [2].

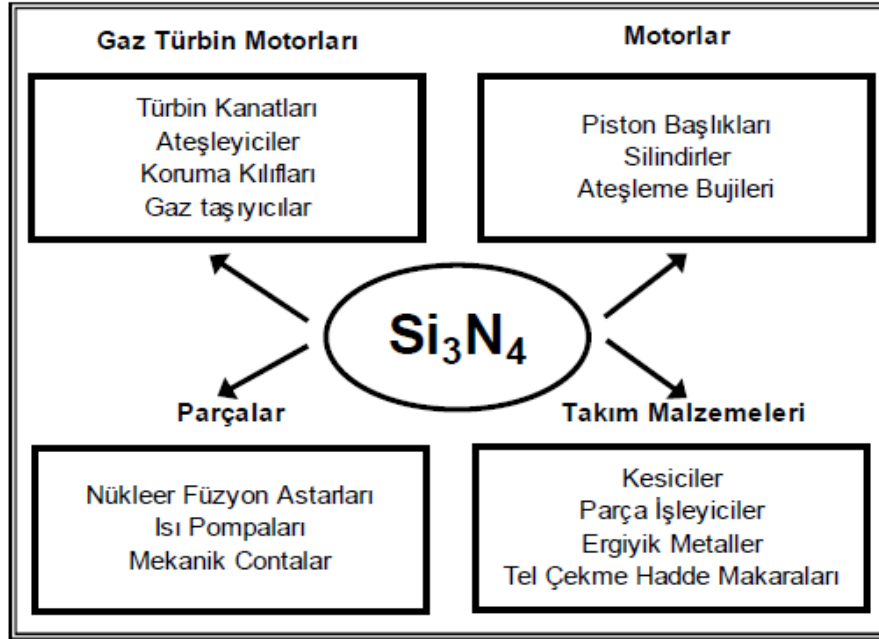
Biyomalzeme olarak kullanılabilen Si_3N_4 'ün sitotoksisite testleri ile biyolojik olarak uygun bir profile sahip olduğunu göstermektedir. Si_3N_4 olumsuz bir etki gözlenmeden omurga cerrahisi alanında 3 yıl süreyle implant olarak kullanılmıştır. [15].



Şekil 5.1. Si_3N_4 turboşarj pervanesi [16].

Sinterlenmiş Si_3N_4 çok iyi aşınma direncine sahip olması, düşük sürtünme ve düşük yoğunluk özellikleriyle rulman ve bilyalı yataklar için kullanışlı bir malzemedir. Bununla birlikte silisyum nitrürün; motorlarda ateşleme bujileri, piston başlıkları ve silindirler gibi uygulama alanları vardır. Isıl özellikleri sayesinde metal eritme potalarında da kullanılan bu malzeme ısı ve mekanik özellikleri geliştirildiğinde kullanım alanlarının daha da artması beklenmektedir [16].

Silisyum nitrürün yüksek sertlik ve çok düşük termal genleşme katsayısı gibi özelliklerinden yararlanılarak havacılık alanında kullanılan kızılötesi bir kameranın gövde yapısı üretilmiştir. Silisyum nitrür kullanılarak uydular için sert, büyük ölçekli ve hafif, bununla birlikte düşük termal genleşme özelliğine sahip bir malzeme elde edilebilir. Temel olarak havacılık endüstrisindeki türbin kanatları için kullanılan dinamik test ekipmanlarında tercih edilen silisyum nitrür malzemesi, çok daha yüksek frekansların elde edilerek yorulma test süresini ve maliyetlerini azaltır. Ayrıca elektrik elektronik mühendisliği alanında, silisyum nitrür bileşenleri özel uygulama alanlarıyla ön plana çıkmaktadır. Isıtıcı ayırma ve koruma plakalarının yanı sıra sıcaklık ve aşındırıcı atmosfere dayanan tahrik silindirleri; ince film için güneş pili üretimi CVD ve PVD kaplama ekipmanlarındaki kullanımı ile uygulama alanı geliştirilmiştir [17].



Şekil 5.2. Si_3N_4 kullanım alanları [2].

Şekil 5.2.'de verildiği üzere Si_3N_4 'ün gaz türbin motorlarında, parçalarda, motorlarda ve takım malzemelerinde de kullanım alanları bulunmaktadır. Bunun haricinde Si_3N_4 için diğer bazı kullanım alanları aşağıda verilmiştir [18].

- Boru şekillendirme araçları,
- Gelişmiş seramik borular,
- Rulmanlar,
- Tel çekme araçları,
- Sızdırmazlık halkaları ile
- Tüpler ve borular.

5.2. Özellikleri

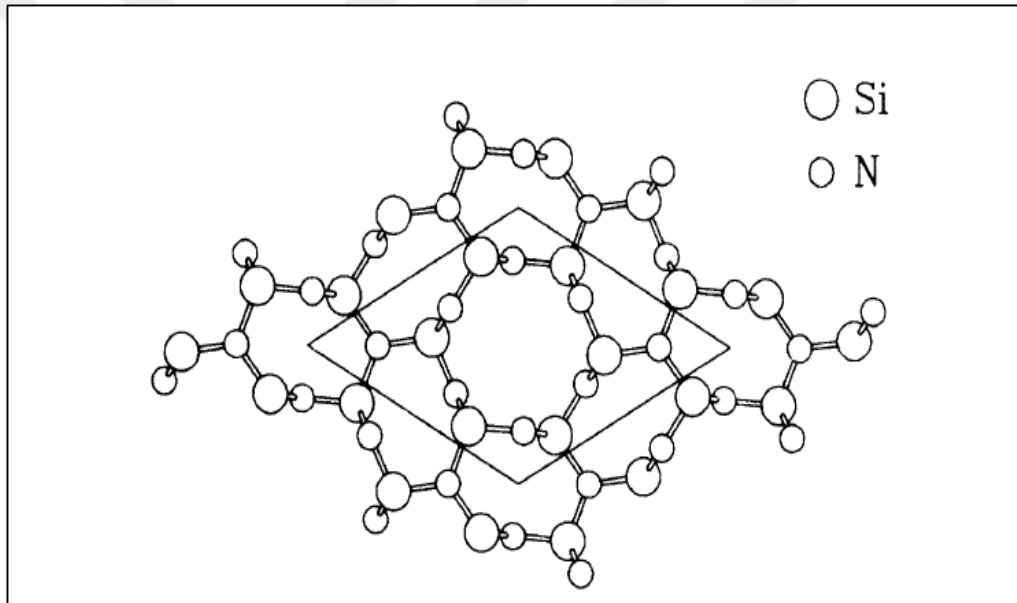
5.2.1. Fiziksel kimyasal ve mekanik özellikleri

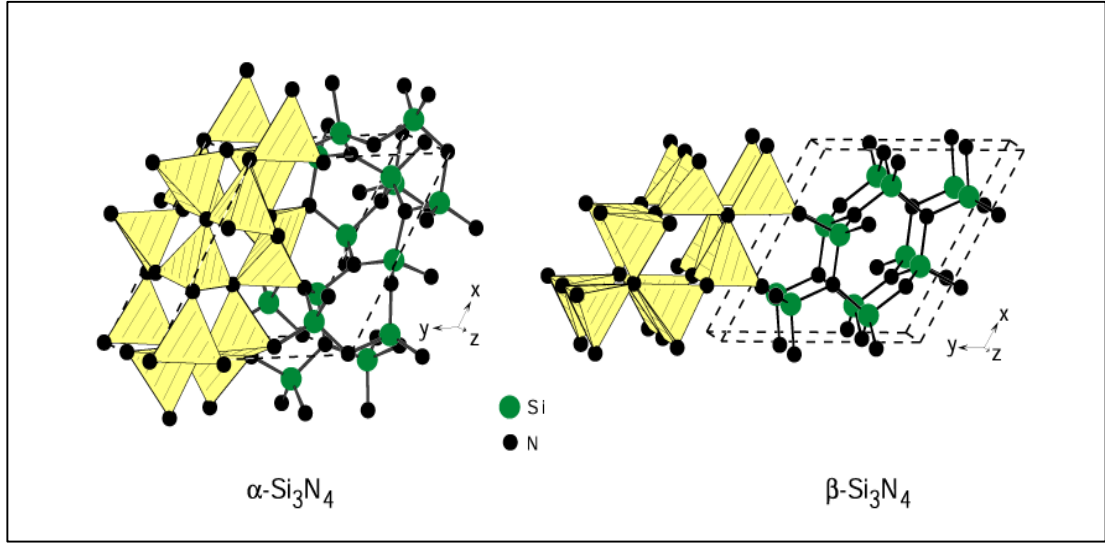
Silisyum nitrür malzemeler α , β ve γ olmak üzere üç farklı polimorfik yapıdadırlar. Silisyum nitrürün kristal kafes yapısı hegzagonaldır [19],[20].

Tablo 5.1. Si_3N_4 modifikasyonunun kafes parametreleri [20].

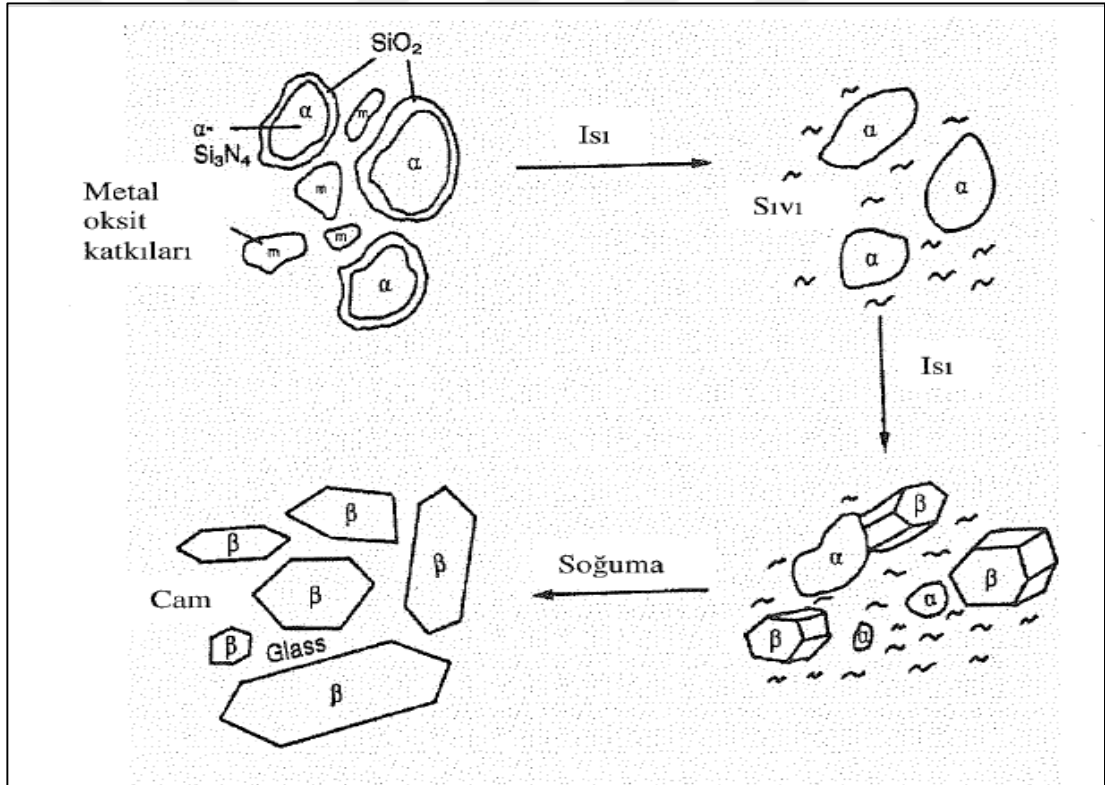
Modifikasyon	$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	$\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$
Kafes parametresi			
a(nm)	0,7818	0,7595	0,7738
c(nm)	0,5591	0,2923	

$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ düşük sıcaklık polimorfudur. Si_3N_4 'ün bu fazı 1400 °C sıcaklığına kadar kararludur. Karakteristik (001) düzlemleri olarak hekzagonal yapıya sahiptir. Yapısal olarak üç boyutlu kovalent ağ oluşturan yapı Si_3N_4 tetrahedraları içerir. Bu polimorfun daha sert olmasının nedeni $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'deki uzun dizilimdir. α ve β formlarında yoğunluk birbirine yakın olup 3,20 gr/cm³ civarındadır. 1350 °C ve 1400 °C sıcaklıkları arasında $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ve $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ dönüşümü gerçekleşmektedir [21].

Şekil 5.3. Si_3N_4 kafes yapısı. Paralelkenar birim hücreni göstermektedir [19].



Şekil 5.4. α Si_3N_4 ve β Si_3N_4 kristal yapıları [20].



Şekil 5.5. Si_3N_4 α - β dönüşümünün şematik olarak gösterimi [22].

Si_3N_4 seramikleri güçlü kovalent bağ yapısına sahiptir. Bu nedenden ötürü difüzyon katsayısı düşük olmakla birlikte sinterlenmesi de zorlaşır. Si_3N_4 malzemelerinin yoğunlukları düşük, sertlikleri yüksek, aşınma dirençleri çok iyi seviyelerdedir. Ayrıca Si_3N_4 'ün mükemmel ısı şok direnci ve iyi seviyelerde oksidasyon direnci

mevcuttur ve sinterleme tekniğine bağlı olarak özellikleri değişiklik gösterebilir. Yüksek sıcaklarda bu özelliklerini muhafaza edebilmelerinden ötürü tercih edilirler [20].

Tablo 5.2. Si₃N₄'ün özellikleri [23]

	Üretim Yöntemleri			
	Sıvı faz reaksiyonu SiCl ₄ /NH ₃	Si'nin N ₂ ile Nitasyonu	Karbotermik redüksiyon SiO ₂ N ₂ ile	Buhar fazı reaksiyonu SiCl ₄ /NH ₃
Üretici	UBE	H.C. STARK	Toshiba	Toyo Soda
Kalite	SN-E 10	H1	-	TSK TS-7
Metalik safsızlıklar(%)	0,02	0,1	0,1	0,01
Metalik olmayan safsızlıklar(%)	2,2	1,7	4,1	1,2
α-Si ₃ N ₄ (%)	95	92	88	90
β-Si ₃ N ₄ (%)	5	4	5	10
SiO ₂	2,5	2,5	5,6	-
Yüzey alanı	11	9	5	12
Ortalama parçacık boyutu (μm)	0,2	0,8	1,0	0,5
Görünür yoğunluğu (g/cm ³)	1,0	0,6	0,4	0,8

5.2.2. Termal ve elektriksel özellikleri

Silisyumun ve azotun arasında bulunan kimyasal bağlar yüksek kovalent tabiatlıdır. Si ve N arasındaki bağın enerjisi $7,2 \cdot 10^{-19} \text{ J.at}^{-1}$ 'dir. Si₃N₄'ün kovalent bağları kuvvetli bağlardır, buna iki bileşenin atomlarının küçük olması ve de bağ boylarının kısa olması yol açar. Si₃N₄ kovalent bağ enerjisinin değeri $E_0=10,87 \text{ eV}$ ve iyonik bağ enerjisi $E_p=3,04 \text{ eV}$ olarak tespit edilmiştir. α, β ve γ-Si₃N₄ olmak üzere üç adet kristal form mevcuttur. α-Si₃N₄'ün kararsızlığı β-Si₃N₄'e göre daha fazladır ve yaklaşık 1500 °C'de β-Si₃N₄'e dönüşüm gerçekleşir. α ve β-Si₃N₄'e ait ısı genleşme katsayılarında farklılık vardır, bunun nedeni ise kafes parametrelerinde ve özellikle c ayrıtlarında ki farklılıktır [23].

α -Si₃N₄ fazında iki adet büyük iyon birim bir hücreye yerleşir ancak β -Si₃N₄ yerleşemez. Ayrıca yabancı atomların beta yapısında daha küçük miktarda tutulduğu bilinmektedir. Katyonlara ait iyonların çaplarının artması, nadir toprak iyonlarının tutulmasının derecesinin artmasına neden olur [2].



BÖLÜM 6. SİLİSYUM NİTRÜR TOZ ÜRETİM YÖNTEMLERİ

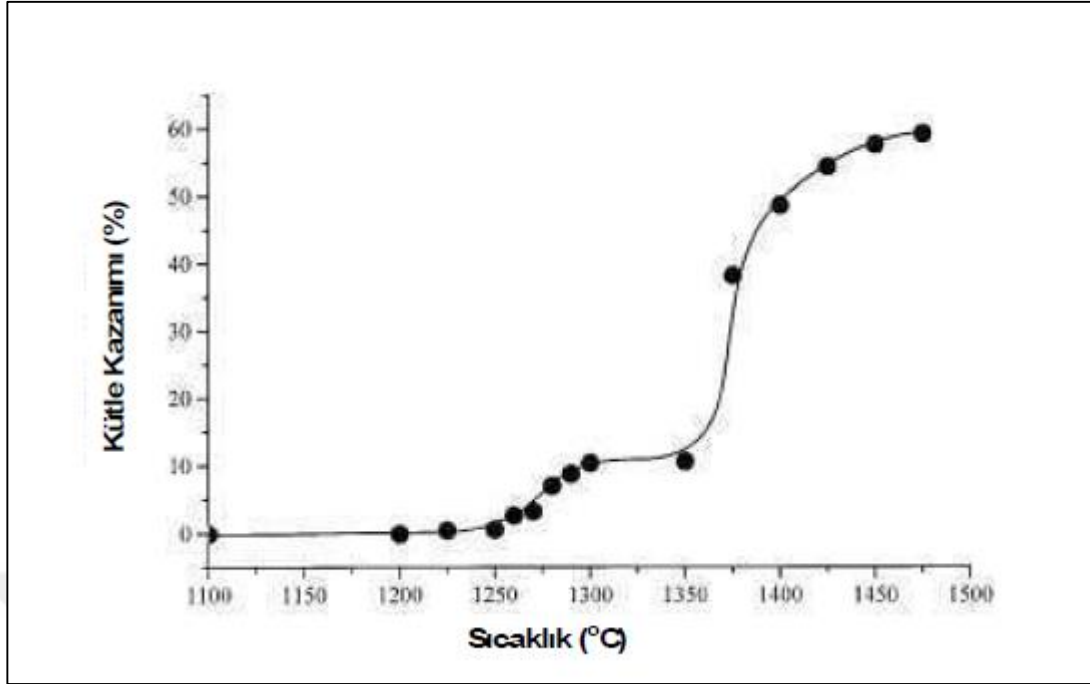
6.1. Silisyumun Doğrudan Nitrülenmesiyle Üretimi

Yaygın bir biçimde kullanılan bu yöntem elementel halde bulunan silisyumun doğrudan nitrasyonla üretilmesini sağlar. Silisyumun nitrasyon işlemi iki adımda gerçekleşen bir süreç olmakla beraber gaz-katı reaksiyonlarıyla kontrol edilir. Silisyum tozu azot ve amonyak atmosferinde 1200°C ve 1400°C sıcaklıklarına kadar ısıtılır. Günümüzde kullanılmakta olan bu yöntemin reaksiyonu:

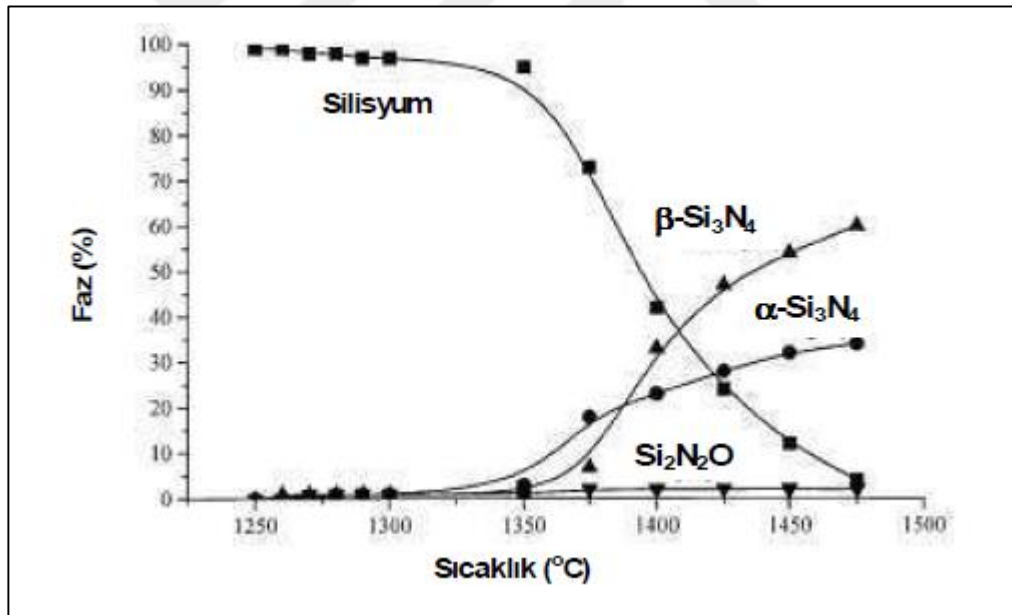


Bu yöntemde katalizör olarak demir kullanılır. Düşük maliyetli bir teknik olsa da silisyum tozundan gelen Al, Fe, Mg, Ca gibi safsızlıkları gidermek için sentez sonrası asit liçinin yapılması gerekmektedir.

Yapılan bir çalışmada Si tozları 900 ile 1475°C arasında bulunan sıcaklıklarda nitrülenmişlerdir. Çalışmada kullanılan azot gazının debisi 100 ml/dk'dır. 1250 ve 1300°C arasında az miktarda kütle kazanımı görülmüştür. Bu sıcaklık aralığında kütle dönüşüm oranı %15'tir. 1400°C üzerinde ise kütlede artış görülmüştür. Bu sıcaklığın üzerinde nitrasyon değeri %66,7'dir [2].



Şekil 6.1. Si tozunun azot atmosferi altındaki kütle değişimi [2]



Şekil 6.2. Azot atmosferinde ısıtılan Si tozlarının fazları [2]

6.2. Diimid Prosesi ile Üretim

Ekonomik olarak pek avantajlı olmasa da yüksek saflığa sahip ve ticari kalitede tozların üretilmesi için kullanılan yöntemdir. SiCl_4 ve NH_3 ortam sıcaklığında veya daha düşük bir sıcaklıkta kontrollü koşullarda alttaki reaksiyon gerçekleşir:



Reaksiyonun ürünleri $\text{Si}(\text{NH})_2$ ve NH_4Cl karışımıdır. 1000°C 'de amorf Si_3N_4 parçacıkları elde etmek için kalsine edilir.



6.3. Silisyumun Halojenürlerinin Nitrürlenmesi

Aşağıdaki denklemde gaz fazında bulunan SiCl_4 $1000\text{-}1200^\circ\text{C}$ arasında amonyak gazı ile tepkimeye girerek Si_3N_4 'ü oluşturur.



Tepkime sonrası oluşan ürüne ısıtma işlemi uygulanır ve $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ oluşur. Bu arada kalan klorun sistemden uzaklaştırılması gerekmektedir. Diimid pirolizi yönteminde tepkime normal veya daha düşük sıcaklıkta organik bir çözücüde olur ve diimid oluşur. 1200°C ile 1350°C arasında N_2 veya NH_3 atmosferinde ısıtılarak amonyak uzaklaştırılır ve kristalleşme gerçekleşir [2].

6.4. Karbotermal İndirgeme ve Nitrüleme (KTİN) ile Üretimi

Si_3N_4 'ün KTİN yöntemiyle üretimine ait reaksiyon 6.5'da verilmiştir. Literatür verilerinde kabul edilen bilgilere göre reaksiyon gerçekte SiO ara fazının oluşumuyla meydana gelmektedir. 1500°C 'den yüksek sıcaklıklarda SiC oluşumu da gözlemlenebilir. Yüksek azot basıncı Si_3N_4 ürününün oluşumunu artırır.



Yüksek sıcaklıklardaki β fazına dönüşüm esnasında elde edilen üstün özelliklerden ötürü kompaktlanmış yapıların üretilmesi için genellikle ince taneli yapıda α - Si_3N_4 hammaddesi tercih edilir. Karbotermal reaksiyonun esnasında SiO_2 ve karbon arasında silisyum oksit gazı oluşmaktadır:



SiO sistemde bulunan N_2 ile reaksiyona girerek aşağıdaki reaksiyonla Si_3N_4 fazını oluşturur:



Silisyum nitrürün oluşumu için araştırmacılar daha ucuz hammaddeler, alternatif kaynaklara yönelmektedirler. Bunların arasında kil ve pirinç kabuğu da bulunmaktadır. Pirinç kabuklarıyla yapılan çalışmalarda olumlu sonuçlardan bahsedilmektedir [2].

KTİN metoduyla Si_3N_4 tozlarının oluşma oranları başlangıç malzemelerinin yüzey alanlarına bağlıdır. Si_3N_4 üretimini arttırmak başlangıç malzemeleri olan silika ve karbonun spesifik yüzey alanlarının arttırılması ile sağlanabilir. Bu yapılan işlem Si_3N_4 'ün toz formunda sentezlenerek oluşan parçacıkları ve de çekirdekleşme aşamasını etkiler. KTİN prosesiyle Si_3N_4 üretiminin temel problemi nihai üründe oluşan metalik safsızlıklardır. Bunun yanı sıra reaksiyona girmeyen artık karbonda yapıda kalabilir. Atık karbon yapıdan ikinci işlemle hava atmosferinde ve $650\text{ }^\circ\text{C}$ 'in üzerinde ısıtılarak kolayca ayrılabilir.

6.5. Dinamik Karbotermal İndirgeme ve Nitrürleme Yöntemi ile α -Si₃N₄ üretimi

Kurt ve Güzelvardar [24] tarafından yapılan deneysel çalışmada %1 Na₂SO₄ içeren yüksek saflıktaki %99 koloidal SiO₂ ve %98,4 safiyetteki mangal kömürü karası kullanmıştır. Belirli bir boyut aralığında bulunan (0,5-2 mm) SiO₂ + C granüller özel tasarım fırına yerleştirilerek 1450°C'de N₂ gazı akışı altında döndürülerek farklı sürelerde test edilmiştir. Isıtma ve soğutma hızı 5 °C/dk seçilmiştir. N₂ gazının akışı reaksiyon boyunca 0,9 lt/dk'dır. Silindirik Al₂O₃ tüp 3 voltluk bir servo motor vasıtasıyla 1,38 dev/dk. ile döndürülmüştür. DKTİN işlemi sonrası elde edilen nihai ürünler 900 °C'de 60 dakika bekletilerek karbon yakma işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlemin amacı serbest karbonun yapıdan uzaklaştırılmasıdır. DKTİN işlemi sonrası granül yapıda bulunan hammaddelerin rengi dışında çok fazla değişimlere uğramadığı, granül olarak kaldığı rapor edilmiştir. Düşey ekseninde sürekli olarak dönebilen, atmosfer kontrolü altındaki fırında, 1450 °C'de 1,5 saat süre ile yapılan deneysel çalışma sonucu bir miktar β -Si₃N₄ fazıyla beraber yüksek oranda α -Si₃N₄ üretilmiştir. Yapılan çalışmada aynı zamanda kullanılan karbon kaynağı sonucu bir miktar safsızlık olduğu da rapor edilmiştir [24].

Bağcı yaptığı çalışmalarda 5 °C/dk ısıtma hızında, 500 °C ve 1000 °C'de izotermal bekleyerek ardından sentezleme sıcaklığı olan 1420 °C sıcaklıkta 10 saat tutarak ardından yine 500 °C ve 1000 °C'de izotermal bekletilerek soğutulmuştur [22]. Yapılan çalışmada deney esnasında 1200 °C sıcaklığına kadar düşük bir oranda azot ile beslenmiş hemen sonrasında akış debisi arttırılmıştır. Soğuma süresince, sıcaklık 1200 °C'ye indiğinde dönüşmemiş karbonun yanma olasılığına karşılık azot gazı akışı devam ettirilmiştir. Hazırlanan sepiyolit karışımlarından nihai olarak 25 gram toz ürün elde edilmiştir. Nihai olarak üretilen seramik tozlarının içeriği %70 α -Si₃N₄ ve % 30 β -Si₃N₄'dir. Boyutları ise 0,5-4 µm arasında değişmektedir [22].

BÖLÜM 7. MALZEME VE METOT

7.1. Deneylerde Kullanılan Hammaddeler

Katı karbon kullanmaksızın DKTİN ile AlN tozu üretmeye yönelik yapılan deneylerde Al hammadde kaynağı olarak Merck firmasından tedarik edilen Al(OH)₃ (Katalog Nu.1.01091.1000) tozları kullanılmıştır. Al(OH)₃ başlangıç tozunun özellikleri Tablo 7.1’de verilmiştir. İlgili toza ait XRD verisi ise Şekil 7.1’de ve EDX verisi ise Şekil 7.2’de paylaşılmıştır. Bu analiz sonucu tozların Gibsit fazında olduğu görülmektedir.

Tablo 7.1. Deneylerde kullanılan Al(OH)₃ tozlarının özellikleri [26].

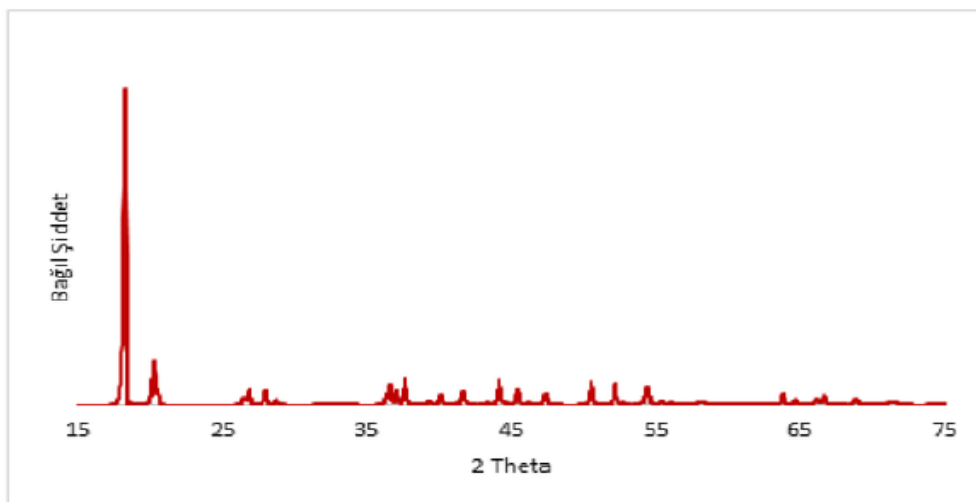
Yoğunluk	2,42 g/cm ³ (20 °C)
Erime noktası	300 °C
pH değeri	8-9 (100 g/l H ₂ O 20 °C)
Çözünürlük	0,0015 g/l
Boyut aralığı (< 150 µm)	% 90
Kütle yoğunluğu	90 g/150 ml
Sodyum miktarı	≤ % 0,3
Demir miktarı	≤ % 0,01
Sülfat miktarı	≤ % 0,05
Klorid miktarı	≤ %0,01

Bazı deneylerde ISAF-220 kodlu katı karbon (karbon siyahı) kullanılmış olup Körfez Petro-Kimya Rafinerisinden temin edilmiştir. Karbon tozunun safiyeti % 98,9 olup hava atmosferinde 1000 °C’de yakma sonrası çıkan külün EDX analizi Şekil 7.3’de verilmiştir [1]. Deneylerde azot kaynağı olarak azot (N₂) ve amonyak (NH₃) gazları kullanılmıştır. Bu gazlar yaklaşık %99,9 gibi çok yüksek safiyette olup Artok firmasından temin edilmiştir. Bazı test ve uygulamalarda sisteme belirlenen oranlarda (yaklaşık %99,9 saflıkta) propan (C₃H₈) gazı da ilave edilmiş olup yine Artok’tan temin edilmiştir.

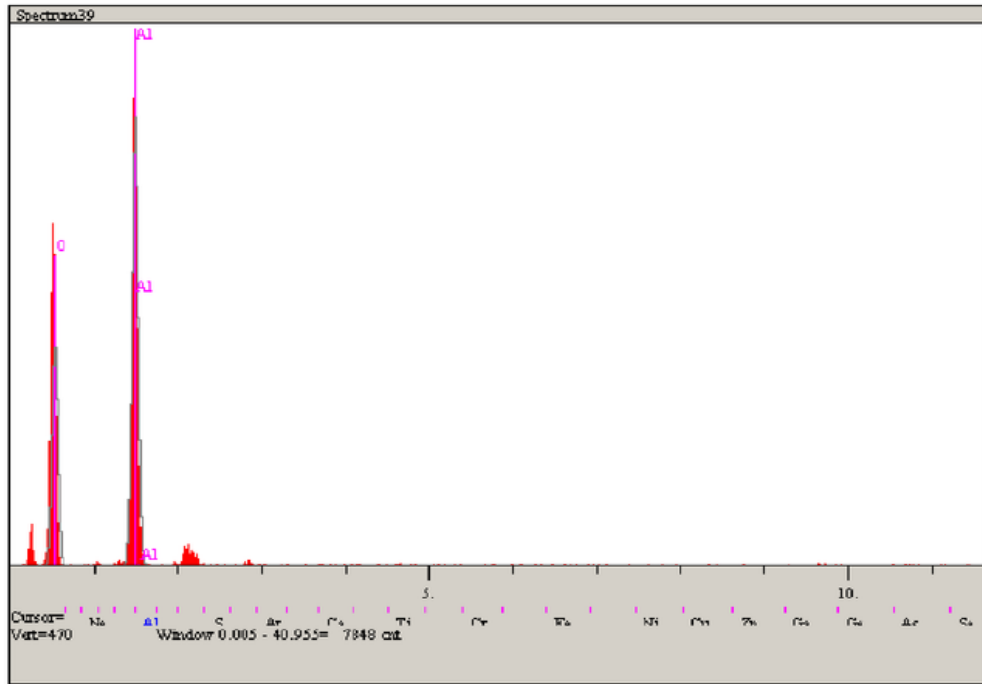
Si_3N_4 üretmeye yönelik yapılan deneylerde ise silisyum kaynağı olarak Ege Kimya A.Ş.'den sağlanan içerisinde % 1 oranında Na_2SO_4 içeren VN2 kodlu silika tozu kullanılmıştır. Si_3N_4 üretiminde de nitrürleyici olarak N_2 ve NH_3 gazları kullanılmıştır. İndirgeyici olarak ise propan (C_3H_8) gazı kullanılmıştır. Ayrıca NH_3 'nda indirgeyici etkisinden yararlanılmıştır. Söz konusu gazlar AlN üretiminde kullanılan gazlarla aynı olup Artok firmasından temin edilmiştir.

Hem AlN ve hem de Si_3N_4 tozu üretiminde kullanılan azot, propan ve amonyak gazlarının akışlarını kontrol etmek ve uygun değerlerde akmasını sağlamak amacıyla ALICAT Marka hassas kütle akış metreleri (MFC) kullanılmıştır. Gaz akış debileri söz konusu MFC'ler ve yazılım kullanılarak 1 ml/dk hassasiyette ve bir bilgisayar üzerinden kontrol edilmiştir.

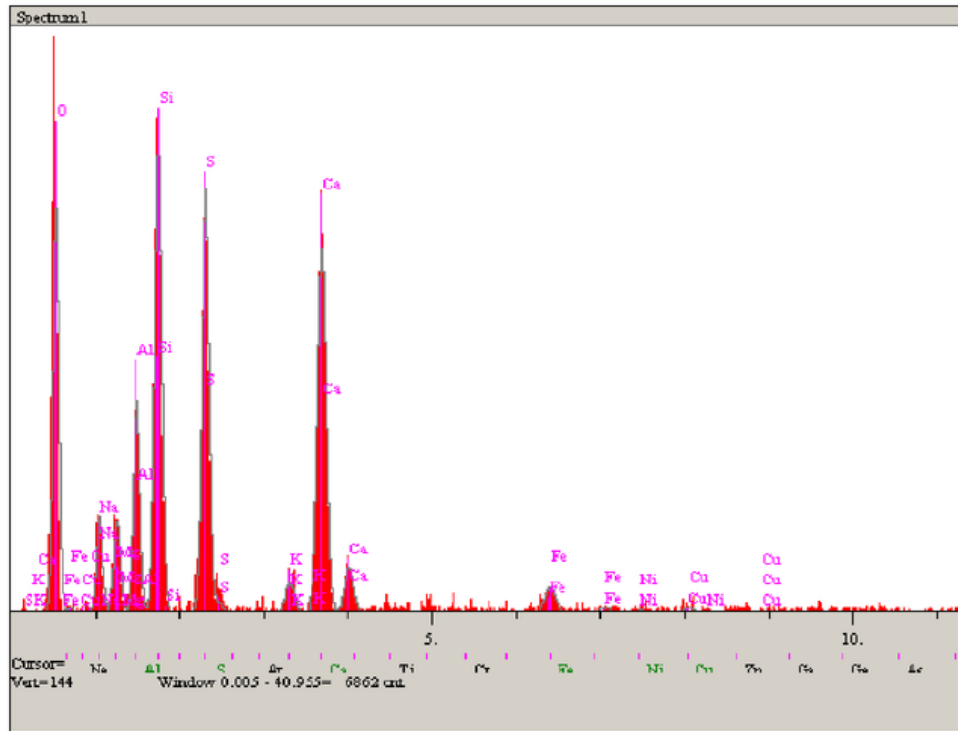
Fırından çıkan fırın egzoz gazlarının çıkışını kolay izleyebilmek için özel tasarımı içi su ile dolu şeffaf gaz akış şişeleri kullanılmış ve egzoz gazları bu şişeden geçirilerek polietilen esaslı özel bir boru marifeti ile laboratuvar dışına atılmıştır. Şeffaf şişe içinden geçen gazın renk değişimini gözlemlemeye izin vermekte ve böylece reaksiyonların geçiş sıcaklıkları hakkında da fikir edinilmektedir. Tüm reaksiyonlar grafit reaktörler içerisinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 7.4).



Şekil 7.1. $\text{Al}(\text{OH})_3$ hammaddesinin / tozlarının XRD pikleri.



Şekil 7.2. $\text{Al}(\text{OH})_3$ tozlarının elementel analiz (EDX) sonuçları.



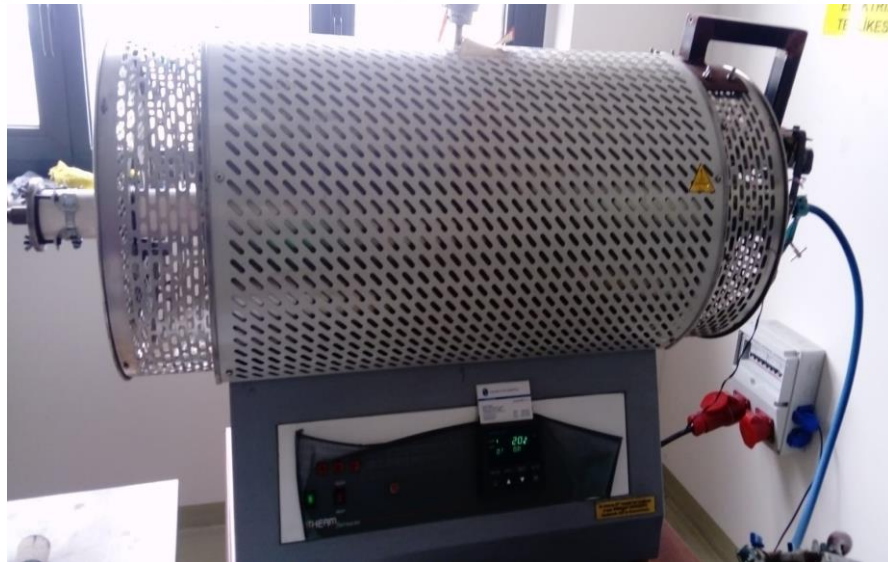
Şekil 7.3. Uygulanan kül testi sonrası karbon karasından arda kalan küllerin EDX sonuçları.



Şekil 7.4. AlN üretimi amaçlı DKTİN işlemlerinde kullanılan grafit reaktör (a) ve Si_3N_4 üretiminde kullanılan Al_2O_3 tüp (b).

7.2. Deneylerde Kullanılan Teçhizatlar

Deneylerde granülleme işleminin öncesinde ve işlem esnasında homojenizasyonu sağlamak amacıyla polietilen kaplar ve karıştırıcı kullanılmıştır. Tozların homojen olarak karışması, granülleme ve kurutma işlemleri sonrasında DKTİN deneyleri gerçekleştirilmiştir. DKTİN işlemlerinde modifiye edilmiş Proterm marka yatay tüp fırın kullanılmıştır (Şekil 7.5).



Şekil 7.1. DKTİN işlemlerinde kullanılan Protherm marka atmosfer kontrollü yatay tüp fırın.

Atmosfer kontrollü döner tip tüp fırın maksimum 1600°C sıcaklıkta kullanılabilir. Fırına gaz giriş ve çıkışı hassas kütle akış metreleri (MFC) kullanılarak kontrol edilmiştir. Fırın ısıtma ve soğutma hızı $5^\circ\text{C}/\text{dk}$ olacak şekilde ve

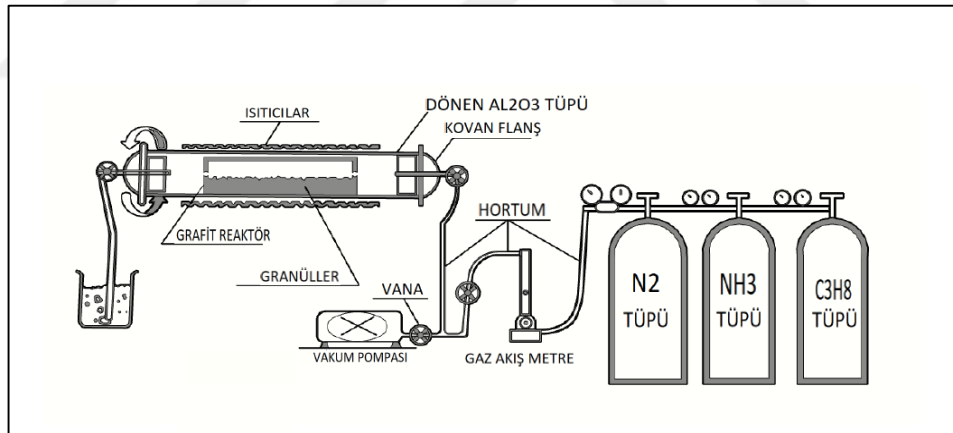
tüm deneyler için sabit belirlenmiştir. Fırının dış soğutma sistemi bulunmadığından belirtilen soğutma hızı 700 °C'lere kadar geçerli olup bu sıcaklığın altına fırın daha düşük hızlarında soğumaktadır. Ayrıca bir servo motor ve sürücü marifeti ile fırın tüpü istenilen hızlarda döndürülebilmektedir.

Belirli reçetelerle hazırlan karışımlar dinamik sistemin avantajını kullanmak ve ayrıca gaz akışı altında tozların uçuculuğunu da önlemek amacıyla toz karışımlarına granülleme işlemi yapılmıştır. Kontrollü granülleme işlemi bir kap içerisinde ve bağlayıcı olarak hacimce %5'lik gliserol içeren alkol çözeltisi ile yapılmıştır. Elde edilen granüller eleklerden geçirilmiş, belirli bir granül boyut aralığı ($\leq 3\text{mm}$) DKTİN işlemine alınmıştır. Bu boyut aralığının seçilmesindeki amaç reaktörün içerisindeki granüllerin kaymasını önlemek ve yuvarlanma şeklinde hareket etmesini sağlanarak granüllerin azot gazı ile etkili ve kolay reaksiyona girebilmelerine imkân sağlamaktır. Granüller DKTİN prosesi öncesinde Protherm marka PLF 130/18 model kül fırında, alümina kayıkçıklar içerisinde 100°C'de 8 saat süreyle kurutulmuştur. Kurutma işleminin amacı granül yapıdan alkol ve nemi uzaklaştırmaktır. Kurutma sistemi sonrası belli bir boyut (0,5 – 3 mm) aralığındaki granüller DKTİN işlemi için özel olarak tasarlanmış grafit ve Al_2O_3 reaktöre yerleştirilerek DKTİN işlemine tabi tutulmuştur (Şekil 7.7). Kullanılan karışım hammaddeleri ve kullanılan gazlar Tablo 7.2'de verilmiştir. AlN üretimine yönelik yapılan deneylerin tamamı grafit reaktör ile tamamlanmıştır. Önceki çalışmalarda görüldüğü üzere grafit reaktörde kimyasal olarak amonyak gazının etkisiyle aşınmalar olmuştur [1]. Bu nedenle grafit reaktör yerine aşınmaya dayanıklı alümina reaktör kullanımına geçilmiştir. DKTİN işlemi sonrası ürünler agat havanda hafif öğütme işlemine tabi tutulmuştur (Şekil 7.6). DKTİN işlemleri sonucunda elde edilen reaksiyon ürünleri, propan veya fazla karbon kullanımından kaynaklı karbon safsızlığı içermektedir. Söz konusu kalıntı karbonu üründen uzaklaştırmak amacıyla PLF 130/18 model Protherm marka kül fırın içerisinde alümina kayıkçıklar kullanılarak karbon yakma işlemi yapılmıştır.



Şekil 7.2. DKTİN sonrası granüllerin öğütme işlemlerinde kullanılan agat havan.

Karbon yakma işlemleri sonrası elde edilen ürünler XRD ve SEM analizlerine tabi tutulmuştur. SEM analizlerini gerçekleştirmek amacıyla, JEOL 6060 LV marka cihazdan yararlanılmıştır. Oluşan reaksiyonlar hakkında bilgi sahibi olmak ve fazları belirlemek amacıyla Rikagu D/Max-2200 PC marka X-ışını difraktometre cihazı kullanılmıştır.



Şekil 7.3. DKTİN metoduyla Si_3N_4 üretiminde kullanılan deney düzeneğinin şematik olarak gösterimi

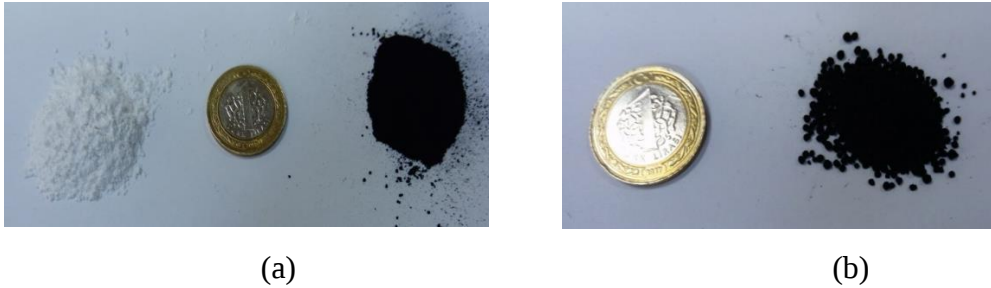
Tablo 7.2. AlN ve Si_3N_4 üretiminde kullanılan hammaddeler, kullanılan gazlar ve üretim metodu

Üretilen Seramik Tozu	Karışım Hammaddeleri	Kullanılan Gazlar	Üretim Yöntemi
AlN	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{N}_2 + \text{NH}_3 + \text{C}_3\text{H}_8$	DKTİN
	$\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{C}$	$\text{N}_2 + \text{NH}_3$	
	$\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	$\text{N}_2 + \text{NH}_3$	
Si_3N_4	SiO_2	$\text{N}_2 + \text{NH}_3 + \text{C}_3\text{H}_8$	DKTİN
	$\text{SiO}_2 + \text{C}$	$\text{N}_2 + \text{NH}_3 + \text{C}_3\text{H}_8$	

7.3. Deneylerin Yapılışı

7.3.1. DKTİN ile AlN tozu üretimi

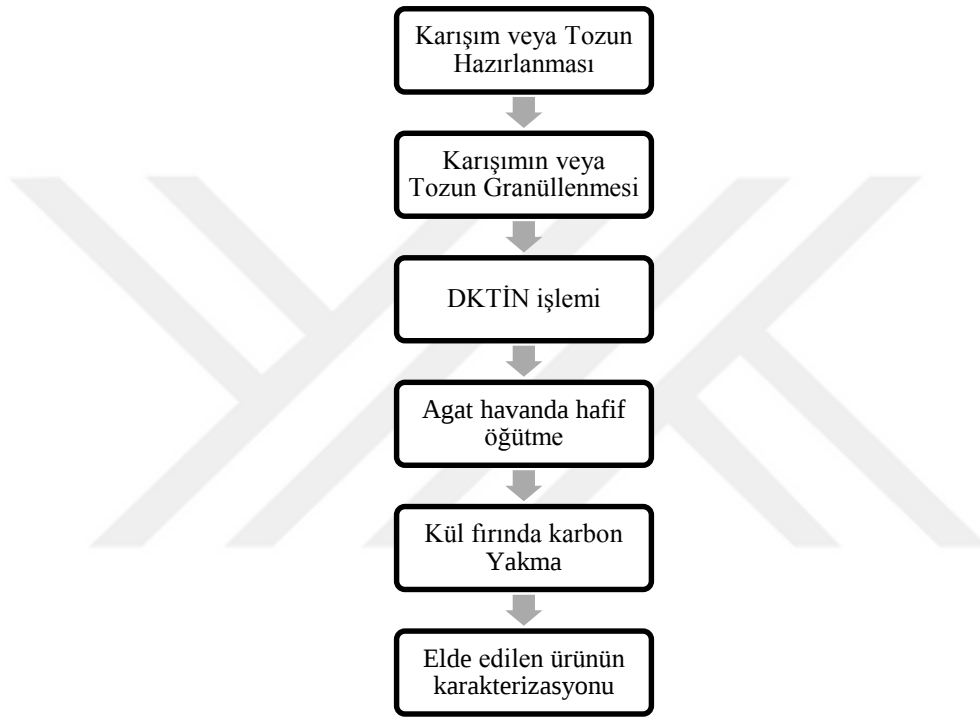
$\text{Al}(\text{OH})_3$ tozlarının hazırlanma ve karbon ile karıştırılıp granülleme işlemi tamamlandıktan sonra granüller etüv fırında 100°C sıcaklıkta 10 saat süre ile kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Karbon karasının kullanılmadığı, yalnızca propanın karbon kaynağı olarak kullanıldığı deneylerde ise $\text{Al}(\text{OH})_3$ granülleri hazırlanarak kullanılmıştır. Kullanılan toz ve granüllerin genel görünümü Şekil 7.8'de verilmiştir. Granülleri reaktöre yüklenmesi öncesinde 1/10.000 gram hassasiyetli bir terazide istenilen miktarlarda tartımları yapılmıştır. Bu işlem DKTİN sonrası ve karbon yakma öncesinde ve sonrasında da hassas bir şekilde tartım işlemleri gerçekleştirilmiştir. DKTİN işlemini için yaklaşık 2 ila 3 gram miktarınca granül reaktör içerisine yerleştirilerek oda sıcaklığında bulunan fırının Al_2O_3 tüpü içerisine ve fırın reaksiyon bölgesinin merkezinde olacak şekilde yerleştirilmiştir. Deney başlangıcında ilk 20-30 dakika süreli sistemin oksijenden arındırılması için tüp içerisine 1,2 lt/dk hızla azot gazı akışı sağlanmıştır. Bu süreden sonra azot debisi düşürülerek 0,6 lt/dk olarak ayarlanmış ve sıcaklık 800°C 'ye ulaşınca gaz debisi 1 lt/dk olarak şekilde belirlenmiştir.



Şekil 7.4. (a) $\text{Al}(\text{OH})_3$ ve karbon karasının genel görünümü (b) $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{C}$ granülleri

Deney tamamlandığında fırın çok düşük azot gazı akışı (0,1 l/dk) altında oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Fırının soğumasının ardından granüller reaktör içerisinden çıkarılarak görsel kontrolü ve incelemesi yapılmıştır. Ardından numuneler tartılmış ve agat havanda öğütülerek toz haline getirilmiştir. Bu işlemle birlikte toz halinde bulunan reaksiyon ürünleri karbon yakma işlemine hazır hale

gelmiştir. Toz halde bulunan DKTİN reaksiyon ürünlerine alümina kayıkçık içerisine konularak kül fırında ve açık atmosferde 680 °C’ de 1,5 saat süre ile bekletilerek fazla karbon yakma işlemi uygulanmıştır. Fazla karbonun yapıdan uzaklaştırılması sonrası elde edilen nihai ürünlere XRD ve SEM analizleri yapılmıştır. Deney akış şeması Şekil 7.9’da verilmiştir.



Şekil 7.5. DKTİN ile AlN tozu üretim deney akış şeması.

7.3.2. DKTİN ile Si₃N₄ tozu üretimi

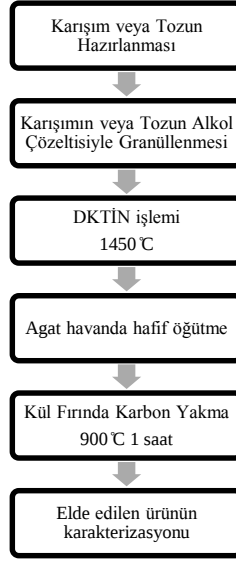
DKTİN ile Si₃N₄ tozu üretmek amacıyla yapıla deneylerde ilk adım olarak silika tozlarının hazırlanması işlemi gerçekleştirilmiştir. Toz hazırlama aşamasında karbon kullanılan deneylerde, ayrı ayrı 1 mol ve 3 mol karbon karası ve silika tozları karıştırılarak granülleme işlemi yapılmıştır. Karbon kaynağı olarak propan (C₃H₈) gazı kullanılan deneylerde ise katı karbon kullanılmamış ve bu deneylerde indirgeyici olarak propan gazı tercih edildiğinden herhangi bir hammadde ilavesi

olmaksızın silika tozları serbest halde granülleşmiştir (Şekil 7.10). Deneysel süreçlere ait iş akış şeması Şekil 7.11’de verilmiştir.



Şekil 7.6. Karbon karası kullanılmaksızın yapılan granülleme işlemiyle elde edilen silika granülleri

Granülleme işleminden sonra hazırlanan granüller etüvde 100 °C de yaklaşık 10 saat bekletilerek kurumaları sağlanmıştır. Granüllerin tartım işlemi yapılarak, DKTİN işlemini uygulamak amaçlı özel tasarım silindirik Al_2O_3 reaktör içerisinde alümina tüp fırına yerleştirilmiştir. 1450 °C’de farklı sürelerde tutularak ve toplam 2,4 lt/dk gaz akışında (N_2 :1,8 lt/dk, NH_3 :0,6 lt/dk ve C_3H_8 :2,4 ml/dk olacak şekilde) yapılan DKTİN işlemi sonrası, kontrollü bir soğutma altında elde edilen ürünler agat havanda hafif öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Yapılan deneylerde C_3H_8 kullanımının karbon karası kullanımı ile kıyaslayabilmek için; propan gazı olmaksızın diğer karışım gazları kullanılarak $Al(OH)_3+9C$ granülleri ile de deneyler yapılmıştır. Tüm deneyler sonrasında reaksiyon ürünlerine kül fırında 900 °C’de 1 saat fazla karbon yakma işlemi yapılmıştır (Şekil 7.12). Gerekli görüldüğü durumlarda karbon yakma sonrasında da agat havanda hafif öğütme işlemi uygulanmıştır (Şekil 7.13 ve 7.14).



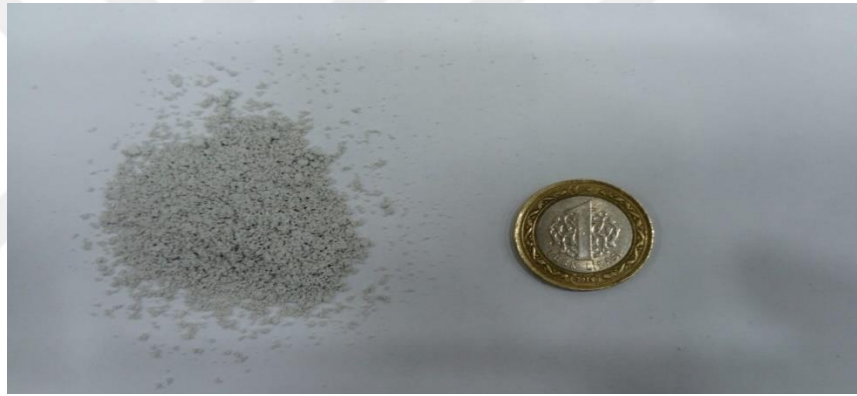
Şekil 7.7. DKTİN ile Si_3N_4 toz üretim akış şeması



Şekil 7.8. 1450°C 'de yapılan DKTİN işlemi sonrası ve karbon yakma işlemi öncesi alümina kayıkçı içine konulmuş Si_3N_4 esaslı reaksiyon ürünleri.



Şekil 7.9. 900 °C’de 1 saat bekletilmek suretiyle yapılan karbon yakma işlemi sonrası kayıkçı içindeki Si_3N_4 numuneleri



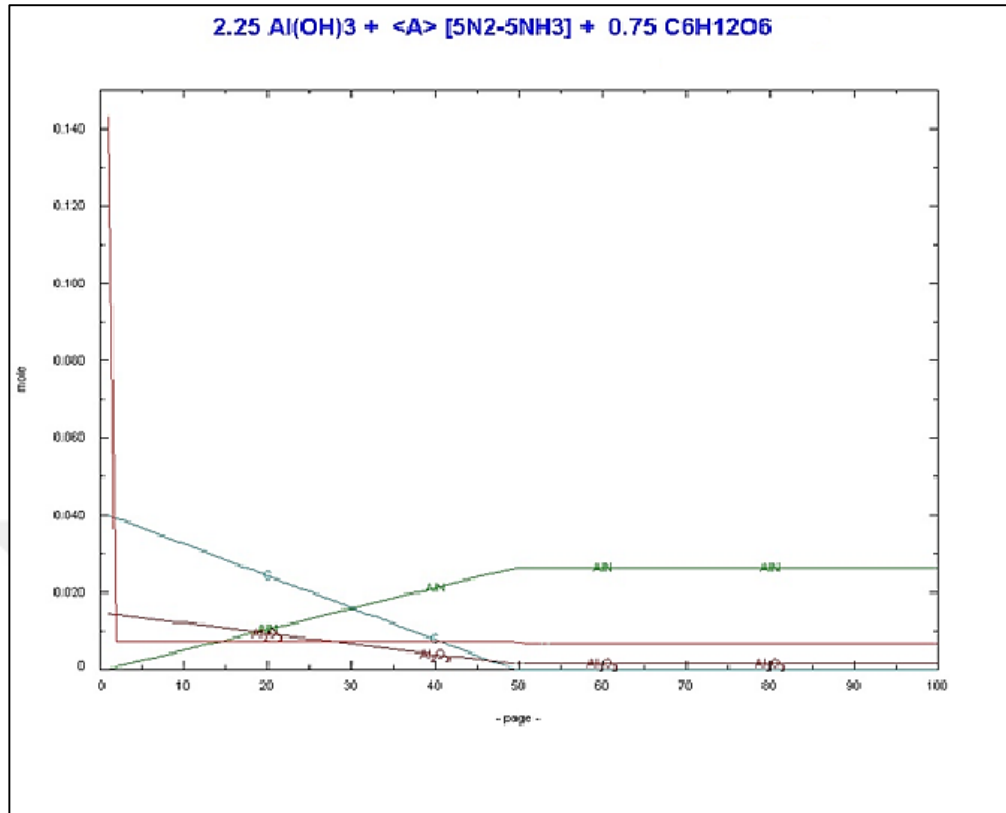
Şekil 7.10. 1450 °C’de yapılan DKTİN işlemi ve nihai işlemler sonrası elde edilen Si_3N_4 tozları

BÖLÜM 8. BULGULAR VE TARTIŞMA

8.1. Termodinamik Yaklaşım

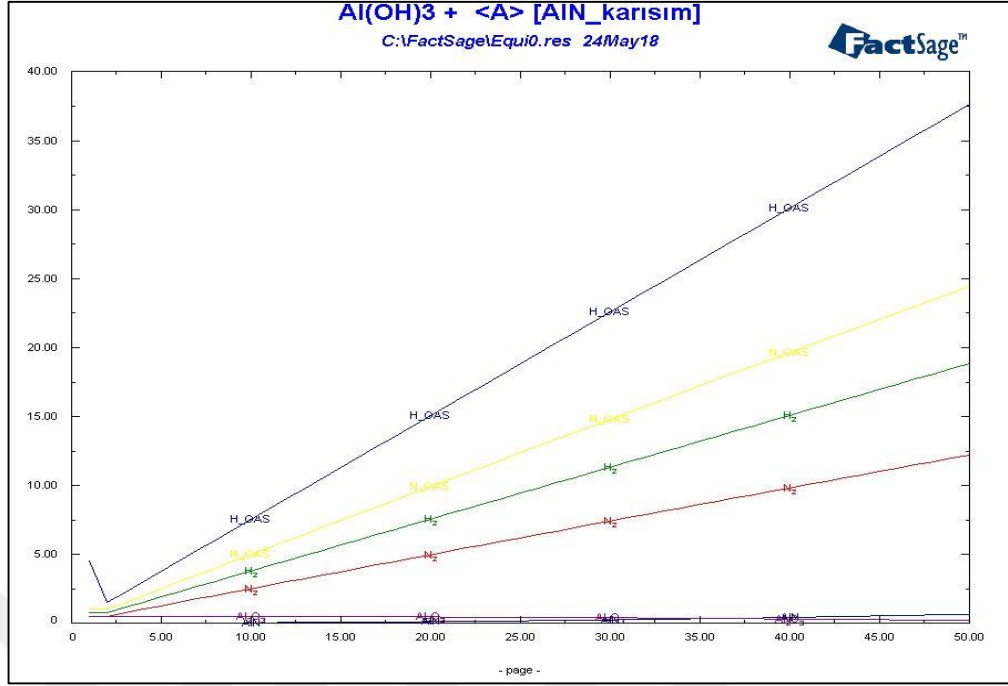
FactSage termodinamik bir modelleme programı olup uygulamalı deneyler öncesinde yapılacak testlerin teorik modellenmesinde kullanılmıştır. Planlanan reçetelere ait kimyasal reaksiyonların sıcaklığa bağlı serbest enerji değişimleri ile reaksiyon ürünlerinin oluşum sıcaklıklarının belirlenmesinde FactSage yararlı olmuştur. FactSage ile yapılan modelleme sonuçları analiz edilerek grafiksel olarak sunulabilmektedir. Bu yazılım laboratuvarımızda mevcut olup tez çalışmasında üretilmesi planlanan AlN ve Si₃N₄ tozlarının sentezlenebilmesinde ön testlerin sonuçlarının görülebilmesi amaçlı etkili olarak kullanılmış ve söz konusu programda optimum sonucu veren reçeteler hazırlanarak gerçek test koşullarında denenmiştir. Bununla birlikte propan ilaveli gaz karışımları kullanılarak AlN tozu üretimini ile ilgili FactSage modelleme testlerinin çoğunda olumlu sonuçlara ulaşılamamıştır.

Katı karbonun laboratuvar ortamındaki kirletici etkilerinden uzaklaşabilmek adına alternatif katı karbon kaynağı arayışı kapsamında kristalize şeker (C₆H₁₂O₆) kullanılarak FactSage programı ile modelleme yapılmış ve sonuçları Şekil 8.1’de verilmiştir. Modelleme de girdi hammaddeleri Al(OH)₃ ve C₆H₁₂O₆ olacak şekilde seçilmiş ve sistem parametreleri olarak da sıcaklık 1400 °C ve 1 atm basınç altında propan + amonyak + azot gaz karışım akışı belirlenmiştir. Yapılan hesaplama ve modelleme sonrası sistemde ürün olarak çok küçük miktarda Al₂O₃ bulunmakla birlikte büyük oranda AlN fazına dönüşümün mümkün olduğu görülmüştür (Şekil 8.1). Bu durum tezin ileriki bölümlerinde de sunulduğu üzere gerçek deney koşullarında doğrulanmış ve nihai ürün içerisinde kristalin Al₂O₃ fazına rastlanmamıştır. DKTİN test ve ürün analiz sonuçları detaylı bir şekilde ilgili başlıklar altında tezin ilerleyen bölümlerde sunulmuştur.



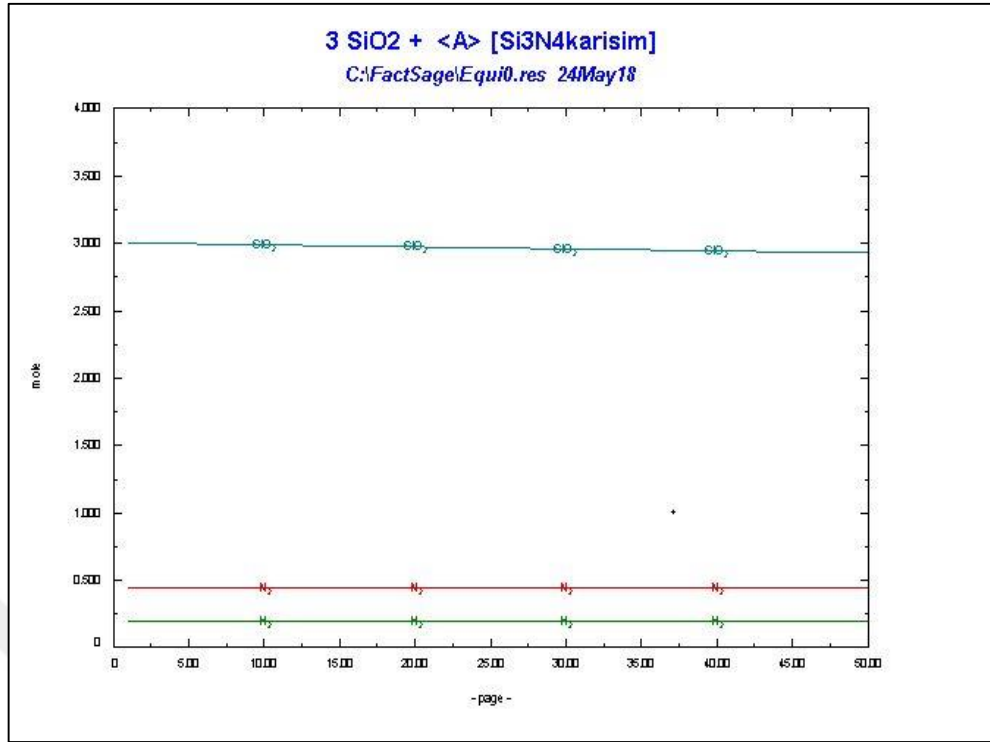
Şekil 8.1. C₆H₁₂O₆ katkılı numunenin FactSage ortamında modellenmesi

Benzer şekilde katı karbon kaynağı kullanmaksızın (karbon karası veya şeker ilavesiz) saf Al(OH)₃ ile azot, amonyak ve propan karışımli sistemle farklı sıcaklıklardaki reaksiyonlar teorik olarak FactSage yazılımı ile modellenmiştir. Modelleme 1 atm basınç altında 1400°C sıcaklıkta saf Al(OH)₃ kullanılarak 2,4 lt/dk gaz debisi ile NH₃+N₂+C₃H₈ gaz karışımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 8.2’de verilen modelleme sonucundan da görüleceği üzere yapılan hesaplamalarda çok düşük miktarda AlN üretimi gözlenmektedir. Ancak bu şartlarda yapılan gerçek deney koşullarında AlN’e tam dönüşüm mümkün olmuştur (bk. Bölüm 8.2). Bu farklılık, yazılımın tüm veri tabanlarına sahip olunmadığından hesaplamalardaki yetersizliklerden kaynaklanmış olabileceği şeklinde yorumlanmıştır. Gerçek test koşullarında hammaddenin reaksiyon gazları ile dinamik bir ortamda bir araya geliyor olmasının da nihai ürünün elde edilmesinde olumlu bir etkisi olmuş olabilir. Sistemin dinamikliği FactSage programında dikkate alınmamaktadır.



Şekil 8.2. AlN üretimi için katı karbon kullanılmadan yapılan gaz karışımı FactSage modellemesi

FactSage modellemesi SiO_2 'dan gaz karışımı sistemle Si_3N_4 üretiminde de kullanılmıştır. Tipik modelleme test sonucu Şekil 8.3'te verilmiştir. Yapılan tüm modelleme test ve sonuçlarında sistemde Si_3N_4 fazına rastlanmaz iken AlN üretiminde olduğu üzere gerçek test koşullarında yapı tümü ile Si_3N_4 fazına dönüşmüştür (bk. Bölüm 8.2). Bu farklılık yukarıda da açıklandığı üzere yazılımın tüm veri tabanlarına sahip olamayışımız ve/veya dinamik test koşullarının sağladığı avantajdan ötürü olabileceği değerlendirilmiştir.



Şekil 8.3. Si_3N_4 tozu üretimi amaçlı gaz karışımları kullanılarak yapılan FactSage modellemesi.

8.2. AlN Tozu Üretimine Yönelik Çalışmalar ve Tartışma

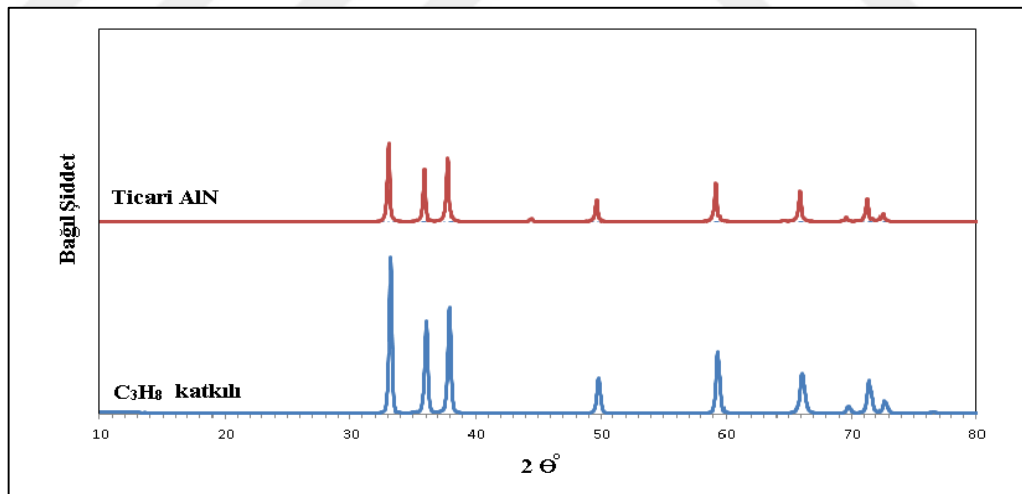
Bu tez çalışmasında katı karbon karası kullanılmaksızın gaz karışımlarının etkisiyle yüksek safiyette ve düşük toz boyutunda AlN tozu üretimi hedeflenmiştir. Katı karbon karası kullanımı ile propan kullanımının etkilerini ve farklarını gözlemleyebilmek adına 1 ve 3 mol katı karbon kullanılarak da deneyler yapılmış ve sonuçları karbon ilavesiz test sonuçları ile kıyaslanmıştır. Ayrıca katı karbon ve propan gazına alternatif bir indirgeyici olarak da şeker ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) tozu kullanılarak bazı denemeler yapılmıştır.

Propan gazının katı karbona göre daha yüksek safiyette olması önemli bir avantaj oluşturmaktadır. Zira DKTİN ile seramik tozu üretiminde nihai ürünün safiyetine etki eden en önemli parametre reaksiyon girdilerinin safiyetidir. Ayrıca, DKTİN toz üretim sürecinin endüstride de uygulanması durumunda, katı karbon kullanımındaki ek işlemler ve tozlaşma ile ortamda bulunan tozların oluşturacağı sağlık riskleri nedeniyle karbonun gaz fazında kullanımı başkaca avantaj olarak öne çıkmaktadır.

8.2.1. Ticari AlN tozlarıyla yapılan kıyaslama

Katı karbon karası kullanılmaksızın yapılan FactSage modelleme sonuçlarında AlN'e tam dönüşüm sağlanamamış görülmekle birlikte (bk. Bölüm 8.1) gerçek test koşullarında yapılmış olan denemelerde mükemmel sonuçlar alınmıştır.

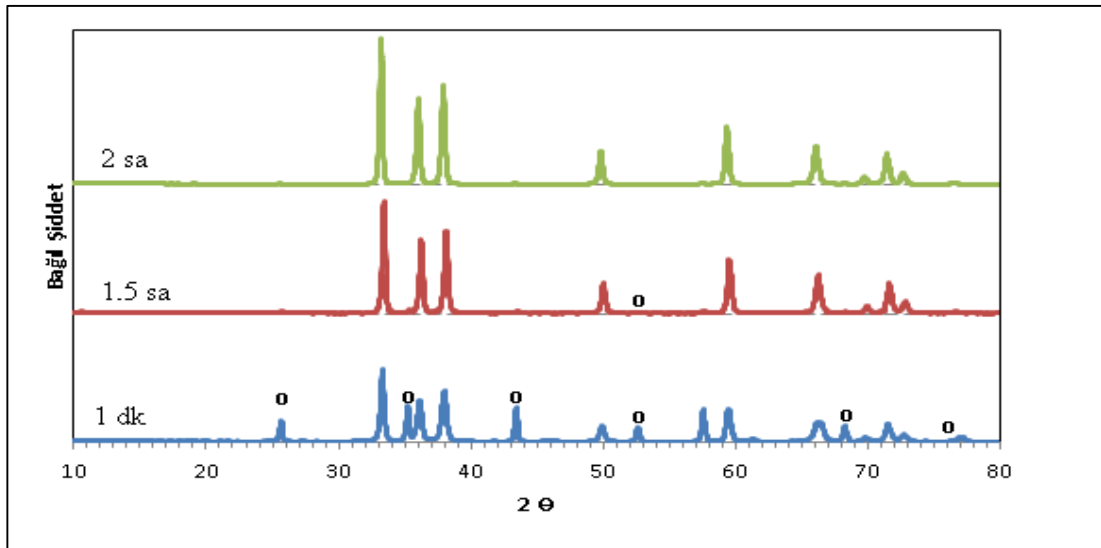
Katı karbon karası kullanılmaksızın propan katkılı yapılan DKTİN test işlemi sonucu elde edilen ürünün XRD sonucu Şekil 8.4'te ticari ürün ile karşılaştırılmalı bir şekilde verilmiştir. 1400 °C'de 2 dv/dk reaktör dönme hızında, 2 saat süreyle 2,01 lt/dk karışım gazı akışı altında gerçekleştirilen deneyde AlN'e tam dönüşüm gerçekleştirilmiştir. Ayrıca propan katkılı deney sonrası elde edilen ürünün ticari ürüne kıyasla pik şiddetleri daha yüksektir. Ayrıca ticari AlN tozlarına göre C₃H₈ katkılı deney sonucu elde edilen ürünün safiyetinin de daha yüksek olduğu değerlendirilmiştir. DKTİN ile gaz karışımlı sistemde elde edilen ürünler ticari tozlara kıyasla daha avantajlı olan eş eksenli ve homojen yapıdadır. Bununla ilgili sonuçlar bir sonraki bölüm içerisinde verilmiştir.



Şekil 8.4. Ticari AlN ve Al(OH)₃ granüllerinin 1400 °C'de 2 saat süre ile 2 dv/dk dönme hızında, 2,01 lt/dk gaz akış hızında sabit gaz karışım oranlarında (N₂: %49,75; NH₃: %49,75; C₃H₈: %0,50) kullanılarak yapılan DKTİN işleminin XRD görüntüleri. (Tüm pikler AlN fazına aittir.)

8.2.2. Reaksiyon süresinin etkisinin incelenmesi

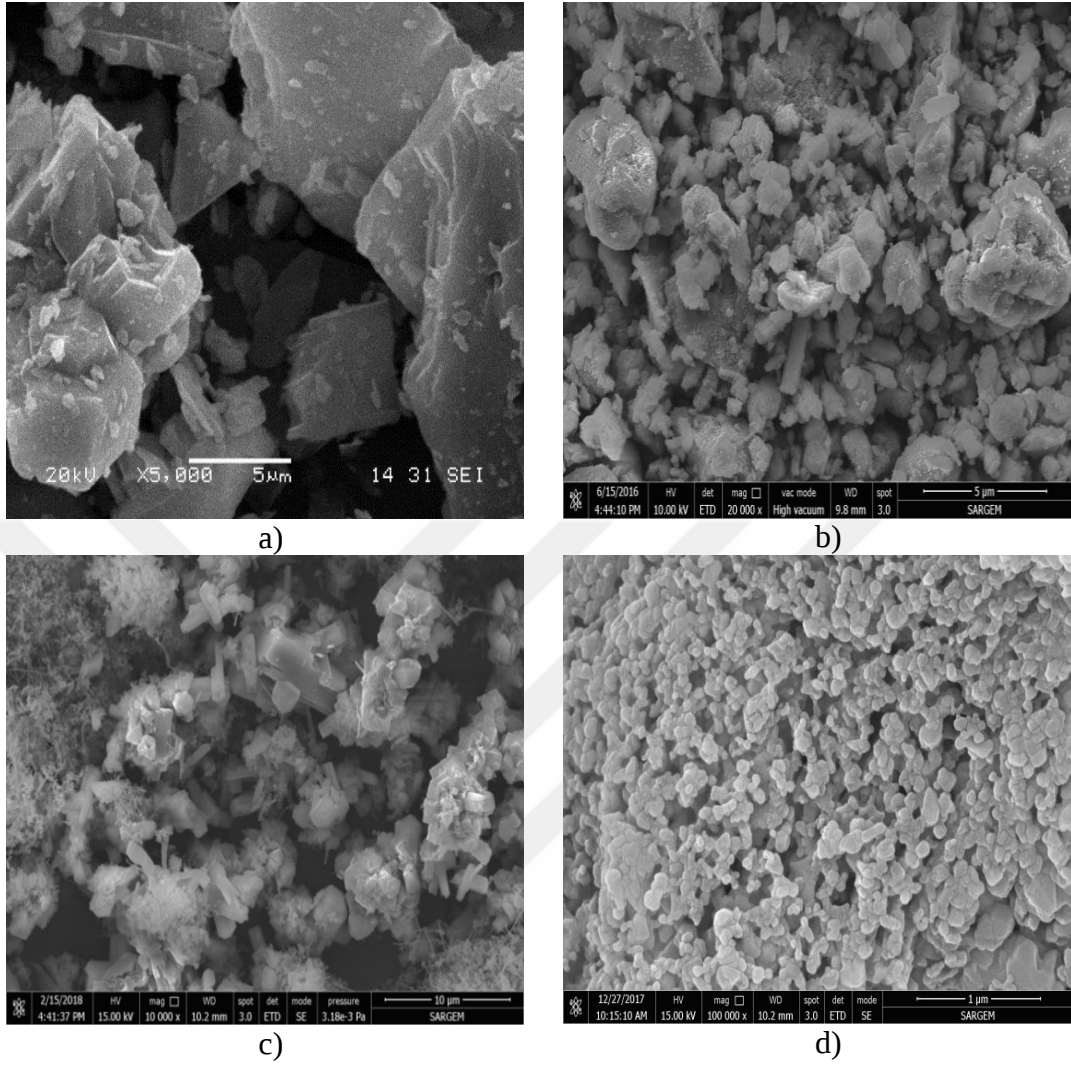
Şekil 8.5’de DKTİN ile farklı sürelerde yapılan testlere ait XRD sonuçları verilmiştir. Buna göre 1400 °C’de sabit devir (2 dv/dk) ve sabit karışım gazı akışı (1 lt/dk % 49,75 amonyak + % 49,75 azot + % 0,5 propan) altında ve 1 dk süre ile yapılan DKTİN işlemi AlN tozu üretimi için yetersiz kalmıştır. Zira AlN oluşumunun dışında belirtilen test numunesinde yüksek miktarda Al₂O₃ fazına rastlanmıştır. Diğer tüm parametreler aynı iken sadece sürenin 1,5 saate çıkarılması sonrasında yapının büyük oranda AlN fazına dönüşmüş olduğu görülmüştür. Fakat bu durumda da yapıda çok küçük miktarda Al₂O₃ fazının kaldığı izlenmektedir. Bu nedenle aynı koşullarda test süresi 2 saate çıkartılmış olup yapının XRD analizleri sonrasında tümü ile AlN’e dönüşmüş olduğu görülmüştür (Şekil 8.5). Bu sonuç, diğer sonuçlarla da kıyaslandığında en iyi parametre olarak belirlenmiştir. Bu tez çalışması ile birlikte DKTİN yöntemiyle ve katı karbon kullanılmaksızın karışım gazlarıyla da AlN tozunun üretilebileceğini gösterilmiştir. Elde edilen ürün ticari ürünle kıyaslandığında daha yüksek pik şiddeti vermektedir (Şekil 8.4). Dolayısıyla hem ürün miktarı ve hem de kalitesi açısından DKTİN sonrası elde edilen AlN tozları daha iyi denebilir.



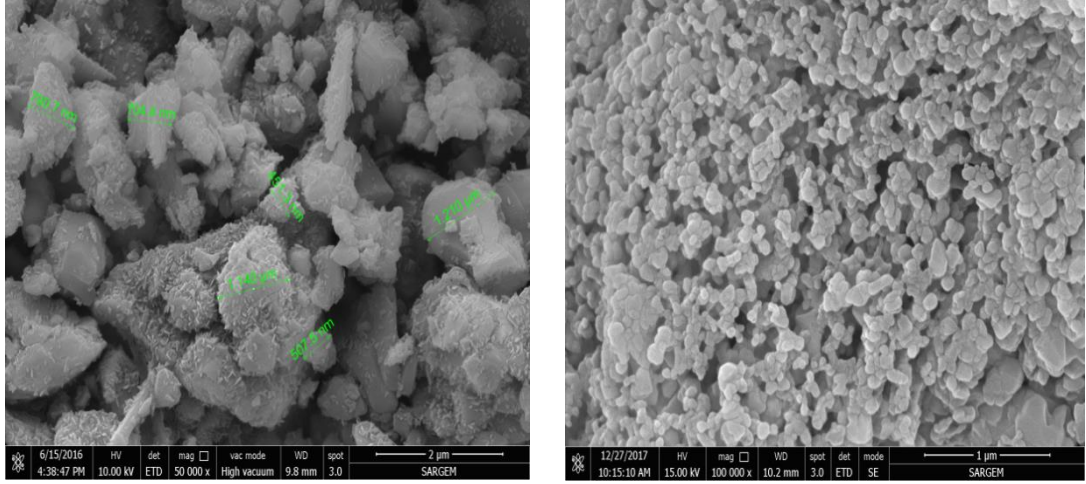
Şekil 8.5. 1400 °C’de 2 dv/dk sabit devir hızında, 2,01 lt/dk sabit gaz karışım oranında (N₂:% 49,75, NH₃:%49,75 ve C₃H₈:%0,50) kullanılarak 1 dk, 1,5 saat ve 2 saat süre ile yapılan DKTİN işleminin XRD sonuçları (o: Al₂O₃ fazını göstermektedir. İşaretsiz olan tüm pikler AlN fazına aittir.)

Aynı zamanda gaz karışımı sistemde DKTİN ile elde edilen tozlar tane boyutu ve boyut dağılımı açısından ticari tozlardan daha iyi sonuç vermiştir (Şekil 8.6). Elde edilen AlN tozların her ne kadar tane boyutu mikron veya üzeri gibi görünse de (Şekil 8.6-c) resme odaklanıldığında gerçekte AlN parçacıklarının mikron altı boyutlarda olduğu rahatlıkla izlenmektedir (Şekil 8.6-d). Ticari ürün ise heterojen tane boyut dağılımına sahip olup daha kaba parçacıklardan oluşmaktadır (Şekil 8.7-a). DKTİN ile elde edilen AlN tozları ticari tozlara kıyasla çok daha ince tane yapısında (parçacık boyutlarında), homojen ve eş eksenli yapıdadır (Şekil 8.7-b). Ticari ürünü oluşturan tozların yüksek büyütme oranlarında yapılan FESEM analizinde parçacıkların kümelenmiş ince tanelerden oluştuğu izlenimi edinilmekle birlikte bu ince taneli parçacıkların aslında çok daha kaba (1,5 – 2 μm 'lik) parçacıkların üzerinde biriktiği görülmektedir (Şekil 8.7-a). Bununla birlikte DKTİN ile karbon karışı kullanılmaksızın gaz karışımı sistemde elde edilen AlN tozları ise nanometre boyutlarına yakın (<150 nm) homojen ve eş eksenli yapıdadır (Şekil 8.7-b).

Bu optimum parametre ile üretilen tozların üretimi literatürdeki önceki çalışmalar temel alınarak planlanmıştır. Bu doğrultuda önceki çalışmalar incelendiğinde Yakawa ve arkadaşları [14] ve Mutlu [1] çalışmaları ön plana çıkmaktadır. Literatür çalışmaları incelendiğinde Yakawa ve arkadaşlarının çalışmaların da başlangıç hammaddesi olarak 1 μm boyutundaki $\text{Al}(\text{OH})_3$ tozları kullanılmıştır. Fırın atmosferinde bulunan oksijen gazının korozyon etkisinden etkilenmemek için 700 °C sıcaklıklarına kadar Ar gazını (%99,99 safiyette) kullanarak önlem almışlardır. Bu sıcaklıktan sonra % 0,5 C_3H_8 gazını içeren $\text{C}_3\text{H}_8\text{-NH}_3$ karışımı 4 lt/dk debiyle sisteme verilmiştir. Sıcaklık 1000 ve 1400 °C'ye ulaşacak şekilde, 0-120 dk süre aralığında testler yapılmıştır. Çalışmalar statik sistemde yapılmıştır. Toplam gaz akış debisi 4 lt/dk olarak belirlenmiştir. Çalışmanın optimum olarak belirlenen parametreleri 1300 °C sıcaklık ve 2 saattir. Çalışma sonucu nihai olarak elde edilen tozların parçacık olarak boyutları 144 nm'dir. Oksijen içeriği ise ağırlıkça %1,6'dır.



Şekil 8.6. Hammadde ve ürünün FESEM görüntüleri. Başlangıç tozu olarak kullanılan $\text{Al}(\text{OH})_3$ b) AlN ticari tozu c) ve d) 1400°C 'de ve 2 saat DKTİN işlemi sonrası elde edilen AlN tozlarının görüntüleri (Ölçü çizgisi a ve b'de $5\text{ }\mu\text{m}$ c'de $10\text{ }\mu\text{m}$ ve d'de ise $1\text{ }\mu\text{m}$ 'dir.)



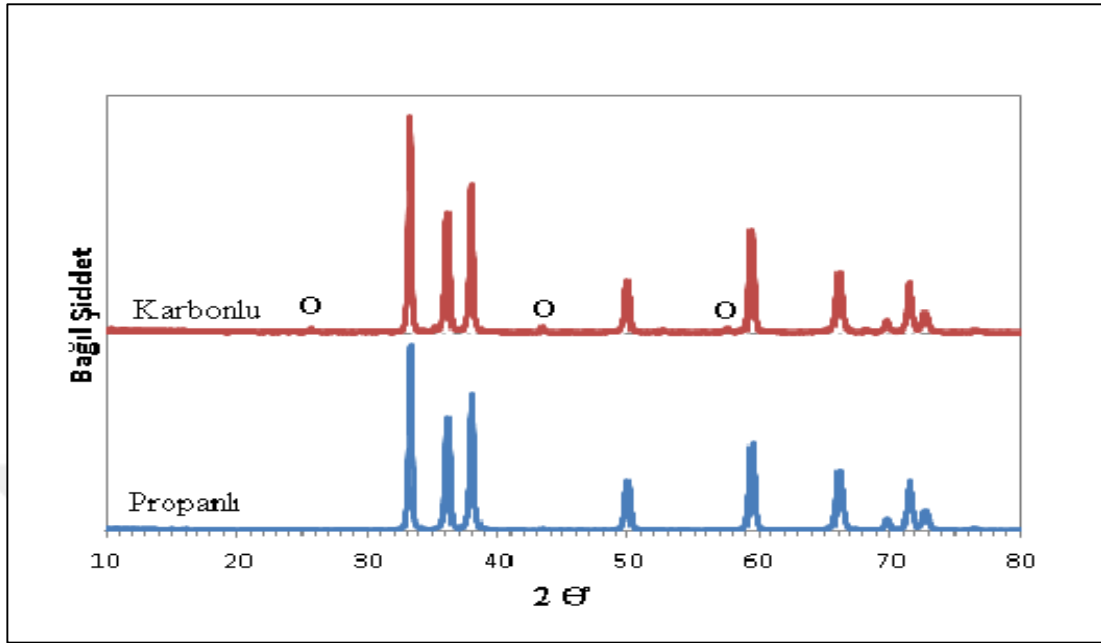
a)

b)

Şekil 8.7. a) Ticari AlN tozlarının FESEM görüntüsü b) 1400 °C’de 2 saat süreyle 2 dv/dk devir dönme hızında 2,01 lt/dk gaz akışı altında yapılan DKTİN işlemi sonrası AlN’e ait ürünün FESEM görüntüsü.

Mutlu [1] yaptığı çalışmalarla karbon karasının etkisini incelemiş bunun yanında %50 azot ve % 50 amonyak gaz karışımlarını kullanmıştır. Çalışmalarda olumlu sonuçlar gözlemlense de AlN tozu üretimi açısından istenilen verimlilik ve tane boyut aralığı elde edilememiştir. Literatür çalışmaları ile yapılan bu tez çalışmasının optimum parametresi karşılaştırıldığında 1400 °C’de 2 saat süreyle yapılan DKTİN ile, propan, azot ve amonyak gaz karışımlarıyla üretilen üründe oksit fazına rastlanmamış ve nano boyuta yakın tanecik boyutunda toz elde edilmiştir.

8.2.3. Gaz karışımı ve katı karbon kullanımının karşılaştırılması



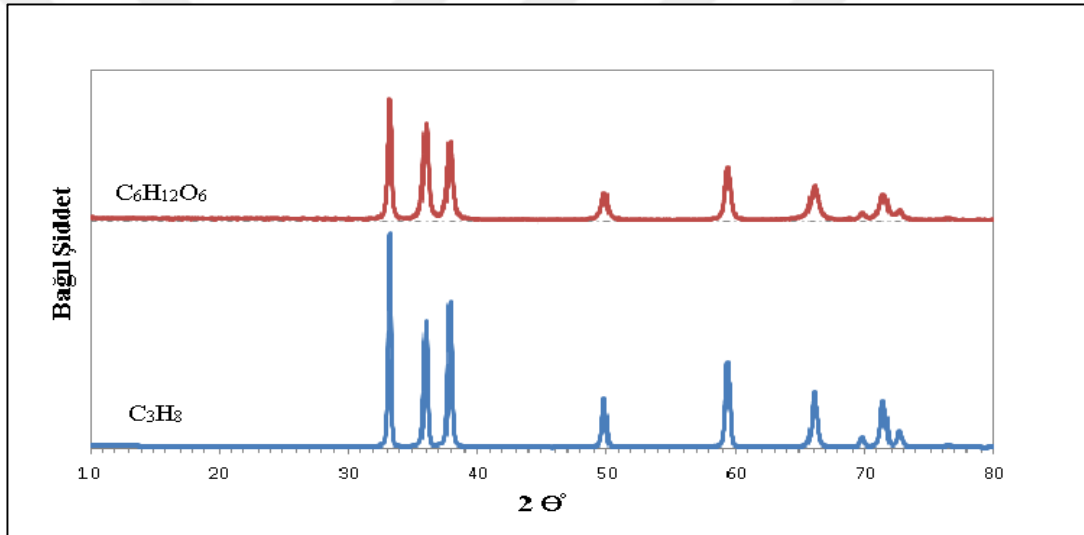
Şekil 8.8. 1400 °C’de 2 dv/dk devir hızında, 1 mol C ve 2,01 lt/dk gaz akış oranlarında gaz karışımı (N_2 :% 49,75 NH_3 :%49,75 C_3H_8 :%0,50) kullanılarak yapılan DKTİN işleminin XRD sonuçları verilmiştir. (o: Al_2O_3 fazına ait olup diğer tüm pikler AlN fazına aittir.)

1 mol karbon karası kullanılarak granüllenen numunelerin DKTİN işlemi 1400 °C’de 2 dv/dk devir hızındaki dönmeyle ve 2 lt/dk gaz akışı (NH_3 : 1 lt/dk, N_2 : 1 lt/dk) altında yapılmıştır. Deneyde 1 mol karbonla homojen bir şekilde karıştırılarak granüllenen $Al(OH)_3$ tozları kullanılmıştır. Propanlı deney 1400 °C’de 2 dv/dk devir hızında 2,01 lt/dk gaz akışında (N_2 : %49,75, NH_3 : %49,75, C_3H_8 : %0,50) sadece $Al(OH)_3$ granülleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Karbon karası kullanılarak yapılan deneyde DKTİN sonrası elde edilen ürünlerde oksit (Al_2O_3) fazı gözlemlenirken (Şekil 8.8- karbonlu), propan gazı kullanılarak yapılan deneyin XRD sonucunda ise oksit (Al_2O_3) fazına rastlanmamış, yapı tümüyle AlN fazına dönüşmüştür (Şekil 8.8 – propanlı). Kullanılan propan gazı direkt olarak sisteme beslendiğinden dolayı kimyasal olarak safsızlık oluşma ihtimali azalmaktadır. Fakat katı karbonun hazırlama ve granülleme işlemleri esnasında safsızlık oluşabilmektedir. Bu ise propan gazının kullanımının avantajlarından biri olarak öne çıkmaktadır. Katı karbona göre propan reaksiyon süresince sisteme çok daha yüksek spesifik yüzey alanında karbon elementi vermektedir. Bu durum propanlı deneylerde katı karbonlu

deneylere kıyasla çok daha fazla karbon ve oksit faz temasını sağlamaktadır, bu nedenle daha etkili bir indirgeme gerçekleşmektedir.

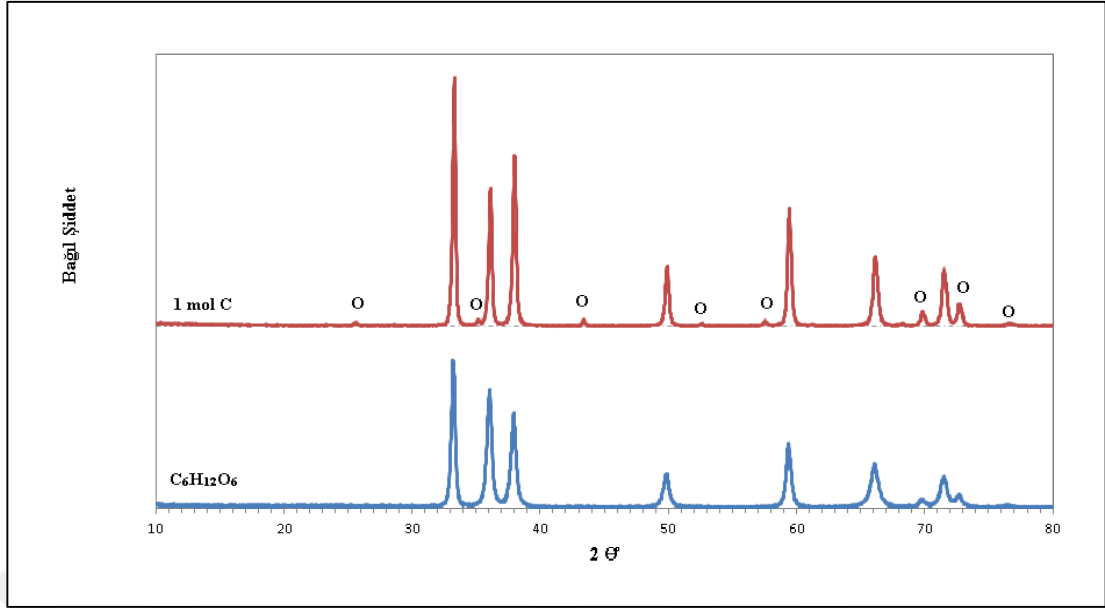
8.2.4. Farklı indirgeyici kullanımının etkisi

Farklı indirgeyicinin etkisini araştırmak amacıyla yapılan çalışmalarda ilk olarak propanın yerine $C_6H_{12}O_6$ ve sitokiyometrik oranın altında katı karbon karası (1 mol ve 3 mol) kullanılarak sonuçlar incelenmiştir. Bahsi geçen çalışmalarda sabit gaz akış hızı olarak 2 lt/dk (N_2 : %50 ve NH_3 : %50) kullanılmıştır. Bu çalışmanın sonuçlarına ait XRD verilerinin kıyaslaması Şekil 8.9'da verilmiştir.



Şekil 8.9. 1400 °C’de, 2 saat sürede, 2 dv/dk sabit devir hızında, propan katkılı ve $Al(OH)_3 + C_6H_{12}O_6$ granülleri kullanılarak DTKIN işlemi sonrası elde edilen ürünlerin XRD ürünleri (Tüm pikler AlN fazına aittir.)

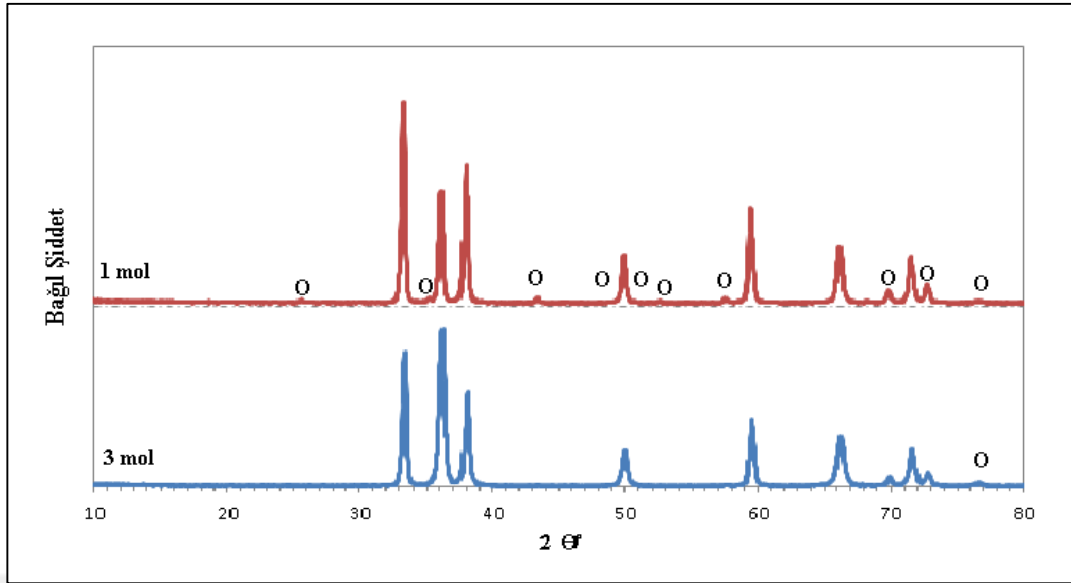
$C_6H_{12}O_6$ granülleri kullanılarak 1400 °C’de yapılan deneyin sonucunda AlN tam dönüşümü gözlemlenmiş olsa da pik şiddeti propan katkılı deneye kıyasla düşük kalmıştır.



Şekil 8.10. 1400°C’de, 2 saat süreyle, 2 dv/dk devir hızında, 2 lt/dk gaz akış oranlarında (N₂:%50 NH₃:%50) 1 mol karbon ve C₆H₁₂O₆ kullanılarak yapılan DKTİN işlemiyle elde edilen ürünlerin XRD görüntülerinin kıyaslanması (O:Al₂O₃ fazına ait olup diğer pikler AlN fazına aittir).

1 mol karbonla yapılan deneyin sonucunda oksit oluşumu oldukça fazladır. Bu durumun kullanılan indirgeyici karbonun yetersiz kalmasından dolayı meydana geldiği tahmin edilmektedir. C₆H₁₂O₆ kullanılarak yapılan deneyde ise oksit fazına rastlanmamıştır. Fakat bu deneyin XRD sonuçlarında AlN piklerinin şiddeti karbonla yapılan deneye göre daha düşük kaldığı gözlemlenmiştir. Bunun sebebi ise 1 mol olarak kullanılan C₆H₁₂O₆’i reaktivliği katı karbona göre daha düşüktür.

Karbon oranı haricindeki diğer parametreleri aynı olan bu deneylerde karbon oranı 1 mol ve 3 mol olarak farklılık göstermektedir. Yapılan bu deneylerde ilave propan gazı kullanılmamıştır. Şekil 8.10’e göre 1 mol karbonlu deneyde daha fazla oksit (Al₂O₃) fazı bulunurken 3 mol karbonlu deneyde çok az miktarda oksit fazı bulunmaktadır. Sitokiyometrik olarak karbon oranının artırılması sonucu olumlu etki gözlemlenmiştir. Fakat deneylerdeki amaç kullanılan karbon miktarını minimuma indirmek veya hiç kullanmamaktır. Karbon oranının arttırılması kimyasal olarak kirliliğe yol açabilmektedir.



Şekil 8.11. 1400 °C’de 2 dv/dk sabit devir hızında, 2 lt/dk sabit gaz akış oranlarında (N₂:%50 NH₃:%50) yapılan DKTİN işleminin 1 mol karbon ve 3 mol karbonla yapılan deneylerin XRD görüntüleri (O:Al₂O₃ fazına ait olup tüm diğer tüm pikler AlN fazına aittir)

8.3. Si₃N₄ Tozu Üretimine Yönelik Çalışmalar ve Tartışma

Bu tez çalışmasının amacı DKTİN prosesi ile seramik tozu elde edilmesinde kullanılan katı karbon yerine gaz fazında karbon kaynağı kullanılabilirliğini araştırmaktır. KTİN ile nitrür esaslı seramik toz üretiminde katı karbon önemli derecede kirliliğine neden olmaktadır. Bu husus AlN tozu üretiminde de tezin önceki bölümlerinde izah edilmiştir. Söz konusu katı karbon tozu kullanımının yerine alternatif olabilecek indirgeyici gaz sistemlerinin kullanılması ile Si₃N₄ tozunun üretilebilirliği bu tez çalışması kapsamında çalışılmış ve önemli sonuçlar elde edilmiştir.

8.3.1. Ticari Si₃N₄ ile C₃H₈ katkılı deneyin kıyaslanması

Propan kullanılarak yapılan deneyde pik şiddetleri düşük olmakla beraber α-Si₃N₄ ve β-Si₃N₄ oranları ticari ürünle benzerdir. Aynı zamanda DKTİN ile propan katkılı olarak yapılan deney sonrasında yapıda tam dönüşüm olmuş ve α-Si₃N₄ tozu üretilmiştir. Elde edilen ürünleri morfolojik incelemesi yapılmış ve ticari ürünün özellikleri ile kıyaslanmıştır (Şekil 8.13). Ticari ürünle kıyaslandığında elde edilen α-Si₃N₄ tozları çok daha kaba taneli ve heterojen tane boyutu dağılımındadır (Şekil

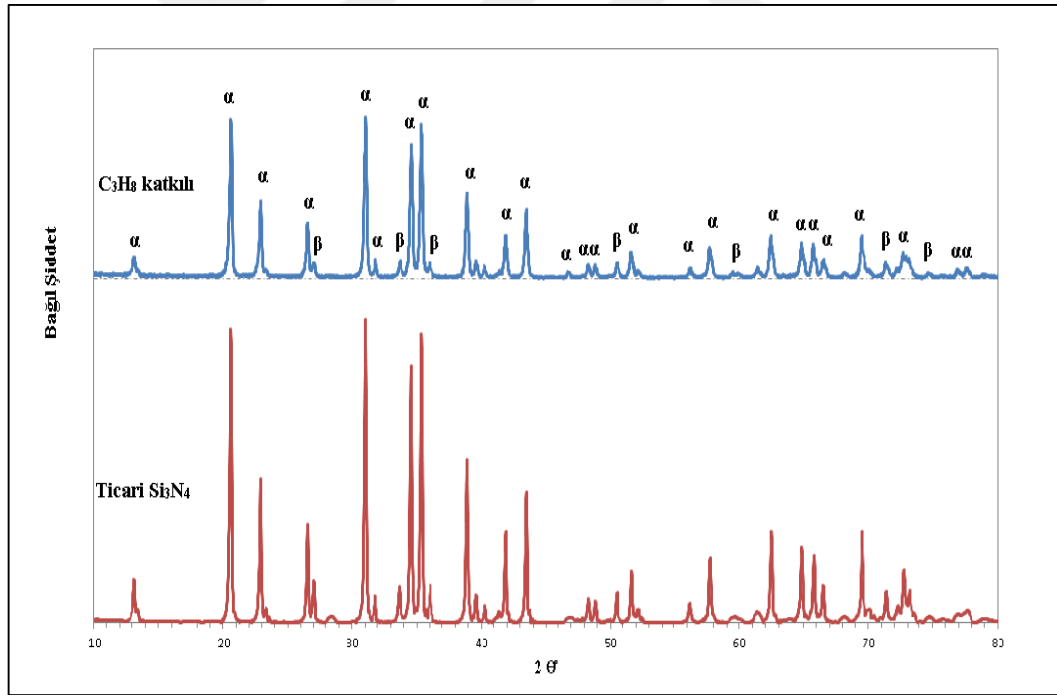
8.13 c ve d). Ürün içerisinde yer yer farklı kesitlerde lifsi yapılarda izlenmektedir (Şekil 8.13-d). Çok yüksek büyütme oranlarında bu çubuksu yapıların farklı morfolojideki (*lath-shape*) α -Si₃N₄ parçacıklarına ait olduğu izlenmiştir (Şekil 8.14 a ve b). Literatürde bu türden α -Si₃N₄ parçacıklarının prosesten veya hammadde gelen safsızlıklar nedeniyle oluşabildiği raporlanmaktadır. Her ne kadar yapılan XRD analizlerinde son ürün içerisinde α -Si₃N₄ ve β -Si₃N₄ fazı dışında bir kristalin faza rastlanmamış olsa da granülleme esnasında kirlilik olabileceği düşünülmektedir.

Elde edilen tozların morfolojileri ve tane boyutu ile toz boyut dağılımı dikkate alındığında yüksek ticari değere sahip olamayacağı görülmektedir. Bununla birlikte etkin üretim maliyetleri ve ekonomik toz elde edilebilirliği dikkate alındığında bu tozların çok yüksek yoğunluk ve dayanım gerektirmeyecek türden uygulama alanları için kullanılabileceği değerlendirilmektedir. Ayrıca çok temiz fırın ve reaktör kullanımı sonrasında eş eksenli formda α -Si₃N₄ tozunun elde edilebileceği değerlendirilmiştir. Zira aynı hammadde (sentetik SiO₂) kullanılarak yapılan KTİN işleminin sonrasında çok ince taneli ve homojen tane boyutu dağılımında eş eksenli α -Si₃N₄ tozlarının üretilebilir olduğu daha önceki literatür çalışmalarında gösterilmiştir [2],[24]. Diğer bir tahmin olarak 1450 °C α fazı üretimi için yüksek bir sıcaklık olmakla beraber β fazının da oluşabileceği bir fazdır, dolayısıyla lifsi yapıların β fazından da kaynaklanabileceği öngörülmektedir.

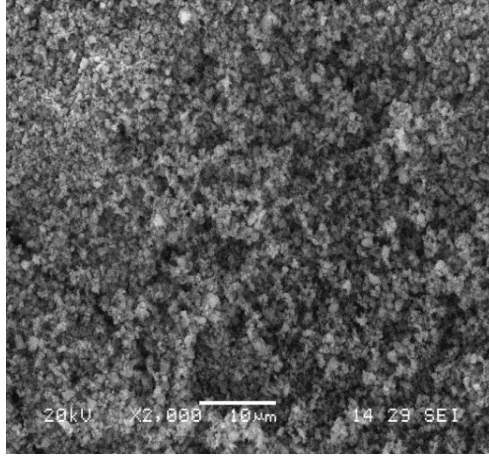
Yapılan Si₃N₄ deneylerinde grafit reaktör yerine alümina reaktör kullanılmıştır. Grafit reaktör kullanıldığında üründe katı karbon birikmesi meydana gelebilmektedir. Katı karbon birikmesini önleyebilmek adına, amonyak oranı ve miktarı düşürülebilir. Aşınmaya daha dayanıklı, farklı hammaddeden imal edilmiş reaktör kullanımı ön plana çıkarılabilir. Bu kapsamda bu tez çalışmasında alümina reaktör gaz karışım testlerinde grafitle kıyaslandığında daha iyi sonuçlar vermiştir.

1450 °C’de 4 dv/dk dönme hızlarında yapılan DKTİN işleminin sonuçları incelendiğinde lifsi yapı ve aynı zamanda eş eksenli yapılar mevcuttur. Kurt ve ark. [24] tarafından yapılan deneysel çalışmada % 1 Na₂SO₄ içeren yüksek saflıktaki %99 kolloidal SiO₂ ve %98,4 safiyetteki mangal kömürü karası tozlarını kullanmışlardır.

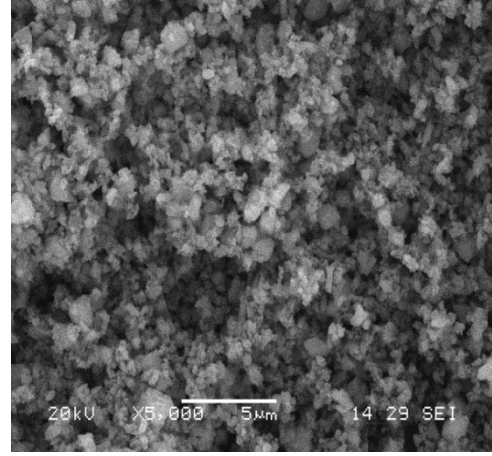
Belirli bir boyut aralığında bulunan (0,5-2 mm) $\text{SiO}_2 + \text{C}$ granüller özel tasarım fırına yerleştirilerek 1450°C 'de N_2 gazı akışı altında farklı sürelerde gerçekleştirilmiş olup ısıtma ve soğutma hızı $5^\circ\text{C}/\text{dk}$ seçilmiştir. N_2 gazının akışı reaksiyon boyunca 0,9 lt/dk'dır. Silindirik Al_2O_3 tüp 3 voltluk bir servo motor vasıtasıyla 1,38 dev/dk. ile döndürülmüştür. DKTİN işlemi sonrası elde edilen nihai ürünlere karbon yakma işlemi uygulanmıştır. DKTİN işlemi sonrası granül yapıda bulunan hammaddelerin rengi dışında çok fazla değişimlere uğramadığı, granül olarak kaldığı rapor edilmiştir. Düşey eksende sürekli olarak dönebilen, atmosfer kontrolü altındaki fırında, 1450°C 'de 1,5 saat süre ile yapılan deneysel çalışma sonucu bir miktar $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ fazıyla beraber yüksek oranda $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ üretilmiştir. Yapılan çalışmada aynı zamanda kullanılan karbon kaynağı sonucu bir miktar safsızlık olduğu da rapor edilmiştir.



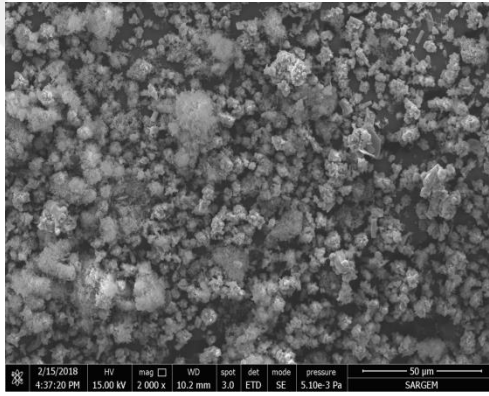
Şekil 8.12. 1450°C sıcaklıkta 1 saat süre ile DKTİN prosesine tabi tutulan, 4 dv/dk devir hızına sahip, DKTİN işlemi sonrası 900°C 'de karbon yakma işlemi yapılan deneyin ve ticari Si_3N_4 tozlarının XRD görüntüleri.



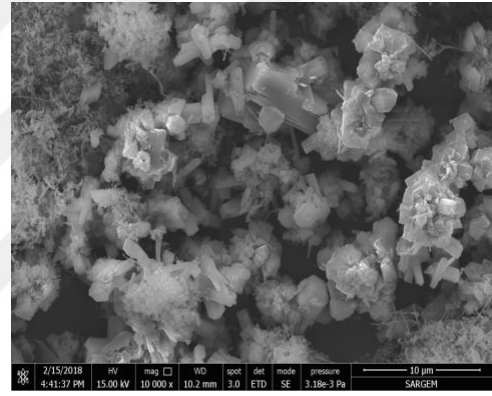
a)



b)



c)



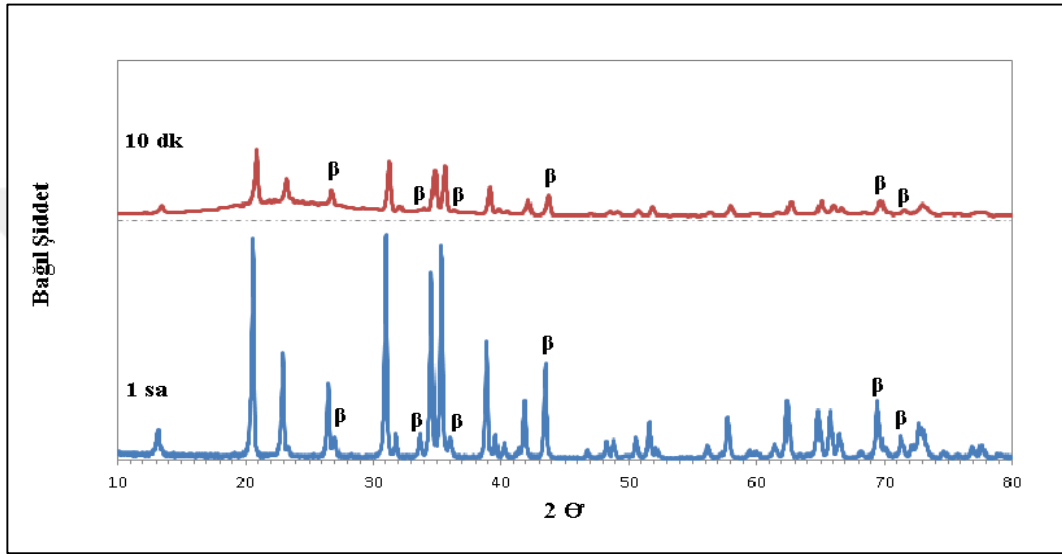
d)

Şekil 8.13. a) Si_3N_4 tozlarının SEM görünümü 10 μm b) Si_3N_4 tozlarının 5 nm görüntüsü c) ve d) DTKİN ile üretilen Si_3N_4 tozlarının görüntüsü

Literatürde raporlanan söz konusu çalışma [24] ile bu tez çalışması kapsamında optimum test koşulları sonrası elde edilen ürün (Si_3N_4 tozu) karşılaştırıldığında bu çalışma sonrası elde edilen nihai üründe $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ fazının oranının çok daha yüksek olduğu ve safsızlık oranının ise çok daha düşük kaldığı gözlenmiştir. Bunun sebebi olarak karbon karasının yerine propan gazının kullanılmasının safsızlıkları minimuma indirdiği tahmin edilmektedir.

8.3.2. Reaksiyon süresinin etkisinin incelenmesi

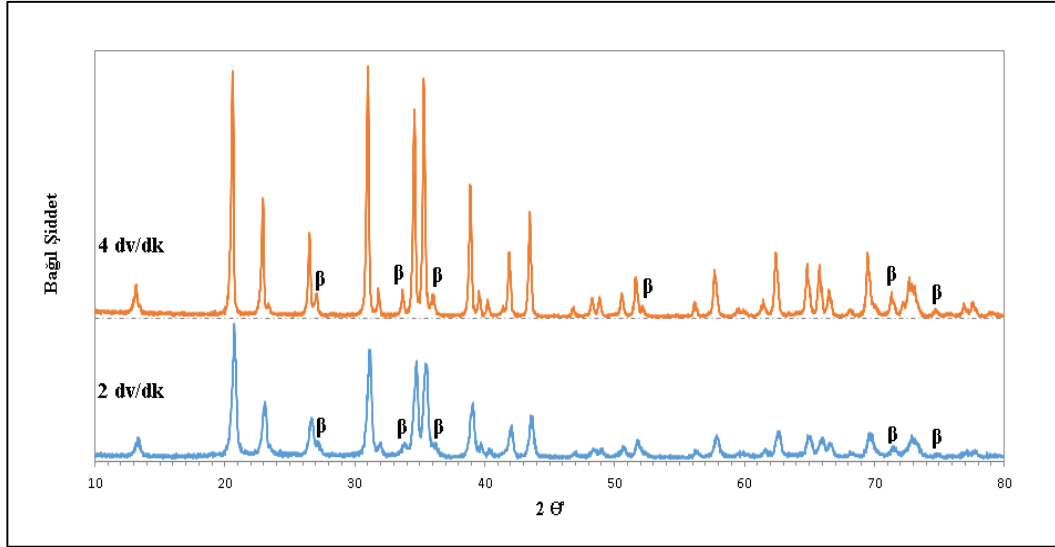
1450 °C’de 4 dv/dk 1 saat süreyle yapılan DKTİN işleminde yüksek oranda α -Si₃N₄ fazı elde edilmiştir. Elde edilen ürünün kiralitesi yüksektir. Fakat 10 dk süresinde yapılan DKTİN işleminde yüksek oranda amorf yapı mevcuttur. Bunun sebebi olarak kristal dönüşüm için 10 dk sürenin yeterli olmamasıdır.



Şekil 8.14. 1450 °C’de, 4 dv/dk devir oranında 2,4 lt/dk gaz akış oranlarında (N₂: % 74,25 NH₃: % 24,75 C₃H₈:% 0,99) 1 sa ve 10 dk sürelerinde DKTİN işlemine tabi tutulan ve 1 saat süreyle 900 °C’de karbon yakma işlemi yapılan deneylerden elde edilen XRD görüntüleri (β: β-Si₃N₄ fazına ait olup diğer tüm pikler α-Si₃N₄ fazına aittir)

8.3.3. Devir hızının etkisinin incelenmesi

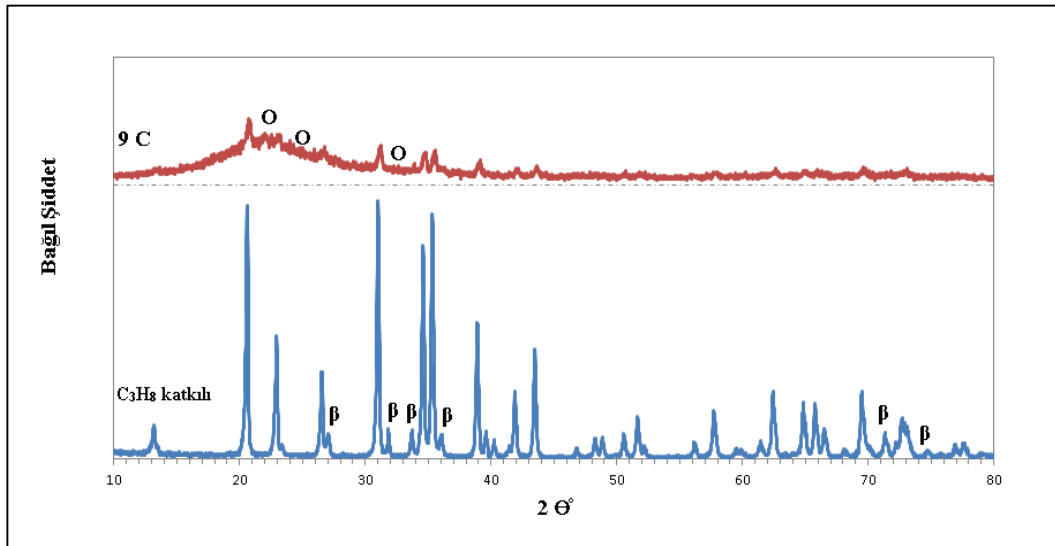
1450 °C’de 1 saat süreyle sabit gaz akış oranlarında yapılan DKTİN işleminde devir hızının etkisi incelenmiştir. Deneylerde devir hızı haricindeki diğer parametreler aynı tutulmuştur. Sonuçlar incelendiğinde reaktör dönme (devir) hızının artışı; oluşan fazların şiddetini ve aynı zamanda faz oluşum hızını arttırmıştır. Bunun nedeni olarak reaksiyon hızını artıracak şekilde tanelerin dönme hızının artmasıyla, hareketlenen tanelerin mevcut gazlarla temas yüzeylerinin artarak reaksiyon hızının artmasıdır.



Şekil 8.15. 1450°C sıcaklıkta, aynı karışım oranlarına sahip, 1 saat süre ile DKTİN işlemine tabi tutulan, 2dv/dk ve 4dv/dk devir hızlarına sahip ve 900°C’de 1 saat bekletilerek karbon yakma işlemi yapılan numunelerin XRD analizi (β: β-Si₃N₄ fazına ait olup diğer tüm pikler α-Si₃N₄ fazına aittir)

8.3.4. Katı karbonlu ve karbonsuz propan gazı ilaveli test sonuçları

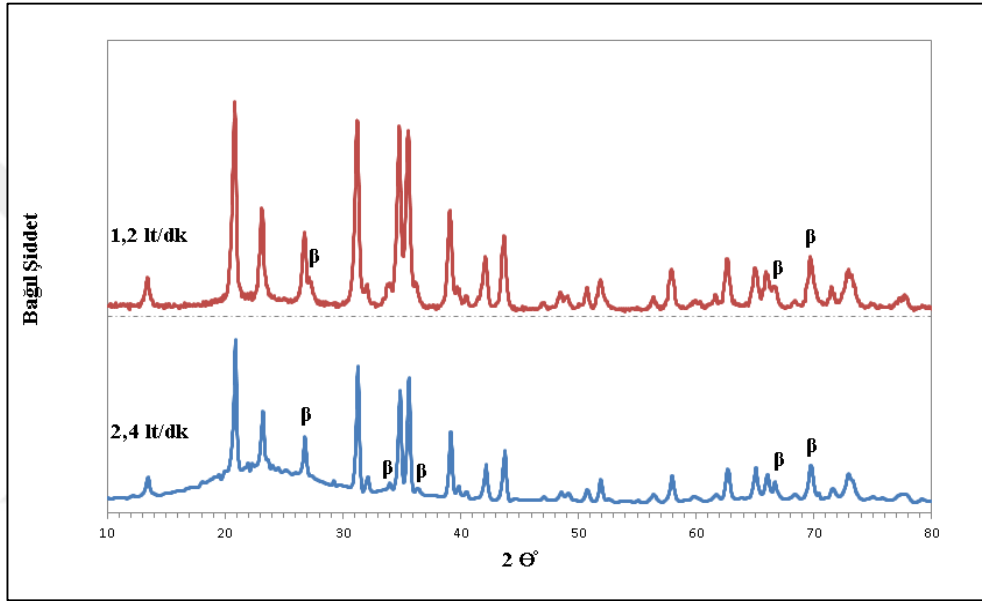
Deney sonuçlarına göre Al(OH)₃ + 9C granülleri kullanılarak yapılan deneyin XRD görüntüsündeki piklerden dolayı amorf yapıda olduğu görülmektedir. Stokiyometrinin üzerinde karbon kullanılarak yapılan bu deneyde kullanılan fazla karbonun amorf yapıya yol açtığı düşünülmektedir.



Şekil 8.16. 1450°C’de 10 dk süreyle DKTİN işlemine tabi tutulan 4 dv/dk devir hızlarına sahip, C₃H₈ ve Al(OH)₃ +9 C karışımı kullanılarak yapılan ve 900°C’de 1 saat karbon yakma işlemi yapılan deneylerin XRD sonuçlarının kıyaslaması (β: β-Si₃N₄ O: SiO₂ fazlarına ait olup diğer tüm pikler α-Si₃N₄ fazına aittir)

8.3.5. Gaz akış hızının etkisinin incelenmesi

DKTİN işlemi sonrası elde edilen ürünlere ait XRD görüntülerine göre, gaz oranlarının miktarının iki katına çıkarılması yapıda kristalitenin bozularak amorf bir yapının ortaya çıkmasına neden olmuştur. Bunun nedeni olarak artan gaz miktarıyla beraber propan gazının da sistemde artıyor olmasından kaynaklanmış olabileceği tahmin edilmektedir.



Şekil 8.17. 1450°C’de 1 saat süreyle, aynı gaz akış oranlarına sahip (N_2 : % 74,25 NH_3 : % 24,75 C_3H_8 :% 0,99), 4 dv/dk hızlarında DKTİN işlemi yapılan ve 1 saat süreyle 900°C’de karbon yakma işlemine tabi tutulan, 1,2 lt/dk ve 2,4 lt/dk gaz akış miktarlarına sahip deneylerin XRD görüntüleri (β : β - Si_3N_4 O: SiO_2 fazlarına ait olup diğer tüm pikler α - Si_3N_4 fazına aittir)

BÖLÜM 9. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

9.1. AlN için sonuçlar

- DKİN ile endüstriyel ölçekte AlN tozu üretiminde katı karbon karası kullanılması, karışım tozu hazırlama gibi ön işlemleri zorunlu kılacağından ek bir maliyet artışı ve kirlilik gibi iş sağlığı problemleri doğuracaktır. Bu nedenle yapılan bu tez çalışması ile düşük maliyetli alüminyum hidroksitten ($\text{Al}(\text{OH})_3$) yola çıkılarak DKTİN işlemiyle katı karbon kullanılmaksızın gaz karışımlı sistemlerle AlN tozu üretimi araştırılmıştır.
- Katı karbon kullanılmaksızın C_3H_8 gazı kullanılarak 1400°C 'de 2 saat süre ile yapılan DKTİN işleminde $\text{Al}(\text{OH})_3$ 'ten AlN fazına tam dönüşüm gerçekleşmiştir. Bu sonuç literatürde bir ilk olup bu sıcaklık ve sürede belirtilen niteliklerde AlN tozu üretimi daha önce raporlanmamıştır.
- Azot (N_2), propan (C_3H_8) ve amonyak (NH_3) gazının belirli oranlarda karışımları ile yapılan deneylerin sonuçlarında katı karbon kullanılan deneylere göre daha yüksek AlN fazına dönüşüm ve daha iyi morfolojiye sahip AlN tozları elde edilmiştir.
- Karbon karası kullanılarak yapılan deneylerde C_3H_8 gazı kullanılmamış NH_3 ve N_2 karışım gazı ile testler gerçekleştirilmiştir. Fakat C_3H_8 gazı kullanılmaksızın karbon karası ile yapılan deneylerde verimli sonuçlar elde edilememiştir.
- Karbon karası kullanılarak, N_2 ve NH_3 karışım gazlı, DKTİN deneylerinde 1 mol karbon kullanılması durumunda üründe çok miktarda oksit fazına rastlanırken, 3 mol karbon karası kullanılarak yapılan DKTİN işlemi sonucu ise üründe çok az miktarda da olsa oksit fazına rastlanmış ve yapı AlN'e dönüşmüştür.

- Katı karbon karası ve propan gazına alternatif indirgeyici arayışı kapsamında şeker ($C_6H_{12}O_6$) kullanımı denemiş ve şeker ilaveli yapılan DKTİN işlemi sonucunda elde edilen ürün tümü ile AlN fazına dönüşmüş gibi görünse de yapıda amorf fazı da belirlenmiştir. Şeker ilaveli reçetelerle yapılan DKTİN deneyleri sonrasında elde edilen AlN tozlarının pik şiddetleri de propan katkılı deney sonuçlarına göre daha düşük kalmıştır.

9.2. AlN Tozu Üretimi İçin Öneriler

- 1400 °C'den daha düşük sıcaklıklarda DKTİN işlemiyle AlN sentezi araştırılabilir.
- Amonyak gazının oranı arttırılıp, parçalayıcı etkisinden yararlanılarak propan gazına gerek kalmadan AlN üretimi incelenebilir.
- Yüksek ölçekte toz üretimi için sistem tasarlanarak üretim denenebilir.
- 1 mol katı karbon kullanılarak yapılan deneyin parametrelerine ilave olarak propan gazı eklenerek deneyler tekrar edilebilir.

9.3. DKTİN ile Si_3N_4 Tozu Üretiminde Sonuçlar

- Silika hammaddesi kullanılarak DKTİN ile silisyum nitrür tozu üretimi amaçlı yapılan deneylerde katı karbon kullanılmaksızın gaz karışımli sistemde 1450 °C'de yapı tümü ile Si_3N_4 fazına dönüşmüştür. Elde edilen ürün yüksek oranda α - Si_3N_4 fazına sahip olup düşük miktarda β - Si_3N_4 fazı ihtiva etmektedir.
- İndirgeyici etkisini gözlemlemek amaçlı gaz karışımı ile aynı koşullarda katı karbon kullanılarak yapılan DKTİN deneyi sonucunda Si_3N_4 'e tam dönüşüm gözlenmemiştir. Yapıda yüksek miktarda amorf faz oluşmuştur.
- Reaktör dönme hızının devir artışı oluşan fazların miktarı ve kristal yapısını da etkilemiştir. Reaktör dönme hızı artışı ile oluşan Si_3N_4 fazına ait piklerin şiddeti de arttırmıştır. Bunun nedeni reaktanların reaksiyon süresince hareketli olması ile sistemde oluşan indirgenme ürünlerinin (CO esaslı egzoz gazlarının) rahatlıkla reaksiyon bölgesinden uzaklaştırılabilmesi ve indirgenen oksit

yapının ise ortamdaki azot ile daha kolay reaksiyona girebilmesi olarak değerlendirilmiştir.

9.4. Si₃N₄ Tozu Üretimi İçin Öneriler

- Farklı nitrürleyici ve indirgeyicilerle benzer testler yapılarak reaksiyon sıcaklığı ve süresi ile elde edilen ürünün niteliklerine etkileri araştırılabilir.
- Amonyak gazının oranı arttırılıp parçalayıcı (*ammonia cracker*) ile sisteme verilmesi suretiyle propan gazı kullanılmaksızın Si₃N₄ tozu üretimi incelenebilir.



KAYNAKLAR

- [1] Mutlu N., Dinamik / Termokimyasal Yöntemle AlN Seramik Tozu Üretimi Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Yüksek Lisans Tezi 2017.
- [2] Karakuş N., Nitrür Esaslı Seramik Tozların Yerli Hammaddelerden Üretilmesi ve Karakterizasyonu, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Doktora Tezi, 2010.
- [3] Türker, E.B., Kurt, A.O., Dinamik Karbotermal İndirgeme-Nitrürleme Yöntemiyle TiN Seramik Tozu Üretimi, Afyon Kocatepe Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 14, 565-569, 2014.
- [4] Callister D. W., Malzeme Bilimi ve Mühendisliği 8. Baskıdan çeviri.
- [5] Doğrul F., Dinamik / Termokimyasal Yöntemle h-BN Seramik Tozu Üretimi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, 2018.
- [6] Swartz S.L., Topics In Electronic Ceramics IEEE Transactions On Electrical Insulation Vol. 25 No. 5, October 1990.
- [7] Özdemir B., Dinamik Karbotermal İndirgeme Yöntemi ile TiN ve ZrN Tozu Üretimi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2019.
- [8] Matoviç B., Yano T., Silicon Carbide And Other Carbides: From Stars To The Advanced Ceramics, Handbook of Advanced Ceramics, 225-244, 2013.
- [9] Altun Ç., Seramik Termostat İzolatörlerin Üretimi ve Karakterizasyonu 2010.
- [10] Balcı Ö., Ağaoğulları D., Çeşitli Metal Borürlerin Mekanokimyasal Sentezleme ve Mekanik Alaşımlama Yöntemleri İle Üretimi, 2010.
- [11] Kızılırmak, E.V., Seydişehir Alüminasından Alüminyum Nitrür Toz Üretimi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, 2002.
- [12] Erçayhan, S., Seydişehir Alüminyum Hidroksitinden Alüminyum Nitrür Tozu Üretimi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, 2003.
- [13] Baik Y., Drew R.A.L., "Aluminum Nitride: Processing and Applications", Key Engineering Materials, Vols. 122-124, pp. 553-0, 1996.

- [14] Yamakawa, T., Tatami, J., Komeya, K., Meguro, T., Synthesis of AlN Powder from $\text{Al}(\text{OH})_3$ by Reduction-Nitridation in a Mixture of $\text{NH}_3\text{-C}_3\text{H}_8$ gas, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 26, 2413-2418, 2006.
- [15] Higa O.Z., Bressiani J.C., Gueds e Silva C.C., Cytotoxis Evalution Of Silicon Nitride Based Ceramics, *Materials Science and Engineering: C Volume 24*, Issue 5, 1 November 2004, Pages 643-646.
- [16] Ramisetty M., Sastri S., Khalikar U., Manufacturing of Aluminium Nitride Powder For Advanced Applications, *American Ceramic Society Bulletin*, Vol. 93, No.6, 28-31.
- [17] Berroth K., Silicon Nitride Ceramics For Product And Procces Innovation, *Advances In Scence and Tecnology*, Vol. 65, 70-77, 2010.
- [18] <https://www.ceramtec.com.tr/seramik-malzemeler/silisyum-nitrur/> Erişim Tarihi 01.04.2019.
- [19] Liu A.,Y., Cohen M.L., Structural properties and electronic structure of low-compressibility materials: $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ and hypothetical $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$, *Physical Rewiew B*, Vol 41, 1990.
- [20] Taşlıçukur Z., $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ Kompozitlerinin Plazma Ark Sinterleme (SPS) Prosesi İle Üretimi ve Karakterizasyonu, Yıldız Teknik Üniversitesi, Doktora Tezi, 2010.
- [21] Yazan S.B., SiAlON Katkılı Alümina Esaslı Dökülebilir Refrakterlerin Geliştirilmesi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, 2012.
- [22] Bağcı, C., Sepiyolitten Silisyum Nitrür Tipi (Si_3N_4) Teknolojik Seramik Malzeme Üretimi ve Karakterizasyonu, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metal Eğitimi, Doktora Tezi, 2007.
- [23] Rahaman M.N., *Ceramic Processing and Sintering*, Second Edition, 2003.
- [24] Kurt, A.O., Güzelvardar, Y., Dinamik Karbotermal Yöntem ile $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ Seramik Tozu Üretimi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, Özel Sayı, 125-130.
- [25] Türker, E.B., Kurt, A.O., Dinamik Karbotermal İndirgeme-Nitrürleme Yöntemiyle TiN Seramik Tozu Üretimi, Afyon Kocatepe Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 14, 565-569, 2014.
- [26] <http://www.turalab.com/products/merck-101091-1000-aluminium-hydroxide-powder-pure/> Erişim Tarihi 9.04.2019

ÖZGEÇMİŞ

İbrahim GELEN lise öğrenimini Gümüşova İMKB Anadolu Lisesi'nde tamamladı. Üniversite eğitimini ise Bartın Üniversitesi'nde 2016 yılında tamamladı ve aynı yıl Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans öğrenimine başladı.

