

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

**DİNAMİK KARBOTERMAL İNDİRGEME
YÖNTEMİ İLE TiN VE ZrN TOZU ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Betül ÖZDEMİR

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**
Tez Danışmanı : Dr.Öğr.Üyesi Nuray CANİKOĞLU

Ocak 2019

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim 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 Dr.Öğr.Üyesi Nuray CANİKOĞLU' na teşekkürlerimi sunarım.

Deneylein gerçekleşmesi için gerekli teknik desteğinin sağlanmasında yardımları için Ersan DEMİR'e, yapılan deneylerde faz tanımlama kısmındaki yardımlarından dolayı Fuat KAYIŞ'a teşekkür ederim.

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

Ayrıca bu çalışmanın maddi açıdan desteklenmesi suretiyle gerçekleşmesine olanak sağlayan TÜBİTAK (Proje No: 115M562) ve Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığına (Proje No: 2018-50-01-011) müteşekkiri 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.....	4
2.1. Geleneksel Seramikler.....	4
2.2. Yüksek Teknoloji (Mühendislik) Seramikleri.....	4
2.2.1. Oksit seramikler.....	6
2.2.2. Oksit olmayan seramikler.....	6
BÖLÜM 3.	
TİTANYUM NİTRÜR VE ZİRKONYUM NİTRÜR.....	9
3.1. Titanyum Nitrür.....	9
3.1.1. Özellikleri.....	9
3.1.2. Kullanım alanları.....	11
3.1.3. Üretim yöntemleri.....	12
3.1.3.1. Titanyum metalinin doğrudan nitrülenmesi.....	12
3.1.3.2. Sol- Jel metodu.....	14

3.1.3.3. Mekanokimyasal sentezleme/mekanik alaşımlama ile üretim.....	15
3.1.3.4. Hidrometalurjik sentez.....	17
3.1.3.5. Plazma yöntemi.....	18
3.1.3.6. Yanma sentezi/kendiliğinden yayılan yüksek sıcaklık sentezi.....	22
3.1.3.7. İndirgeme-nitrürleme.....	23
3.2. Zirkonyum Nitrür.....	25
3.2. Özellikleri.....	25
3.2.2. Kullanım alanları.....	26
3.2.3. Üretim yöntemleri.....	27
3.1.3.1. Mekanik alaşımlama ile ZrN sentezi.....	28
3.1.3.2. Yanma sentezi/kendiliğinden yayılan yüksek sıcaklık sentezi.....	28
3.1.3.3. Mikrodalga plazma sentezi.....	29
3.1.3.4. Hidrometalurjik sentez.....	30
3.1.3.5. İndirgeme-nitrürleme.....	31
 BÖLÜM 4.	
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	34
4.1. Kullanılan Hammaddeler.....	34
4.2. Karışım Hazırlama ve Granülleme işlemleri	35
4.3. Dinamik Karbotermal İndirgeme Nitrürleme.....	36
4.4. Karakterizasyon İşlemleri.....	39
4.4.1. FactSage termodinamik yazılımı.....	39
4.4.2. X-ışınları difraksiyon analizi (XRD).....	40
4.4.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM).....	41
 BÖLÜM 5.	
DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR.....	42
5.1. Teorik Çalışma ve Termodinamik Modelleme.....	42

5.2. DKTİN ile Titanyum Nitrür (TiN) Tozu Üretimi.....	46
5.3. DKTİN ile Zirkonyum Nitrür (ZrN) Tozu Üretimi.....	71

BÖLÜM 6.

GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	89
6.1. Genel Sonuçlar.....	89
6.2. Öneriler.....	91

KAYNAKLAR	92
ÖZGEÇMİŞ	98



SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

α -Ti	: Alfa Titanyum
β - Ti	: Beta Titanyum
α -Zr	: Alfa Zirkonyum
β - Zr	: Beta Zirkonyum
C	: Karbon
DKTİN	: Dinamik Karbotermal İndirgeme ve Nitrürleme
DTA	: Difarensiyel Termo Gravimetrik Analiz
EDS	: Enerji Dispersiv Spektrum
FESEM	: Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu
KTİN	: Karbotermal İndirgeme ve Nitrürleme
N	: Azot
O	: Oksijen
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SHS	: Kendiliğinden Yanma Sentezi
T	: Sıcaklık
TG	: Termo Gravimetrik
Ti	: Titanyum
TiN	: Titanyum Nitrür
XRD	: X Işınları Difraksiyonu
Zr	: Zirkonyum
ZrN	: Zirkonyum Nitrür

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1.	Titanyum nitrür kristal kafes yapısı ve oktehdral düzen.....	6
Şekil 3.2.	Ti-N faz diyagramı.....	11
Şekil 3.3.	Sol-jel teknolojisinin ürünleri, (b) jelleşme mekanizması.....	15
Şekil 3.4.	Bilya ve toz çarpışmasının şematik gösterimi.....	16
Şekil 3.5.	Mikrodalga plazma ünitesinin şematik gösterimi.....	19
Şekil 3.6.	Deneysel plazma işleme ünitesi.....	20
Şekil 3.7.	Kullanılan mikrodalga plazma ünitesi.....	21
Şekil 3.8.	Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezinin (SHS) üretim basamakları.....	21
Şekil 3.9.	Zr-N faz diyagramı.....	26
Şekil 3.10	Üretim prosesinin şematik gösterimi.....	32
Şekil 4. 1.	Hammaddelere ait makro görüntüler (a) TiO_2 tozu, (b) ZrO_2 tozu, (c) Karbon karası.....	34
Şekil 4.2.	DKTİN ile TiN ve ZrN toz üretim işlemlerinin iş akış şeması.....	35
Şekil 4.3.	Hazırlanan karışımlardan elde edilen granüller (a) ZrO_2+C ve (b) TiO_2+C	36
Şekil 4.4.	DKTİN işlemlerinin gerçekleştirildiği dinamik fırının resmi.....	37
Şekil 4.5.	Kullanılan grafit reaktörün resmi.....	37
Şekil 4.6.	DKTİN işlemlerinin gerçekleştirildiği dinamik fırın ve ekipmanların şematik gösterimi.....	38
Şekil 4.7.	DKTİN işlemi sonrası (a) granüller ve (b) agat havanda öğütme.....	39
Şekil 5.1.	Farklı başlangıç hammaddeleri ile 1 atm basınçta 1 mol TiO_2 +2 mol C ve 1 mol N_2 için mol-sıcaklık grafikleri (a) Anatas (b) Rutil.....	43
Şekil 5.2.	1 atm basınçta 1 mol ZrO_2 + 2 mol C ve 1 mol N_2 için mol-sıcaklık grafiği.....	44
Şekil 5.3.	TiN için serbest enerji (G)-sıcaklık (T) ilişkisi.....	45

Şekil 5.4. ZrN için serbest enerji (G)-sıcaklık (T) ilişkisi.....	45
Şekil 5.5. TiO ₂ başlangıç hammaddelerinin XRD analizleri (a) T ₁ , (b) T ₂ , (c)T ₃	47
Şekil 5.6. Ticari olarak Alfa Aeser marka TiN'e ait XRD analizi.....	48
Şekil 5.7. TiO ₂ başlangıç hammaddelerinin farklı büyütmelelerdeki SEM analizleri (a) T ₁ (b) T ₂ (c) T ₃	49
Şekil 5.8. TiO ₂ başlangıç hammaddelerinin EDS analizleri (a) T ₁ , (b) T ₂ , (c) T ₃	50
Şekil 5.9. Stokiyometrik olarak hazırlanan TiO ₂ +C toz karışımının DTA/TG analizi.....	51
Şekil 5.10. Hazırlanan TiO ₂ +C karışımlarından elde edilen granüllerin a) DKTİN öncesi ve (b) DKTİN sonrası stereo mikroskop görüntüleri.....	52
Şekil 5.11. TC ₁ kodlu numunenin 1350 °C'de 4 dv/dk dönme hızında farklı sürelerde gerçekleştirilen DKTİN işlemi sonrasında elde edilen XRD analizleri.....	53
Şekil 5.12. TC ₁ kodlu numunenin 1 saat süre ile 4 dv/dk dönme hızında farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen DKTİN işlemi sonrasında elde edilen XRD analizleri.....	54
Şekil 5.13. TC ₁ kodlu numunenin 1350 °C'de, 4 dv/dk dönme hızında, 0,5 saat sürede farklı N ₂ gaz akışı altında gerçekleştirilen DKTİN işlemleri sonrasında elde edilen XRD analizleri.....	55
Şekil 5.14. TC ₁ kodlu numunenin 1350 °C'de 1 saat sürede farklı reaktör dönme hızlarında gerçekleştirilen DKTİN işlemleri sonrasında elde edilen XRD analizleri.....	56
Şekil 5.15 TC ₁ kodlu numunenin 1400 °C'de 1 saat sürede gerçekleştirilen KTİN ve 4 dv/dk reaktör dönme hızında DKTİN işlemleri sonrasında elde edilen XRD analizleri.....	57
Şekil 5.16 Farklı TiO ₂ hammaddeleri kullanılarak hazırlanan reçetelerle 1400 °C'de 1 saatte DKTİN işlemi sonrasında elde edilen XRD analizleri.....	58

Şekil 5.17. TC ₁ kodlu karışımdan 1350 °C sıcaklıkta farklı sürelerde DKTİN işlemi sonrası elde edilen SEM görüntüleri (a) 0,5 saat, (b) 1 saat, (c) 2 saat, (d) Ticari TiN.....	59
Şekil 5.18. TC ₁ kodlu karışımın 1 saat süre ile farklı sıcaklıklardaki DKTİN işlemi sonrası SEM görüntüleri (a) 1350 °C, (b) 1400 °C, (c) Ticari TiN.....	61
Şekil 5.19. TC ₁ kodlu karışımın 1350 °C'de 0,5 saat süre ile farklı N ₂ gazı miktarlarıyla DKTİN işlemi sonrası SEM görüntüleri (a) 60L/sa, (b) 120 L/sa.....	62
Şekil 5.20. TC ₁ kodlu karışımın 1350 °C'de 1 saat süre ile farklı reaktör dönme hızlarında DKTİN işlemi sonrası SEM görüntüleri (a) 2 dv/dk, (b) 4 dv/dk, (c) 6 dv/dk, (d)Ticari TiN.....	64
Şekil 5.21 TC ₁ kodlu karışımın 1400 °C'de 1 saat süre ile KTİN ve 4 dv/dk reaktör dönme hızında DKTİN işlemleri sonrası SEM görüntüleri (a) KTİN, (b) DKTİN, (c) Ticari TiN.....	66
Şekil 5.22. Farklı TiO ₂ hammaddeleri ile hazırlanmış karışımların 1400 °C'de 1 saat süre ile DKTİN işlemi sonrası SEM görüntüleri (a) TC ₁ , (b) TC ₂ , (c) TC ₃	68
Şekil 5.23. Farklı TiO ₂ hammaddeleri ile hazırlanmış karışımların 1400 °C'de 1 saat süre ile DKTİN işlemi sonrası EDS analizleri (a) TC ₁ , (b) TC ₂ , (c) TC ₃ , (d) Ticari TiN.....	70
Şekil 5.24. ZrO ₂ başlangıç tozunun XRD analizi.....	71
Şekil 5.25 Ticari ZrN'e ait XRD analizi.....	72
Şekil 5.26. ZrO ₂ başlangıç tozunun SEM görüntüleri.....	72
Şekil 5.27. ZrO ₂ başlangıç tozlarının EDS analizi.....	73
Şekil 5.28. Stokiyometrik olarak hazırlanan ZrO ₂ +C toz karışımının DTA/TG analiz sonuçları.....	74
Şekil 5.29. Hazırlanan ZrO ₂ +C karışımlarından elde edilen granüllerin makro görüntüleri (a) DKTİN öncesi, (b) DKTİN sonrası.....	75
Şekil 5.30. ZrO ₂ +C toz karışımının 1 saat ve 4dv/dk dönme hızında farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen DKTİN işlemi sonrası elde edilen XRD analizleri	76

Şekil 5.31. ZrO_2+C toz karışımının 1450 °C'de ve 4 dv/dk dönme hızında farklı sürelerde gerçekleştirilen DKTİN işlemi sonrası elde edilen XRD analizleri.....	77
Şekil 5.32. ZrO_2+C toz karışımının 1400 °C'de 4 dv/dk reaktör dönme hızında 1 saat sürede farklı N_2 gaz akışı altında gerçekleştirilen DKTİN işlemi sonrası elde edilen XRD analizleri.....	78
Şekil 5.33. ZrO_2+C toz karışımının 1500 °C'de 1 saat sürede farklı reaktör dönme hızlarında gerçekleştirilen DKTİN işlemi sonrası elde edilen XRD analizleri.....	79
Şekil 5.34. ZrO_2+C toz karışımının 1400 °C'de 1 saat süre ile farklı ZrN ilavesiyle DKTİN işlemi sonrası elde edilen XRD analizleri.....	80
Şekil 5.35. ZrO_2+C toz karışımının 1500 °C'de 1 saat sürede gerçekleştirilen KTİN ve 4 dv/dk reaktör dönme hızında DKTİN işlemleri sonrasında elde edilen XRD analizleri	81
Şekil 5.36. ZrO_2+C toz karışımının 1 saat süre ile farklı sıcaklıklardaki DKTİN işlemi sonrası elde edilen SEM görüntüleri (a) 1400 °C, (b) 1450 °C, (c) 1500 °C (d) Ticari ZrN.....	82
Şekil 5.37. ZrO_2+C toz karışımının 1450 °C sıcaklıkta farklı sürelerde DKTİN işlemi sonrası elde edilen SEM görüntüleri (a) 1 saat, (b) 2 saat, (c) 3 saat, (d) Ticari ZrN.....	84
Şekil 5.38. ZrO_2+C toz karışımının 1500 °C'de 1 saat süre ile farklı reaktör dönme hızlarında DKTİN işlemi sonrası elde edilen FESEM görüntüleri (a) 2 dv/dk, (b) 4 dv/dk, (c) 6 dv/dk.....	86
Şekil 5.39. ZrO_2+C toz karışımının 1500 °C'de 1 saat süreyle KTİN ve 4 dv/dk dönme hızında DKTİN işlemleri sonrası elde edilen SEM görüntüleri (a) KTİN, (b) DKTİN, (c) Ticari ZrN.....	87
Şekil 5.40. (a) ZrO_2+C toz karışımının 1500 °C'de 1 saat süreyle DKTİN işlemleri sonrası elde edilen, (b) Ticari ZrN 'ün EDS analizleri.....	88

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Geleneksel ve ileri teknoloji seramiklerinin karşılaştırılması.....	6
Tablo 2.2. Bazı ileri teknoloji seramiklerinin özellikleri.....	8
Tablo 3.1. Titanyum nitrürün özellikleri.....	10
Tablo 3.2. Zirkonyum nitrürün özellikleri.....	26
Tablo 5.1. TiO_2 başlangıç tozlarına ait tane boyutları.....	46
Tablo 5.2. Deneylerde kullanılan tozlara ait kodlar.....	52

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Titanyum Nitrid, Zirkonyum Nitrid, Dinamik Karbotermal İndirgeme ve Nitridleme (DKTİN), Toz Üretimi.

Karbotermal İndirgeme ve Nitridleme (KTİN) tekniği nitrid esaslı teknolojik seramiklerin elde edilmesinde tercih edilen etkili bir toz üretim yöntemidir. Yapılan bu tez çalışmasında KTİN işleminin geliştirilmesi ile yeni bir yaklaşım olan dinamik karbotermal indirgeme ve nitridleme (DKTİN) yöntemi kullanılarak toz üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemde toz karışımı veya granüller hareketli bir sistem içerisinde sürekli olarak hareket etmektedir. Bu üretim prosesi düşük sıcaklık ve sürelerde oldukça iyi morfolojide ürünler elde etmeye imkan vermektedir. Geliştirilen bu yeni yaklaşım ile nitrid esaslı teknolojik seramikler oldukça kaliteli ve ekonomik bir şekilde üretilebilmektedir.

Bu çalışmada, dinamik karbotermal indirgeme ve nitridleme (DKTİN) yöntemi ile TiN ve ZrN seramik tozlarının üretimi incelenmiştir. Hem TiN hem de ZrN toz üretiminde stokiometrik oranda oksit tozları ve karbon karası karıştırılarak granüle edilmiştir ($C/TiO_2=2$, $C/ZrO_2=2$). Hazırlanan granüllerden N_2 gazı atmosferi altında grafit reaktör içerisinde TiN ve ZrN tozları elde edilmiştir. Yenilikçi bir yaklaşım olan DKTİN işlemi ile reaksiyon sıcaklığı (TiN üretimi için $1350\text{ }^{\circ}C$ ve $1400\text{ }^{\circ}C$, ZrN toz üretimi için ise $1400\text{ }^{\circ}C$ - $1500\text{ }^{\circ}C$), reaksiyon süresi (1-3 saat), reaktörün dönme hızı (2-6 dv/dk), gaz akış debisi (60 ve 120 L/sa) gibi çeşitli test parametrelerinin etkileri araştırılmıştır. Ürünlerin fazları ve mikroyapıları XRD ve SEM analizleri ile karakterize edilmiştir. Yapılan analizler sonucunda 1 saat süre ile 4 dv/dk reaktör dönme hızında ve 60L/sa N_2 gazı akışı altında homojen bir şekilde TiN tozu $1400\text{ }^{\circ}C$ 'de, ZrN tozu ise $1500\text{ }^{\circ}C$ 'de oldukça küçük boyutlarda üretilebilmiştir. Bu çalışmada literatürde yüksek sıcaklık ve uzun sürelerde KTİN işlemi ile üretilebilen TiN ve ZrN tozlarının DKTİN ile daha homojen yapıda ve çok daha ince tane boyutlarında, daha kısa sürelerde ve daha düşük sıcaklıklarda üretilebileceği de kanıtlanmıştır.

PRODUCTION OF TiN AND ZrN POWDER BY DYNAMIC CARBOTHERMAL REDUCTION METHOD

SUMMARY

Keywords: Titanium Nitride, Zirconium Nitride, Dynamic Carbothermal Reduction and Nitridation (DCRN), Powder Production.

The Carbothermal Reduction and Nitridation (CRN) method is an effective method for obtaining nitride based technological ceramics. This thesis study was carried out by using dynamic carbothermal reduction and nitridation (DCRN) method. In this method, the powder mixture or granules is moved continuously in a dynamic system. This production process allows to obtain very good quality products in low temperature and time economically.

In this study, the production of TiN and ZrN ceramic powders were obtained by dynamic carbothermal reduction-nitridation (DCRN) method. In the production of TiN and ZrN powders, granules were prepared with stoichiometry proportions of oxide powders and carbon black ($C/TiO_2=2$, $C/ZrO_2=2$). TiN and ZrN were obtained from the prepared granules in the graphite reactor under N_2 gas flow. By DCRN process which is an innovative approach, the effects of various test parameters such as reaction temperature (1350 °C and 1400 °C for TiN production, 1400 °C-1500 °C for ZrN powder production), reaction time (1-3 hours), rotation speed of the reactor (2-6 rpm), gas flow rate (60L/h) was investigated. The phases and microstructures of the samples were characterized by XRD and SEM analyzes. As a result of these analyzes, at a reactor rotation speed of 4 rpm in 1 hour under N_2 -gas flow rate of 60 L/h, powders of micron in size and homogeneously form were produced at 1400 °C and 1500 °C for TiN and ZrN phase, respectively. In this study, it is proved that TiN and ZrN powders produced by CRN process in high temperature and long time can be produced using DCRN process much less time and lower temperatures with fine size and more in homogeneity form.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Tarih boyunca insanlar karşılaştıkları zorlukları ve oluşan problemleri çözebilmek için toprak, maden gibi çevresinde bulunan malzemeleri kullanmıştır. Kullanılan bu maddeler ile farkında olmaksızın malzeme biliminin temelleri atılmıştır ve bu alanın ilerlemesine sebep olmuştur. Bilim insanlarının daha iyi malzeme arayışı ileri teknoloji seramiklerinin ortaya çıkmasına sebep olmuştur. Bu arayışın sonucunda malzeme üretilmeye çalışmakla kalınmamış ayrıca bu malzemelerin kullanılan alana göre yüksek saflıkta üretilmesi bir gereklilik olmuştur.

Günümüzde bir malzemeden birden fazla özellik beklenmektedir. Bu yüzden son yıllarda yapılan araştırmalar birden fazla özelliği taşıyan seramik malzemeler üzerine yoğunlaşmıştır. Üç önemli malzeme sınıfından biri olan seramikler, organik olmayan malzemelerin oluşturduğu bileşimlerin, çeşitli yöntemler ile şekil verildikten sonra sırlanarak veya sırlanmayarak sertleştirilip dayanıklılık kazanmasına varacak kadar pişirilmesi bilimi ve teknolojisidir. Seramikler genel olarak kullanım alanlarına ve özelliklerine göre geleneksel ve ileri teknoloji seramikler olarak iki ana gruta oluşmaktadır. Teknolojik seramiklerde yüksek sıcaklık dayanımları, kimyasal kararlılığın yüksek olması, yüksek sertlik, metallere göre hafiflik, hammadde kaynaklarının tabiatta bol miktarda bulunması, aşınmaya ve korozyon dirençlerinin yüksek olması, sürtünme katsayılarının düşük olması, ısı genleşme katsayılarının düşük olması, elektrik ve termal yalıtkanlıklarının iyi olması, ergime sıcaklıklarının yüksek olması önemli özelliklerdir. Bu seramikleri kendi içerisinde borürler, karbürler, nitrürler ve oksitler olarak ayırabiliriz. Metal nitrürler iyi termal, optik, elektriksel ve mekanik özelliklere sahip teknolojik olarak önemli bir malzeme grubudur. Nitrürler pek çok endüstriyel uygulamada yaygın olarak kullanılmaktadır. Nitrürlere örnek olarak TiN, ZrN ve AlN verilebilir [1, 2].

Titanyum elementinin azotlu bileşigi olan titanyum nitrür (TiN) fiziksel, kimyasal ve metalurjik özellikleri bakımından mühendislik uygulamalarında ilgi çekici bir malzemedir. Titanyum alaşımları, çelik, alüminyum ve bazı karbürlerin yüzey özelliklerini geliştirmek için kaplama malzemesi olarak kullanılan son derece sert bir malzeme olup sentetik olarak üretilmektedir. TiN, NaCl tipi kübik (yüzey merkezli kübik) bir kristal yapıya sahiptir. Yüksek ergime noktası (2930°C), yüksek sıcaklık dayanımı, yüksek sertlik (2160 kg/mm²), yüksek elektrik ve termal iletkenlik, altın sarısı rengi, yüksek aşınma ve korozyon direnci, yüksek kimyasal ve termal kararlılık gibi özellikleri öne çıkmaktadır. Sahip olduğu bu özellikleri nedeniyle pek çok uygulaması bulunmaktadır. TiN kompozit malzeme yapımında, kesici takımlarda koruyucu kaplama, mikroelektronik uygulamalarda difüzyon bariyerleri olarak, titanyum alaşımları, çelik, alüminyum ve bazı karbürlerin yüzey özelliklerini geliştirmek için kaplama tozu olarak, zehirsiz olduğundan çok sayıda tıbbi (implantlar, cerrahi aletler) ve gıda işleme uygulamalarında, renginden dolayı dekoratif amaçlı kullanılan seramik bir malzemedir [3].

Zirkonyum nitrür (ZrN) de, doğada bulunmayan sentetik bir malzemedir. ZrN, zirkonyum (Zr) elementinin azot (N) ile yapmış olduğu kuvvetli bağlarla bağlı bir bileşigidir. ZrN yapısının kovalent bağ özelliği yüksek, iyonik bağ özelliği düşüktür, dolayısıyla ZrN yapısının aktivasyon enerjisi yüksektir ve difüzyon katsayısı düşüktür. ZrN de TiN gibi NaCl tipi kübik (yüzey merkezli kübik) bir kristal yapıya sahiptir [4]. Bu malzemenin sahip olduğu birçok özellik nedeniyle oldukça ilgi görmektedir. Yüksek ergime noktası, yüksek sertlik, yüksek kimyasal dayanım ve korozyon direnci, iyi elektrik iletkenliği, mükemmel termal özellikleri, toksik özelliğinin bulunmaması ve altın renginden dolayı teknolojik açıdan önemli refrakter özellikli bir malzemedir. Genel olarak tıbbi cihaz, sanayi parçaları (özellikle matkap), otomotiv ve havacılık bileşenleri ayrıca yüksek aşınma ve korozyona ihtiyaç duyan alanlarda kullanılmaktadır. Ayrıca zirkonyum nitrür roket ve uçaklar için bir astar olarak önerilir [5]. Yüksek sertlik ve termal kararlılığı nedeniyle kesici aletler üzerinde aşınmaya dirençli bir kaplama olarak, kimyasal kararlılığı nedeniyle metal yüzeylere difüzyon bariyeri olarak bir takım teknolojik uygulamalarda zehirsiz

olması nedeniyle tıbbi gereçlerde ve renginin altına benzerliği nedeniyle dekoratif olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Bu tez çalışmasında, dinamik karbotermal indirgeme ve nitrürleme (DKTİN) yöntemi ile yüksek safiyette TiO_2 ve ZrO_2 tozlarından basit ve ekonomik bir şekilde, yüksek saflıkta, düşük tane boyutuna sahip TiN ve ZrN tozlarının üretimi hedeflenmiştir. Bu amaçla ilk olarak belirlenen reçetede toz karışımı hazırlanmış ve sonrasında elde edilen granüllerden, belirlenen reaksiyon sıcaklıklarında dinamik karbotermal indirgeme-nitrürleme (DKTİN) yöntemi ile üretim gerçekleştirilmiştir. Yapılan işlemlerde prosesi etkileyen parametreler de incelenerek en uygun işlem şartları TiN ve ZrN üretimleri için ayrı ayrı belirlenmiştir.

BÖLÜM 2. SERAMİK MALZEMELER

İnsanoğlu tarih boyunca pek çok malzemeyi farklı amaçlarda kullanmıştır. Kullanılan bu malzemelerden en eskisi olan seramik malzemeler, bir veya birden fazla metal ve ametal elementlerin birbirleriyle yapmış oldukları bağlar sonucu oluşan inorganik bileşikler olarak tanımlanabilir. Metal dışı olan bu malzemelerin çoğu metaller gibi kristal yapıdadır. Seramikler sahip oldukları yüksek sıcaklıklara dayanıklılık, kimyasal kararlılığın yüksek olması, yüksek sertliğe sahip olmaları, metallere kıyasla % 40'a varan hafifliğe sahip olmaları, hammadde kaynağının bol ve metallere göre ucuz olması, erozyon ve aşınmaya karşı dayanıklı olmaları gibi özelliklere sahiptirler. Yukarıda belirtilen avantajlarının yanında gevrek nitelikli ve kırılgan olmaları bu malzemelerin dezavantajlarıdır.

Seramikler genel olarak, geleneksel ve yüksek teknoloji (mühendislik) seramikleri olmak üzere iki ana gruba ayrılır.

2.1. Geleneksel Seramikler

Doğada bulunan kil (kaolen: $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$), silika (saf kum, SiO_2) ve feldispat (K_2O ya da $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) hammaddeleri ile hazırlanan seramiklerdir. Bu seramiklere örnek olarak mutfak gereçleri, fayans ve yer karoları, camlar, kiremit, tuğla, çimento gibi malzemeler verilebilir [6].

2.2. Yüksek Teknoloji (Mühendislik) Seramikleri

Geleneksel seramiklerden farklı olarak teknolojik seramikler, doğada bulunmazlar ve laboratuvar ortamında veya ticari olarak sentezlenirler. Teknolojik seramikler geleneksel seramiklere göre daha yüksek sıcaklık dayanımına sahiptirler ve

safsızlıkları daha düşüktür. Yüksek teknolojik seramiklerde, kimyasal kararlılığın yüksek olması, yüksek sertlik, metallere göre hafiflik, hammadde kaynaklarının tabiatta bol miktarda bulunması, aşınmaya ve korozyon dirençlerinin yüksek olması, sürtünme katsayılarının düşük olması, ısı genleşme katsayılarının düşük olması, elektrik ve termal yalıtkanlıklarının iyi olması, ergime sıcaklıklarının yüksek olması önemli özelliklerdir. Bu seramikler mikro yapıları denetlenebilecek türden özelleşmiş yöntemlerle elde edilirler.

Bu seramikler kendi içerisinde aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir [1].

A. Kullanım yerlerine göre ileri teknolojik seramikler;

- Mekanik özelliklerine göre,
- Isıl özelliklerine göre,
- Optik özelliklerine göre,
- Elektriksel özelliklerine göre,
- Manyetik özelliklerine göre,
- Biyolojik özelliklerine göre,
- Kimyasal özelliklerine göre,
- Nükleer özelliklerine göre.

B. Özelliklerine göre ileri teknolojik seramikler;

- Fonksiyonel ileri teknolojik seramikler,
- Yapısal ileri teknolojik seramikler.

C. Kimyasal bileşimlerine göre ileri teknolojik seramikler;

- Oksit seramikler,
- Oksit olmayan seramikler,
 1. Karbürler,
 2. Nitrürler,
 3. Borürler.

Tablo 2.1.'de geleneksel ve ileri teknolojik seramiklere ait karşılaştırma tablosu verilmiştir.

Tablo 2.1 Geleneksel ve ileri teknoloji seramiklerinin karşılaştırılması [6]

	GELENEKSEL SERAMİKLER	İLERİ TEKNOLOJİ SERAMİKLERİ
HAMMADDE	Doğal hammaddeler (Kil, Kuvars, Feldspat vb...)	Yapay Hammaddeler (Al_2O_3 , SiC, Si_3N_4 , B_4C , ZrO_2 vb...)
ŞEKİLLENDİRME	Slip Döküm	İzostatik Pres, Ekstrüzyon
SİNERLEME	Yüksek sıcaklıkta sinterleme işlemi yapılır.	
ÜRÜNLER	Porselen eşya, Tuğla, Kiremit	Türbin kanadı, Nükleer yakıtlar
MİKROYAPI	Çok fazlı ve kaba taneli yapı Optik Mikroskopla inceleme	Tek veya iki fazlı ve ince taneli yapı SEM, TEM ile inceleme
MALİYET	Ucuz	Pahalı

2.2.1. Oksit seramikler

Metal elementlerinin genellikle iyonik bağla oksijenle bağlanarak oluşturdukları seramiklerdir. İyonik bağlı oksit seramiklerin genellikle özellikleri şöyledir;

- saydamlık,
- elektrik ve ısı iletiminde direnç,
- kimyasal kararlılık,
- yüksek elastik modül,
- sertlik, gevreklik,
- refrakterlik,
- düşük termal genleşme ve
- korozyona karşı direnç.

Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO , Y_2O_3 , SiAlON ve AlON oksit seramiklere verilebilecek başlıca örneklerdendir [7].

2.2.2. Oksit olmayan seramikler

Yapısında oksijen elementi bulundurmayan ileri teknolojik seramiklerdir. Bu malzemeler doğada doğal olarak bulunmamakla birlikte yapay olarak sentezlenmelidir. Oksit olmayan seramiklere karbürler, borürler, nitrürler verilebilir. Bu malzemeler giderek yaygınlaşmakta, ancak genellikle pahalı ve özel işlem ortamları gerektirmektedirler.

Karbürler, karbon elementinin metal elementleriyle yaptıkları bileşiklerdir. Genel olarak karbürler, sert malzemelerdir ve mükemmel aşınma dayanımlarının yanı sıra çok iyi oksidasyon dayanımına ve yüksek ergime noktalarına sahiptirler. B_4C , SiC , TiC , ZrC , WC karbür seramiklere örnek olarak verilebilir. Sahip oldukları iyi özelliklerden dolayı birçok alanda kullanılmaktadırlar [8].

Bor elementinin diğer elementlerle yaptığı bileşikler olan borür seramikler, genel olarak düşük yoğunluk, iyi termal ve elektriksel iletkenlik gibi özelliklere sahiptir. Sahip oldukları bu özellikler yüzünden ilgi çekici seramik malzemelerdir ve çok geniş kullanım alanı bulunmaktadır [9].

Nitrürler, azot elementinin uygun şartlarda diğer elementlerle yapmış olduğu bağlar sonucu oluşan malzemelerdir. Bu seramikler de sahip oldukları iyi mekanik, kimyasal, elektriksel ve termal özelliklerinden dolayı aşındırıcı, kesme takımları, kaplama, uzay ve havacılık, savunma sanayi gibi çok çeşitli ve geniş kullanım alanına sahiptirler [10].

Tablo 2.2.'de kimyasal bileşimlerine göre oksit ve oksit olmayan seramiklerin özellikleri ve örnekler sunulmuştur.

Tablo 2.2. Bazı ileri teknoloji seramiklerinin özellikleri [6]

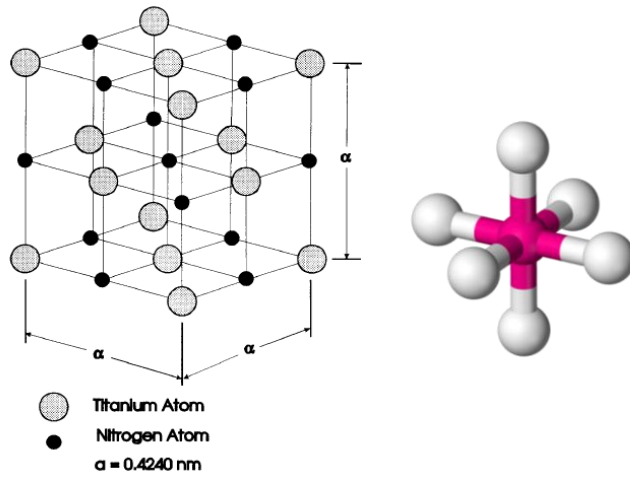
ATOMİK BAĞ TÜRÜ	ÖRNEKLER	ÖZELLİKLER
OKSİTLER	Al_2O_3 Cr_2O_3 Fe_2O_3 MgO ZrO_2 $\text{LiAl}_2\text{SiO}_6$	Sert, Aşındırıcı Sürünme özellikleri iyi Çok sert
KARBÜRLER	Az iyonik Yer alan bileşikler ZrC TiC VC NbC B_4C SiC WC	Elastiklik modülü yüksek Yüksek sıcaklıklarda kararlı Sürünme özellikleri kötü Kesici takımlarda, aşındırıcılarda ve kalıplarda kullanılır.
NİTRÜRLER	Kovalent BN Si_3N_4 AlN SiAlON TiN	Düşük yoğunluk Yüksek sıcaklıklarda kararlı Çok sert Sürünme direnci iyi Kesici takımlarda, gaz türbinlerinde, nozul ve potalarda kullanılır.
BORÜRLER	Kovalent LaB_6 ZrB_2	Çok iyi iletken Sürünme özellikleri iyi Elektron mikroskopunda filaman olarak kullanılır

BÖLÜM 3. TİTANYUM NİTRÜR VE ZİRKONYUM NİTRÜR

3.1. Titanyum Nitrür

3.1.1. Özellikleri

IV grup geçiş elementlerinden titanyum (Ti) elementinin azot (N) elementi ile yapmış olduğu kimyasal bağ sonucu oluşan titanyum nitrür (TiN) fiziksel, kimyasal ve metalurjik özellikleri bakımından mühendislik uygulamalarında ilgi çekici bir malzemedir. TiN'nin kristal yapısı, NaCl'nin kafes yapısına benzemektedir yani yüzey merkezli kübik kristal bir yapıdadır. Söz konusu bu kafes yapısında Ti ve N atomları oktahedral boşluklar şeklinde dizilmiştir (Şekil 3.1.).



Şekil 3.1. Titanyum nitrür kristal kafes yapısı ve oktahedral düzen [11]

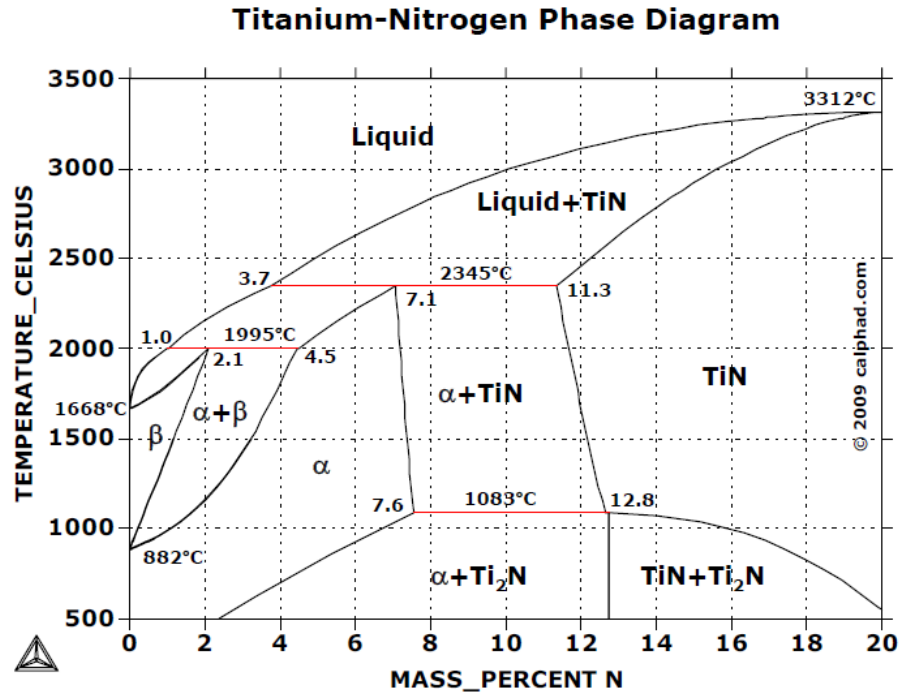
Yüksek ergime noktası, yüksek sıcaklık dayanımı, yüksek sertlik, yüksek elektrik ve termal iletkenlik, altın sarısı rengi, yüksek aşınma ve korozyon direnci, yüksek kimyasal ve termal kararlılık gibi özellikleriyle TiN öne çıkmaktadır. İlgi çeken bu

özellikler tablo halinde Tablo 3.1.'de verilmiştir. Ayrıca Ti-N'a ait faz diyagramı da Şekil 3.2.'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Titanyum nitrürün özellikleri [11]

Faz	TiN
Bileşimi	TiN _x (x=0,6-1,1)
Yapısı ve latis parametresi	NaCl tipi (Yüzey Merkezli Kübik) a=0,424 nm
Moleküler kütlesi	61, 874 g/mol
Renk	Sarı kahve/ bronz kırmızı/altın
Yoğunluk	5.40 g/cm ³
Erime noktası	2950 °C
Isı kapasitesi (C_p)	33.74 J/mol.K
Oluşum entalpisi (-ΔH_f, 25 °C'de)	338 kJ/g-atom metal
Termal iletkenlik (K)	19.2 W/m.°C
Termal genleşme	9.35 x 10 ⁻⁶ /°C
Elektriksel öz direnç	20 μΩ.cm
Süperiletken geçiş sıcaklığı	5.6 K
Manyetik duyarlılık	+38x10 ⁻⁶ emu/mol
Vickers sertliği	18-21 GPa
Suda çözünürlüğü	Çözünmez
Elastik modül	251 GPa
Koku	Kokusuz
Oksitlenme sıcaklığı	< 800 °C
Kimyasal kararlılık	Oda sıcaklığında korozyona karşı dirençli

Şekil 3.2.'de azot içeriği ağırlıkça % cinsinden ifade edilen Ti-N faz diyagramı, farklı sıcaklık ve farklı azot miktarları için dengede hangi fazların beklendiğini gösterir. Bu faz diyagramında titanyum sıcaklığa bağlı olarak 882 °C'nin altında α-Ti, 882 °C'nin üstünde ise β-Ti olmak üzere 2 kristal yapı gösterir. Ek olarak bu diyagramda titanyumun azotla yaptığı Ti₂N fazı ve geniş bir bileşim aralığında yüzey merkezli kübik (YMK) TiN fazı da gösterilmektedir. Ti-N ikili sisteminde 1083 °C'de bir peritektoid, 1995 °C'de ve 2345 °C'de iki peritektik nokta bulunmaktadır.



Şekil3.2. Ti-N faz diyagramı [12]

3.1.2. Kullanım alanları

İleri teknoloji seramiklerin oksit olmayan seramik malzemelerine örnek olan titanyum nitrür (TiN) ergime noktasının yüksekliğine (2950 °C) bağlı olarak yüksek sıcaklıklara olan dayanımı, kimyasal ve korozyona olan mükemmel direnci ve sahip olduğu yüksek sertlik (18-21 GPa) nedeniyle ilgi çekici bir malzemedir. Sahip olduğu bu özellikler sebebiyle çok geniş bir uygulama ve kullanım alanı mevcuttur. TiN kompozit malzeme yapımında, korozyona ve kimyasal ortamlara direncinden dolayı koruyucu kaplama malzemesi olarak, difüzyon bariyeri olarak mikroelektronik alanda, yüksek sıcaklıklara olan dayanımından ötürü metal ergitme potası olarak, sahip olduğu sertlik nedeniyle kesici uçlarda, renginden dolayı dekoratif amaçlı uygulamalarda kullanılan bir seramik malzemedir [13]. Ayrıca vücuda karşı zehirsiz ve biyo-uyumlu bir malzemedir. Bu alanda yapılan çalışmalarda TiN kısmi oksidasyon koşullarında yüzeyinde kalsiyum fosfatın çekirdeklenip büyüyebildiği ve nitrürlenmiş implant yüzeyinde kemik benzeri yapının oluştuğu sonucuna varılmıştır. Bu özelliği sayesinde implant olarak da kullanılmaktadır [14].

3.1.3. Üretim yöntemleri

Doğada bulunan hammaddelerden üretilen oksitler gibi birçok seramik malzemeden farklı olarak, titanyum nitrür doğal halde mevcut değildir. Bu yüzden bilimsel veya ticari olarak kullanım için çeşitli titanyum kaynaklarından azot ihtiva eden ortamlarda uygun şartlarda TiN sentezlenmelidir. Sahip olduğu fiziksel ve kimyasal özelliklerden dolayı üretimi maliyetlidir. Bu tozun ekonomik üretimi için şimdiye kadar literatürde bulunan pek çok çalışma yapılmıştır.

Titanyum nitrür üretiminde ortaya konulan üretim yöntemleri;

- Doğrudan nitrürleme,
- Sol-gel metodu,
- Mekanokimyasal sentez,
- Hidrometalurjik sentez,
- Plazma yöntemi,
- Yanma sentezi,
- İndirgeme-nitrürlemedir.

3.1.3.1. Titanyum metalinin doğrudan nitrürlenmesi

Bu yöntemde, metal veya metal oksitlerin uygun bir gaz atmosferinde gerçekleşen kimyasal reaksiyon sonucunda istenilen malzeme oluşturulmaktadır. Bu yöntemle TiN üretimi, Ti metalinin ve azot gazının doğrudan reaksiyonla 1200 °C civarında uzun bir sürede gerçekleştirilir. Gerçekleşen bu reaksiyon Reaksiyon 3.1.'de verilmiştir [11].



Titanyum metalinin azot atmosferinde nitrürlenmesinde uzun işlem sürelerine gereksinim duyulması bu üretim yönteminin dezavantajı olmaktadır [15]. Titanyum oksit (TiO₂) başlangıç hammaddesinin ise amonyak ile indirgenip nitrürlenmesi yaklaşık olarak 800 °C'de meydana gelir ve gerçekleşen reaksiyon Reaksiyon 3.2.'de

verilmiştir. Bu yöntemde kullanılan amonyak gazının korozif etkisi dezavantaj oluşturmaktadır [16].



Literatürde bu konu ile yapılan çalışmalardan, Li ve ark. [16], gerçekleştirdikleri çalışmada Ti kaynağı olarak titanyum bütoksit ($\text{Ti}(\text{OBu})_4$ ($\text{Bu} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)), azot kaynağı olarak ise amonyak gazı kullanılarak nanokristalin TiN tozu elde etmeye çalışmışlardır. Öncelikle başlangıç malzemesi olarak kullanılan titanyum bütoksit ($\text{Ti}(\text{OBu})_4$ ($\text{Bu} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)), susuz etanol ve asetik asit ile bir çözelti hazırlanmıştır. Elde edilen çözelti süzülüp kurutulduktan sonra 450 °C'de 2 saat boyunca kalsine edilmiştir. Kalsinasyondan sonra, TiO_2 tozu, partikül büyüklüğü 10-15 nm olan anatase fazı elde edilmiştir. Nanokristal TiO_2 tozu bir tüp fırına konulmuş ve 1000 ml/dk NH_3 gaz akışında, 700 °C-1100 °C arasında 2-5 saat süresince nitrasyona tabi tutulmuş ve sonuç olarak nanokristalin TiN elde edilmiştir. 800 °C'de 5 saat bekleme süresine sahip numunede tamamen dönüşüm gerçekleşmiş ve bu numunenin tane boyutu 20 nm ve yaklaşık olarak 55 m²/g spesifik yüzey alanına sahip olduğu rapor edilmiştir.

Aghababazadeh ve ark. yaptıkları bir çalışmada [17], başlangıç hammaddesi olarak iki farklı fazda TiO_2 kaynağını amonyak atmosferinde TiN üretimi için incelemişlerdir. Öncelikle TiO_2 tozları silika tüp içerisine yerleştirilmiş, ilk yarım saat süreyle fırın içerisine Ar gazı ve sonra sisteme 500 ml/dk gaz akışına sahip NH_3 gazı verilmiştir. Proses 1 saat boyunca farklı reaksiyon sıcaklıklarında (700-1000 °C) gerçekleştirilmiştir. İşlem sonrasında fırının akan NH_3 gazı altında soğumasına izin verilmiş, daha sonra 24 saat He + % 1 O_2 gaz karışımı altında tutulmuştur. Yapılan karakterizasyonlar sonucunda 1000 °C'de 19-31 m²/g spesifik yüzey alanı ve 40-70 nm boyutlu TiN tozu elde edilmiştir.

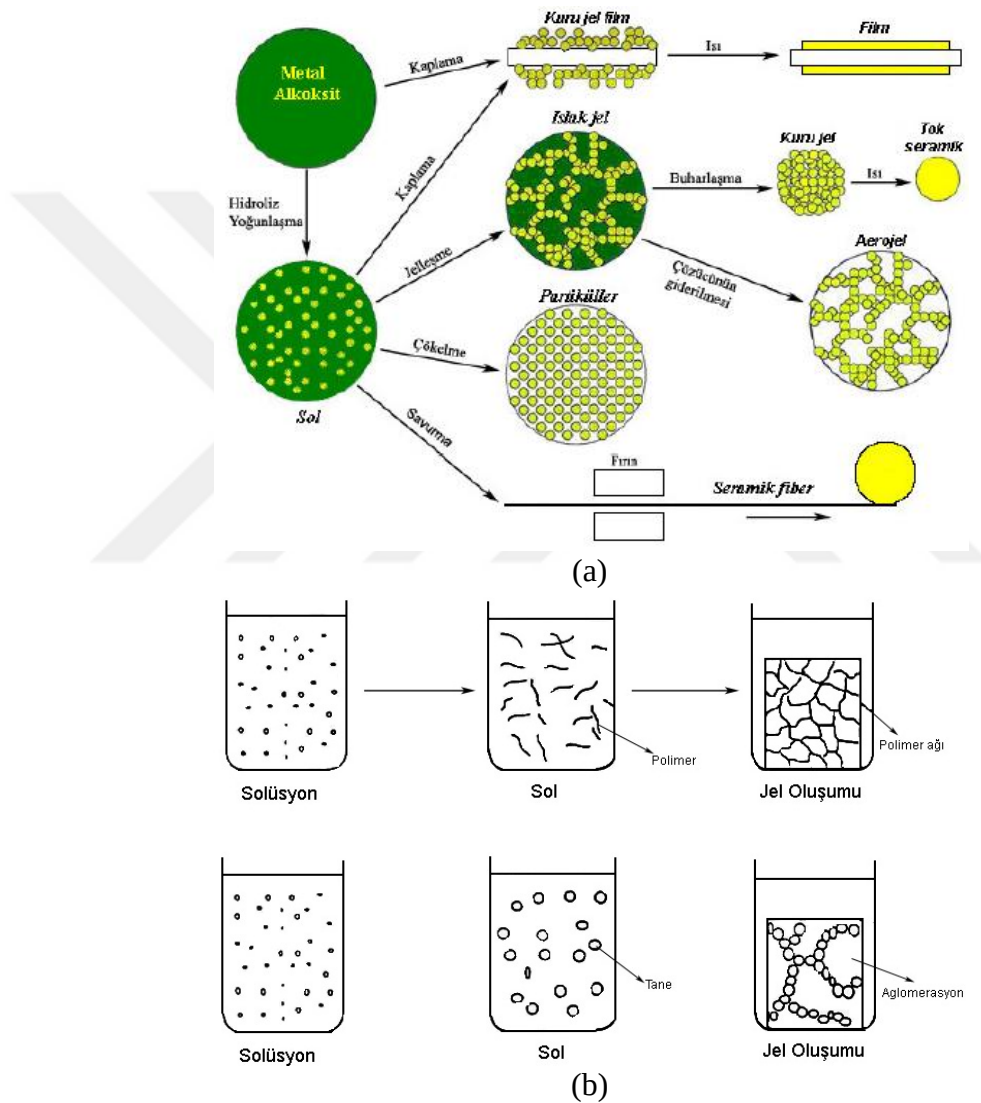
3.1.3.2. Sol-Jel metodu

Malzeme üretme ve geliştirme yöntemleri arasında önemli bir yere sahip olan Sol-Jel metodu seramik malzeme üretiminde kullanılan kimyasal bir yöntem olup, bu yöntemde moleküler seviyede karışım sağlanmaktadır. Bu metodun esası, inorganik bileşiklerin uygun şartlarda çözücüler ile bir solüsyon meydana getirilmesi ve tüm çözelti hacmini kapsayan bir ağ oluşturmak için büyüyen polimer ağlarının bir araya gelmesiyle oluşan jelleşme işlemine dayanmaktadır. Bu yöntemde gerçekleşen ürün ve jelleşme mekanizması Şekil 3.3.'te şematik olarak gösterilmiştir. Elde edilen jel daha sonra kurutma ve yüksek sıcaklık işlemlerinden geçerek istenilen ürün elde edilmiş olur.

Toz üretiminde kullanılan Sol-Jel metodu çeşitli avantaj ve dezavantajlar sunmaktadır. Üretilen tozların yüksek kalitede olması için kullanılan hammaddelerin maliyetli olmasından dolayı bu yöntemin üretim maliyeti de yüksektir. Ayrıca yapı içerisinde ince gözenekler, kalıntı hidroksil ve karbon yer alabilir. Kullanılan organik çözeltiler sağlığa zararlıdır ve işlem süresi nispeten uzundur. Özel uygulamalar için büyük ölçeklerdeki üretimi sınırlıdır. Bu proses ayrıca, kurutma ve yüksek sıcaklık işlemi gibi ilave işlemler de içermektedir. Bu gibi dezavantajların yanında yüksek saflıkta ve homojen malzeme bir ürün elde edilmesi ve farklı ürünlerin sentezlenebilmesi gibi özelliklerinden dolayı tercih edilen bir yöntemdir [18].

Literatürde bu yöntem kullanılarak TiN üretimine yönelik çalışmalar bulunmaktadır. Kim ve ark. yaptıkları bir çalışmada [20], titanyum izopropoksit ($C_{12}H_{28}O_4Ti$), asetonitril (CH_3CN), ve hidrazin N_2H_4 ile 80 °C'de 15 saat sonunda solüsyon hazırlanmış, hazırlanan çözelti yüksek saflıkta N_2 gazı atmosferinde damıtılmış ve 150 °C'de kurutulmuştur. 600 °C-1200 °C, 10 saat yüksek saflıkta N_2 ve Ar, susuz NH_3 atmosfer içerisinde TiN üretimi için çalışılmış. Yapılan karakterizasyon sonucunda 1200 °C'de 10 saatte üretilen tozların boyutu <100nm ve spesifik yüzey alanı $\sim 250 m^2/g$ olarak elde edilmiştir. Zhang ve ark. yapmış oldukları bir çalışmada [21], tetrabutyl titanat ($C_4H_9O_4Ti$), süktroz ($C_{12}H_{22}O_{11}$) ve azot kullanarak TiN

üretimi üzerine çalışmışlardır. Öncelikle $(C_4H_9O)_4Ti$ ve $C_{12}H_{22}O_{11}$ su ile karıştırılarak solüsyon hazırlanmış ve hava ortamında birkaç gün kurumaya bırakılmıştır. 120 °C-140 °C'de 24 saat ısıtılarak elde edilen jel kurutulmuş ve daha sonra mikrodalga fırında azot atmosferinde 800 °C-1275 °C'de TiN elde edilmiştir. Yapılan karakterizasyon işlemleri sonucunda 1000 °C'de üretilen numune tane boyutu 0,1-0,5 µm olan TiN tozu elde edildiği belirlenmiştir.

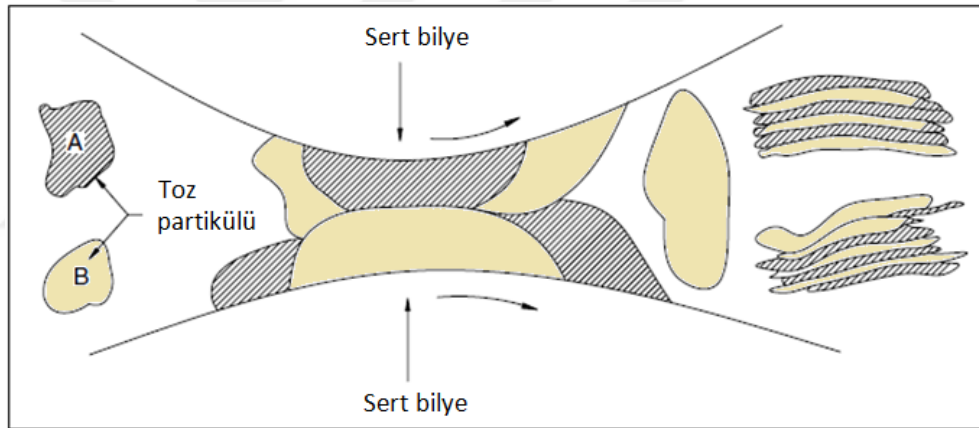


Şekil 3.3. Sol-jel teknolojisinin ürünleri, (b) jelleşme mekanizması [19]

3.1.3.3. Mekanokimyasal sentezleme / mekanik alaşımlama ile üretim

İleri teknolojik seramik tozlarının üretiminde kullanılan yöntemlerden biri de mekanik alaşımlamadır. Bu yöntemde katı haldeki hammaddelerin öğütücü ortam

(inert atmosfer veya hava) ve bilya varlığında mekanik bir etki sonucunda oluşan yüksek enerji sayesinde istenilen mikroyapı, tane boyutu ve içeriğe sahip ürünün üretilmesi esasına dayanan bir işlemdir. Bu yöntemde meydana gelen toz ve bilyelerin çarpışması Şekil 3.4.'de verilmiştir. Tozun öğütülmesi esnasında bilyelerin hareketinden dolayı kinetik enerji veya öğütme esnasında oluşan ekzotermik reaksiyonlar sonucunda öğütme sıcaklığında artma meydana gelir. Ayrıca öğütme haznesinin malzemesi de ısınmaya neden olabilir. Aşırı ısınmalarda cihazın durdurularak öğütme sıcaklığının etkisi azaltılır. Öğütme süresi bu prosesin en önemli parametrelerindendir. İstenilen faz, kararlı bir hale dönüşene kadar öğütme işlemi devam eder. Bu yüzden öğütme süresi dikkatlice seçilmelidir. Bu nedenle optimum öğütme süresi, öğütücü tipine, öğütme hızına, bilya/toz oranına ve öğütme sıcaklığına bağlı olarak değişim göstermektedir [22, 23].



Şekil 3.4. Bilya ve toz çarpışmasının şematik gösterimi [22]

Bu yöntemle üretilen tozların yapısı homojen olarak elde edilir. Tek seferde fazla miktarda toz üretilir. Mekanik alaşımlama ile amorf ve nanokristalin toz üretimi, kompozit malzeme üretimi, amorf alaşım üretimi, katı faz reaksiyonlarının gerçekleştirilmesi gibi prosesler mümkündür. Mekanik alaşımlamada diğer mekanik toz üretim teknikleri gibi kirlenme (kontaminasyon) riski önemli bir problemdir. Ayrıca mekanik alaşımlamayı etkileyen parametrelerin çokluğu, buna bağlı olarak güçlüğü bu yöntemi dezavantajlı yapmaktadır [24].

Literatürde bu yöntemde, Wang ve ark. yapmış oldukları bir çalışmada [25], başlangıç hammaddesi olarak elementel titanyum tozu ile üre tozlarından yüksek

enerjili değirmende 70 saatlik mekanik alaşımlama işlemi yapmış ve karakterizasyon sonunda 6-7 nm tane boyutuna sahip TiN tozu elde edilmiştir.

3.1.3.4. Hidrometalurjik sentez

Hidrometalurjik sentezde başlangıç maddeleri ve çözücü bir kap içerisine konulur ve belirlenen sıcaklığa kadar ısıtılır. Uygun üretim koşullarında istenilen ürün elde edilir. Oluşan yan ürünler ikincil işlemler ile uzaklaştırılarak nihai ürün elde edilmiştir. Eğer bu işlemlerde kullanılan çözücü su ise bu işleme hidrotermal sentez, su yerine alkol veya farklı bir çözücü kullanılan işleme ise solvotermal yöntem denir. Bu yöntem ile düşük sıcaklıkta istenilen ürün elde edilebilmesi, zararlı gaz çıkışının olmaması ve homojen ürün elde edilebilirliği gibi avantajları bulunurken uzun reaksiyon süresi, istenilmeyen ürünleri giderilmesi için liç işlemi, farklı çözücülerle yıkama ve kurutma gibi ikincil yöntemlere ihtiyaç duyulması dezavantaj oluşturmaktadır [26, 27].

Huang ve ark. yapmış oldukları bir çalışmada [28], TiO_2 tozu ve sodyum amid ($NaNH_2$) kullanarak TiN tozu elde etmeye çalışmışlardır. Başlangıçta sodyum amid içerisindeki tolueni uçurmak için 50 °C'de 6 saat vakum altında kurutulmuş ve kurutulan $NaNH_2$, TiO_2 tozu ile karıştırılmış. Hazırlanan karışım otoklav içerisine yerleştirilmiş ve 500-600 °C'de 12 saat boyunca tutulmuştur. Elde edilen tozlar asetik asit ve saf su ile yıkanmış ve nihai tozlar vakum ortamında 50 °C'de 24 saat boyunca kurutulmuştur. Yapılan işlemler sonucunda nanokristalin TiN sentezi, 12 saat boyunca 500 °C - 600 °C'de gerçekleştirilmiş ve yaklaşık 10 ila 40 nm boyutlarında ürün elde edildiği tespit edilmiştir. Ma ve ark. yaptıkları çalışmada [29], TiO_2 , NH_4Cl ve metalik Mg tozlarını kullanılarak TiN tozu üretmeyi amaçlamışlardır. Öncelikle havan içerisinde TiO_2 , NH_4Cl ve metalik Mg tozları homojen olarak karıştırılmış ve argon atmosferi altında sızdırmaz hale getirilmiş otoklav içerisinde 10 saat boyunca 650 °C'de işleme tabi tutulmuştur. Fırın işlemi sonrası numune HCl asit ile yıkanmıştır. Yapılan karakterizasyon işlemleri sonucunda yaklaşık 30 nm boyutuna sahip TiN tozu üretildiği rapor edilmiştir.

3.1.3.5. Plazma yöntemi

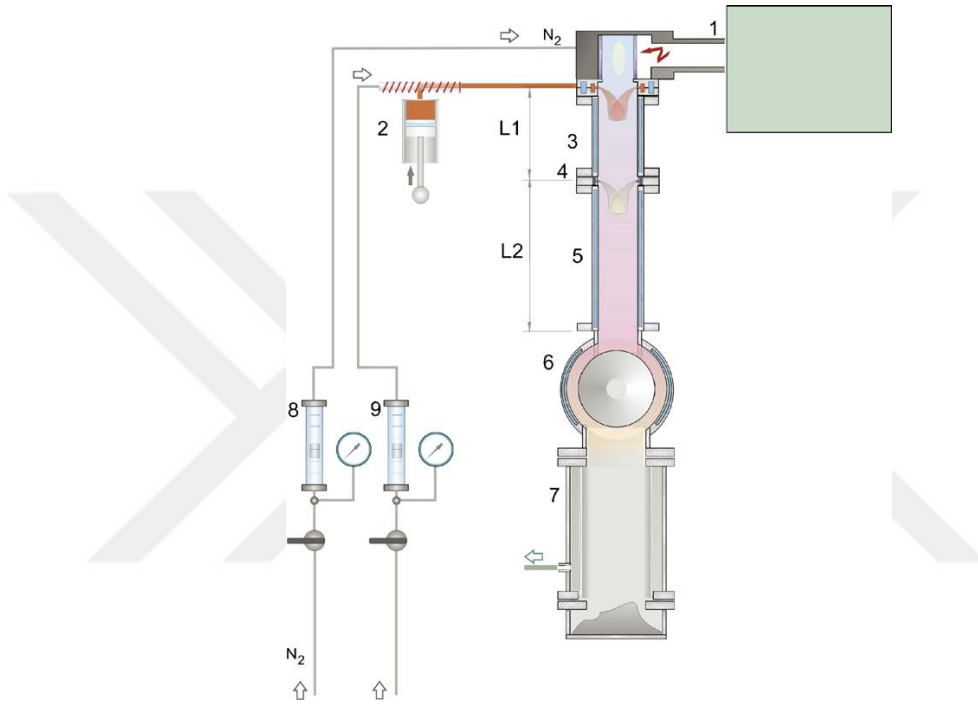
Bir kısmı veya tamamı iyonize olmuş gazı plazma denir. Bu terim 1897'de ilk kez kullanılmış ve maddenin dördüncü hali olduğu öne sürülmüştür. Basınç değerlerine göre plazmalar düşük basınç plazması (vakum) ve yüksek basınç plazması (atmosferik), elektron sıcaklıklarına ve elektron yoğunluklarına göre ise termal plazma ve termal olmayan plazma olarak sınıflandırılırlar. Kullanılan güç kaynaklarına göre atmosferik basınçtaki plazmalar ise DC plazma, düşük frekans plazması, RF plazması ve mikrodalga plazması olarak sınıflandırılır. Termal plazmalarda elektron yoğunluğu 10^{21} - 10^{26} m³ iken lokal termodinamik olmayan plazmalarda 10^{19} m³'ten azdır [30].

Son yıllarda çeşitli teknolojiler ile geliştirilerek oluşturulan plazma sentezi metal ve seramik tozu üretiminde, imalatta, atık yok edilmesinde, tıpta, ışıklandırmada, enerji üretmekte, kaplama işlemlerinde ve daha birçok teknolojiye kullanılmaktadır. Plazma yöntemi ile toz üretimi farklı birkaç yolla yapılmaktadır. Bunlardan biri termal plazma yöntemi iken diğeri mikrodalga plazma yöntemidir [31, 32].

Termal plazma yöntemi ile parçacıklar göreceli sıcaklıklarda plazma içerisinde geçirilirken tanecikler ısıtılmış olurlar. Bu işlemde ergiyen taneciklerin sıvı fazdayken ani soğumaları sonucunda küresel tanecikler elde edilir. Yüksek sıcaklıklara çıkılması ve bu sıcaklıkların kontrolünün zor olması, kullanılan reaktörün ve hammaddelerin pahalı oluşu bu tekniğin ekonomikliğini tartışmalı kılmakta ve endüstriyel kullanımını sınırlandırmaktadır [10].

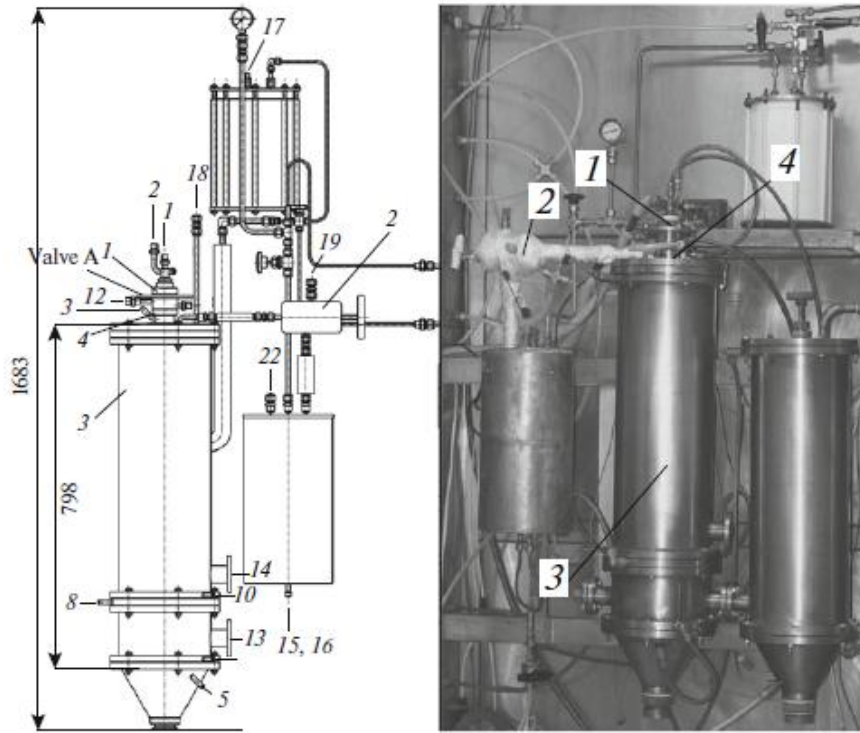
Mikrodalga plazma yöntemi düşük reaksiyon sıcaklığı, homojen sıcaklık alanı ve işlemin normal ortam basıncında yapılabilmesi gibi özellikleri nedeniyle geleneksel yöntemlere üstünlük sağlamaktadır. Mikrodalga plazmanın düşük sıcaklık karakteristikleri nano tozlardaki topaklanma oluşum olasılığını azaltmaktadır. Mikrodalga plazma sentezi göreceli olarak kısa bir sürede büyük miktarda nano toz üretmek için doğrudan ve kolay bir yöntemdir [2].

Chau ve ark. yapmış olduğu çalışmada [2], $TiCl_4$ hammaddesi kullanarak TiN tozu üretimi amaçlanmıştır. $TiCl_4$ azot atmosferi altında plazma bölgesine homojen olarak beslenmiştir. Başlangıç hammaddelerinin termal ayrışma sonucu azot ile reaksiyona girmesiyle oluşan ürünler ısı değiştiricinin yardımıyla soğutulmuş ve filtre edilerek TiN tozu üretilmiştir. Proseste kullanılan mikrodalga plazmanın şematik gösterimi Şekil 3.5'te verilmiştir.



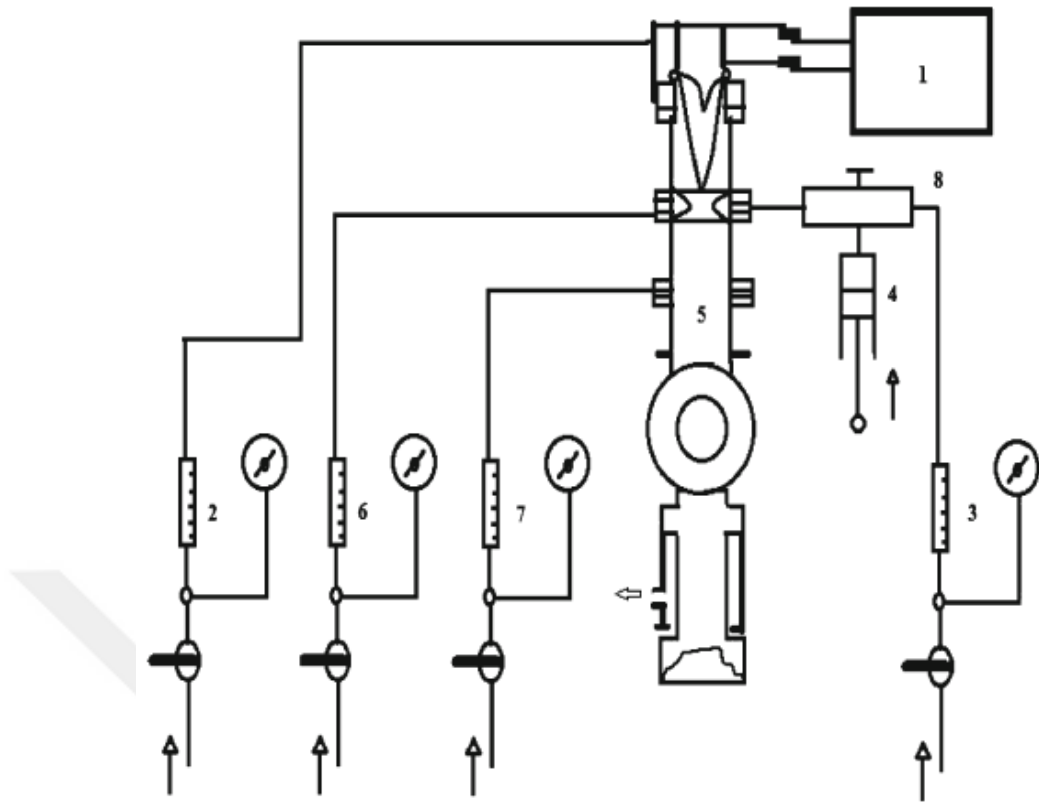
Şekil 3.5. Mikrodalga plazma ünitesinin şematik çizimi (1: plazmatron, 2: prekürsör malzemeleri dozajlama aracı, 3: yüksek sıcaklık reaktörü, 4: diğer dozajlama cihazının girişi, 5: düşük sıcaklık reaktörü, 6: ısı değiştirici, 7: filtre, 8: rotametre) [2]

Samokhin ve ark. yaptıkları bir çalışmada [33], $TiCl_4$ buharının $H-N_2$ atmosferinde termal ark plazmasına dayalı bir plazma birimi kullanarak TiN elde etmişlerdir. Deneysel çalışmada kullanılan termal plazma ünitesi Şekil 3.6.'da verilmiştir. Buharlaştırılan $TiCl_4$ hammddesinden H_2 , N_2 , Ar gazları kullanarak reaksiyon sonunda soğutma yapılmış ve TiN nano partikülleri elde edilmiştir. Sentez parametreleri değiştirilerek, titanyum nitrür nano tozları, % 18,8-22,5 nitrojen içeren $TiN_{0,79}-TiN_{0,99}$ ampirik formülüne karşılık gelen 11-39 m^2/g aralığında spesifik bir yüzey alanına sahip ürün elde edilmiştir.

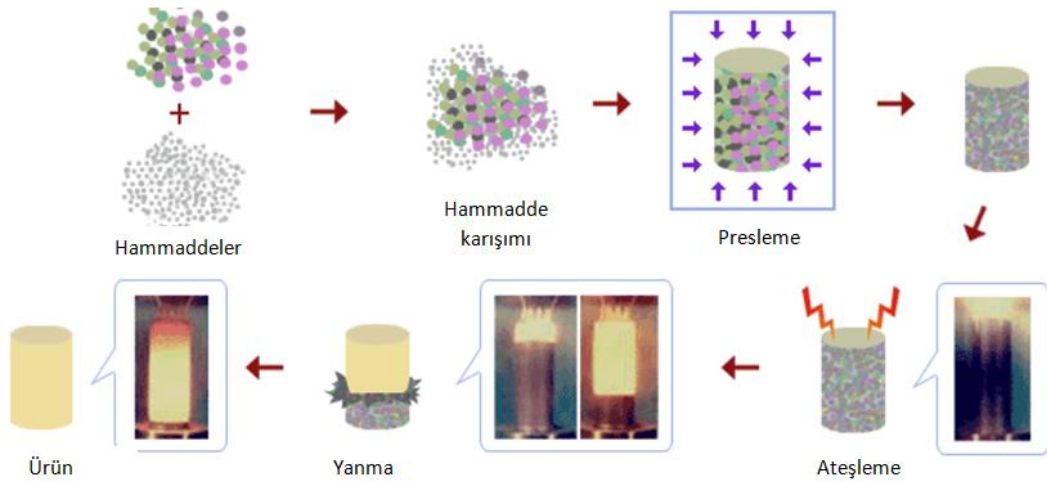


Şekil 3.6. Deneysel plazma işleme ünitesi: (1) plazma torku, (2) titanyum tetraklorür besleme ve buharlaştırma sistemi, (3) plazma reaktörü, (4) besleme maddesi buharı ve plazma akışı karıştırma odası ve (5) atık gaz filtreleme portu [33]

Kumar ve ark. yapmış oldukları çalışmada [34], $TiCl_4$ buharından mikrodalga plazma yöntemiyle H_2 taşıyıcı gazı ve N_2 reaksiyon gazı kullanılarak TiN seramik tozu elde etmişlerdir ve kullanılan mikrodalga plazma ünitesinin şematik gösterimi Şekil 3.7.'de verilmiştir. Bu çalışma sonucunda 18 nm boyuta ve $49 \text{ m}^2/\text{g}$ spesifik yüzey alanına sahip TiN tozu üretildiği rapor edilmiştir.



Şekil 3.7. Kullanılan mikrodalga plazma ünitesi (1) Magnetron; (2) plazma gaz akışı; (3) taşıyıcı gaz; (4) $TiCl_4$ besleyici; (5) boru şeklinde reaksiyon odası; (6,7) reaktif gaz; (8) buharlaştırıcı [34]

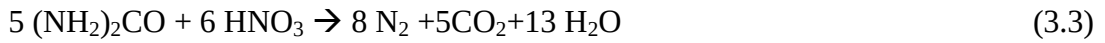


Şekil 3.8. Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezinin (SHS) üretim basamakları [35]

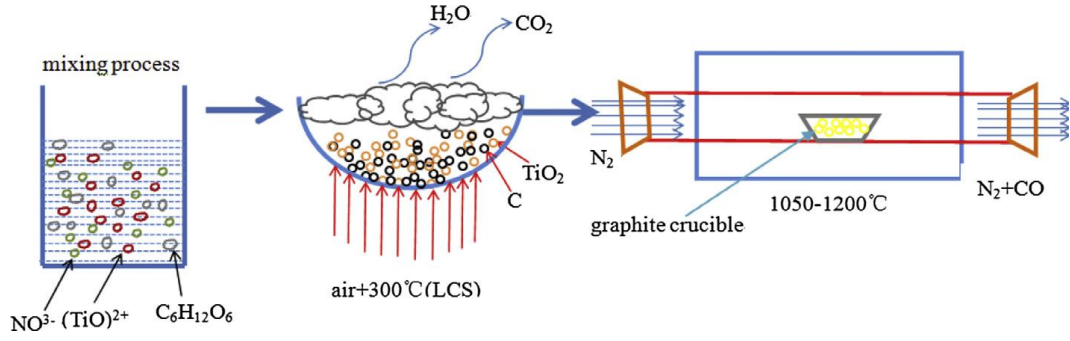
3.1.3.6. Yanma sentezi/kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi

Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi hazırlanan toz karışımının preslenip uygun bir atmosfer altında yanması sonucu zincirleme kimyasal reaksiyonlar (ekzotermik reaksiyonlar) sonucunda istenilen ürünün üretilmesi esasına dayanan bir yöntemdir. 1970'li yıllardan sonra üretim çeşitliliği hızlı bir şekilde artmış ve bu yöntem ile intermetalik, kompozit ve seramik gibi çok çeşitli ürünler üretilmesine olanak sağlamaktadır. Bu yöntemin basamakları şematik gösterimi Şekil 3.8.'de verilmiştir. Kendi kendini destekleyerek hızlı bir şekilde ilerleyen bir prosestir. Ekzotermik ısı çıkış hızı ve iletiminde farklılıkların olması, ürünlerin yapı ve kompozisyonunu, dönüşüm derecesini, sıcaklık ve hızı kontrol etmenin zor olması bu yöntemi dezavantajlı yapmaktadır [8, 36, 37].

Literatürde bu yöntem kullanılarak TiN üretimine yönelik çalışmalar bulunmaktadır. Hou ve ark. yapmış oldukları çalışmada [38], 2 adımda TiN tozu elde etmişlerdir. İlk adımda $TiCl_4$, HNO_3 ve $NH_3.H_2O$ saf su ile karışım hazırlanıp Ti kaynağı olan $TiO(NO_3)_2$ elde edilmiş ve karbon kaynağı olarak ise $C_6H_{12}O_6.H_2O$ kullanılmıştır. Tüm deneylerde C/Ti oranı 3 olacak şekilde çalışılmıştır. Sonra bu karışıma $(NH_2)_2CO$, $C_6H_{12}O_6.H_2O$, NH_4NO_3 ve $C_6H_8O_7$ ilave edilmiş, ilave edilen $(NH_2)_2CO$ ve HNO_3 , yanma reaksiyonunun ateşleme noktasını oluşturarak Reaksiyon 3.3.'de verildiği gibi gazların çıkışını tetiklemiştir. Bu işlem esnasında açığa çıkan birçok gaz nedeniyle, atom seviyesinde homojen olarak karışım sağlanmıştır.



Elde edilen karışım yaklaşık olarak 300 °C'ye kadar ısıtılmış, artan ısıyla gaz çıkışı olmuş ve sonunda kırılgan ve köpüklü bir yapı elde edilmiştir. İkinci adımda ise elde edilen köpüksü yapı alümina bir pota içerisinde 2 saat boyunca uygun sıcaklıkta ve azot atmosferinde işleme tabi tutulmuş ve TiN elde edilmiştir. Bu üretimin şematik gösterimi Şekil 3.9.'da verilmiştir.



Şekil 3.9. Üretim prosesinin şematik gösterimi [38]

Chu ve ark. yaptıkları bir çalışmada [39], TiCl_4 tozu amonyum çözeltisi içerisinde çözülmüş ve $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ elde edilmiştir. Bu Ti kaynağı $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, NH_4NO_3 ve $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ile karıştırılarak bir çözelti hazırlanmış ve bu karışımın $\sim 300^\circ\text{C}$ 'ye ısıtılmasıyla gaz çıkışı meydana gelmiştir. Tüm yanma süreci sadece birkaç dakika sürmüş, sonuçta $(\text{TiO}_2 + \text{C})$ kırılğan ve köpüksü bir yapı oluştuğu belirtilmiştir. Oluşan bu yapının azot atmosferinde grafit bir reaktör içerisinde farklı sıcaklıklarda 2 saat süreyle işlemi sonunda TiN elde edilmiştir.

3.1.3.7. İndirgeme-nitrürleme

Oksit olmayan seramik malzemelerden biri olan nitrürlerin üretiminde kullanılan yöntemlerden biri de indirgeme ve nitrürleme yöntemidir. Bu yöntem farklı yöntemlerle birlikte de uygulanabilmektedir. Bu üretim yönteminde nitrür seramikler oksit hammaddeler indirgeyici bir kaynak ile uygun atmosferde yüksek sıcaklıkta reaksiyonu sonunda istenilen ürünün üretilmesi esasına dayanmaktadır. Mg gibi metaller ve karbon indirgeyiciler kullanılmaktadır. Karbon kullanılarak gerçekleştirilen nitrürleme işlemi karbotermal indirgeme ve nitrürleme, Mg gibi metaller kullanılan işlem ise metalotermik indirgeme ve nitrürleme olarak ifade edilir. Metalotermik indirgeme-nitrürleme yöntemi sırasında kullanılan metaller sonucu oluşan yan ürünler ikinci bir işlemle üründen uzaklaştırılır. Karbotermal indirgeme ve nitrürleme reaksiyonunda yan ürün olarak CO gazı oluşmaktadır. Karbotermik reaksiyonlar yüksek enerjili endotermik reaksiyonlar sonucunda oluşur [40]. Bu yöntem oksit olmayan seramik malzemeler için ekonomik bir yöntem olarak kabul edilmektedir. Başlangıç hammaddesi olarak kullanılan oksit esaslı seramiklerin

kolay ve ucuz, katı formda indirgeme elemanlarının ise (karbon karası gibi) bol miktarda ve kolayca bulunabilmesi nedeniyle düşük maliyeti bu prosesi avantajlı hale getirmektedir.

Ru ve ark. [41], FeTiO_3 ve karbon başlangıç hammaddelerini kullanarak karbotermal indirgeme metodu ile TiN tozu üretimi çalışmışlardır. İlk olarak, tüm hammaddeler mevcut olan nemin giderilmesi için 24 saat süreyle 100 °C'de bir fırında kurutulmuştur. FeTiO_3/C oranı 1:3 olarak hazırlanan toz karışımı ağırlıkça % 6 polivinil alkol (PVA) ile iyice karıştırılmış, daha sonra, silindirik peletler elde etmek için karışımlar kapalı bir kalıp içinde 10 MPa'lık bir basınçla preslenmiştir. İndirgeme deneyleri, azot atmosferi altında, yüksek sıcaklıklı bir mikrodalga reaktöründe gerçekleştirilmiştir. İndirgeme işlemi sonrası hazırlanan peletler ~75 μm 'ye kadar öğütülmüş ve daha sonra oda sıcaklığında 24 saat boyunca HCl çözeltisi ile mekanik olarak çalkalanmıştır. Bütün liç deneylerinde çalkalama hızı, 500 rpm'de ve katı-sıvı oranı ağırlıkça % 30 HCl asit çözeltisi içerisinde 1:4'te sabit tutulmuştur. Süzüldükten sonra kalan toz, pH yaklaşık 7 olana kadar birkaç kez distile su ile yıkanmış ve daha sonra 12 saat 100 °C'de vakumlu bir fırında kurutulmuştur. Yapılan deneyler sonucunda Fe-TiN tozu 1000 °C'de 40 dakikada üretilmiş ve % 10 HCl çözeltisi ile yapılan liç işlemi sonunda TiN tozu elde edildiği belirtilmiştir. Xiang ve ark. bir çalışmada [42], nano TiO_2 ile nano karbon siyahı C/ TiO_2 oranı 2:1 olan tozlar ile bilya/toz oranı 5:1 olacak şekilde poliüretan bir kapta alkol içinde 10 saat boyunca karıştırmışlardır. Daha sonra öğütülmüş tozlar fırında kurutulmuş ve grafit pota içerisine konulan kurutulmuş tozlar vakum altında 20 °C/dk hızla 900 °C'ye kadar daha sonra 10 °C/dk hızla reaksiyon sıcaklıklarına ısıtılmıştır. Bu şekilde 1200 °C-1400 °C'de 1-3 saatte azot gazı ortamında karbotermal indirgeme nitrürleme yöntemiyle TiN elde edilmiştir.

Sonuç olarak yapılan literatür taraması neticesinde farklı yöntemler kullanılarak TiN tozları üretildiği ve üretilen ürünlerin özelliklerine ait pek çok çalışma bulunduğu belirlenmiş ve bu tez çalışmasında da karşılaştırma amacıyla bu verilere de yer verilmiştir. Yapılan bu çalışmalarda kullanılan metoda göre farklı Ti başlangıç hammaddeleri (TiCl_4 , TiO_2 gibi) ve farklı azot kaynaklarıyla (NH_3 veya N_2) farklı

sıcaklık (600 °C-1400 °C aralığında) ve sürelerde reaksiyona tabi tutularak nihai TiN tozu üretilbildiği açıklanmıştır. Yapılan bu tez çalışmanın ilerki bölümlerinde (Deneysel Sonuçlar) de üretim sonucu elde edilen ürünlerin özellikleri literatürdeki toplanan bazı verilerle karşılaştırılmıştır.

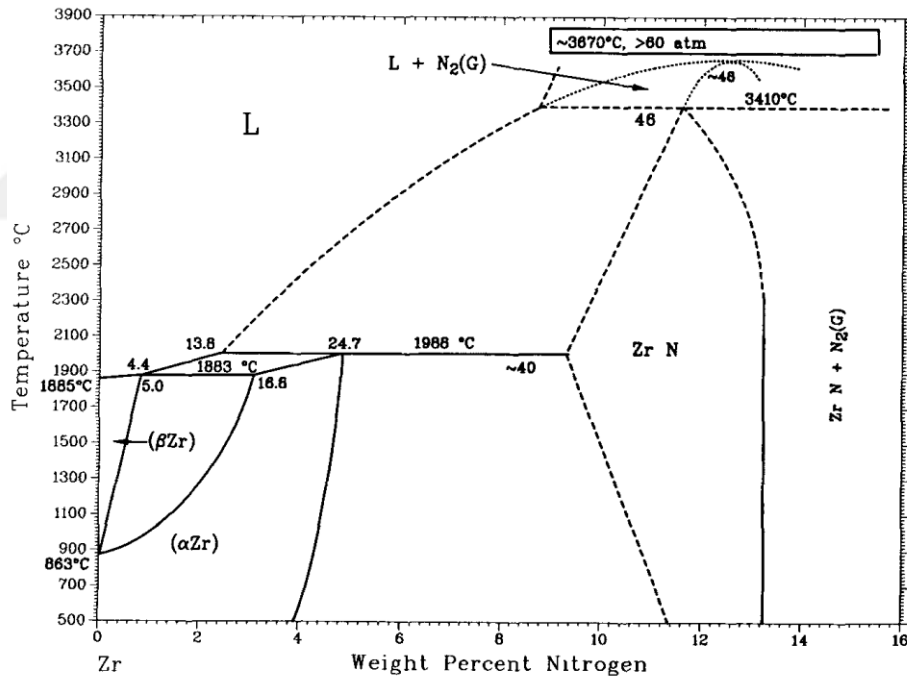
3.2. Zirkonyum Nitrür

3.2.1. Özellikleri

Zirkonyum nitrür (ZrN), doğada bulunmayan sentetik bir malzemedir. ZrN, geçiş elementlerinden olan zirkonyum (Zr) elementinin azot (N) ile yapmış olduğu kuvvetli bağlarla bağlı bir bileşiğidir. ZrN, NaCl tipi kübik (yüzey merkezli kübik) kristal yapıya sahiptir [4]. Sahip olduğu birçok özellik nedeniyle oldukça ilgi görmektedir. Yüksek ergime noktası, yüksek sertlik, yüksek kimyasal dayanım ve korozyon direnci, iyi elektrik iletkenliği, mükemmel termal özellikleri, toksik özelliğinin bulunmaması ve altın renginden dolayı teknolojik açıdan önemli bir malzemedir. Zirkonyum nitrürün bu ilgi çekici özellikleri Tablo 3.2.'de verilmiştir. Ayrıca Zr-N'e ait faz diyagramı da Şekil 3.10.'da görülmektedir. Azot içeriği ağırlıkça % cinsinden ifade edilen Zr-N faz diyagramı, farklı sıcaklık ve farklı azot miktarları için dengede hangi fazların beklendiğini gösterir. Bu faz diyagramında zirkonyumun sıcaklığa bağlı olarak 863 °C'nin altında α -Zr, 863 °C'nin üstünde ise β -Zr olmak üzere iki kristal yapı gösterir. Ek olarak bu diyagramda zirkonyumun azotla yaptığı ZrN fazı gösterilmektedir Zr-N ikili sisteminde 1988 °C'de peritektik nokta bulunmaktadır.

Tablo 3.2. Zirkonyum nitrürün özellikleri [11]

Faz	ZrN
Bileşimi	ZrN_x , $x=0,55-1$
Yapısı ve latis parametresi	NaCl tipi (Yüzey Merkezli Kübik) $a=0,4567$ nm
Moleküler kütlesi	105,231 g/mol
Renk	Sarı ,kahverengi , altın
Yoğunluk	$7,32$ g/cm ³
Erime noktası	2980 °C
Isı kapasitesi (C_p)	$40,39$ J/mol.K
Oluşum entalpisi ($-\Delta H_f$,25 °C'de)	$365,4$ kJ/g-atom metal
Termal iletkenlik (K)	$20,5$ W/m.°C
Termal genleşme	$7,4 \times 10^{-6}/^{\circ}C$
Elektriksel öz direnç	$7-21$ $\mu\Omega$.cm
Süperiletken geçiş sıcaklığı	$10,7$ K
Manyetik duyarlılık	$+22 \times 10^{-6}$ emu/mol
Vickers sertliği	15.0 GPa
Suda çözünürlüğü	Çözünmez
Elastik modül	397 GPa
Koku	Var
Oksitlenme sıcaklığı	< 800 °C
Kimyasal kararlılık	Oda sıcaklığında korozyona karşı dirençli



Şekil 3.9. Zr-N faz diyagramı [43]

3.2.2. Kullanım alanları

Zirkonyum nitrür, yüksek sertlik, aşınma direnci ve iyi elektriksel iletkenlik gibi birçok üstün özelliğe sahip refrakter özellikli bir malzemedir. Genel olarak tıbbi

cihaz, sanayi parçaları (özellikle matkap), otomotiv-havacılık bileşenleri ile yüksek aşınma ve korozyona ihtiyaç duyan alanlarda kullanılmaktadır. Ayrıca zirkonyum nitrür roket ve uçaklar için bir astar olarak önerilir [5]. Sahip olduğu özelliklerden dolayı, yüksek sertlik ve termal kararlılığı nedeniyle kesici aletler üzerinde aşınmaya dirençli bir kaplama olarak, kimyasal kararlılığı nedeniyle metal yüzeylere difüzyon bariyeri olarak bir takım teknolojik uygulamalarda zehirsiz olması nedeniyle tıbbi gereçlerde ve renginin altına benzerliği nedeniyle dekoratif olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [44]. Ayrıca ZrN termal iletkenlik, yüksek erime sıcaklığı gibi bazı ilgi çekici özelliğinden dolayı nükleer yakıt olarak kullanılmak üzere uzun zamandır düşünülen yeni bir malzemedir [45].

3.2.3. Üretim yöntemleri

ZrN geleneksel olarak, zirkonyum veya zirkonyum kloritin, yüksek sıcaklıkta azot veya amonyak varlığında ısıtılmasıyla sentezlenir. Bununla birlikte, zirkonyum nitrür stokiometrisi düzgün bir şekilde kontrol edilemez ve nihai üründe kalan metalden kaçınılamazdır [45]. ZrN tozunun elde edilmesi ile ilgili literatürde sentez yöntemleri TiN tozlarının sentez yöntemlerine benzerdir. ZrN tozları genellikle zirkonyumun doğrudan nitrürlenmesi, zirkonyum tetraklorür ve amonyak reaksiyonu, indirgeme-nitrürleme, mikrodalga plazma sentezi mekanik alaşımlama, benzen termal yöntemi ve kendi kendine gerçekleşen yüksek sıcaklık işlemleri gibi çeşitli yöntemlerle hazırlanır [46].

Zirkonyum nitrür üretiminde ortaya konulan yöntemler;

- Mekanik Alaşımlama ile ZrN Sentezi,
- Yanma Sentezi/ Kendiliğinden Yayılan Yüksek Sıcaklık Sentezi,
- Mikrodalga Plazma Sentezi,
- Hidrometalurjik Sentez,
- İndirgeme-Nitrürleme.

3.2.3.1. Mekanik alaşımlama ile ZrN sentezi

Mekanik alaşımlama kimyasal ya da ısı işlem uygulamalarından metallerin alaşımlanması yöntemi ile istenilen özellikte toz üretme yöntemlerinden biridir. Yoğun bir öğütme uygulamasıyla, asal bir atmosfer ortamında sürekli olarak plastik deformasyon, kırılma, soğuk kaynak işlemlerinin tekrar tekrar gerçekleşmesi ile son derece homojen ve gayet ince taneli yapılar elde edilir. ZrN, 20-50 saatlik uzun bir süre azot gazı altında elementel Zr tozunun yüksek enerjili bilyalı öğütülmesiyle hazırlanabilir, ama yüksek enerji tüketimi ve öğütme esnasında aşınmadan kaynaklanan kirlilik, elde edilen tozların genellikle düşük kalitede olması mekanik aktivasyonun dezavantajlarıdır [47].

Sun ve ark. [48], zirkonyum tetraklorür ($ZrCl_4$) tozu ve lityum nitrür (Li_3N) tozunun bir karışımı ile, Ar atmosferinde yüksek enerjili bilyalı değirmende ZrN toz üretimi çalışmışlardır. 600 rpm'de 30 saat boyunca öğütülmüş hammadde karışımı etanol, HCl asit ve saf su ile yıkanmış, liç işleminden sonra 60 °C'de 6 saat boyunca kurutulmuştur. Yapılan işlemler sonucunda ZrN tozu üretildiği belirtilmiştir.

3.2.3.2. Yanma sentezi / kendiliğinden yayılan yüksek sıcaklık sentezi

Seramik tozların üretiminde kullanılan bir yöntem olan yanma sentezi, reaktif sentez veya kendiliğinden yayılan yüksek sıcaklık sentezi (SHS) olarak literatürde farklı şekilde ifade edilir. Bu yöntem, hazırlanan toz karışımına reaksiyonu başlatabilmek için dışarıdan bir ısı verildikten sonra bu ısının karışım boyunca zincirleme reaksiyonuyla kendi kendine beslenerek ilerlemesidir. Burada, ekzotermik reaksiyon sonucu açığa çıkan ısı miktarı oldukça fazla ve ısı oluşum hızı ısı dağılımından yüksektir. SHS yönteminin bir özelliği, numune bir tarafından ateşlendiği takdirde reaksiyonun oda sıcaklığında bile kendi kendine ilerleyebilmesidir. Bu ateşleme dalgası, numunenin içinde ilerleyerek reaksiyona girenleri tüketip ürüne dönüştürmektedir. Ekzotermik ısı çıkış hızı ve iletiminde farklılıklar, ürünlerin yapı ve kompozisyonunu, dönüşüm derecesini, sıcaklık ve hızı kontrol etmesi bu yöntemi sınırlayan faktörlerdir. Bu yöntemle gerçekleştirilen üretimler esnasında kullanılan

metal veya oksit hammaddelerin gerçekleşen reaksiyonlar sonucu istenilen ürüne dönüşmemesinden dolayı ürün içerisinde kontaminasyon olabilir [48-50].

Literatürde bu üretim yöntemi ile ilgili Zakorzhevskii ve ark. yapmış oldukları çalışmada [49], Zr metalini hammadde olarak kullanarak azot atmosferi altında yanma sentezi sonucunda ZrN tozu elde etmişlerdir. Yapılan analizler sonucu % 99,5 saflıkta ZrN elde edildiği rapor edilmiştir. Malikova ve ark. yaptıkları bir çalışmada [50], Zr, ZrO₂ ve Y₂O₃ başlangıç hammaddeleri kullanarak hava ortamında yanma sentezi ile ZrN elde etmiş ve yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucunda ağırlıkça % 66 ZrN elde ettiklerini belirtmişlerdir. Reddy ve ark. yaptıkları çalışmada [51], ise ZrN nano tozu, azot atmosferinde Zr metali kullanılarak metal üzerine yüksek akım verilerek katı metalin buharlaştırılması esasına dayanan tel patlatma prosesi ile elde edilmiş ve yapılan analizler sonucunda yapıda kalıntı fazlara rastlamamışlardır. Elde edilen ZrN partiküllerinin boyutunun 10-100 nm ve küresel şekle sahip oldukları raporlanmıştır. Tsuchida ve ark. yaptıkları bir çalışmada [47], zirkonyum ve karbon karışımından bilyalı değirmen yardımıyla ZrN tozu üretmişlerdir. Çeşitli atomik oranlarda karbon içeren (atomik % 5-75 C) Zr+C tozları gezegen tipi bilyalı bir değirmende öğütülerek mekanik olarak aktive edilmiş ve grafit bir pota içerisinde açık atmosfere maruz bırakıldıktan sonra, kendiliğinden yayılan yüksek sıcaklık sentezi (SHS) gerçekleşerek ZrC-ZrN elde edildiği belirtilmiştir.

3.2.3.3. Mikrodalga plazma sentezi

Bu yöntem, düşük reaksiyon sıcaklığı, düzgün sıcaklık alanı gibi geleneksel yöntemlere kıyasla birçok avantaj sağlar ve normal ortam basıncında çalışabilir. Mikrodalga plazmanın düşük sıcaklık karakteristiği, nanoparçalarda aglomeraların oluşma ihtimalini azaltır. Mikrodalga plazma sentezi yöntemi, nispeten kısa bir sürede çok miktarda nanoparça üretmek için doğrudan ve uygun bir yol da sağlayabilir. Plazma gazı akış hızı, taşıyıcı gazın akış hızı ve hammaddenin besleme oranı gibi çeşitli sentez parametreleri ortalama parçacık büyüklüğüne etki etmektedir. Fakat bu yöntemin dezavantajı yüksek maliyetidir [2].

Chau ve ark. yaptıkları çalışmada [2], ZrN nano toz üretimi için $ZrCl_4$ tozu kullanılmış ve herhangi bir ön işlem yapılmadan taşıyıcı hidrojen gazıyla birlikte doğrudan plazma reaksiyon bölgesine aktarılmıştır. $ZrCl_4$ hammaddesi plazma bölgesinde termal olarak ayrılmış ve ZrN partikülleri oluşturmak için nitrojen gazı ile reaksiyona girmiştir. Yapılan analizlerle 10-20 nm tane boyutuna sahip ZrN tozu elde edildiği belirtilmiştir.

3.2.3.4. Hidrometalurjik sentez

Hidrometalurji, sulu çözelti içerisinde yapılan çeşitli metalurjik prosesler ile hammaddelerinin uygun bir reaksiyonla üretimini kapsayan bir üretim yöntemidir. İstenilen ürün uygun üretim şartlarında elde edilebilir. Üretim esnasında oluşan yan ürünler veya kirlilikler ikincil işlemler ile giderilebilir. Bu üretim esnasında su dışında alkol veya farklı bir çözücü kullanılırsa bu üretim yöntemi solvotermal olarak isimlendirilir. Üretim yönteminin uzun işlem süreleri ve istenmeyen ürünlerin giderilmesi için ikincil işlemlere başvurulması bu üretim yöntemini dezavantajlı hale getirmektedir [26, 27, 53].

Gu ve ark. yapmış olduğu çalışmada [53], $ZrCl_4$, Li_3N ve benzen eklenerek hazırlanan hammadde karışımı azot atmosferi altında otoklava yerleştirilmiş ve 380 °C-400 °C'de 48 saat boyunca bekletilmiştir. Oluşan ürün karışımına etanol, HCl asit, aseton ve saf su ile birkaç kez yıkama işlemi yapılmıştır. Yıkama sonrası vakum altında 50 °C'de 6 saatte kurutma yapıldıktan sonra, Zr/N oranı 1:0,87 olan ve $a=4,5675 \text{ Å}$ latis parametresine sahip 180 nm boyutlarında ZrN üretildiği belirtilmiştir. Shishkin ve ark. yaptıkları bir çalışmada [53], $ZrCl_4$, NaN_3 , NaH_2N 'i izopropil alkolle karıştırmış ve sonrasında kurutmuşlardır. Kurutulmuş karışım inert atmosferde 250 °C'de 24 saat boyunca otoklavda işleme tabi tutulmuş ve daha sonra 0,5M'lık HCl asitle yıkanmıştır. Sonrasında mikrodalga fırında 1 saat bekletilmiş ve elde edilen ürün karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre yapıda ZrN kristallerine rastlandığı raporlanmıştır.

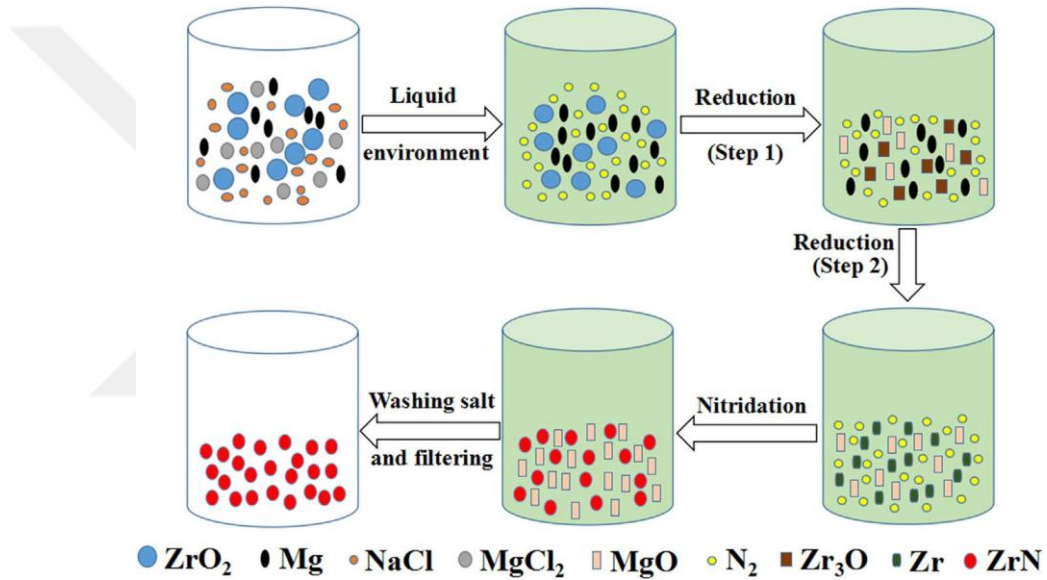
3.2.3.5. İndirgeme-nitrürleme

İndirgeme-nitrürleme yöntemi ile hazırlanan hammadde karışımının istenilen ürüne yönelik olarak belirlenen atmosferde yüksek sıcaklıklarda kısa sürelerde istenilen özelliklerde ürün üretilmektedir. Bu yöntem oksit olmayan seramik malzemeler için ekonomik bir yöntem olarak kabul edilmektedir. Başlangıç hammaddesi olarak kullanılan oksit esaslı seramiklerin kolay ve ucuz, katı formda indirgeme elemanlarının ise (karbon karası, Mg, Al gibi) bol miktarda ve kolayca bulunabilmesi nedeniyle düşük maliyeti bu prosesi avantajlı hale getirmektedir. Karbotermal indirgeme işlemi metal oksitler ve elementel karbondan başlar. Nitrürler, bu karışımın N_2 , $N_2 + H_2$ veya NH_3 gibi bir atmosferde ısıtılmasıyla üretilir.

Literatürde bu yöntem kullanılarak ZrN üretimine yönelik çalışmalar bulunmaktadır. Fu ve ark. yaptıkları çalışmada [44], nano boyutta ZrO_2 hazırlayabilmek için su içerisinde $ZrCl_2 \cdot 8H_2O$ çözmüş ve yavaşça amonyak çözeltisi ekleyerek titrason işlemi yapmıştır. Titrasyon işlemi bittiğinde, çökelti süspansiyonundan 12 saat süre sonrasında çökelti oluşturulmuş, oluşan çökelti süzildükten sonra sırasıyla damıtılmış su ve etanol ile yıkanmıştır. ~20 nm boyutlarındaki toz 120 °C'de kurutulmuş ve 450 °C'de 1 saat boyunca kalsine edilen ZrO_2 tozu Mg tozları ile Mg/ ZrO_2 oranı 10:1 olacak şekilde agat havanda 2 saat boyunca karıştırılmış ve kuvars tüp fırın içine yerleştirilerek NH_3 atmosferinde 800 °C-1000 °C'de 2-6 saat boyunca tutularak reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Elde edilen toz istenmeyen yan ürünleri uzaklaştırmak için 1,5M HNO_3 ve etanol ile yıkanmıştır. Daha sonra 85 °C'de 12 saatte kurutularak ortalama parçacık boyutu 40 nm olan kübik yapılı ZrN tozu, 6 saat boyunca 1000 °C'de sentezlenmiştir. Chen ve ark. yapmış olduğu çalışmada [46], ZrO_2 ve Mg, $MgCl_2 \cdot 6H_2O/NaCl$ oranı 1:2'lik tuz çözeltisi ile alümina havan içinde 1 saat boyunca $(ZrO_2 + Mg)/(MgCl_2 \cdot 6H_2O + NaCl)$ kütlece oranı 6:5 olacak şekilde karışım hazırlanmıştır. Homojenleştirilmiş numune alümina pota içine konulmuş ve korundum tüp fırında azot atmosferinde 1-5 saat, 600 °C-1100 °C'lerde farklı ZrO_2/Mg oranlarında işleme tabi tutulmuştur. Bu üretim esnasında gerçekleşen işlemin reaksiyonu Reaksiyon 3.4.'de verilmiştir.



Nitrasyon ürünleri safsızlıkların giderilmesi amacıyla, hacimce 1:3 oranında hidroklorik asit ve su ile hazırlanmış çözeltiyle ultrasonik bir temizleyici kullanılarak yıkanmıştır. Bu işlemlerin şematik gösterimi Şekil 3.11'de verilmiştir. Saf ZrN nanotozları 3 saat sürede 1000 °C'de ZrO₂/Mg oranı 1:3 mol oranı ile elde edilmiş ve ürünlerinin spesifik yüzey alanı 20,92 m²/g olarak belirlenmiştir. 1100 °C'de 3 saat ısıtıldıktan sonra oluşan ZrN parçacıklarının ortalama boyutunun ise yaklaşık 50 nm olduğu belirtilmiştir.



Şekil 3.10. Üretim prosesinin şematik gösterimi [46]

Li ve ark. yaptığı bir çalışmada [55], ZrCl₂.8H₂O saf su ve etanol çözeltisi içerisinde çözülmüş ve bu çözeltiye polivinil pirolidon (PVP, (C₆H₉NO)_n) eklenmiştir. Sonra karışım, PVP tamamen eriyene ve oda sıcaklığında homojen bir PVP/zirkonyum oksiklorür bileşiği oluşana kadar oda sıcaklığında 3 saat boyunca manyetik olarak karıştırılmıştır. Bu karışım 100 °C'de 12 saat boyunca kurutulmuş ve daha sonra azot atmosferinde 1600 °C'de 5 saat boyunca karbotermal indirgeme ve nitrürleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak 100-500 nm çapına sahip ZrN lifler elde edildiği rapor edilmiştir.

Yin ve ark. yapmış olduğu çalışmada [56], ZrO_2 , Al ve $CaCO_3$ hammaddeleri izopropanol içerisinde 4 saat boyunca bilyalı değirmende karıştırılmıştır. Hazırlanan karışım, bor nitrür potalara yerleştirilmiş ve yüksek saflıkta oksijensiz azotta gaz basınçlı grafit bir fırında 6 saat boyunca farklı sıcaklıklarda ve nitrojen basınçlarında nitrülenmiştir. Nitrasyondan sonra ürünlerin bir kısmı oda sıcaklığında 48 saat veya 72 saat süreyle HCl asit (% 20 ağırlık HCl) ile çözülmüş ve daha sonra nihai malzemeyi elde etmek için damıtılmış su ile yıkanmıştır. Sonuç olarak 1400 °C'de 0.4 MPa'lık azot gazı basıncında ve kütlece % 26,83-29,53 $CaCO_3$ ile ZrN tozu üretildiği belirtilmiştir.



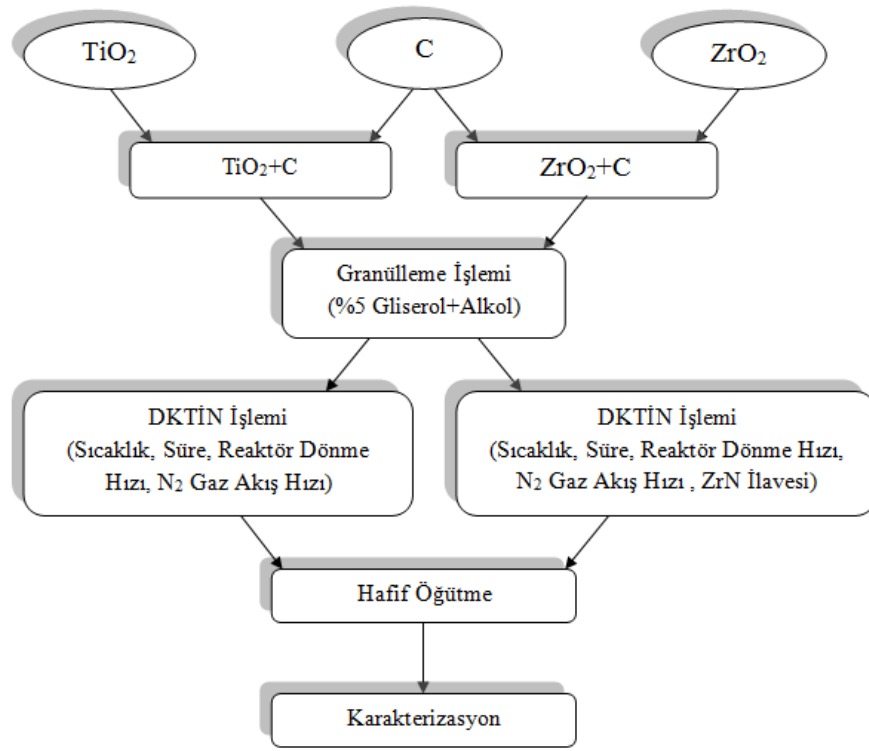
BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Kullanılan Hammaddeler

TiN üretimi için Ti kaynağı olarak Merck'ten temin edilen koloidal TiO_2 , Alfa Aesar'dan alınan ve farklı fazlarda bulunan (rutil ve anatas) saflığı % 99,9 olan 3 farklı TiO_2 hammaddeleri, ZrN üretimi için ise Aldrich'den saflığı % 99,9 olan ZrO_2 tozu kullanılmıştır. İndirgeyici amaçlı karbon karası olarak Körfez Petro Kimya'dan alınan yüksek saflıktaki ISAF N-220 kodlu ürün kullanılmıştır. Bu hammaddelere ait makro görüntüler Şekil 4.1.'de verilmiştir. Sistemde azot kaynağı olarak Artok'tan temin edilen yüksek safiyette (% 99,99) N_2 gazı kullanılmıştır. Aksi belirtilmedikçe tüm deneyler için azot gazı akış debisi 60 L/sa olacak şekilde sabit tutulmuştur. Deneysel süreçlere ait akış şeması Şekil 4.2.'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Hammaddelere ait makro görüntüler (a) TiO_2 tozu, (b) ZrO_2 tozu, (c) Karbon karası



Şekil 4.2. DKTİN ile TiN ve ZrN toz üretim işlemlerinin iş akış şeması

4.2. Karışım Hazırlama ve Granülleme İşlemleri

TiN'ün karbotermal indirgeme ve nitrürleme yöntemi ile üretimi için esas alınan eşitlik Reaksiyon 4.1.'de verilmiştir. Verilen kimyasal denklemden de görüleceği üzere C/TiO₂ için reaksiyon stokiyometrisi 2'dir. Dolayısıyla hazırlanan reçetelerde bu oran dikkate alınarak karışımlar hazırlanmıştır. Karışımlar polipropilen (PP) bir kapta BTO (bilye toz oranı) 5 olacak şekilde zirkonya bilye kullanılarak kuru ortamda hazırlanmıştır. Granülleme işlemi ise hazırlanan kuru karışımlardan hacimce % 5'lik gliserol içeren saf alkol çözeltisi ile manuel olarak PP bir kabın içerisinde gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan granüller 1-3 mm arasındaki eleklerden geçirilmiş ve elek altı granüller DKTİN işlemlerinde kullanılmıştır.

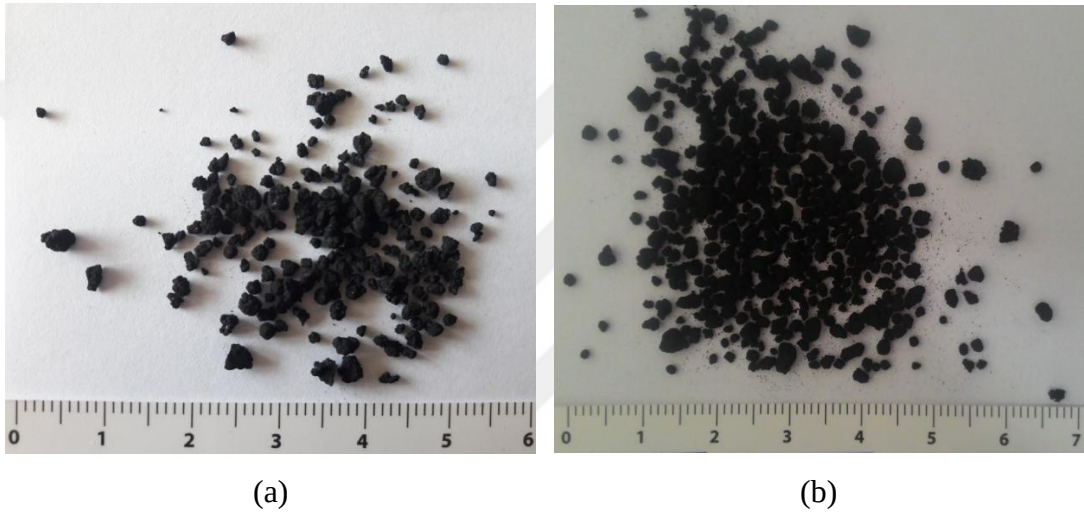


ZrN'ün karbotermal indirgeme ve nitrürleme yöntemi ile üretimi için Reaksiyon 4.2.'de verilen eşitlik kullanılmıştır. Bu reaksiyondan da görüleceği üzere C/ZrO₂

oranı reaksiyon stokiyometrisi için 2'dir. DKTİN için hazırlanan reçetelerde de bu oran kullanılmıştır. ZrN üretimi için de karışım ve granül hazırlama işlemleri yukarıda açıklanan TiN üretiminde olduğu gibi uygulanmıştır.



TiN ve ZrN tozlarının üretimi için hazırlanan granüllerin DKTİN işlemi öncesi makro görünüşleri Şekil 4.3.'te verilmiştir.

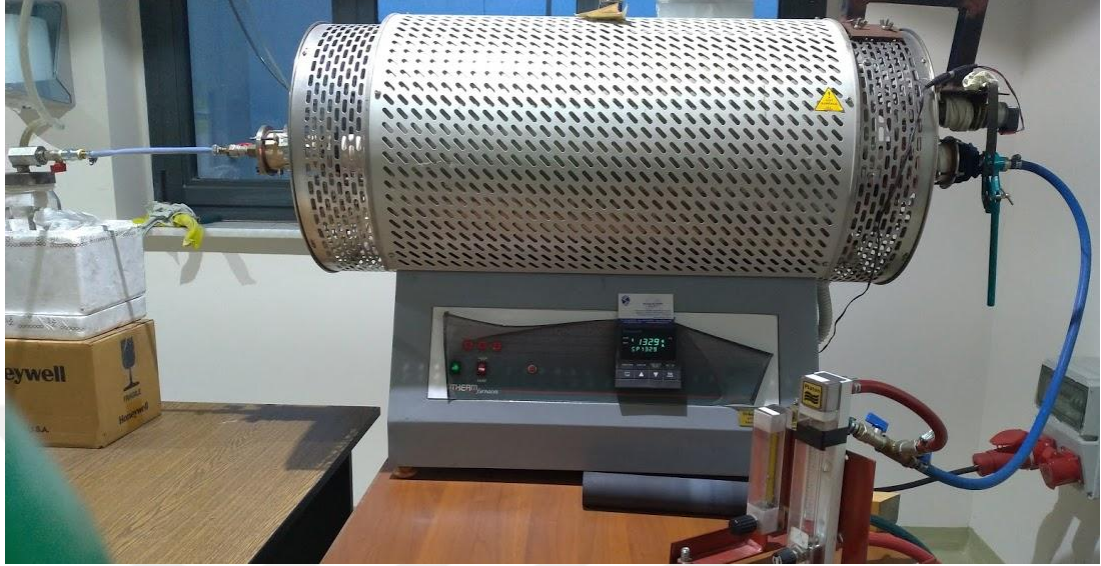


Şekil 4.3. Hazırlanan karışımlardan elde edilen granüller (a) ZrO₂+C ve (b) TiO₂+C

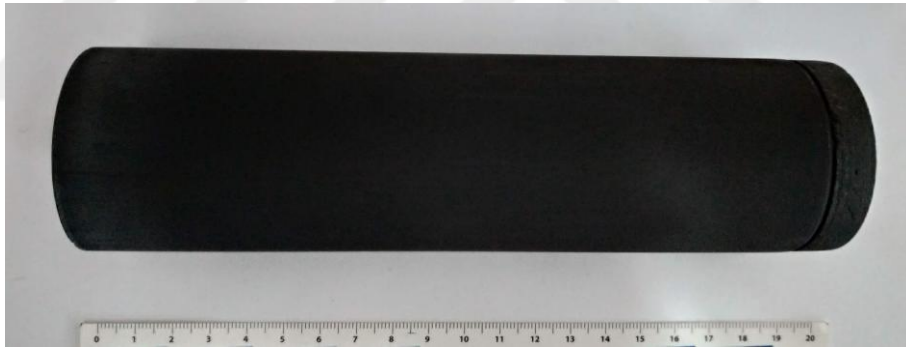
4.3. Dinamik Karbotermal İndirgeme Nitrürleme İşlemleri

TiN ve ZrN'nün DKTİN süreci için Protherm marka 1600 °C'ye kadar çıkabilen ısıtma hızı ayarı yapılabilen atmosfer kontrollü yatay tip döner bir fırın kullanılmıştır. Bu süreç için kullanılan fırın, statik olmakla beraber 3 volt ile çalışan DC-servo motor ve dişli sistem yardımı ile modifiye edilip kendi ekseninde döner hale getirilmiştir. Kullanılan fırının resmi Şekil 4.4.'te verilmiştir. Toz üretimi için uygun reçetelerle hazırlanan granüller silindirik grafit bir reaktörün içine beslenmiş ve bu reaktör fırının alumina tüpü içine yerleştirilmiştir. Tozların içine yerleştirildiği grafit reaktör Şekil 4.5.'te görülmektedir. Alumina tüpün döndürülmesi ile bu proje için özel tasarlanmış ve imal edilmiş olan silindirik grafit reaktör de alumina tüp ile aynı yönde ve hızda dönmektedir. Grafit reaktör fırının merkezinde

reaksiyon bölgesinde olacak ve deney süresince de bu bölgede kalacak şekilde grafitten imal edilmiş özel tapalarla her iki tarafından da sabitlenmiştir.



Şekil 4.4. DKTİN işlemlerinin gerçekleştirildiği dinamik fırının resmi



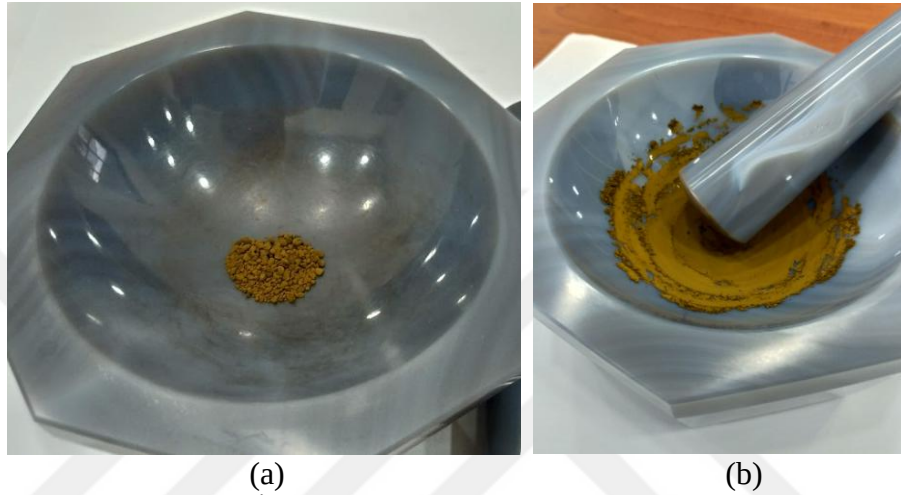
(a)



(b)

Şekil 4.5. Kullanılan grafit reaktörün resmi

Fırın oda sıcaklığına geldiğinde oluşan ürüne karakterizasyon işleminden önce agat havan içinde hafif öğütme işlemi yapılmıştır ve elde edilen tozlar çeşitli yöntemler ile karakterize edilmiştir. DKTİN sonrası granüller işlem öncesindeki orjinal şekillerini korumakla birlikte agat içerisinde elle kolaylıkla öğütülebilmektedir. Şekil 4.7.'de işlem sonrasında elde edilen granüller ve agat havanda öğütülerek hazırlanan toz ürün görülmektedir.



Şekil 4.7. DKTİN işlemi sonrası (a) granüller ve (b) agat havanda öğütme

Bu çalışmada hem TiN üretimi hem de ZrN üretiminde DKTİN prosesi için farklı üretim parametreleri olarak, farklı sıcaklıklar (1350, 1400, 1450 ve 1500 °C), farklı süreler (0.5, 1, 1.5 ve 2 sa), farklı dönme hızları (2, 4, 6 dv/dk) ve farklı azot gaz akış miktarları (60-120 L/sa) altında üretimler gerçekleştirilmiş ve sonuçta elde edilen toz ürünlerin karakterizasyon çalışmaları neticesinde en uygun proses parametreleri belirlenmiştir.

4.4. Karakterizasyon İşlemleri

4.4.1. FactSage termodinamik yazılım

Hazırlanan reçetelere ait termodinamik hesaplamalar veya işlemler öncesinde proses parametrelerinin belirlenmesi gibi yaklaşımlar FactSage 7.0 yazılımı ile gerçekleştirilmiştir. Bu yazılım, çeşitli saf maddeler ve çözüm veritabanlarına erişen bir dizi bilgi, veritabanı, hesaplama ve işleme modülünden oluşur. FactSage,

malzeme bilimi, pirometalurji, hidrometalurji, elektrometalurji, korozyon, cam teknolojisi, yanma, seramik, jeoloji vb. konularda yüzlerce endüstriyel, resmi ve akademik kullanıcıya sahiptir. Uluslararası ve lisansüstü öğretim ve araştırma alanlarında kullanılabilir. Bu yazılım sayesinde binlerce bileşik için termodinamik veri tabanlarına erişimin yanı sıra, yüzlerce metal, sıvı ve katı oksit çözeltileri, erimiş ve katı tuz çözeltileri, sulu çözeltiler, vb. çözümleri için değerlendirilmiş ve optimize edilmiş veritabanlarına erişilebilir. Oksit, cüruf, vb. için değerlendirilen veri tabanları, gelişmiş modelleme teknikleri kullanılarak literatür verilerinin optimizasyonu ile geliştirilmiş olan FactSage, ayrıca uluslararası SGTE Grubu tarafından geliştirilen alaşım çözümlerine ve The Spencer Group, GTT-Technologies ve CRCT tarafından geliştirilen çelikler, hafif metal alaşımları ve diğer alaşım sistemleri için veri tabanlarına da erişilebilmektedir.

Dolayısıyla bu tez çalışmasında DKTİN prosesiyle elde edilecek olan TiN ve ZrN'ün en iyi üretim parametrelerinin ve reçetelerinin belirlenmesi için uygun şartlarda bu yazılım ile çeşitli denemeler gerçekleştirilmiştir. Sonrasında belirlenen koşullar altında üretim ve optimum şartların belirlenmesi söz konusu olmuştur. Bu denemeler sonrasında elde edilen bazı grafikler bu tezin "Deneysel Sonuçlar" kısmında verilmiştir.

4.4.2. X-ışınları difraksiyon analizi (XRD)

X-ışını kırınımı (XRD), sıvılardan tozlara ve kristallere kadar her türlü maddeyi analiz eden en önemli tahribatsız analiz yöntemlerinden biridir. Araştırmadan üretime bir çok aşamada XRD, malzeme karakterizasyonu ve kalite kontrolü için vazgeçilmez bir yöntemdir. Kısa dalga boyuna sahip ışın demetleri analiz edilecek olan malzeme üzerine gönderilir ve ışınlar malzemenin kristal kafesinden yansır. Bu yansıma her madde için farklılık gösterir. Bu sayede analiz edilen numunenin mineralojik yapısı belirlenir [57].

X-ışınları kırınımı, gelen X-ışınının kırılma açısı ve uzunluğunun, kristal yapısını oluşturan atom katmanları arasındaki uzaklığa bağlı olarak değişmesi mantığına dayanmaktadır (Bragg Eşitliği). Bu bağıntı Denklem 4.3.'te verilmiştir.

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (4.3)$$

d: Düzlemler arası mesafe,

n: Kırınım mertebesi (n: 1,2,3, ...),

λ : X ışınının dalga boyu,

θ : X ışınlarının atom düzlemlerine çarpma açısıdır.

X-ışınlarının kristalden yansımaları için geliş açısının bu şartı sağlaması gerekir [58].

Bu çalışmada kullanılan hammaddelerin ve DKTİN işlemi ile elde edilen tozların içerdiği fazların tespiti için Rigaku D/Max-2200/PC markalı X-ışını difraktometre cihazıyla 2 °C/dk hızla, 10-90° açı aralığında Cu-K α radyasyonu ($\lambda=1,544$ Å) kullanılarak XRD analizleri yapılmıştır.

4.4.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM)

Malzemelerin gözle görülemeyen kristal yapısını elektron mikroskobuyla görünür hale getirmek mümkündür. İlk ticari taramalı elektron mikroskobu 1965'de kullanılmaya başlanmıştır. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), katı numunelerin belirli bir yüzeyinden yüksek enerjili elektronlardan üretilen çeşitli sinyalleri kullanarak 2 boyutlu bir görüntü oluşturarak numunenin morfolojisi hakkında bilgi verir. Ayrıca EDS analizi yardımıyla kimyasal bileşim hakkında da bilgi verir [59].

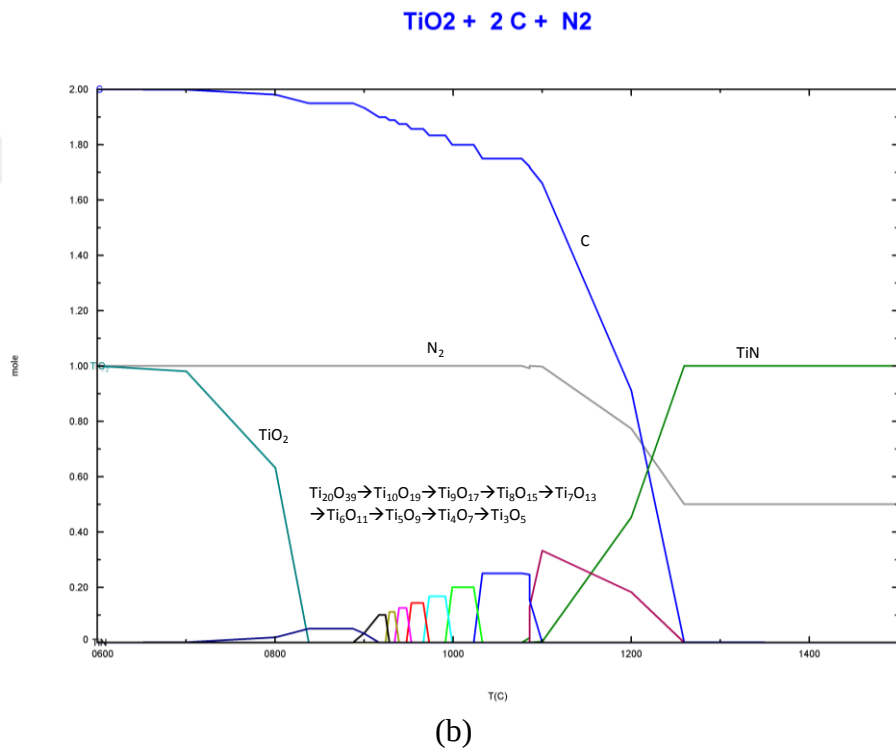
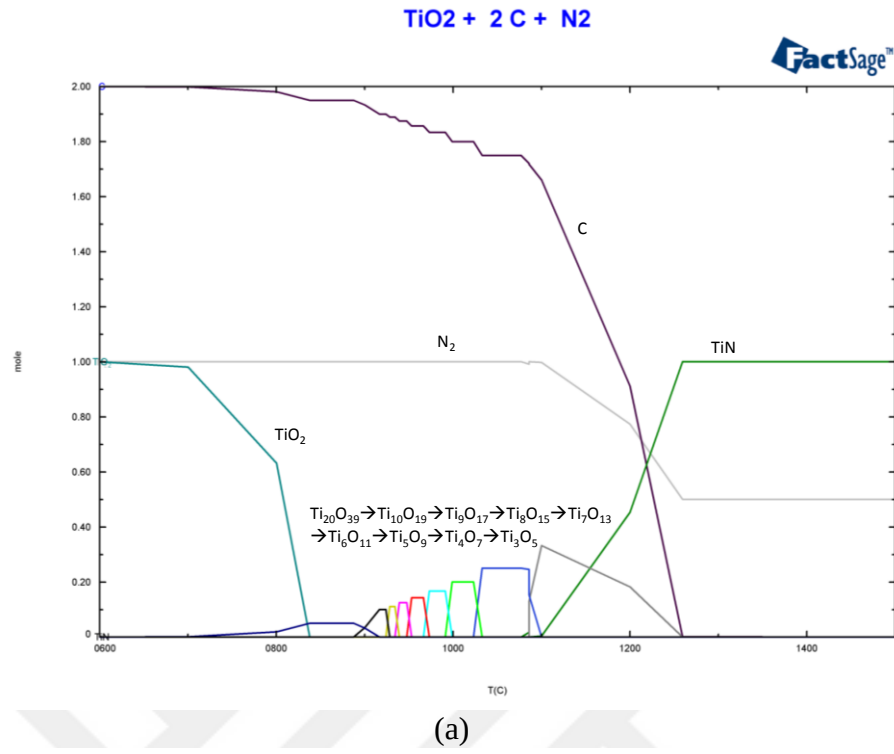
Kullanılan hammaddeler ve DKTİN sonrasında elde edilen ürünler partikül boyutu ve morfolojilerinin tespiti için JEOL JSM-6060 LV markalı SEM cihazı ve EDS aparatı kullanılarak karakterize edilmişlerdir. Ürünlerin yüksek çözünürlükteki görüntüleri FEI marka Quanta FEG 450 model Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM) ile alınmıştır.

BÖLÜM 5. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

5.1. Teorik Çalışma ve Termodinamik Modelleme

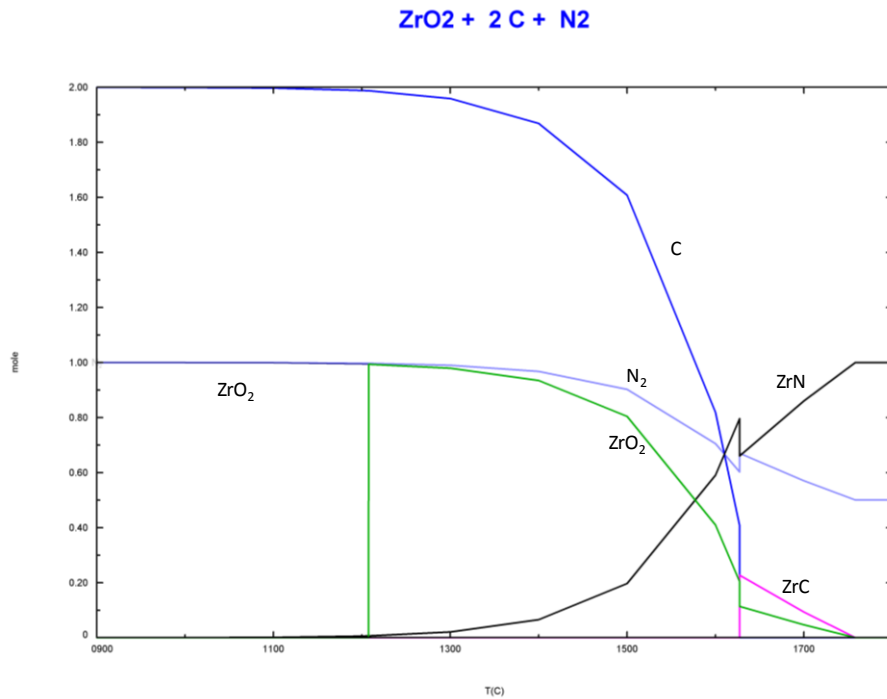
Yapılan deneysel çalışmaların tasarlanması kapsamında kullanılan termodinamik bir simülasyon programı olan FactSage, kimyasal reaksiyonların serbest enerjilerini, oluşabilecek ürünleri, miktarları ve bu ürünlerin oluşum sıcaklıklarını hesaplayabilen, termodinamik hesaplamalar yapabilen elde edilen hesaplama sonuçlarını grafik ve tablo halinde verebilen bir yazılımdır. Bu program ile bu tez çalışması kapsamında üretilmesi planlanan TiN ve ZrN tozlarının sentezlenebilmesi için gerekli şartlar incelenmiştir.

Şekil 5.1.'de TiN üretimi için kullanılan başlangıç hammaddeleri olan Anatas ve Rutil tozlarından stokiometrik oranda C ile TiN'ün oluşması esnasında gerçekleşecek olan reaksiyonların FactSage yazılımı ile çizilmiş olan mol-sıcaklık grafikleri gösterilmektedir. Her iki grafiğin de benzer olduğu görülmektedir. Dolayısıyla, grafiklere göre her iki faza sahip hammadde için de yaklaşık 1100 °C'den önce TiN oluştuğu ve TiO₂'in tam olarak TiN'e dönüşmesinin yaklaşık olarak 1250 °C'de tamamlandığı gözlenmektedir. Ayrıca grafikte TiO₂'in indirgenmesi sırasında oluşabilecek muhtemel fazlar da belirtilmiştir.



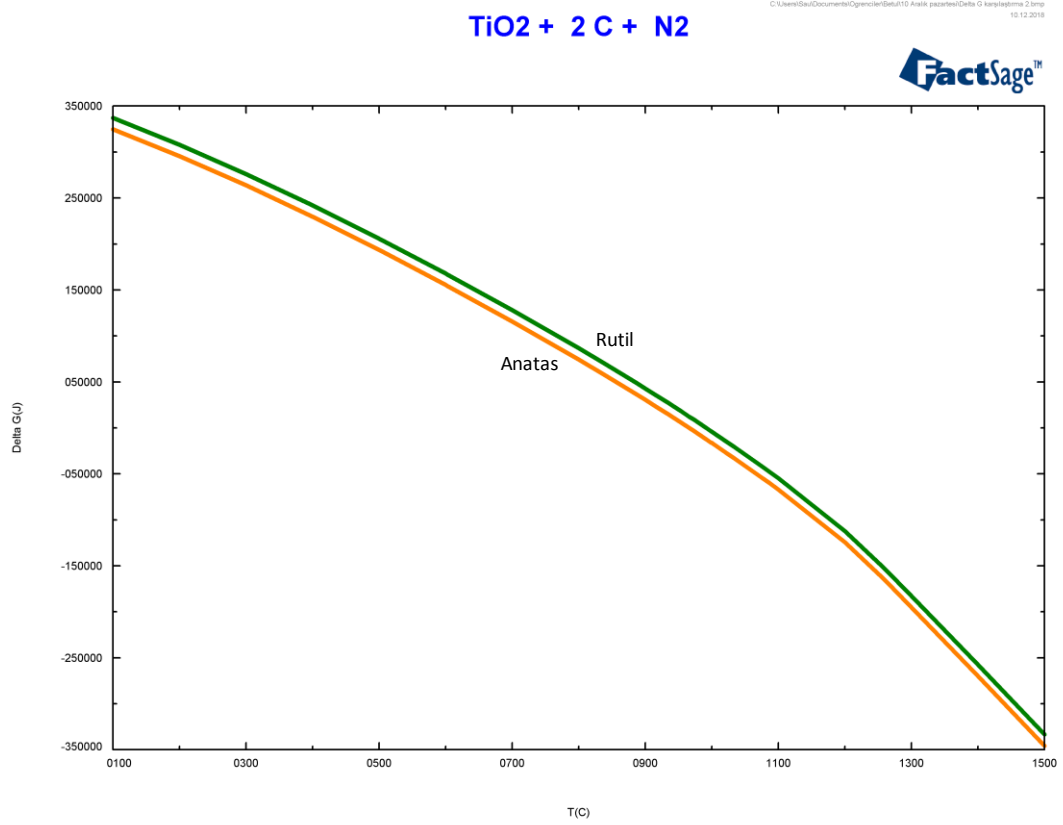
Şekil 5.1. Farklı başlangıç hammaddeleri ile 1 atm basınçta 1 mol TiO₂ +2 mol C ve 1 mol N₂ için mol-sıcaklık grafikleri (a) Anatase (b) Rutil

Şekil 5.2.'de FactSage yazılımı ile çizilmiş olan stokiyometrik C ile ZrO_2 'den ZrN 'ün oluşması esnasında gerçekleşecek olan muhtemel reaksiyonun mol-sıcaklık grafiği gösterilmektedir. Grafiğe göre yaklaşık olarak 1100 °C'nin üzerinde ZrN oluşmaya başladığı gözlenmektedir. Ayrıca grafikten de görüldüğü üzere ZrO_2 'in 1170 °C'de bir polimorfik dönüşüm sonrasında N_2 gazı ile reaksiyonu sonrasında ZrN oluştuğu görülmektedir. Tam olarak ZrO_2 'in ZrN 'e dönüşmesi yaklaşık olarak 1800 °C'de tamamlandığını göstermektedir.

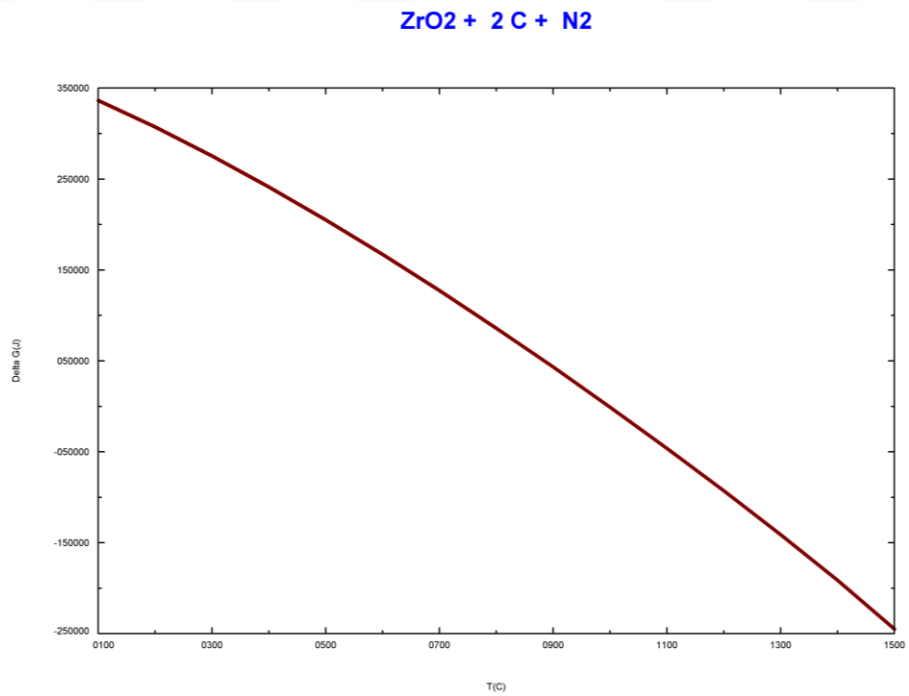


Şekil 5.2. 1 atm basınçta 1 mol ZrO_2 + 2 mol C ve 1 mol N_2 için mol-sıcaklık grafiği

Farklı fazlarda TiO_2 'nin FactSage'de sıcaklığa bağlı hesaplanan serbest enerji (G-T) değişimi Şekil 5.3.'te verilmiştir. Diyagramdan da görüleceği üzere reaksiyon endotermik olup 1500 °C için reaksiyonun serbest enerji değeri $3,5 \times 10^5$ J'dür. ZrN 'e ait G-T diyagramı ise Şekil 5.4.'te verilmekte olup 1500 °C için serbest enerji değeri yaklaşık 244×10^5 J'dür.



Şekil 5.3. TiN için serbest enerji (G)-sıcaklık (T) ilişkisi



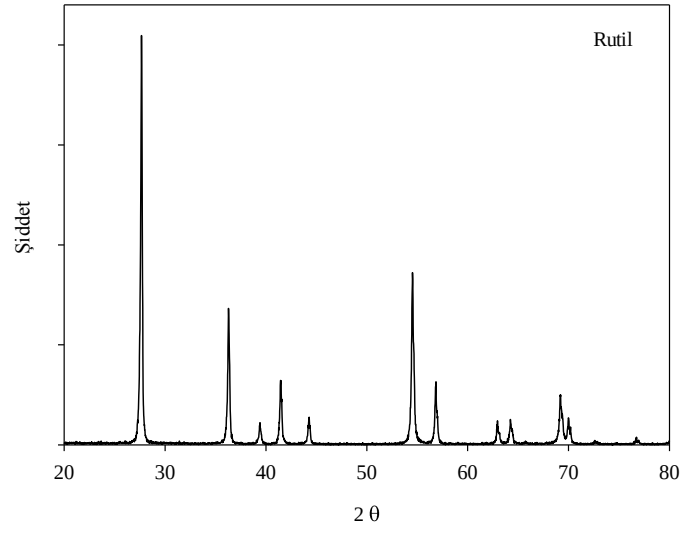
Şekil 5.4. ZrN için serbest enerji (G)-sıcaklık (T) ilişkisi

5.2. DKTİN ile Titanyum Nitrür (TiN) Tozu Üretimi

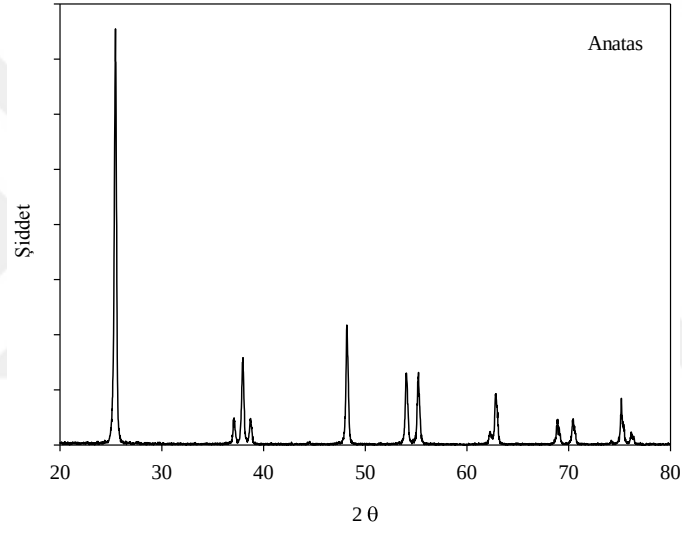
Bu çalışmada dinamik karbotermal indirgeme ve nitrürleme (DKTiN) yöntemiyle başlangıç malzemesi olarak kullanılan TiO_2 tozunun değerli bir teknolojik seramik olan TiN'e dönüşüm potansiyeli araştırılmıştır. Bunun için 3 farklı TiO_2 tozu başlangıç hammaddesi olarak seçilmiş ve bu tozlara ait kodlar ve özellikler Tablo 5.1.'de verilmiştir. Bu amaçla "Bölüm 4. Deneysel Çalışmalar" kısmında açıklanan DKTİN yöntemi öncesi kullanılan hammaddelerin ve referans amaçlı kullanılacak olan Alfa Aesar'den temin edilen ticari nitrür tozların X-ışınları (XRD) analizi yapılmış ve sonuçlar Şekil 5.5.'de ve Şekil 5.6.'da sunulmuştur. Yapılan XRD analizlerine göre T_1 tozu 01-087-0710 kart numaralı TiO_2 'e ait olup rutil fazındadır. T_2 ve T_3 tozlarına ait piklerin tümü 00-021-1272 kart numaralı TiO_2 'e ait olup anatas fazındadır.

Tablo 5.1. TiO_2 başlangıç tozlarına ait tane boyutları (firma verisi)

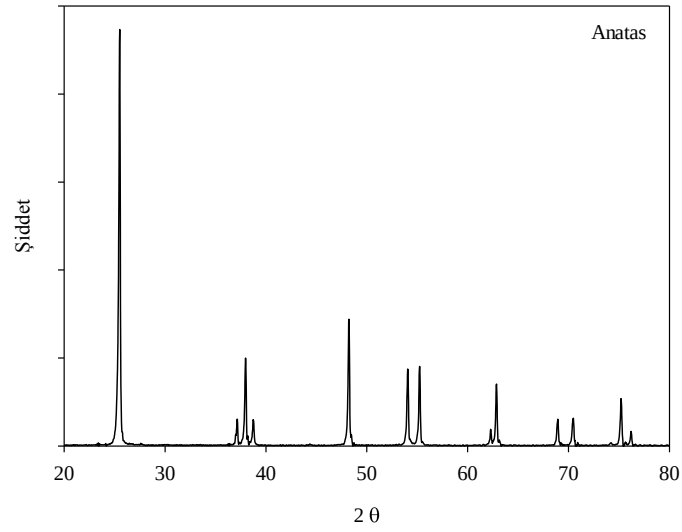
Kullanılan TiO_2 Tozuna Verilen Kod	Tane Boyutu
T_1	1-2 μm
T_2	32 nm
T_3	0,1-0,2 μm



(a)

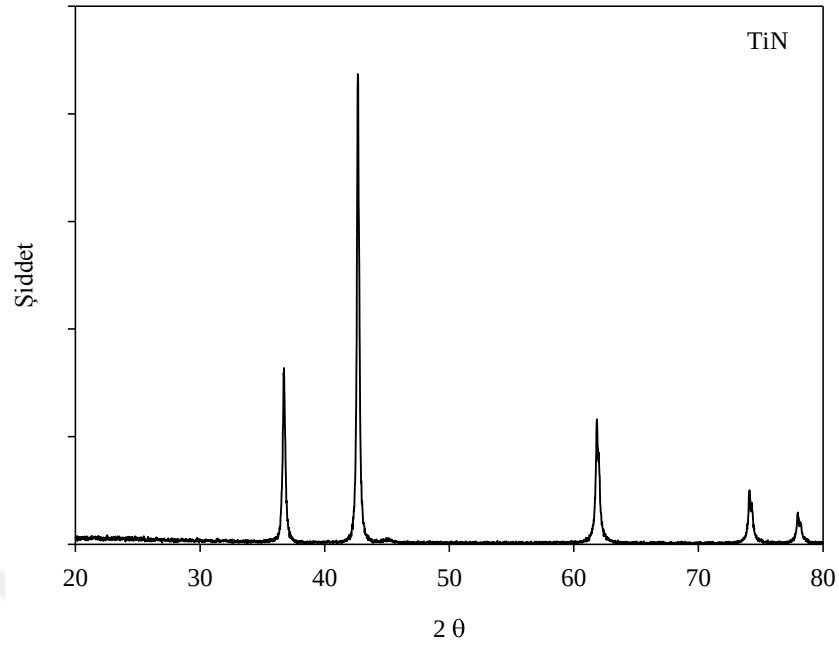


(b)



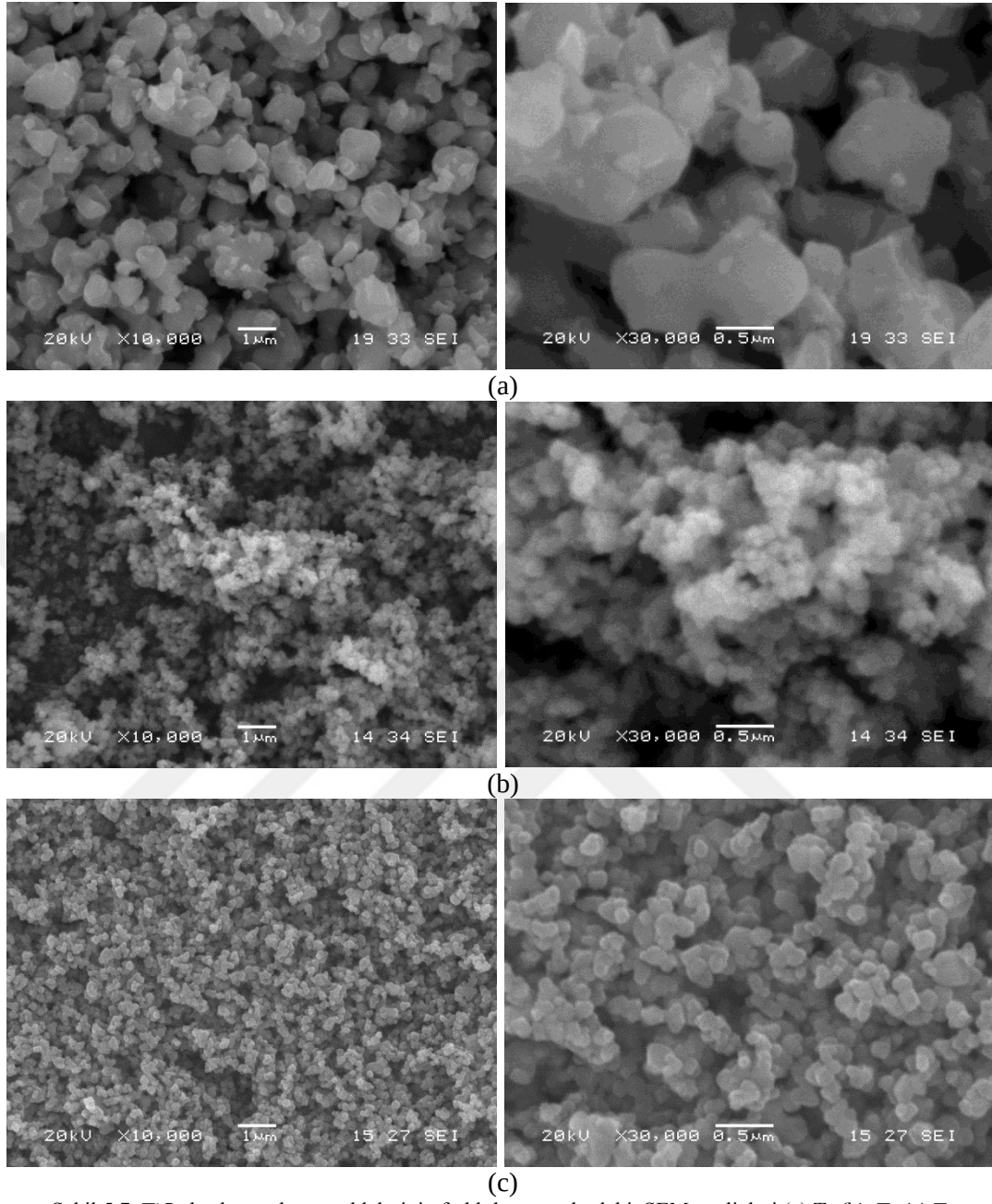
(c)

Şekil 5.5. TiO₂ başlangıç hammaddelerinin XRD analizleri (a) T₁, (b) T₂, (c) T₃



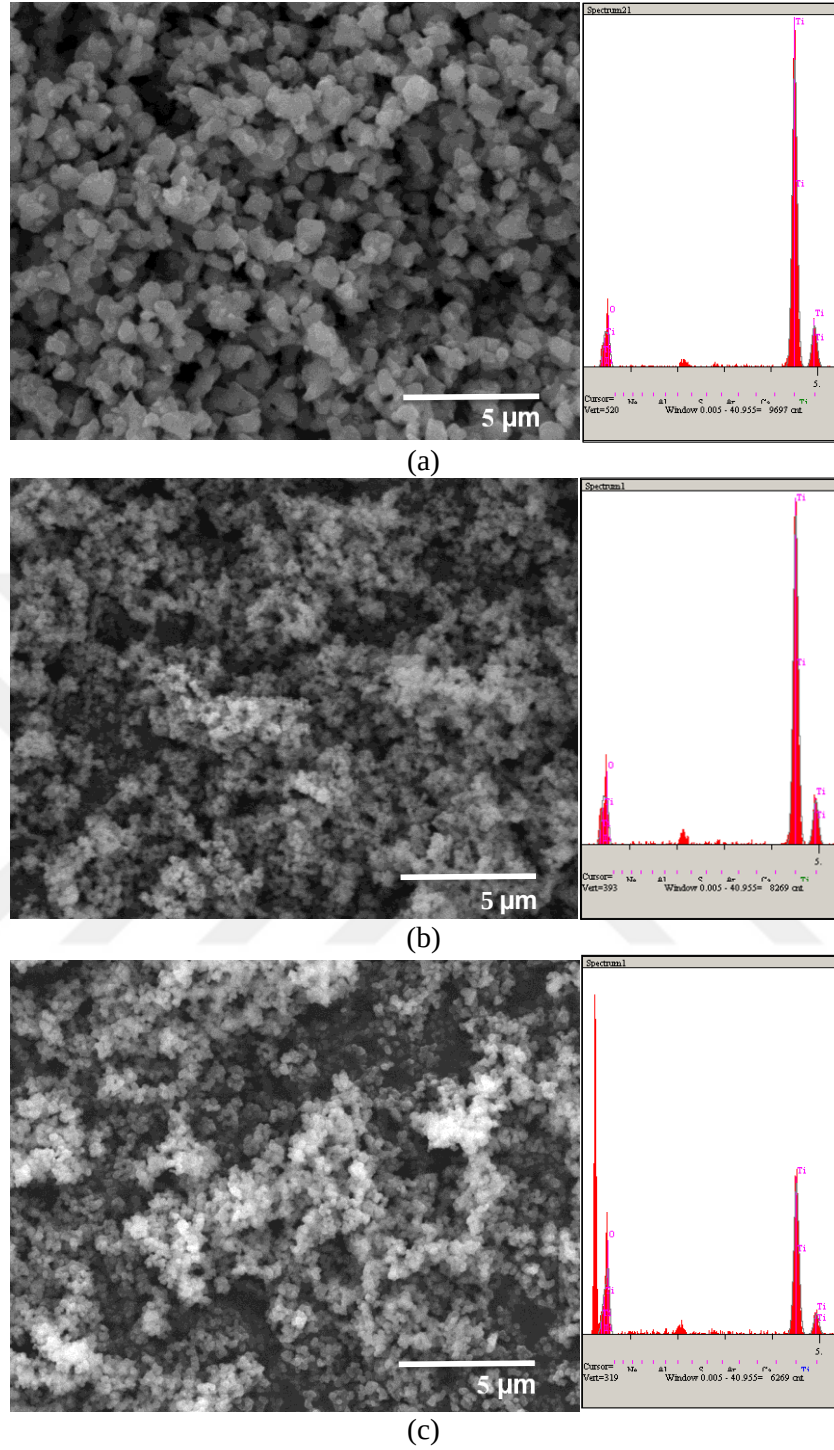
Şekil 5.6. Ticari olarak Alfa Aeser marka TiN'e ait XRD analizi

Bu çalışmada başlangıç hammaddesi olarak kullanılan TiO_2 tozlarının taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri Şekil 5.7.'de verilmiştir. SEM görüntülerinde, kullanılan TiO_2 tozlarından T_1 kodlu tozun birkaç mikronluk boyuta sahip olarak diğer tozlara göre daha büyük tanelerden oluştuğu, T_2 kodlu tozun oldukça ince tane boyutuna ve eş eksenli bir yapıya sahip olduğu ve T_3 kodlu tozun ise diğer iki tozun arasında bir boyut dağılımına sahip olduğu ve mikron altı ince boyutlu tanelerden oluştuğu görülmektedir.



Şekil 5.7. TiO_2 başlangıç hammaddelerinin farklı büyütme ölçeklerindeki SEM analizleri (a) T_1 (b) T_2 (c) T_3

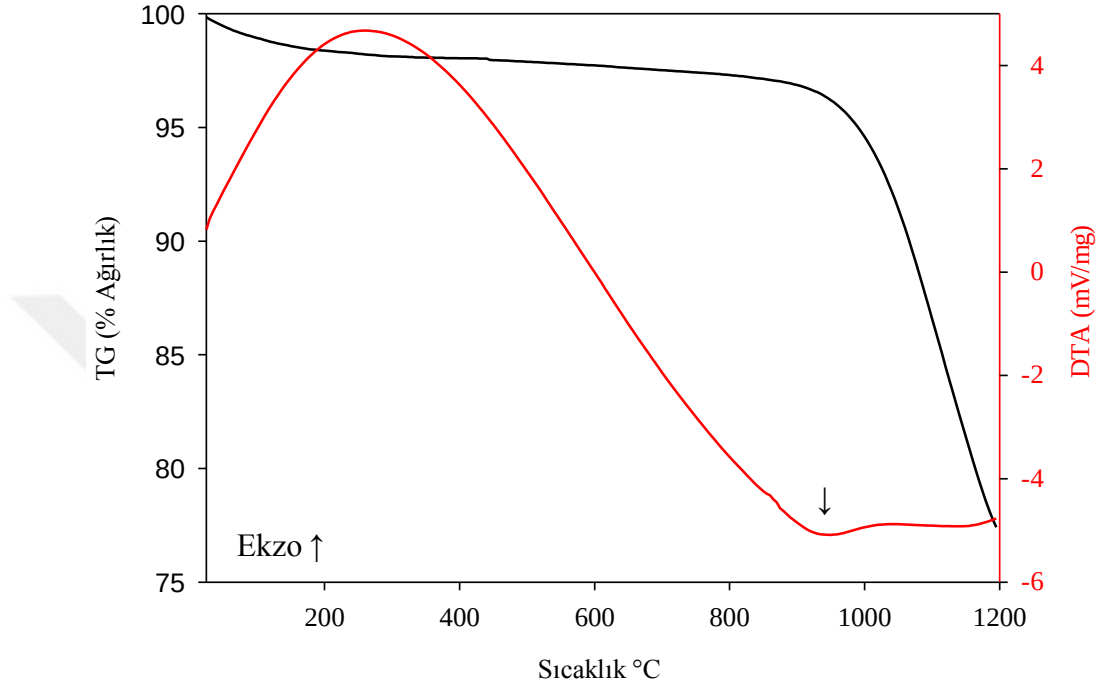
Başlangıç tozlarına ait enerji dispersiv spektrum (EDS) analizi sonuçlarına göre (Şekil 5.8.) her üç hammaddede de Ti ve O elementleri belirlenmiştir.



Şekil 5.8. TiO_2 başlangıç hammaddelerinin EDS analizleri (a) T₁, (b) T₂, (c) T₃

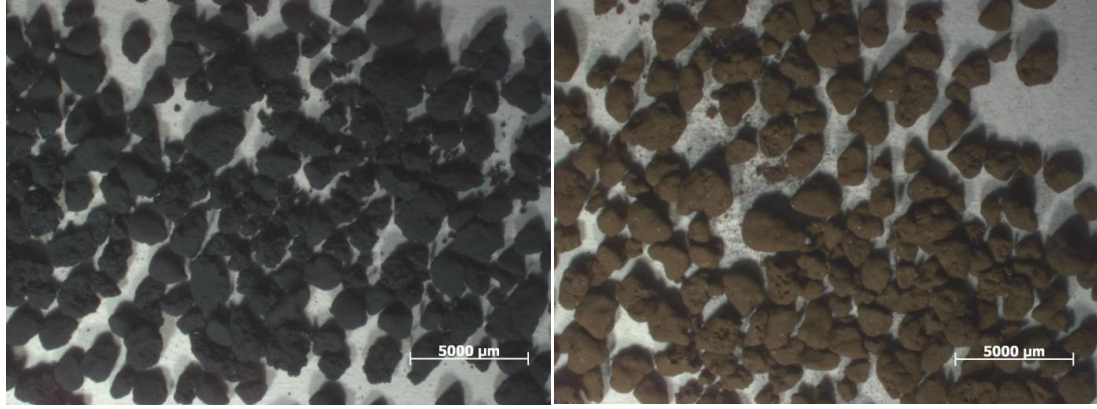
DKTİN işlemlerine başlamadan önce stokiometrik olarak hazırlanan TiO_2+C toz karışımının N_2 atmosferinde Termogravimetri Analizi (TG) ve Diferansiyel Termal Analizi (DTA) gerçekleştirilmiştir ve bu analizlerin grafiği Şekil 5.9.'da verilmiştir. Burada amaç toz karışımının reaksiyona tabi tutulmadan önce indirgenme ve nitrülenme sıcaklıklarının tespit edilmesidir. Buna göre yaklaşık 900 °C'de TG

eğrisinde ağırlık azalması ve yine bu sıcaklıkta DTA analizinde meydana gelen endotermik pikin varlığı sebebiyle bu sıcaklıkta indirgenmenin gerçekleştiği söylenebilir. Nitrülenmenin daha yüksek sıcaklıkta olması beklendiğinden burada nitrülenme sıcaklığı tespit edilememiştir.



Şekil 5.9. Stokiyometrik olarak hazırlanan $\text{TiO}_2 + \text{C}$ toz karışımının DTA/TG analizi

Bölüm 4.3.'te açıklanan DKTİN işlem basamakları izlenerek TiN tozu üretimi gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar tezin bu bölümünde sunulmuştur. DKTİN işlemi öncesi hazırlanan karışımlara ait granüller ile DKTİN sonrası elde edilen reaksiyon ürünlerinin görüntüleri Zeiss marka Discovery V12 model Stereo mikroskop ile alınmış olup Şekil 5.10.'da verilmiştir. Görüntülerden de anlaşılaçağı üzere DKTİN işlemi sonrası reaksiyon ürünlerinin renkleri değişmekle birlikte granüller şekil ve formlarını korumaktadır. Diğer bir ifade ile DKTİN işlemi sonrasında reaksiyona giren hammaddelere ait granüller renk ve kimyasal faz değişimine uğramış fakat makro düzeyde şekilsel değişime uğramadan granül olarak çıkmışlardır. DKTİN işlemi sonrasında reaktörden çıkan granüller (reaksiyon ürünleri) XRD analizleri öncesinde agat havanda kolay bir şekilde öğütülebilmektedir (Şekil 4.7.).



Şekil 5.10. Hazırlanan TiO_2+C karışımlarından elde edilen granüllerin a) DKTİN öncesi ve (b) DKTİN sonrası stereo mikroskop görüntüleri

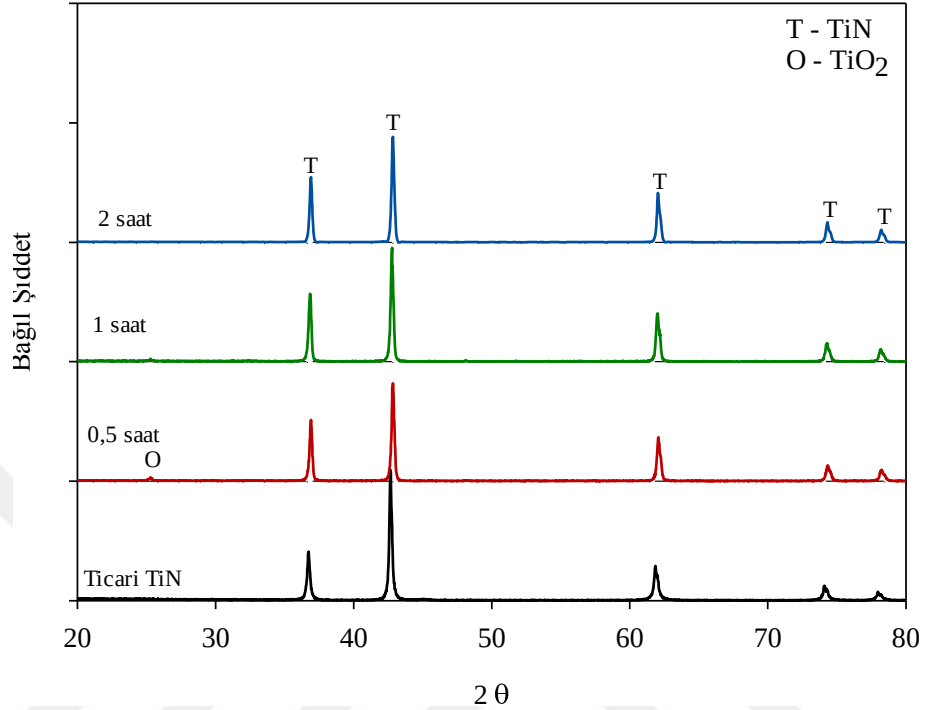
TiO_2 'in DKTİN prosesi ile TiN 'e dönüşümünün incelenebilmesi için farklı TiO_2 hammaddeleri ile stokiometrik oranda hazırlanan karışımlara ait kodlar Tablo 5.2'de verilmiştir. Bundan sonraki bölümlerde hazırlanan karışımlar için buradaki kodlar kullanılacaktır.

Tablo 5.2. Deneylerde kullanılan tozlara ait kodlar

Hazırlanan Bileşimler	Kodları
T_1 +karbon karası	TC_1
T_2 +karbon karası	TC_2
T_3 +karbon karası	TC_3

Bu çalışmada DKTİN prosesi ile TiN üretimi için ilk olarak TC_1 kodlu numune ile literatür verileri ve Factsage yazılımından elde edilen grafikler yardımıyla ilk olarak $1350\text{ }^\circ\text{C}$ işlem sıcaklığı olarak belirlenmiştir. TC_1 kodlu toz karışımına ait granüller ile $1350\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ve 4 dv/dk reaktör dönme hızında farklı reaksiyon sürelerinde (0,5, 1 ve 2 saat) gerçekleştirilen DKTİN işlemi sonrasında elde edilen ürünlere ait XRD analiz sonuçları ticari TiN tozuna ait XRD analiziyle karşılaştırmalı olarak Şekil 5.11.'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre $1350\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 0,5 ve 1 saat süre sonrasında yapı içerisinde dönüşmemiş oksit bulunmaktadır ancak bu sıcaklıkta reaksiyon süresinin arttırılmasıyla (2 saate çıkarılmasıyla) yapının tamamının TiN 'e dönüştüğü görülmektedir. Literatürde farklı üretim yöntemleri kullanılarak reaksiyon süreleri test edilmiş çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmalardan Li ve ark. [16], TiO_2 tozunu NH_3 atmosferinde nitrürlemişler, 2 ve 5 saat reaksiyon sürelerinde

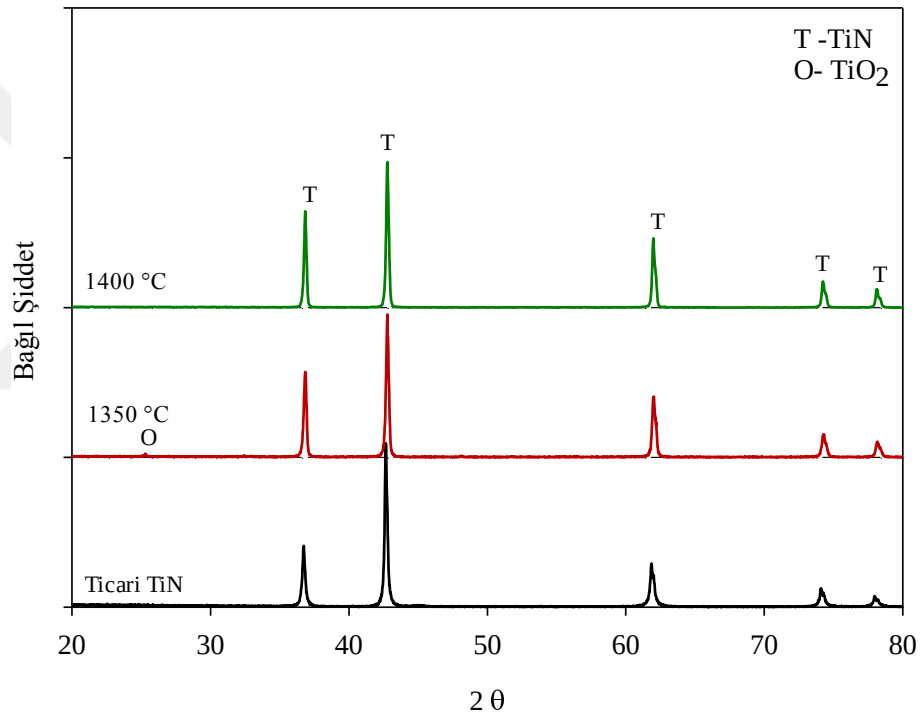
dönüşüm elde etmişlerdir. Ayrıca bu tez çalışmasına benzer olarak artan süre ile yapı içinde bulunan TiO_2 fazının TiN fazına olan dönüşümünün arttığını belirtmişlerdir.



Şekil 5.11. TC₁ kodlu numunenin 1350 °C'de 4 dv/dk dönme hızında farklı sürelerde gerçekleştirilen DKTİN işlemi sonrasında elde edilen XRD analizleri

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda Şekil 5.12'de TC₁ kodlu karışımın 1350 °C ve 1400 °C'de 1 saat süre ile 60 L/sa N₂ gazı akışı altında ve 4 dv/dk reaktör dönme hızında gerçekleştirilen DKTİN işlemi sonrasında üretilen numunelerden alınan XRD analiz sonuçları sunulmuştur. Bu çalışmada 1-2 µm ortalama tane boyutuna sahip olan TiO_2 tozlarının hammadde olarak kullanıldığı TC₁ granülleri ile TiN 'e tam dönüşümün incelenebilmesi için 1350 °C'de DKTİN proseslerine başlanmıştır. XRD sonuçlarından da açıkça görüldüğü gibi yapıda dönüşmemiş TiO_2 bulunduğundan bu karışım için 1350 °C'lik sıcaklık yeterli olmamış ve üretim sıcaklığı 1400 °C'ye çıkarılmıştır. Sıcaklığın artması dönüşümün tam olarak gerçekleşmesini sağlamıştır (Şekil 5.12.). Yapılan bu tez çalışmasında belirlenen 1400 °C üretim sıcaklığı literatürde Türker'in çalışmasında [10] raporlanan üretim sıcaklıkları ile benzer sonuç vermiştir. Ancak burada üretilen ürünün içersinde giderilemeyen fazla karbon kalıntısı bulunmaktadır. Bu çalışmada üretilen TiN 'de ise XRD analizlerine bakıldığında herhangi bir kalıntıya rastlanmamıştır. Bu durum hazırlanan

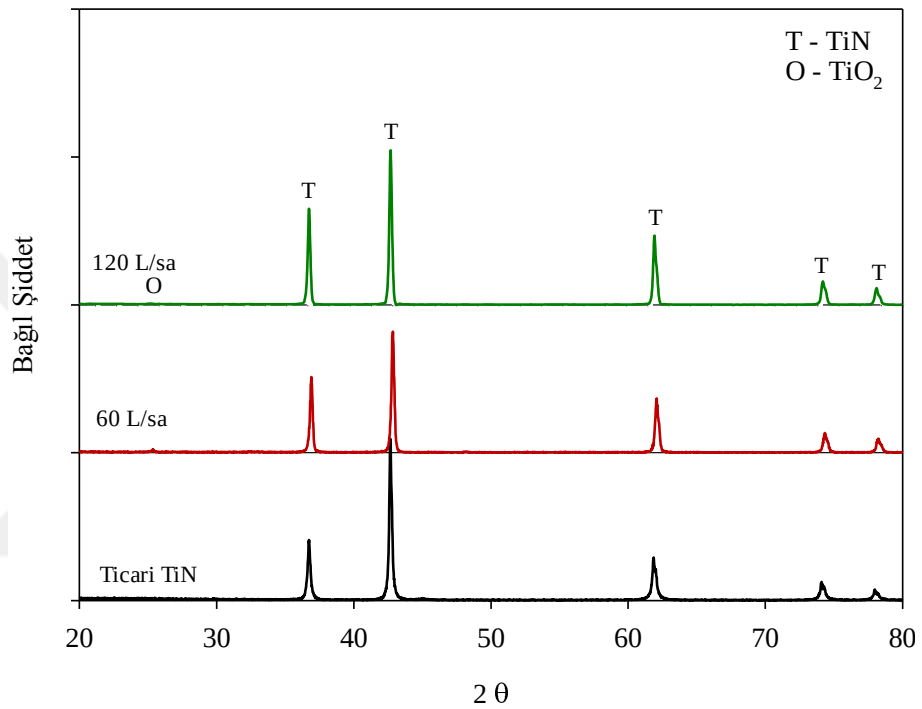
karışımların stokiyometrik orana sahip olması ile açıklanabilir. Xiang ve ark. yaptıkları bir çalışmada [42], nano TiO_2 ve nano karbon hammaddelerinden KTİN prosesi ile $1200\text{ }^\circ\text{C}$ - $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 'de işlem gerçekleştirmişler ve $1300\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklığın üzerinde TiN elde ettiklerini belirtmişlerdir. Ancak burada kullanılan başlangıç hammaddelerinin oldukça küçük tane boyutuna hatta nano boyuta sahip olmaları nedeniyle benzer sıcaklık ve sürelerde üretim gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada TC_1 kodlu karışım ile gerçekleştirilen işlemlerde tane boyutunun daha büyük ($1\text{-}2\text{ }\mu\text{m}$) olmasına rağmen proses boyunca reaktörün dönme hareketi yapması sayesinde düşük sıcaklık ve düşük sürede üretimin gerçekleşebildiği söylenebilir.



Şekil 5.12. TC_1 kodlu numunenin 1 saat süre ile 4 dv/dk dönme hızında farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen DKTİN işlemi sonrasında elde edilen XRD analizleri

Şekil 5.13'te TC_1 kodlu numunenin $1350\text{ }^\circ\text{C}$ 'de, 4 dv/dk reaktör dönme hızında, $0,5$ saat sürede farklı N_2 gaz akışı altında gerçekleştirilen DKTİN işlemleri sonrasında elde edilen XRD analizleri verilmiştir. Burada amaç $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1 saat sürede üretilen ürünün daha düşük sıcaklıkta azot gazı akışının arttırılarak üretilebilirliğinin incelenmesidir. TC_1 toz karışımıyla $1350\text{ }^\circ\text{C}$ reaksiyon sıcaklığında $0,5$ saat süre ile 60 L/sa azot gazı yerine gaz akışının arttırılarak 120 L/sa ile DKTİN prosesinin gerçekleştirilmesi neticesinde büyük oranda TiN'e dönüşüm

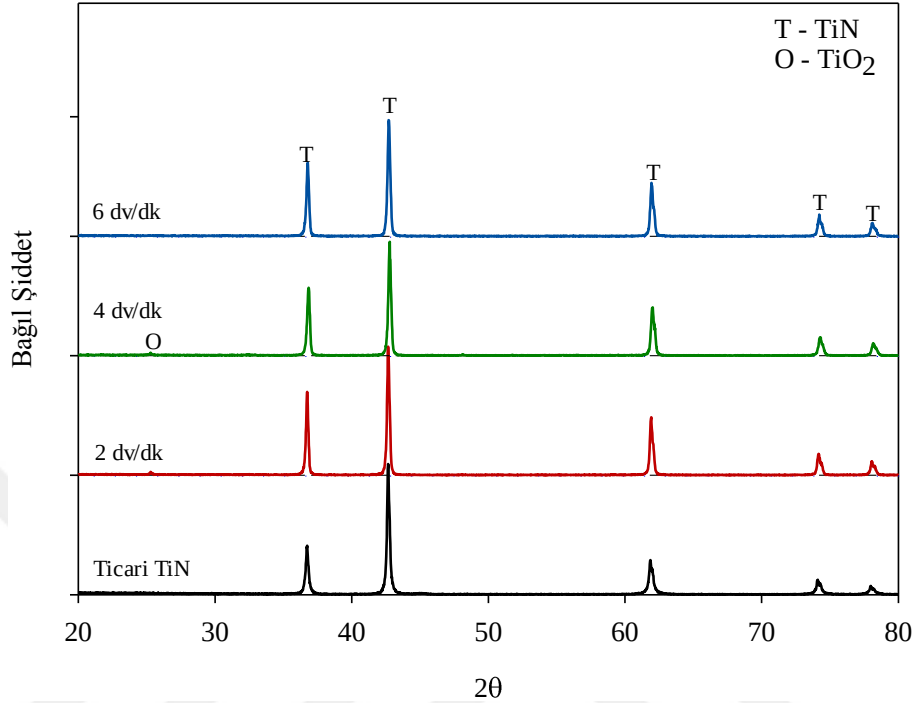
gerçekleşmiş olmakla beraber yapıda yine çok küçük miktarda oksit kalıntıya rastlanmıştır. Gaz akış hızının yükselmesi ile reaktör içerisinde bulunan N_2 gaz miktarında meydana gelen artış oluşan TiN piklerinin şiddetlerinde de artışa neden olmuştur, ancak tam dönüşüm yine sağlanamamıştır. Dolayısıyla DKTİN prosesinde işlemi etkileyen parametrelerden olan gaz miktarının arttırılması bu üretim şartları için yeterli görülmemiştir.



Şekil 5.13. TC₁ kodlu numunenin 1350 °C' de, 4 dv/dk dönme hızında, 0,5 saat sürede farklı N₂ gaz akışı altında gerçekleştirilen DKTİN işlemleri sonrasında elde edilen XRD analizleri

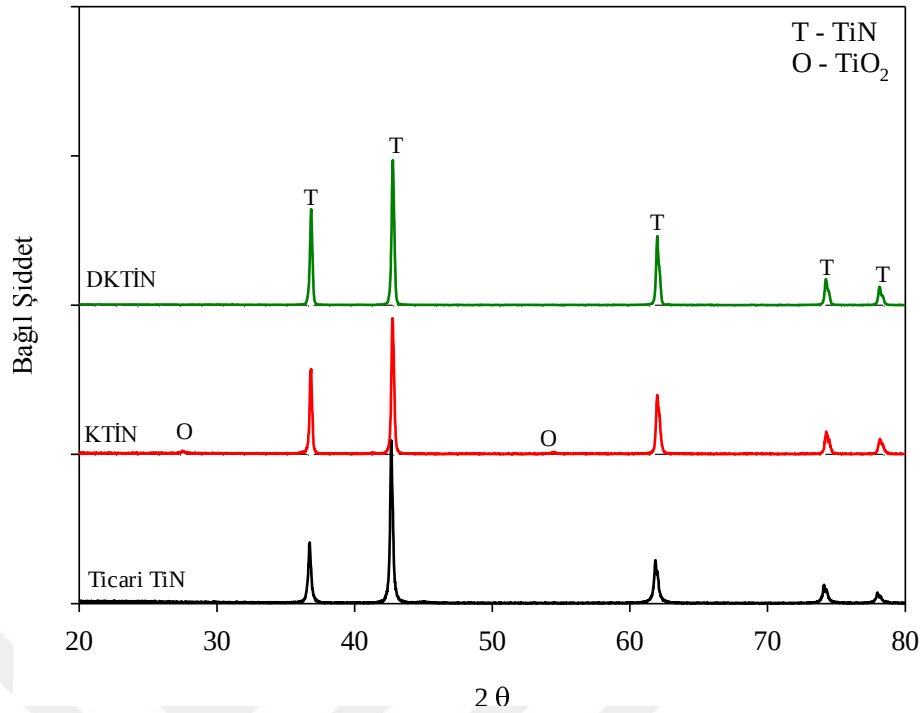
Reaksiyon sıcaklığı, süresi ve gaz akışı etkilerinden sonra, TC₁ kodlu toz karışımı ile 1350 °C'de 1 saat süre ile 60 L/sa N_2 gazı akışında DKTİN işlemi gerçekleştirilmiş olup reaktör dönme hızının etkisi test edilmiştir ve Şekil 5.14'de XRD analiz sonuçları sunulmuştur. Elde edilen ürünlerin XRD sonuçlarına göre, düşük hızda üretilen tozlarda az miktarda oksit hammadde kalıntısı görülürken, devir hızının artması ile yapı içerisinde bu kalıntılara rastlanmamıştır. Dönme hızının arttırılmasındaki amaç granüllerin gaz atmosferi ile temasını arttırmak ve granüllerin hızlı hareketi ile indirgeme ve nitrürleme için gerekli olan sıcaklığın azaltılmasıdır. Ayrıca, dönme hızında yapılan değişiklik ile toz boyutu, şekli ve boyut dağılımında

da meydana gelmesi beklenen etkiler ileriki bölümlerde verilen üretilen ürünlerin SEM çalışmalarında gösterilecektir.



Şekil 5.14. TC₁ kodlu numunenin 1350 °C' de 1 saat sürede farklı reaktör dönme hızlarında gerçekleştirilen DKTİN işlemleri sonrasında elde edilen XRD analizleri

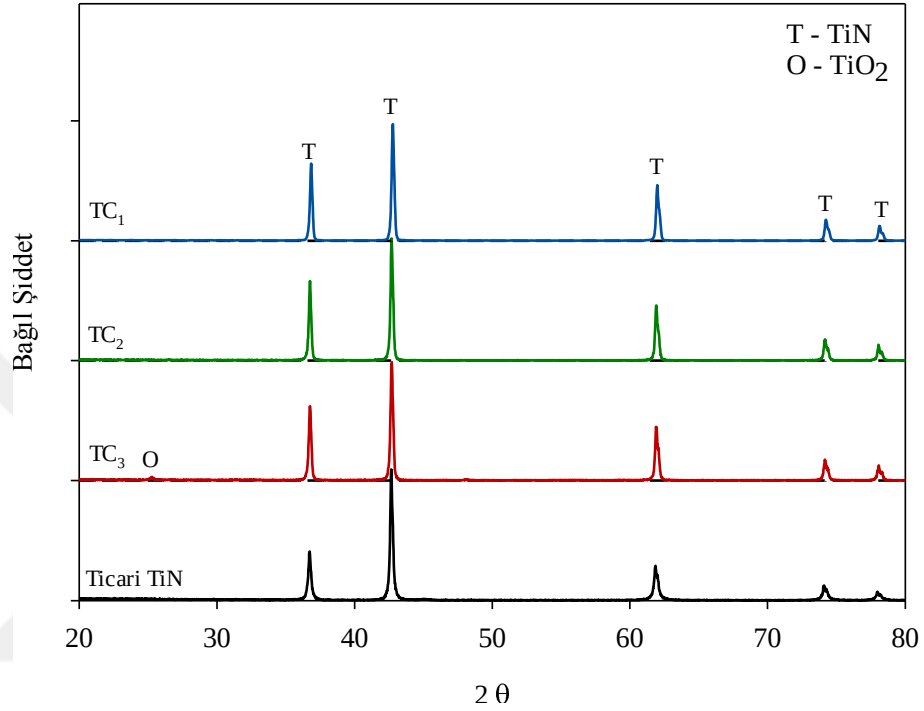
Bu çalışmada, önceki bölümlerde anlatıldığı üzere TC₁ kodlu numunenin DKTİN prosesi ile TiN'e dönüşümü çalışmalarında sıcaklık, süre, reaktör dönme hızı ve gaz akışı etkileri incelenmiştir. Elde edilen XRD analizlerine göre yapılan karşılaştırmalarda en uygun proses parametrelerinin 1400 °C'de 4 dv/dk reaktör dönme hızında 1 saat süre ile 60 L/sa N₂ gaz akışı olduğu söylenebilir. Burada gerçekleştirilen dinamik sistemin farklılığını ortaya koymak amacıyla aynı şartlarda statik olarak (KTİN) proses tekrarlanmış ve elde edilen numunelerin XRD analizleri Şekil 5.15.'de verilmiştir. Yapılan KTİN işlemi sonucu yapıda bir miktar dönüşmemiş oksit fazına rastlanırken aynı şartlarda DKTİN işlemi sonucunda yapının tamamen TiN'e dönüştüğü, TiN pik şiddetlerinin arttığı, dönüşmemiş oksit kalıntının bulunmadığı görülmektedir. Bu sonuçlar statik olan KTİN işlemi ile üretilmeyen kalitede nihai ürünün DKTİN işlemi ile üretilebileceğini ortaya koymaktadır.



Şekil 5.15. TC₁ kodlu numunenin 1400 °C' de 1 saat sürede gerçekleştirilen KTİN ve 4 dv/dk reaktör dönme hızında DKTİN işlemleri sonrasında elde edilen XRD analizleri

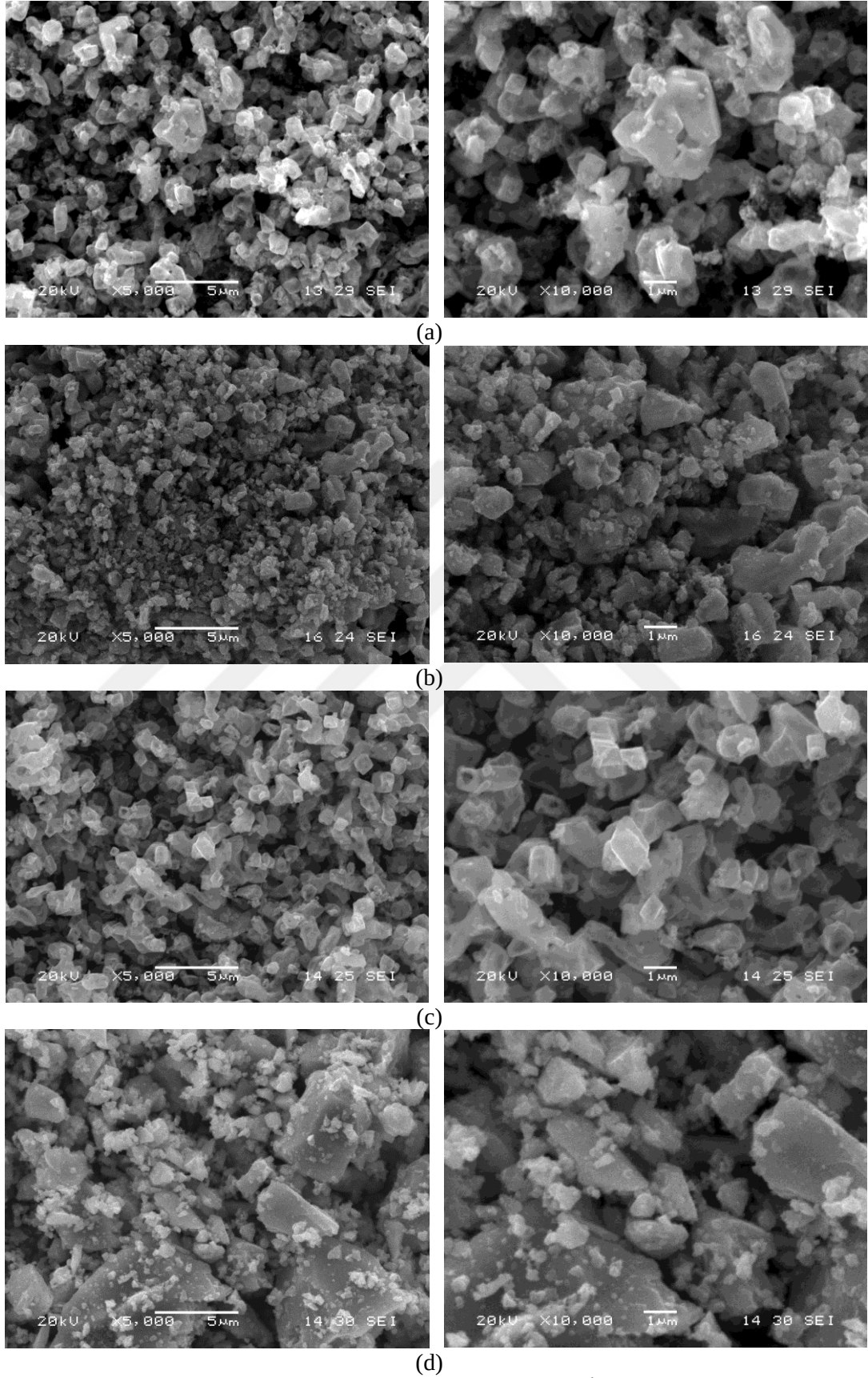
Tablo 5.2.'de kodları verilen farklı başlangıç hammaddeleriyle yine stokiometrik olarak hazırlanan karışımlar kullanılarak 1400 °C'de 1 saat süreyle 4 dv/dk reaktör dönme hızı ve 60 L/sa N₂ gazı akışı altında gerçekleştirilen DKTİN işlemi sonrası elde edilen XRD analizleri Şekil 5.16.'da verilmiştir. Burada amaç farklı özellikteki TiO₂ hammaddelerinin DKTİN prosesi ile TiN üretimi için kullanılabilirliklerinin veya uygunluklarının belirlenmesidir. Sonuçta, rutil fazındaki 1-2 mikronluk tane boyutuna sahip TiO₂ hammaddesi ile hazırlanan TC₁ kodlu toz karışımı ve anatas fazında olan 32 nm tane boyutuna sahip TiO₂ hammaddesi ile hazırlanan TC₂ kodlu toz karışımı ile DKTİN sonrası elde edilen numunelerin XRD analizinde yapıların tamamen TiN'e dönüştüğü ve herhangi bir oksit kalıntının bulunmadığı görülmektedir. Anatas fazındaki 0,1-0,2 mikron tane boyutuna sahip TiO₂ hammaddesi ile hazırlanan TC₃ toz karışımıyla DKTİN işlemi sonrası elde edilen üründe yapıda bir miktar oksit fazına rastlanmıştır. TC₂ ve TC₃ toz karışımları için elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında, aynı fazda olmalarına rağmen düşük tane boyutlu tozların daha fazla tepkime yüzeyine sahip olmaları sebebiyle aynı koşulda yapılan deneysel çalışmalarda TC₂ toz karışımında tam dönüşüm gözlenmişken TC₃ kodlu karışımda dönüşmemiş oksit bulunmaktadır. TC₁ ile TC₂ toz karışımlarının

DKTİN işlemi sonucu numunelerin XRD analizlerine göre her iki yapıda da sadece TiN fazı belirlenmiştir. Ancak T₂ kodlu tozun tanelerinin nano boyutta olması bu tozun ve dolayısıyla bu tozla üretilen TiN'ün de maliyetini arttıracığından dolayı TC₁ kodlu karışımla üretimin gerçekleştirilmesinin daha uygun olduğu düşünülmüştür.



Şekil 5.16. Farklı TiO₂ hammaddeleri kullanılarak hazırlanan reçetelerle 1400 °C'de 1 saatte DKTİN işlemi sonrasında elde edilen XRD analizleri

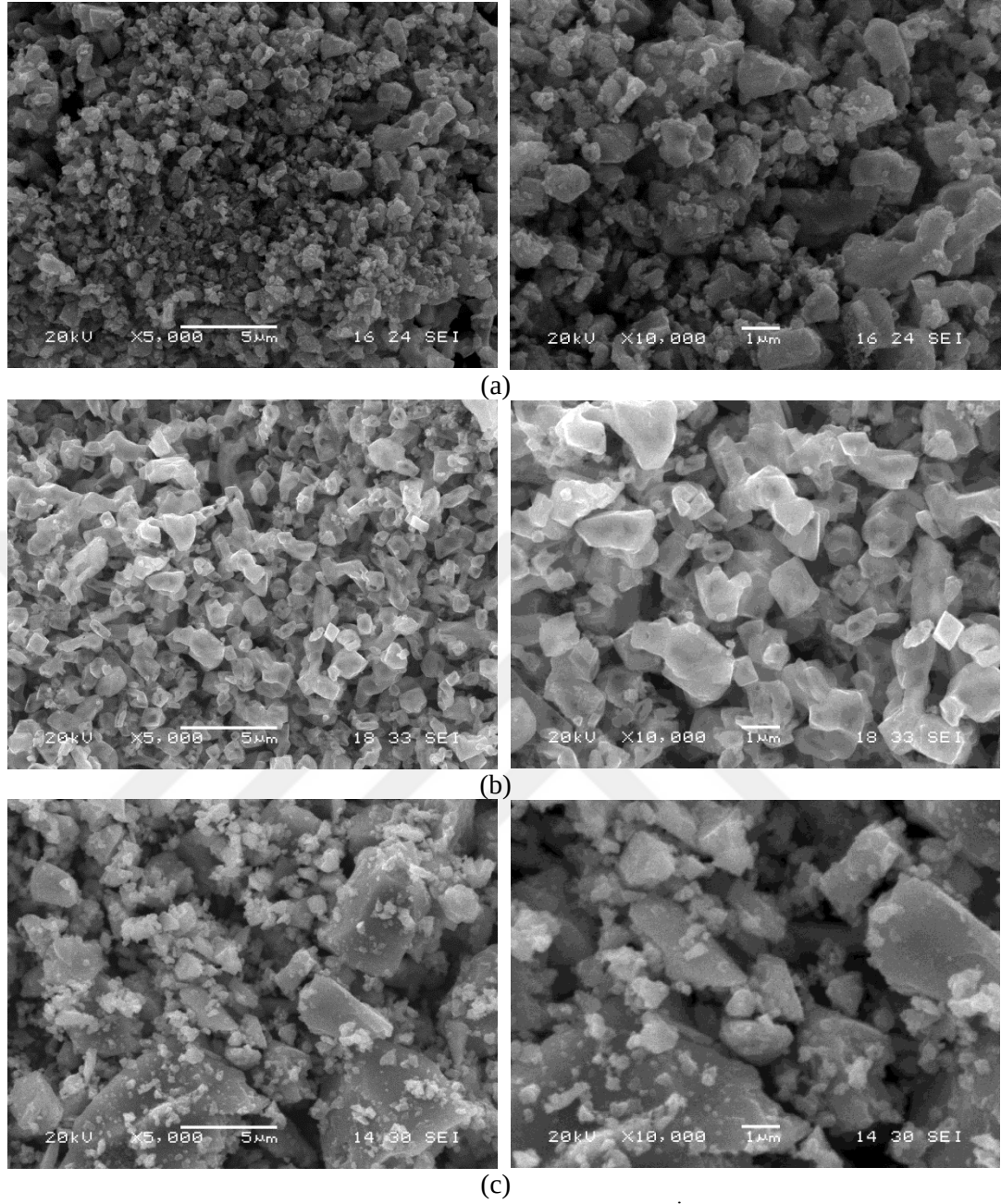
TC₁ kodlu karışıma 1350 °C'de 4 dv/dk reaktör dönme hızında farklı reaksiyon sürelerinde (0,5, 1 ve 2 saat) DKTİN işlemi uygulanmış ve elde edilen numunelerin SEM görüntüleri Ticari TiN ile karşılaştırılmalı olarak Şekil 5.17.'de verilmiştir. Şekil 5.13.'de verilen XRD analizlerine göre tam dönüşüm 1350 °C'de 2 saat sonrasında elde edilmiştir. Bu şartlarda üretilen numunenin SEM görüntülerine bakıldığında ticari TiN'e göre daha küçük tane boyutlu ve daha homojen bir yapıya sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 5.17. TC₁ kodlu karışımdan 1350 °C sıcaklıkta farklı sürelerde DKTİN işlemi sonrası elde edilen SEM görüntüleri (a) 0,5 saat, (b) 1 saat, (c) 2 saat, (d) Ticari TiN

Şekil 5.18.'de TC₁ kodlu toz karışımından DKTİN prosesiyle 1 saat süre ile 4 dv/dk reaktör dönme hızında farklı reaksiyon sıcaklıklarında elde edilen numunelere ait SEM görüntülerinin Alfa Aeser'den temin edilen ticari TiN ile karşılaştırılması verilmiştir. Bu SEM görüntülerine bakıldığında üretim sıcaklığının 1350 °C'den 1400 °C'ye yükseltilmesinin oluşan ürünün tane boyutunu arttırdığı görülmektedir. Şekil 5.12.'de verilen XRD analizlerine göre dönüşümün tam olarak gerçekleştiği belirlenen 1400 °C'de 1 saat süre sonrasında üretilen tozların ticari TiN ile kıyaslandığında tane boyutlarının oldukça küçük ve tane morfolojisinin daha homojen olduğu açıkça görülmektedir.

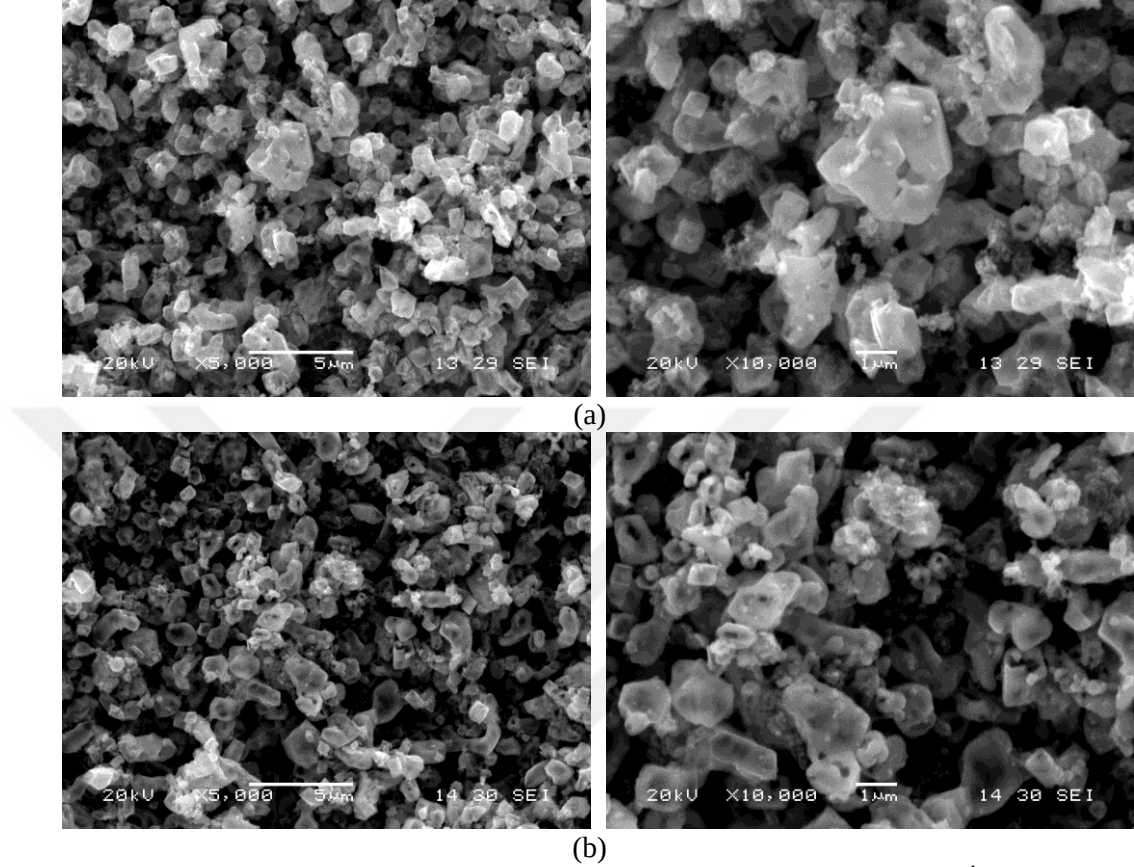




Şekil 5.18. TC₁ kodlu karışımın 1 saat süre ile farklı sıcaklıklardaki DKTiN işlemi sonrası SEM görüntüleri (a) 1350 °C, (b) 1400 °C, (c) Ticari TiN

TC₁ kodlu karışıma 1350 °C'de 0,5 saatte 4 dv/dk reaktör dönme hızında farklı N₂ gazı akışı altında DKTiN işlemleri uygulanmış ve elde edilen numunelerin SEM görüntüleri Şekil 5.19.'de verilmiştir. Burada amaç daha önce açıklandığı gibi 1400 °C'de üretilen ürünün daha düşük sıcaklıkta üretim parametrelerinin değiştirilerek elde edilebilmesidir. Ancak Şekil 5.13.'te verilen XRD analizlerine göre N₂ gazı miktarındaki artışın dönüşümü arttırmadığı belirtilmiştir. Bu SEM

görüntülerine göre de, artan gaz debisi ile yapılan DKTİN işlemleri sonrası beklenildiği gibi yapıda önemli bir değişikliğin olmadığı söylenebilir.

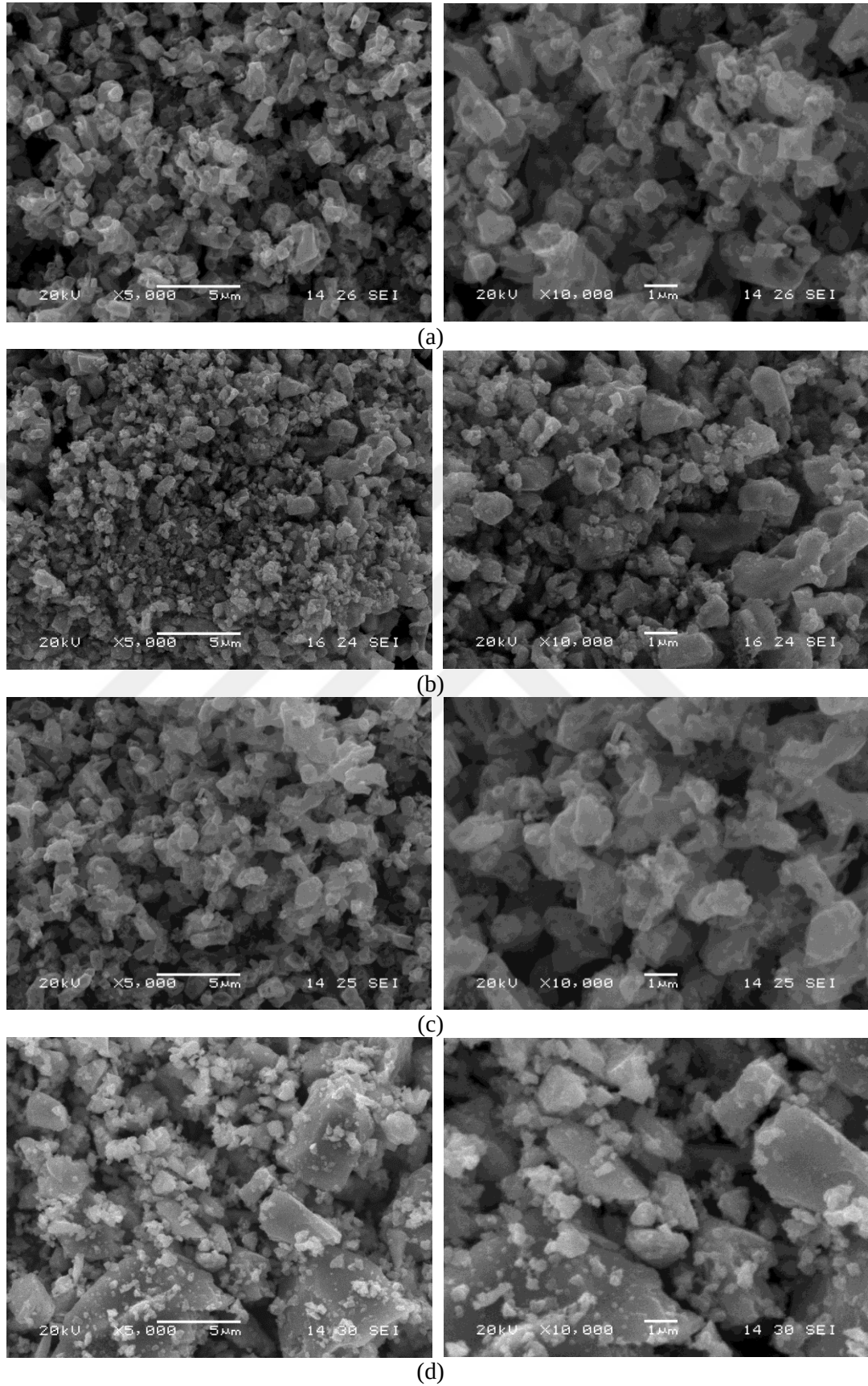


Şekil 5.19. TC₁ kodlu karışımın 1350 °C'de 0,5 saat süre ile farklı N₂ gazı miktarlarıyla DKTİN işlemi sonrası SEM görüntüleri (a) 60L/sa, (b) 120 L/sa

TC₁ kodlu karışıma 1350 °C'de 1 saat süre ile farklı reaktör dönme hızlarında DKTİN işlemi uygulanmış ve dönme hızının hem tane boyutu ve morfolojiye etkisi hem de dönüşüme etkisi incelenmiştir. Şekil 5.20.'de üretilen numunelerin ve Alfa Aesar'den temin edilen ticari TiN'ün SEM görüntüleri verilmiştir. SEM görüntülerine göre, dönme hızının 2 dv/dk'dan 4 dv/dk'ya çıkarılmasıyla dönme hareketinin fazla olmasının tane boyutunu küçülttüğü görülmektedir. Ancak hızın biraz daha artırılıp 6 dv/dk'ya çıkarılmasıyla yapıda topaklaşmalardan kaynaklı olabileceği düşünülen daha iri tane oluşumları gözlenmektedir. Ancak aynı numunelerin Şekil 5.14.'te verilen XRD analizlerine göre devir hızının 6 dv/dk'ya çıkartılmasının 1350 °C'de dönüşüme katkı sağladığı görülmüş olmasına rağmen mikroyapı incelemesinde 4 dv/dk dönme hızında elde edilen ürünün tane boyutunun daha küçük olmasından

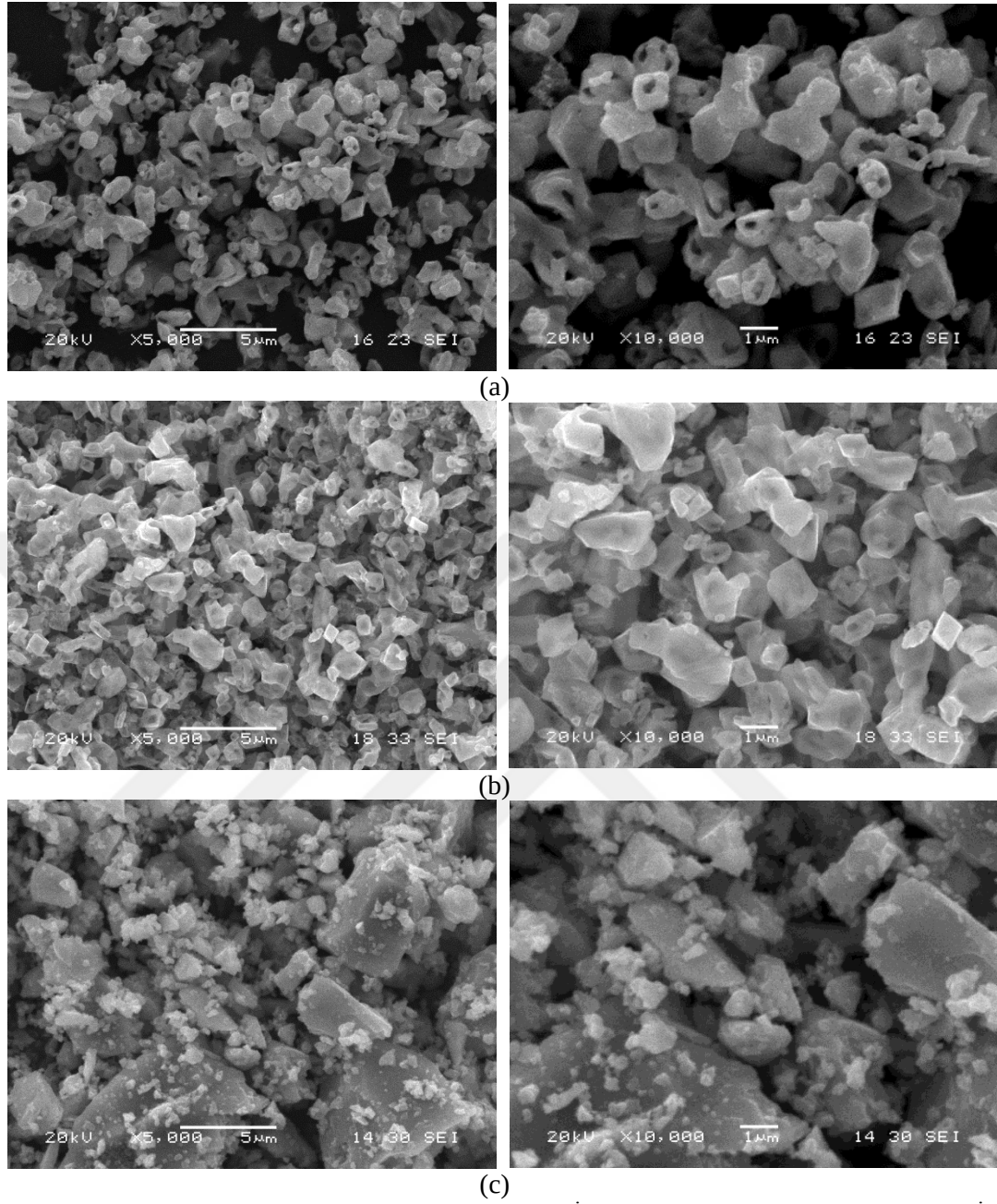
dolayı nispeten en iyi mikroyapılı ürünün 4 dv/dk dönme hızında elde edildiği söylenebilir. İlave olarak bu numunenin ticari TiN'den çok daha küçük tane boyutuna ve homojen bir yapıya sahip olduğu da görülmektedir.





Şekil 5.20. TC₁ kodlu karışımın 1350 °C'de 1 saat süre ile farklı reaktör dönme hızlarında DKTİN işlemi sonrası SEM görüntüleri (a) 2 dv/dk, (b) 4 dv/dk, (c) 6 dv/dk, (d) Ticari TiN

Şekil 5.21.'de TC₁ kodlu karışımdan 1400 °C'de 1 saat süre ile uygulanan DKTİN ve KTİN işlemleri sonrası numunelere ait SEM görüntüleri verilmiştir. Hem KTİN hem de DKTİN işlemleri sonrası elde edilen tozlarda tane boyutlarının ticari TiN'e göre daha küçük ve homojen olduğu görülmektedir. Ancak, aynı numunelerin Şekil 5.15.'de verilen XRD analizlerine göre KTİN ile üretilen üründe dönüşüm için 1400 °C sıcaklık veya 1 saatlik sürenin yeterli gelmediği açıktır. Dolayısıyla hem dönüşüm hem de mikroyapı açısından DKTİN prosesinin avantajlı olduğu görülmektedir. Literatürde KTİN ile ilgili çeşitli yöntemlerle birleştirilerek uygulanan araştırmalar bulunmaktadır. Ru ve ark. yaptıkları mikrodalga destekli KTİN çalışmasında [41], elde edilen ürünlerin mikron altı boyutta ve pulumsu yapıya sahip olduğu rapor edilmiştir. Zhang ve ark. yaptıkları çalışmada [21], sol-jel ve KTİN metotları birlikte kullanılarak TiN 0,1-0,5 µm tane boyutuna ve düzensiz bir şekile sahip olarak elde edildiği rapor edilmiştir. Xiang ve ark. KTİN metodu ile yaptıkları çalışmada [42], homojen ve mikron altı boyutta toz elde edildiği belirtilmiştir. Hou ve ark. [38], düşük sıcaklık yanma sentezi ve KTİN metotlarını birlikte kullanarak 30 ila 50 nm arasında değişen parçacık boyutuna sahip homojen ve yuvarlak yapıya sahip TiN tozu elde etmişlerdir. Chu ve ark. [39] yine yanma sentezi ve KTİN'i birlikte kullanarak 80-100 nm partikül büyüklüğüne sahip küresel parçacıklardan meydana gelen TiN tozu elde edildiğini rapor etmişlerdir. Yapılan bu tez çalışmasında burada örnekleri verilen çalışmalardan farklı ve avantajlı olarak tek bir işlem (DKTİN) ile literatüre benzer homojen ve oldukça küçük tane boyutlarında ayrıca ticari TiN'den de daha iyi mikroyapıya sahip TiN tozu elde edildiği söylenebilir.

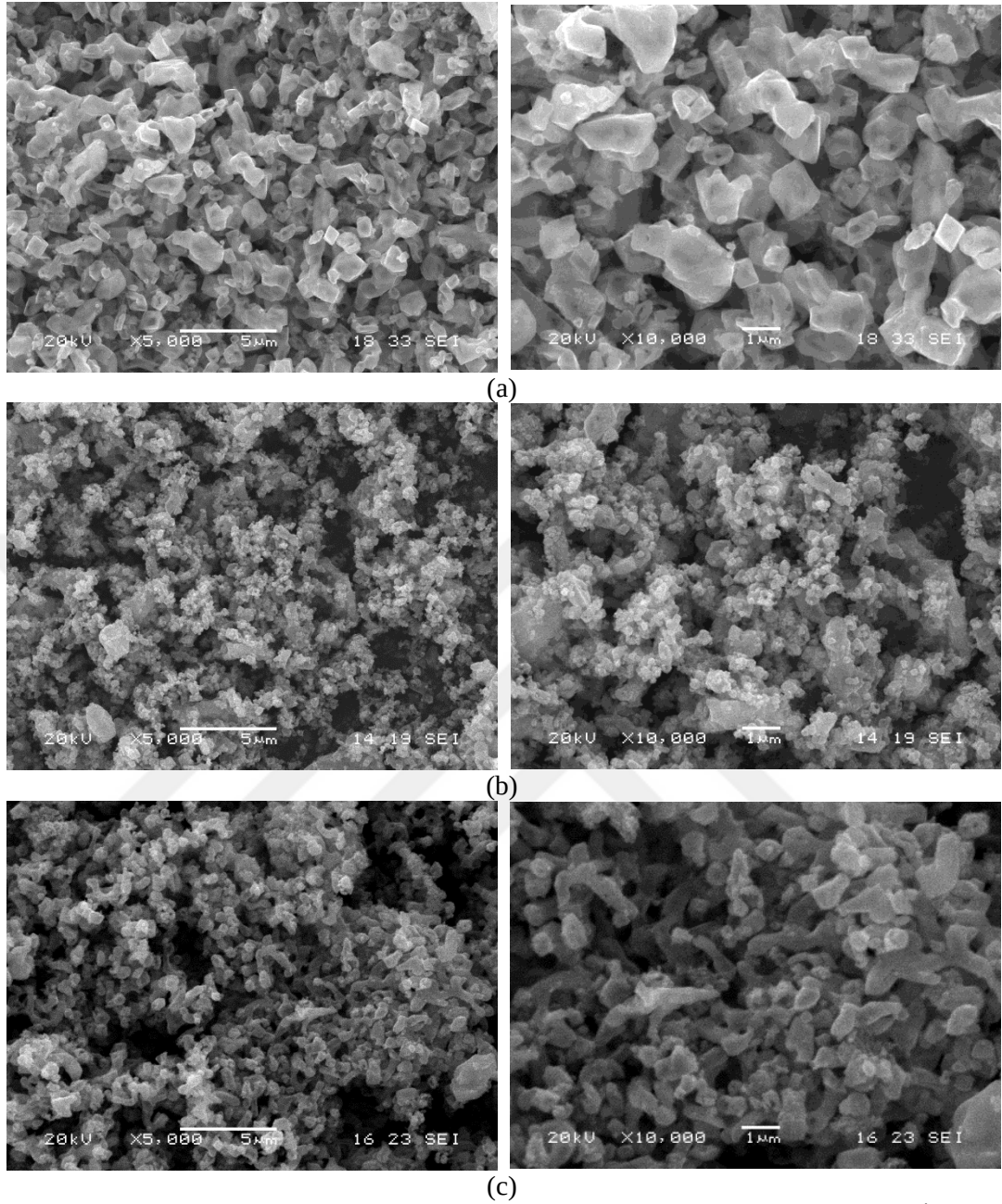


Şekil 5.21. TC₁ kodlu karışımın 1400 °C'de 1 saat süre ile KTİN ve 4 dv/dk reaktör dönme hızında DKTİN işlemleri sonrası SEM görüntüleri (a) KTİN, (b) DKTİN, (c) Ticari TiN

Farklı fazlara ve tane boyutlarına sahip TiO₂ tozları ile hazırlanmış olan karışımlardan 1400 °C'de 1 saat süre ile 4 dv/dk reaktör dönme hızı ile DKTİN işlemi sonrası elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri Şekil 5.22.'de verilmiştir. SEM görüntülerine göre elde edilen ürünlerin boyutlarının başlangıç hammaddelerinin boyutlarıyla ilişkili olduğu söylenebilir. TC₁ kodlu karışımdan üretilen ürünün oldukça küçük taneli, hatta ticari ürüne göre daha avantajlı olduğu bir önceki kısımda anlatılmıştı. En küçük tane boyutuna sahip ürün yine en küçük başlangıç tane

boyutuna (32 nm) sahip olan T₂ hammaddesinden oluşturulan TC₂ kodlu karışımla elde edilmiştir. TC₃ kodlu karışımla üretilen ürünün tane boyutunun da küçük olduğu söylenebilir ancak bu numunenin XRD analizine bakıldığında (Şekil 5.16.) dönüşümün tamamlanamadığı görülmüştür. Bu tez kapsamında yapılan çalışmalarda TC₂ ve TC₃ toz karışımları anatase fazındaki TiO₂ tozları ile hazırlanıp aynı koşullarda test edilmiş ve elde edilen sonuçlara göre tane boyutu küçüldükçe TiN'ün tane boyutunun azalmakta olduğu gözükmemektedir.



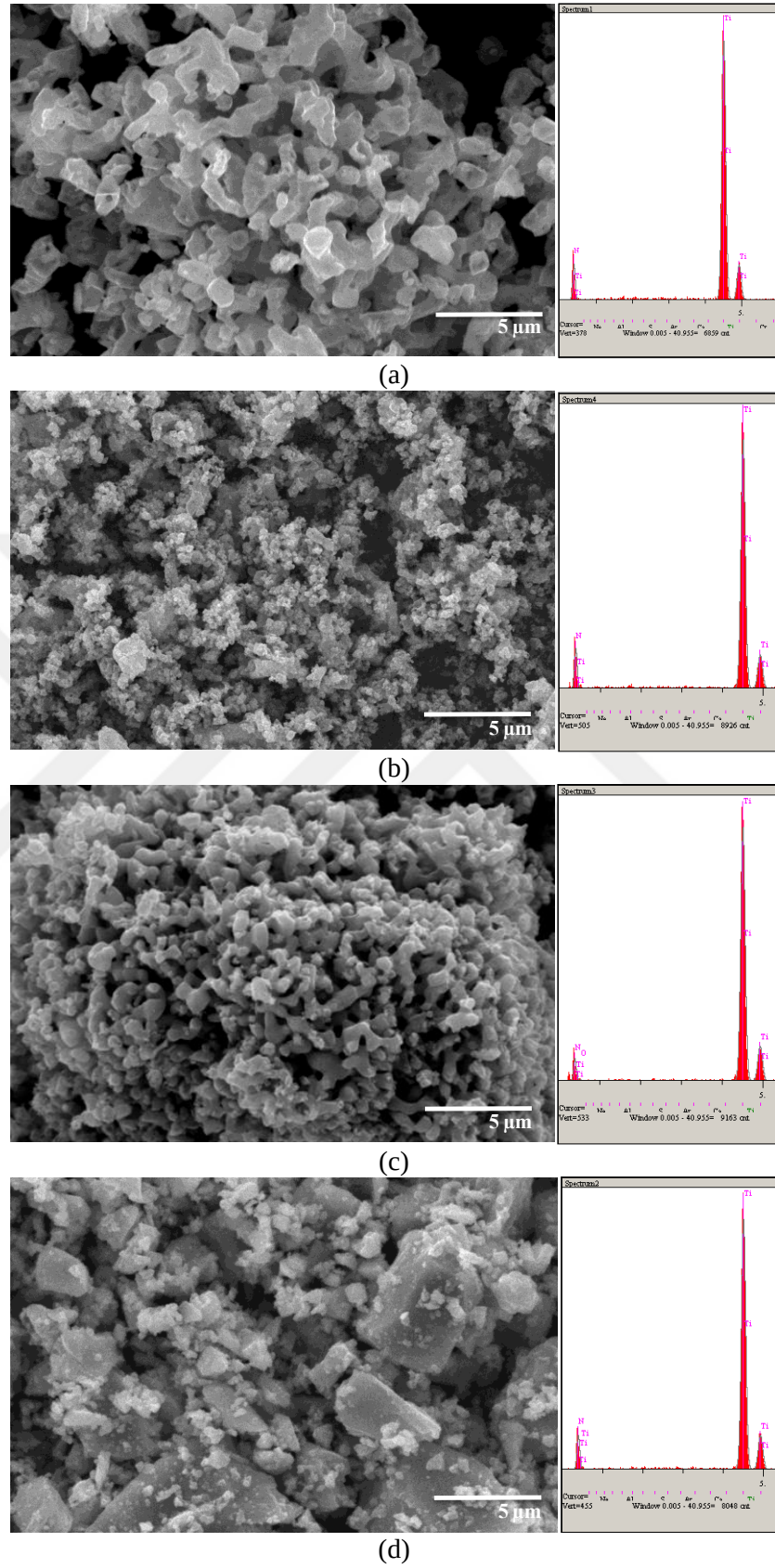


Şekil 5.22. Farklı TiO_2 hammaddeleri ile hazırlanmış karışımların $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1 saat süre ile DKTİN işlemi sonrası SEM görüntüleri (a) TC_1 , (b) TC_2 , (c) TC_3

Şekil 5.23.'te farklı tane boyutlarına ve farklı fazlara sahip başlangıç TiO_2 hammaddeleri ile hazırlanmış toz karışımlardan (TC_1 , TC_2 ve TC_3) $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1 saat süre ile 4 dv/dk reaktör dönme hızı ile DKTİN işlemi sonrası elde edilen ürünlere ait EDS analiz sonuçları verilmiştir. Bu analiz sonuçlarına göre TC_1 ve TC_2 kodlu bileşimlerde azot ve titanyum elementleri, TC_3 kodlu bileşimde ise azot, oksijen ve titanyum elementleri belirlenmiştir. Ticari TiN 'de ise azot ve titanyum elementleri

görülmüştür. Yapılan bu analiz sonuçları TC₁ ve TC₂ karışımları ile üretilen ürünlerde kalıntı oksijen bulunmadığını göstermiş ve dolayısıyla bu sonuç Şekil 5.16.'de verilen XRD analizlerini de doğrulamıştır.

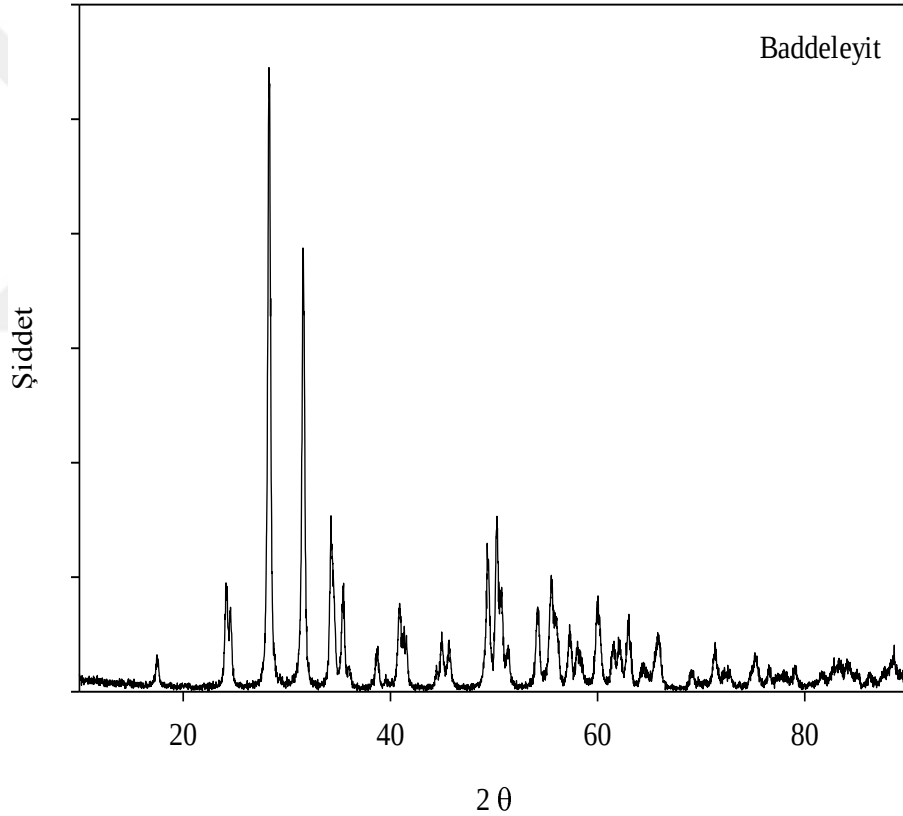
Dolayısıyla DKTİN prosesiyle TiN üretimi için XRD ve SEM-EDS analizleri incelendiğinde rahatlıkla optimum şartların TC₁ kodlu karışımla, 1400 °C sıcaklıkta 1 saat süre ile 4 dv/dk reaktör dönme hızı ve 60 L/sa N₂ gazı akışı olduğu söylenebilir. Bu tez çalışmasına benzer şekilde, Xiang ve ark. yaptıkları çalışmada [42], nano boyuttaki TiO₂ ve C karışımından 1 ve 3 saatte KTİN işlemi yapmış ve artan reaksiyon süresi ile TiN tanelerinin büyüdüğünü ve tane yapısının belirgin bir şekilde değiştiğini raporlamışlardır. Bu da ayrıca bu çalışmada optimum olarak 1 saat sürenin belirlenmesindeki faydayı da ortaya koymaktadır.



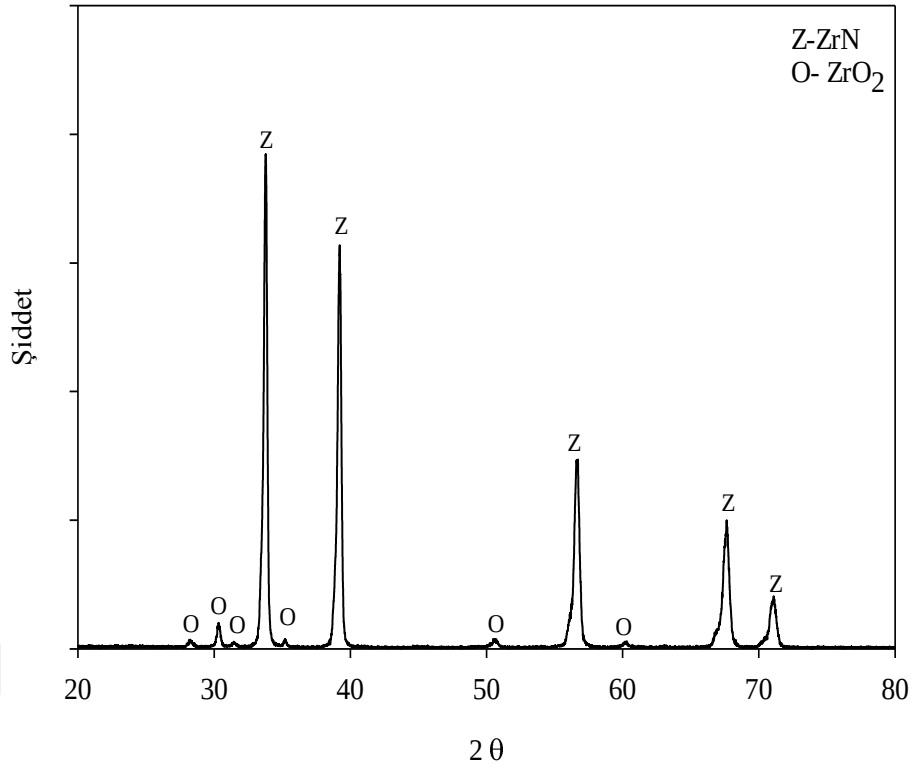
Şekil 5.23. Farklı TiO_2 hammaddeleri ile hazırlanmış karışımların 1400 °C'de 1 saat süre ile DKTİN işlemi sonrası EDS analizleri (a) TC_1 , (b) TC_2 , (c) TC_3 , (d) Ticari TiN

5.3. DKTİN ile Zirkonyum Nitrür (ZrN) Tozu Üretimi

Bu çalışmada Bölüm 4.3'te açıklanan dinamik karbotermal indirgeme ve nitrürleme (DKTiN) yöntemi ile başlangıç malzemesi olarak kullanılan ZrO_2 tozunun ZrN ileri teknolojik seramiğine dönüşüm potansiyeli araştırılmış ve elde edilen sonuçlar tezin bu bölümünde sunulmuştur. Bu amaçla ilk olarak DKTİN yöntemi öncesi kullanılan hammaddelerin ve Alfa Aesar'a ait ticari zirkonyum nitrür tozunun x-ışınları (XRD) analizi yapılmış ve sonuçlar Şekil 5.24. ve Şekil 5.25.'te sunulmuştur. ZrO_2 hammaddesine yapılan XRD analizi sonucu piklerin tümü 01-074-1200 kart numarasına sahip ZrO_2 'ye ait olup baddeleyit fazındadır.

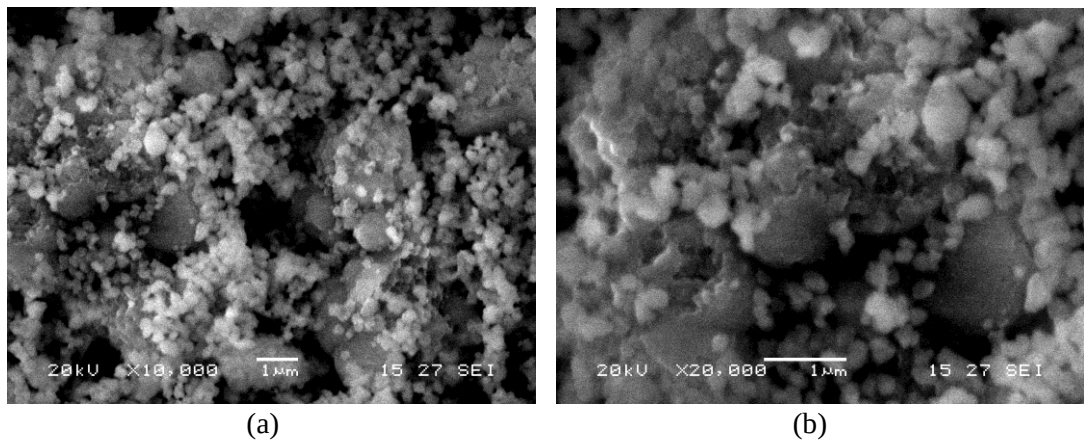


Şekil 5.24. ZrO_2 başlangıç tozunun XRD analizi



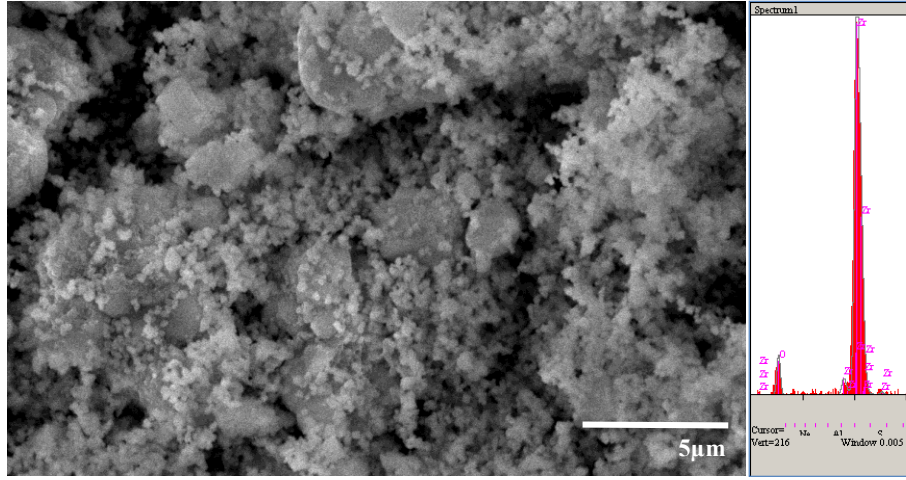
Şekil 5.25. Ticari ZrN'e ait XRD analizi

Bu çalışmada başlangıç hammaddesi olarak kullanılan ZrO_2 tozlarının taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri Şekil 5.26.'de verilmiştir. SEM görüntülerinde, kullanılan ZrO_2 tozunun birkaç mikronluk boyuta sahip olduğu görülmektedir.



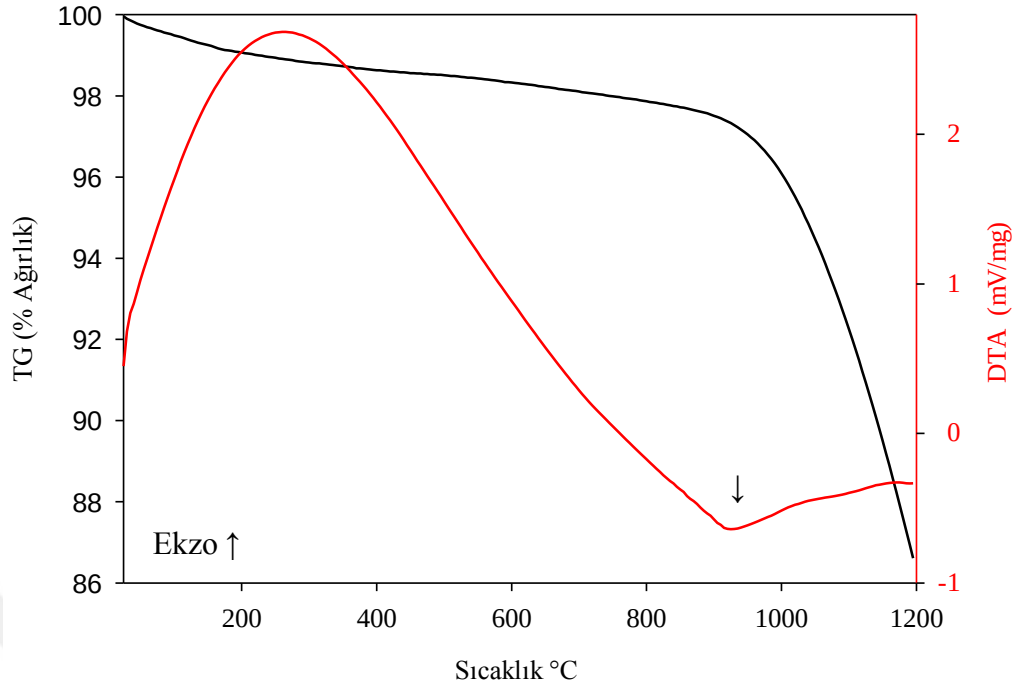
(a) (b)
Şekil 5.26. ZrO_2 başlangıç tozunun SEM görüntüleri

Başlangıç tozlarına ait enerji dispersiv spektrum (EDS) analizi sonuçlarına göre (Şekil 5.27.) hammaddede Zr ve O elementleri belirlenmiştir.



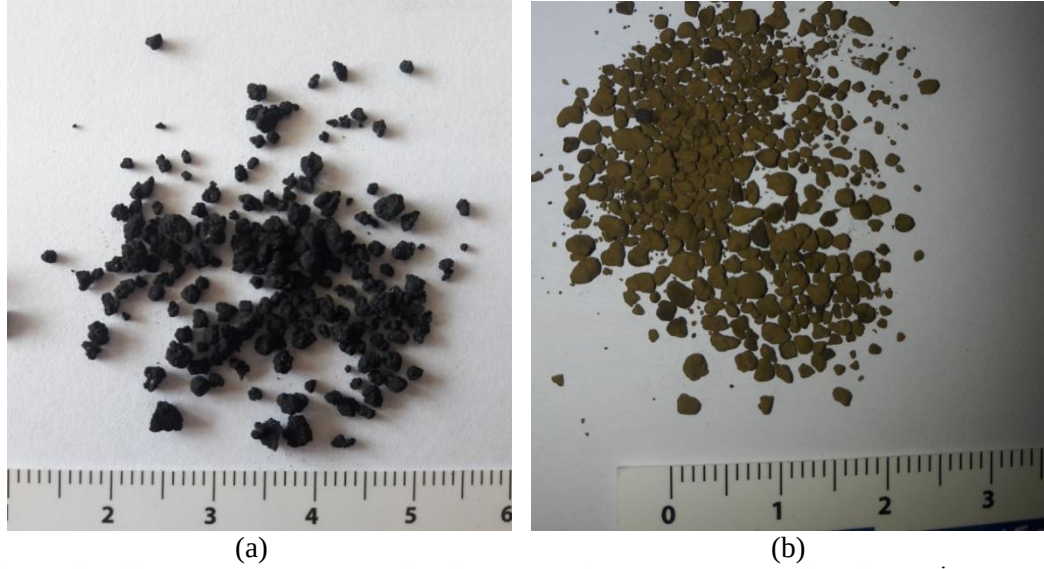
Şekil 5.27. ZrO_2 başlangıç tozlarının EDS analizi

DKTİN işlemlerine başlamadan önce stokiyometrik olarak hazırlanan ZrO_2+C toz karışımının N_2 atmosferinde Termogravimetri Analizi (TG) ve Diferansiyel Termal Analizi (DTA) gerçekleştirilmiştir ve bu analizlerin grafiği Şekil 5.28.'de verilmiştir. Burada amaç toz karışımının reaksiyona tabi tutulmadan önce indirgenme ve nitrülenme sıcaklıklarının tespit edilmesidir. Buna göre yaklaşık 850 °C'de TG eğrisinde ağırlık azalmasının başlaması ve sonrasında 920 °C civarında DTA analizinde meydana gelen endotermik pikin varlığı sebebiyle bu sıcaklıkta indirgenmenin gerçekleştiği söylenebilir. Nitrülenmenin daha yüksek sıcaklıkta olması beklendiğinden burada nitrülenme sıcaklığı tespit edilememiştir.



Şekil 5.28. Stokiyometrik olarak hazırlanan $ZrO_2 + C$ toz karışımının DTA/TG analiz sonuçları

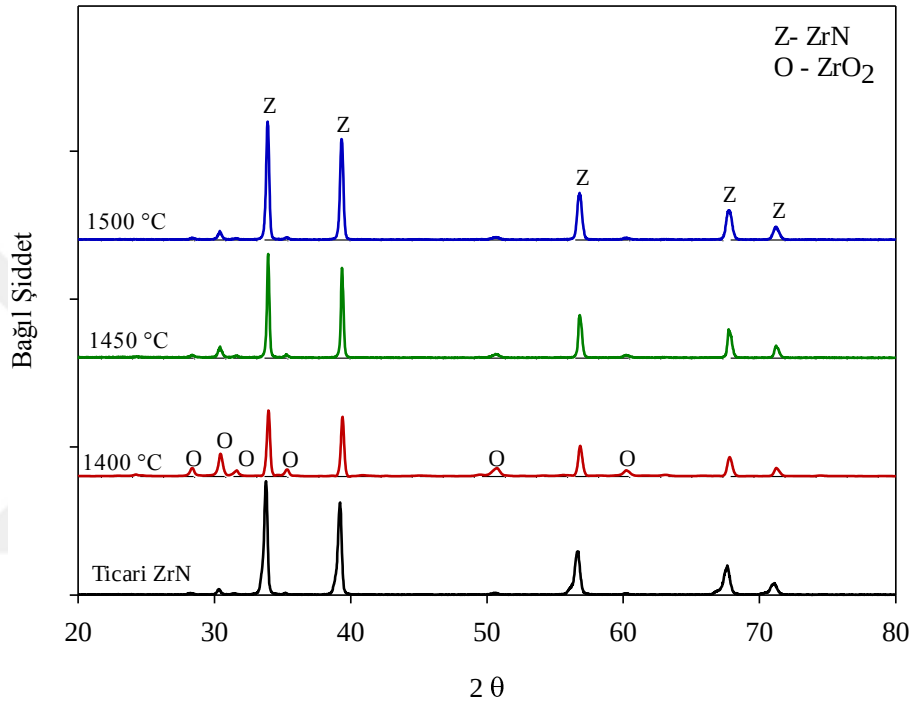
Bölüm 4.3'te açıklanan DKTİN işlem basamakları izlenerek ZrN tozu üretimi gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar tezin bu bölümünde sunulmuştur. DKTİN işlemi öncesi hazırlanan karışımlara ait granüller ile DKTİN sonrası elde edilen reaksiyon ürünlerinin makroskobik görüntüleri Şekil 5.29.'da verilmiştir. Görüntülerden de anlaşılacağı üzere DKTİN işlemi sonrası reaksiyon ürünlerinin renkleri değişmekle birlikte granüller şekil ve formlarını korumaktadır. Diğer bir ifade ile DKTİN işlemi sonrasında reaksiyona giren hammaddelere ait granüller renk ve kimyasal faz değişimine uğramış fakat makro düzeyde şekilsel değişime uğramadan granül olarak çıkmışlardır. Aynı durum TiN üretimi için de belirlenmiştir. DKTİN işlemi sonrasında reaktörden çıkan granüller (reaksiyon ürünleri) XRD analizleri öncesinde agat havanda kolay bir şekilde öğütülebilmektedir. (Şekil 4.7.).



Şekil 5.29. Hazırlanan $ZrO_2 + C$ karışımlarından elde edilen granüllerin makro görüntüleri (a) DKTİN öncesi, (b) DKTİN sonrası

Literatürde, indirgeme ve nitrürleme metodu ile ZrO_2 'in ZrN 'e dönüşümünün $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında olduğu belirtilmiştir [44, 46, 55, 56]. Bu nedenle ve FactSage verileri de dikkate alınarak bu çalışmanın ZrN üretimi kısmında üretim sıcaklıkları $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında seçilmiştir. ZrO_2 tozu ile stokiometrik oranda karbon karıştırılarak hazırlanan toz karışımına ait granüller 1 saatte, 60 L/sa N_2 gazı akışı altında ve 4 dv/dk reaktör dönme hızında farklı üretim sıcaklıklarında DKTİN işlemine tabi tutulmuş ve bu deneysel çalışmalarla elde edilen ürünlere ait XRD analiz sonuçları Şekil 5.30.'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre, çalışılan tüm üretim sıcaklıklarında yapı içerisinde kalıntı ZrO_2 fazına rastlanmıştır ve artan üretim sıcaklığı ile bu kalıntı fazların pik şiddetlerinde azalma gözlenmiştir. Elde edilen bu sonuçlara göre, ticari olarak satılan ve Alfa Aesar'den temin edilen ZrN 'e benzer olduğu için $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ bu şartlar için üretim sıcaklığı olarak seçilmiştir. Literatürde Fu ve ark. yaptığı deneysel çalışmada [44], ZrO_2 ve indirgeyici olarak Mg kullanılarak hazırlanan toz karışımından amonyak gazı altında 6 saat reaksiyon süresinde farklı reaksiyon sıcaklığında ($800\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) yapılan çalışmalarda ZrN tozu elde edilmiş ve artan reaksiyon sıcaklığı ile birlikte ZrN dönüşümünün arttığı raporlanmıştır. Chen ve ark. çalışmalarında [46], eritilmiş tuz ortamında ve yüksek saflıkta azot atmosferinde ana hammadde olarak ZrO_2 ve Mg kullanılarak ZrN nano tozu elde edildiği rapor edilmiştir. Yaptıkları çalışmalarda $ZrO_2/Mg=1:3$ mol oranında azot atmosferi altında farklı reaksiyon sıcaklığında ($600\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$) 3 saat sonucunda

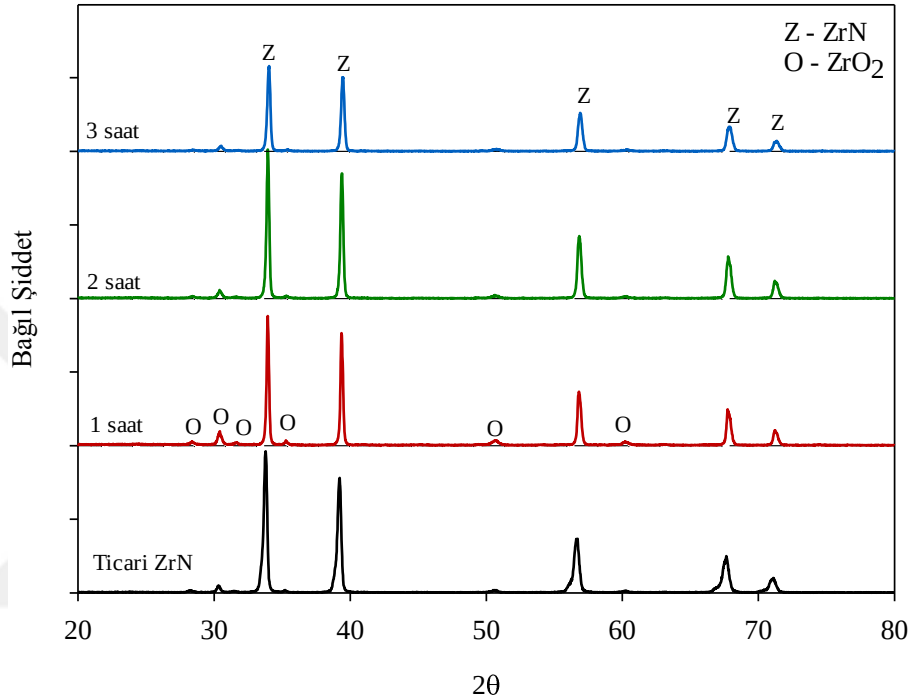
elde edilen analizlerde artan sıcaklıkla ZrN dönüşümünün arttığı belirtilmiştir. Yin ve ark. yaptığı çalışmada [55], ZrO_2 hammaddesi Al ve $CaCO_3$ varlığında indirgeme ve nitrürleme işlemi ile farklı reaksiyon sıcaklıklarında denenmiştir. Artan sıcaklıkla ZrN oluşumunun arttığını ve belli bir sıcaklıktan sonra bu değerin azaldığını raporlamışlardır. Yapılan literatür taraması ve deneysel çalışmalar birbiri ile benzer sonuçlar göstermiştir.



Şekil 5.30. ZrO_2+C toz karışımının 1 saat ve 4dv/dk dönme hızında farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen DKTİN işlemi sonrası elde edilen XRD analizleri

ZrO_2+C toz karışımının 1450 °C, 4 dv/dk dönme hızında ve 60 L/sa N_2 gazı altında farklı reaksiyon sürelerinde DKTİN işlemleri sonrası elde edilen numunelere ait XRD analizleri Şekil 5.31.'de verilmiştir. Burada amaç, yukarıda anlatılan, 1500 °C'de 1 saat süreyle üretilen ürünün daha düşük sıcaklıkta sürenin arttırılmasıyla elde edilebilirliğinin incelenmesidir. DKTİN işlemi sonrası tozlara yapılan analiz sonucuna göre yapıda büyük oranda ZrN bulunmasına karşın bir miktar ZrO_2 de bulunmakta fakat artan reaksiyon süresi ile bu miktar azalmaktadır. 3 saat süre ile yapılan DKTİN işlemi sonucunda dönüşmemiş ZrO_2 miktarı en düşüktür. Literatürde ZrO_2 başlangıç tozları ile yapılan ZrN üretiminde Fu ve ark. yaptıkları çalışmada [44] ve Chen ve ark. çalışmasında [46], farklı reaksiyon

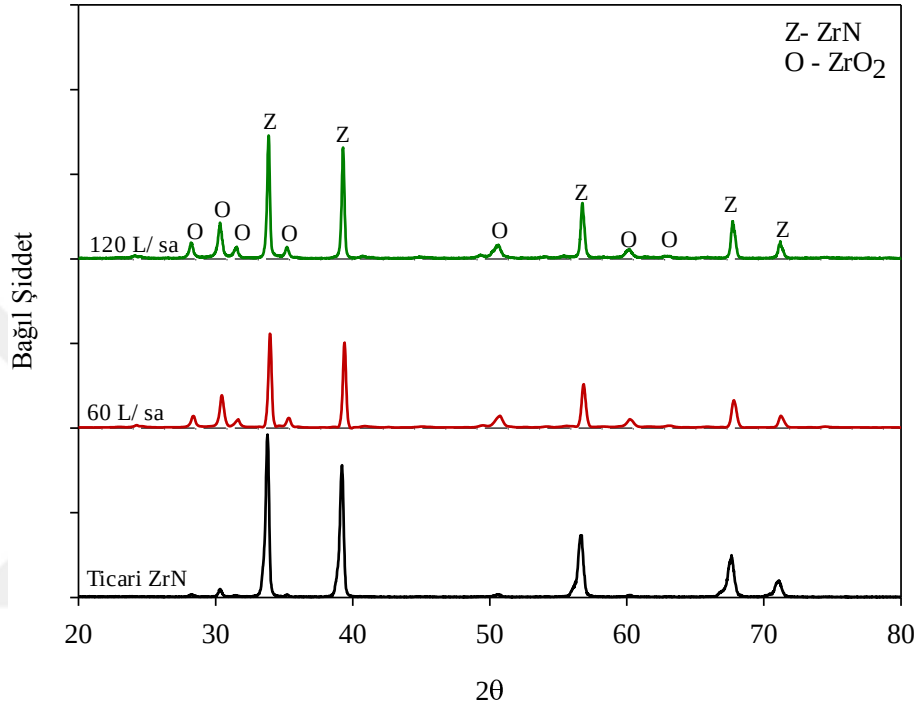
sürelerinde magnezyotermal indirgeme ve nitrürleme işlemi yapılmış ve yaptıkları analizler sonucunda artan reaksiyon süresi ile ZrN dönüşümünün arttığını raporlamışlardır. Yapılan çalışmalarda düşük sıcaklıklarda 1-6 saat süre ile denemeler yapılmıştır. Bu çalışmada da benzer olarak düşük sıcaklıkta 3 saatlik işlemde ZrN için tam dönüşüm sağlandığı görülmüştür.



Şekil 5.31. ZrO_2+C toz karışımının $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de ve 4 dv/dk dönme hızında farklı sürelerde gerçekleştirilen DKTİN işlemi sonrası elde edilen XRD analizleri

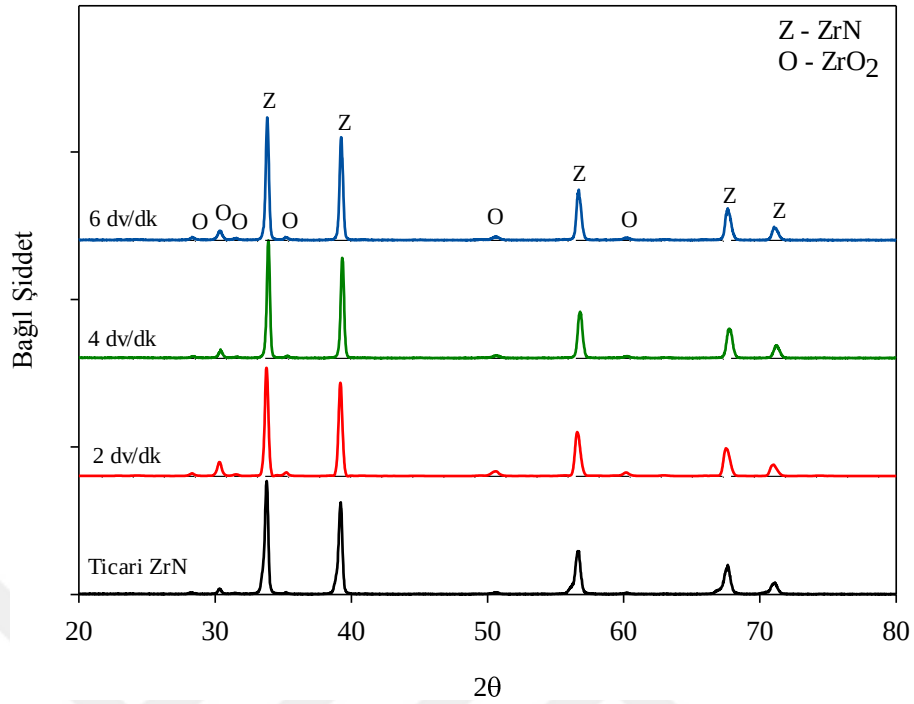
DKTİN işleminde ZrN üretilirken gaz debisinin etkisinin ve gaz debisinin artırılmasıyla daha düşük sıcaklıklarda üretim yapılabilirliğinin araştırılması için ZrO_2+C toz karışımına ait granüllerle $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 1 saat süre ile 4 dv/dk reaktör dönme hızında farklı miktarda N_2 gaz akışı altında DKTİN işlemleri sonrası elde edilen numunelere ait XRD analiz sonuçları Şekil 5.32.'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre 60 L/sa ve 120 L/sa 'lik gaz akışlarında yapı büyük oranda ZrN'e dönüşmüş fakat içerisinde dönüşmemiş ZrO_2 fazı bulunmaktadır. Burada azot gazı akışının artması ile birlikte elde edilen tozların içerisindeki ZrO_2 fazının azalmadığı aksine bu faza ait pik şiddetlerinin bir miktar arttığı gözlenmiştir. DKTİN işlemi esnasında artan N_2 gaz akışı ile reaktör içerisindeki kısmi N_2 basıncının artmasına ve bunun da granüller üzerinde CO gazının uzaklaşmasına engel olabileceği ve bu nedenle de dönüşümü

pozitif yönde etkilemediği düşünülmektedir. Bu nedenle N_2 gaz akışının deneylerde 60 L/sa olması uygun görülmüştür. Dolayısıyla bu hammadde ile ZrN tam dönüşümünün gerçekleştirilebilmesi için 1400 °C'de yapılan DKTİN sürecinde 1 saatten daha uzun reaksiyon süresine veya 1400 °C'den daha yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulmaktadır.



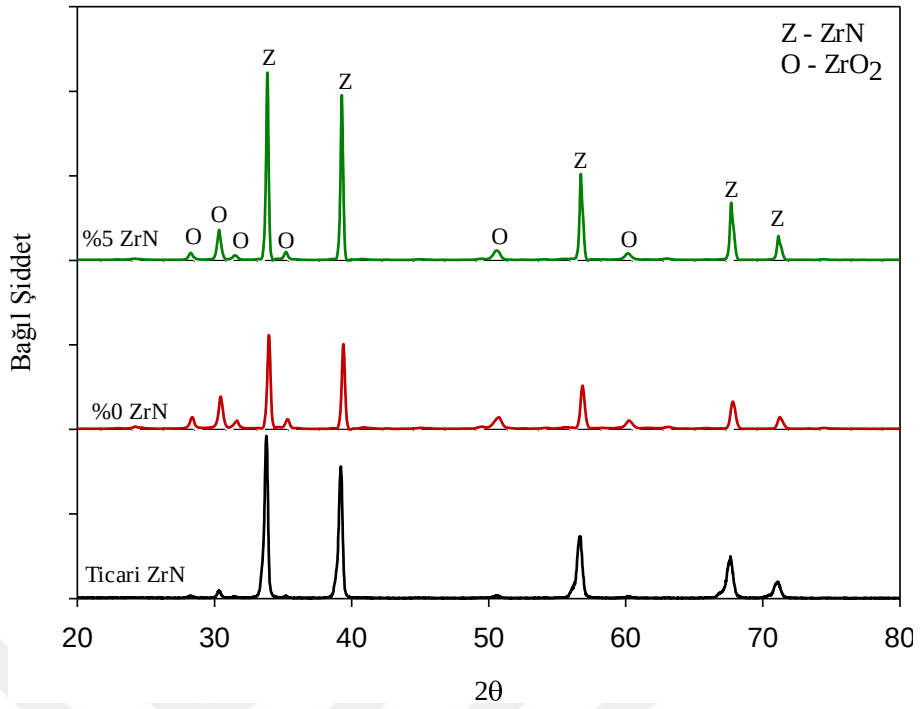
Şekil 5.32. ZrO_2+C toz karışımının 1400 °C'de 4 dv/dk reaktör dönme hızında 1 saat sürede farklı N_2 gaz akışı altında gerçekleştirilen DKTİN işlemi sonrası elde edilen XRD analizleri

Şekil 5.33.'de DKTİN işleminde reaktörün dönme hızının sürece etkisi incelenmiş ve bu amaçla farklı reaktör hızlarında 1500 °C'de 1 saat süre ile yapılan DKTİN işlemleri sonunda elde edilen ürünlerin XRD sonuçları sunulmaktadır. Dönme hızının arttırılmasının amacı granüllerin reaktör içerisinde hareketlerini arttırarak daha fazla N_2 gazına temas etmelerinin sağlanması ile indirgeme ve nitrürleme işlemlerinin kolaylaştırılmasıdır. Ayrıca bu parametrenin tane boyutuna ve şekline etki edeceği düşünülmektedir. Yapılan analiz sonuçlarına göre, aynı deneysel şartlarda dönme hızının artması oksit fazının pik şiddetini bir miktar azaltmıştır. Ayrıca hızın 6 dv/dk'ya çıkması ZrN fazının pik şiddetinde belirgin bir değişikliğe neden olmadığı gözlenmiştir. Bu nedenle XRD analizlerine göre 4 dv/dk reaktör dönüş hızının uygun olduğu söylenebilir.



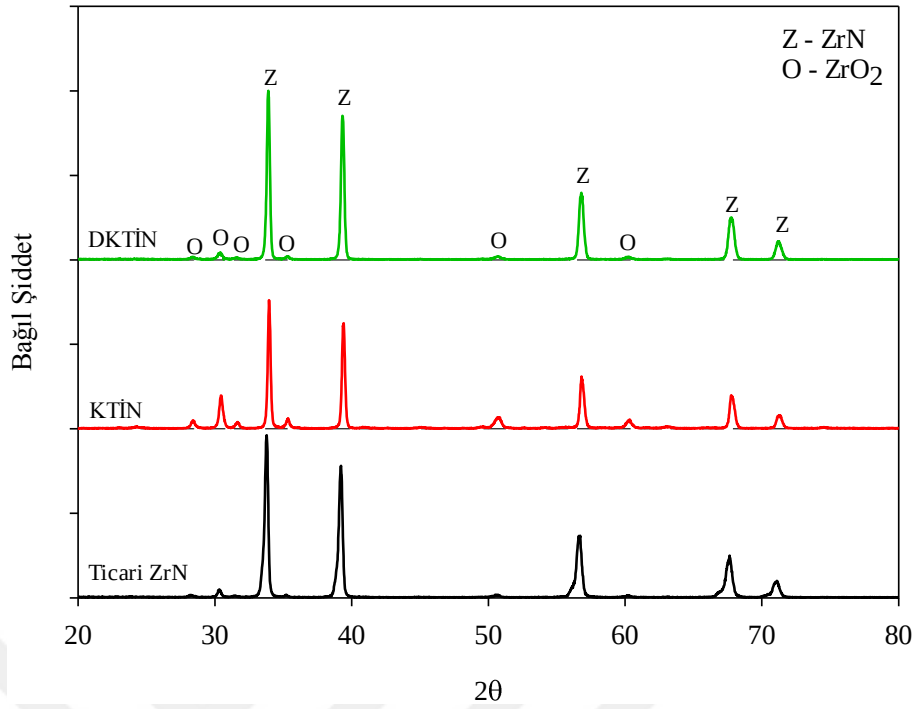
Şekil 5.33 .ZrO₂+C toz karışımının 1500 °C'de 1 saat sürede farklı reaktör dönme hızlarında gerçekleştirilen DKTİN işlemi sonrası elde edilen XRD analizleri

DKTİN işleminde 1500 °C'den daha düşük sıcaklıkta ZrN dönüşümünü sağlamak amacıyla başlangıç hammadde karışımına farklı miktarlarda çekirdeklendirici olarak ZrN ilave edilmesi düşünülmüştür. Bu amaçla farklı miktarlarda ZrN ilaveli (ağ. %1, %3 ve %5 ZrN) olacak şekilde hammadde karışımları hazırlanmış ve bunlardan granüller elde edilmiştir. İlk olarak 1400 °C ve 1 saat süre ile 4 dv/dk reaktör dönme hızında %5 ZrN içeren karışıma DKTİN işlemi uygulanmış ve elde edilen XRD analizi ise ilavesiz ürünle karşılaştırılmalı olarak Şekil 5.34.'de verilmiştir. Elde edilen numunelerden yapılan analiz sonuçlarına göre aynı deneysel koşullarda ZrO₂+C karışımına %5 ZrN ilave edildiğinde ZrN fazına ait pik şiddeti artarken ZrO₂ fazına ait pik şiddetlerinde ise bir miktar azalma görülmüş ancak ticari ürüne göre yine de bir miktar fazla olduğu belirtilebilir. Dolayısıyla %5 ZrN ilavesinin tam olarak istenen sonucu vermemesinden ötürü daha az ilaveli olarak hazırlanan karışımlara DKTİN işlemi uygulanmamıştır.



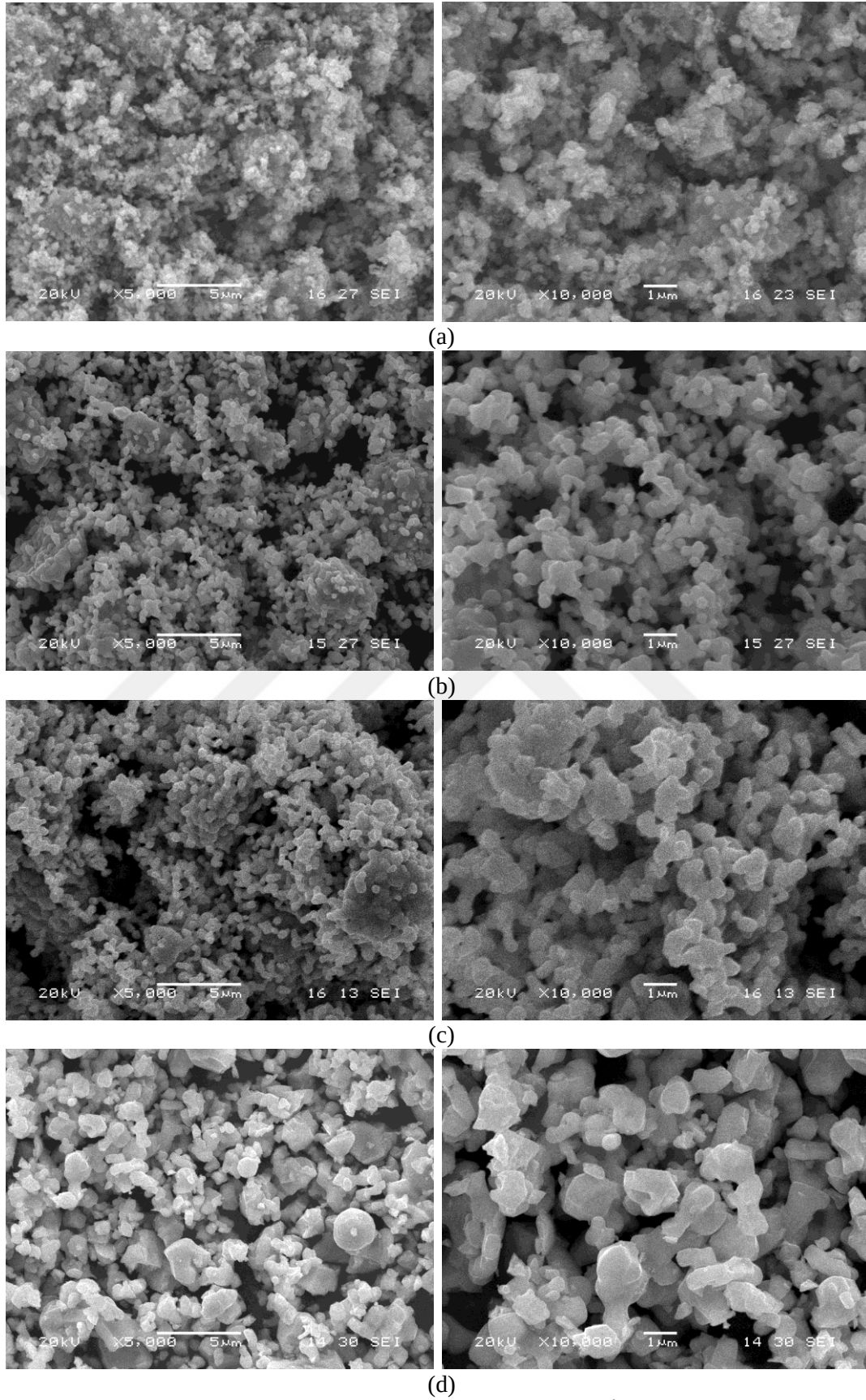
Şekil 5.34. ZrO_2+C toz karışımının 1400 °C'de 1 saat süre ile farklı ZrN ilavesiyle DKTİN işlemi sonrası elde edilen XRD analizleri

Stokiyometrik oranda ZrO_2+C toz karışımı ile hazırlanan granüllerden aynı deneysel koşullarda (1500 °C ve 1 saat) yapılan DKTİN ve KTİN işlemleri sonrası elde edilen ürünlere ve ticari ZrN'e ait XRD analiz sonuçları Şekil 5.35.'de verilmiştir. 1500 °C'de 1 saat süresinde, 60 L/sa N_2 gaz akışında DKTİN işlemi 4 dv/dk reaktör dönme hızında yapılırken KTİN işlemi ise statik olarak yapılmıştır. Yapılan XRD analiz sonuçları kıyaslandığında DKTİN işlemi ile elde edilen reaksiyon ürünleri ile KTİN (statik) işlemi ile elde edilen reaksiyon ürünleri arasında ZrN ve ZrO_2 fazlarına ait olan piklerin şiddetlerinde farklılıklar bulunmaktadır. DKTİN işleminden elde edilen reaksiyon ürünü içerisindeki ZrO_2 fazının, aynı şartlarda yapılan KTİN işlemiyle elde edilen ürün içerisindeki ZrO_2 fazından daha az olduğu ayrıca dönüşmemiş oksit fazındaki azlamaya ilave olarak oluşan ZrN fazına ait pik şiddetlerinde de artma olduğu görülmektedir. DKTİN işlemiyle elde edilen ürünle ticari ZrN büyük oranda benzerlik göstermektedir. Bu tez çalışmasında yeni bir üretim yaklaşımı olarak yapılan DKTİN işlemiyle literatürde Li ve ark. [55] yüksek sıcaklık ve uzun sürelerde (1600 °C ve 6 saat) KTİN işlemi ile ürettikleri ZrN'den daha kısa sürede ve düşük sıcaklıklarda üretilebileceği kanıtlanmıştır.



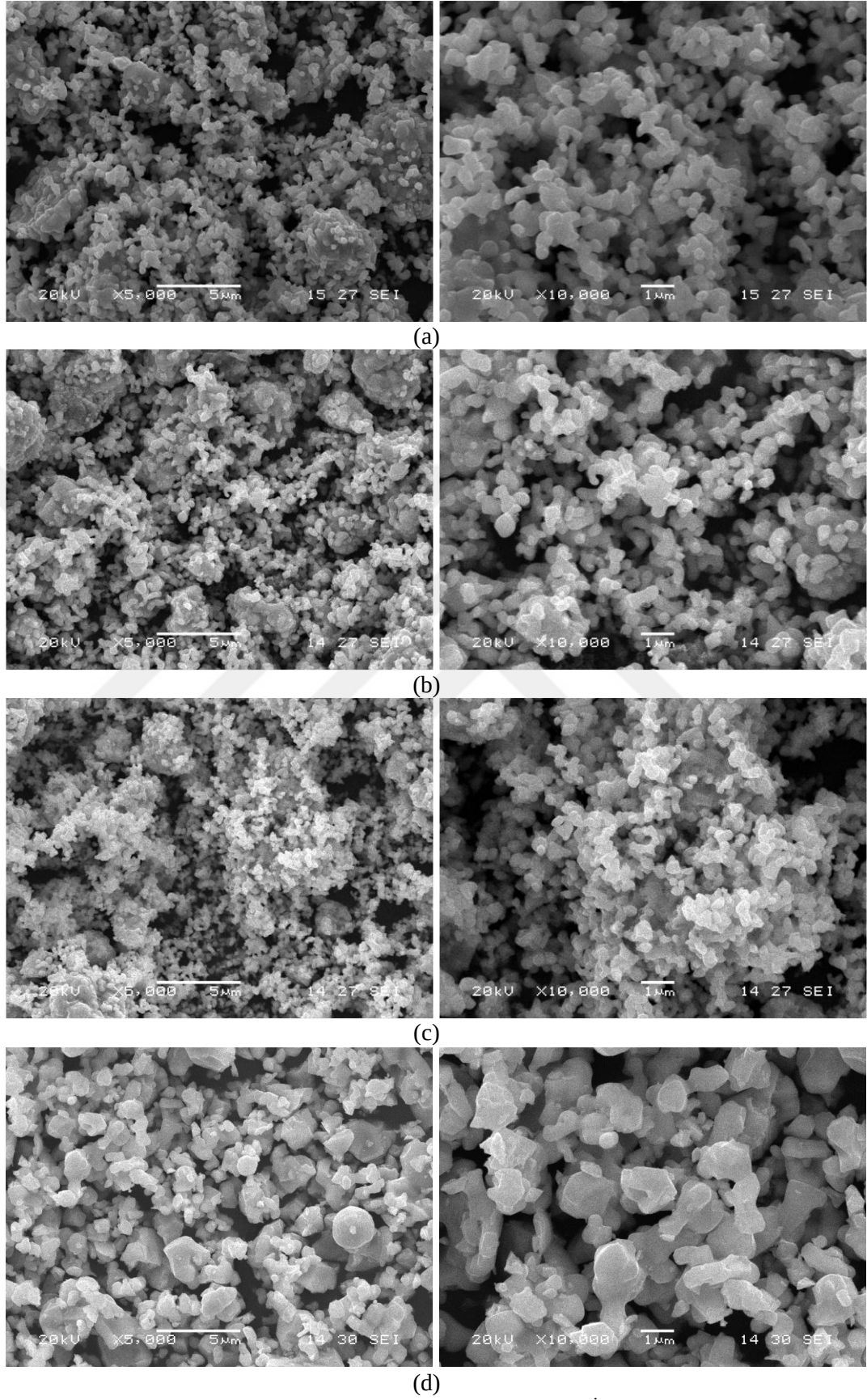
Şekil 5.35. ZrO_2+C toz karışımının $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 1 saat sürede gerçekleştirilen KTİN ve 4 dv/dk reaktör dönme hızında DKTİN işlemleri sonrasında elde edilen XRD analizleri

Reaksiyon 4.2. dikkate alınarak hazırlanan $ZrO_2 + C$ toz karışımına ait granüllerle 1 saat ve 4 dv/dk reaktör dönme hızında farklı reaksiyon sıcaklıklarında DKTİN işlemi ile elde edilen tozlara ve temin edilen ticari ZrN'e ait SEM görüntüleri Şekil 5.36.'da verilmiştir. Verilen görüntülerde, reaksiyon sıcaklığının artmasıyla daha iri taneli yapının elde edildiği açıkça görülmektedir. Ticari ZrN tozları yaklaşık mikron boyutlarında ve kaba parçacıklardan oluşmaktadır. XRD analizleri ile optimum olarak belirlenen $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 1 saat reaksiyon süresince DKTİN işlemiyle üretilen ürüne ait SEM görüntüsü ticari ZrN'ün SEM görüntüsü ile kıyaslandığında daha küçük ve mikron altı parçacıklardan oluştuğu izlenmektedir. DKTİN ile üretilen ürünlerin ticari ZrN'e göre daha homojen bir morfoloji ve dağılım gösterdiği görülmektedir.



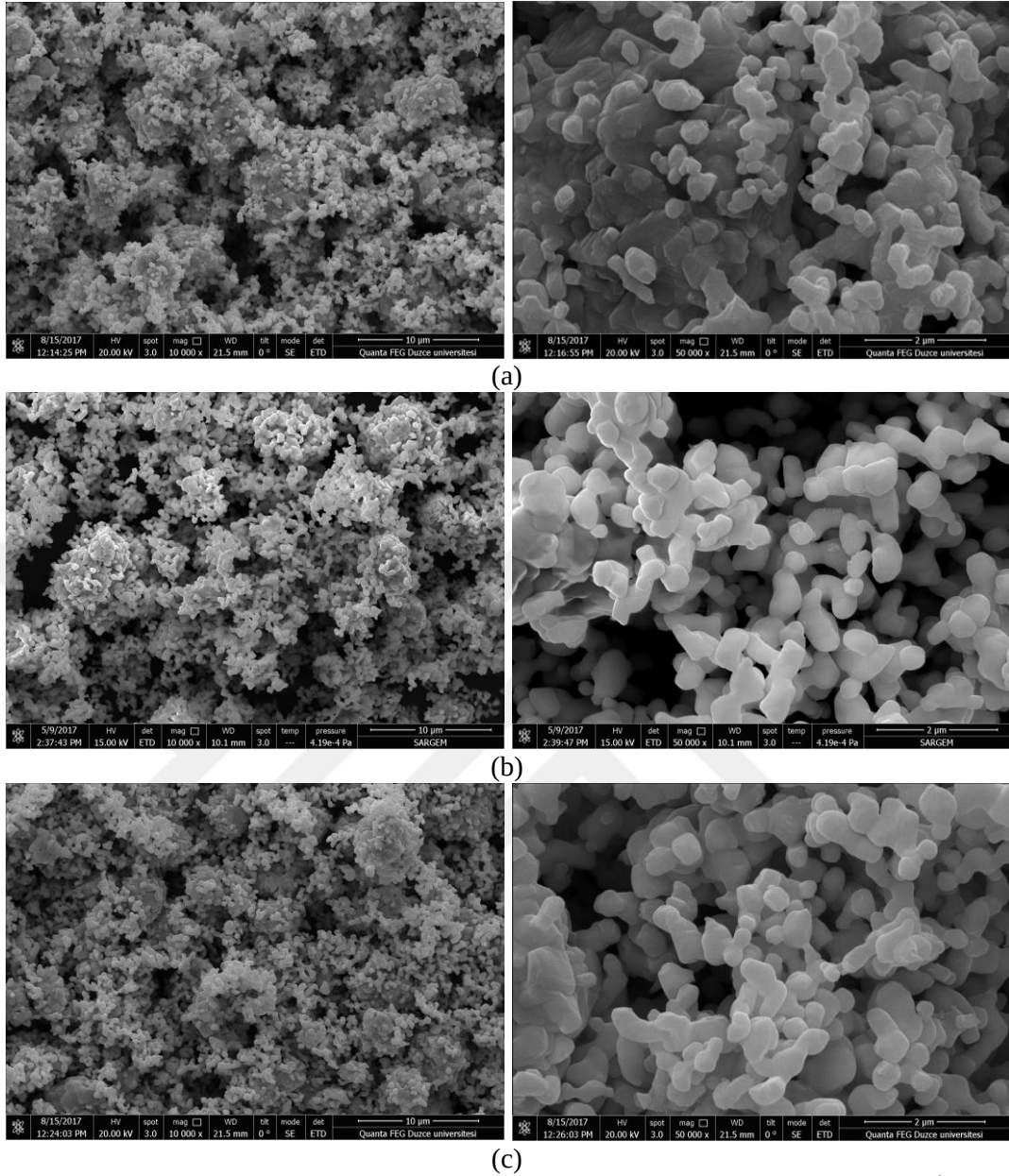
Şekil 5.36. ZrO_2+C toz karışımının 1 saat süre ile farklı sıcaklıklardaki DKTİN işlemi sonrası elde edilen SEM görüntüleri (a) 1400 °C, (b) 1450 °C, (c) 1500 °C (d) Ticari ZrN

Şekil 5.37.'de reaksiyon stokiyometrisinde ZrO_2+C toz karışımı ile hazırlanan granüllerin 1450 °C'de 4 dv/dk reaktör hızında farklı reaksiyon sürelerinde DKTİN işlemi sonrası elde edilen ürünlere ve ticari ZrN'e ait SEM görüntüleri verilmiştir. Bu SEM görüntülerine göre, Ticari ZrN taneleri iri ve düzensiz şekilli iken DKTİN işlemi ile yapılan 1 saat, 2 saat ve 3 saatte üretilen reaksiyon ürünlerinin morfolojileri küresel hatlara sahip mikron altı homojen bir dağılım göstermektedir. 1450 °C'lik DKTİN işleminde artan süre ile oluşan reaksiyon ürününe ait numunelerin yapısındaki tanelerin büyüdüğü görülmektedir. Buna rağmen ticari ZrN ile 3 saat sürede elde edilen reaksiyon ürünleri kıyaslandığında DKTİN ile üretilen ürünlerin taneleri daha homojen ve daha küçük tane boyut dağılımına sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 5.37. ZrO_2+C toz karışımının 1450 °C sıcaklıkta farklı sürelerde DKTİN işlemi sonrası elde edilen SEM görüntüleri (a) 1 saat, (b) 2 saat, (c) 3 saat, (d) Ticari ZrN

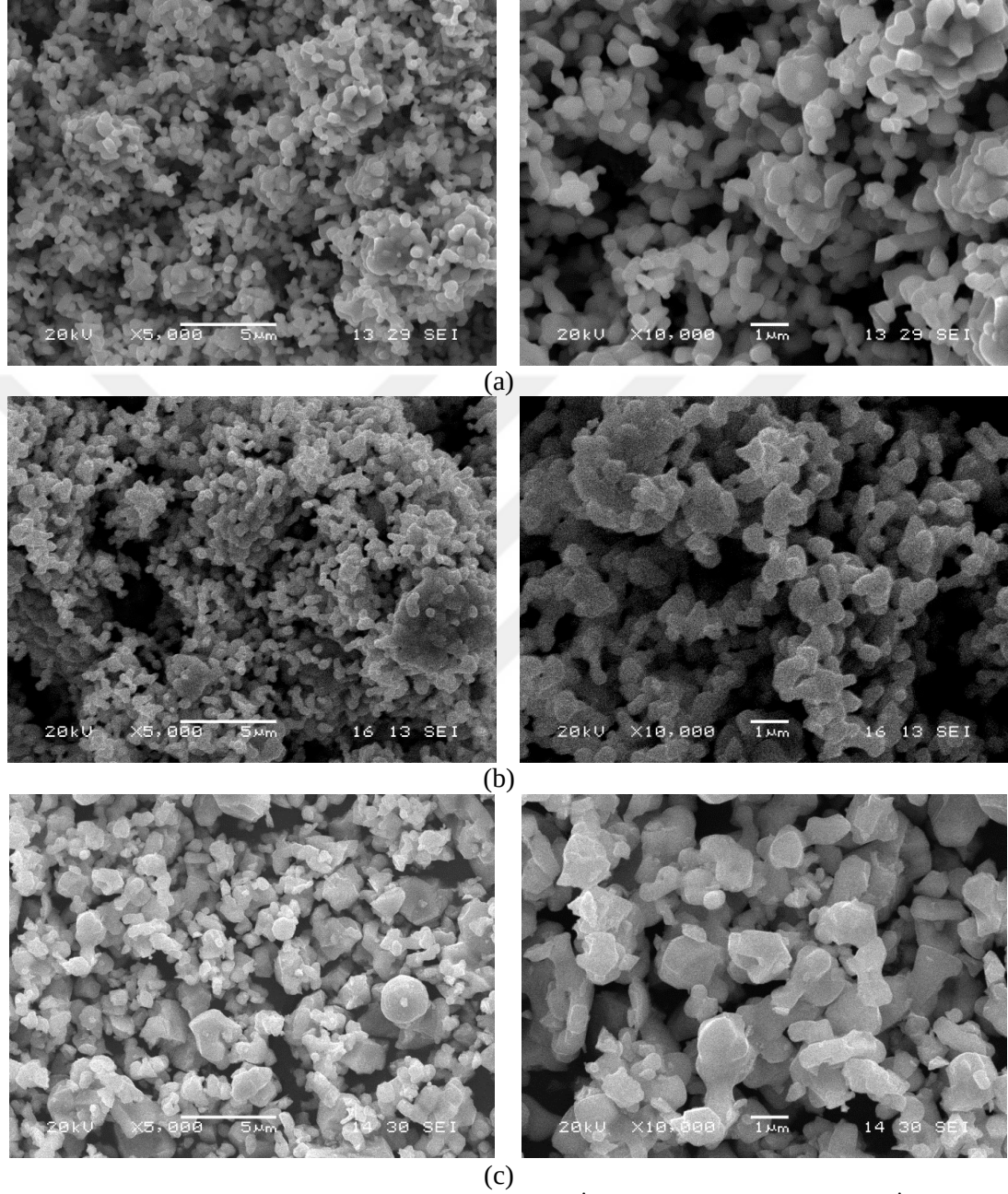
Daha öncede ifade edildiği gibi dönme hızının DKTİN işlemi üzerindeki etkisinin incelenmesi amacıyla farklı dönme hızlarında üretim gerçekleştirilmiş ve elde edilen ürünlerin FESEM analizleri yapılmıştır. Şekil 5.38.'de reaksiyon stokiometrisinde ZrO_2+C toz karışımı ile hazırlanan granüller 1500 °C'de 1 saat reaksiyon süresinde 60 L/sa N_2 gaz debisinde farklı reaktör dönme hızlarında yapılan DKTİN işlemleri sonucunda elde edilen ürünlere ait FESEM görüntüleri verilmiştir. Bu görüntülere göre, 1500 °C, 1 saat DKTİN işlemi ile elde edilen ürünlerin homojen bir dağılım gösterdiği ve tane boyutlarının oldukça küçük olduğu net bir şekilde görülmektedir. Aynı deneysel şartlarda yapılan DKTİN işleminde reaktör dönme hızının artması ile tozların parçacık tane boyutu bir miktar küçülmektedir. 2 dv/dk reaktör dönme hızına ait numunelerden alınan görüntülerde kümeleşmeler görülüyor iken 4 dv/dk reaktör dönme hızına sahip deneysel çalışma sonucunda elde edilen numunelerin görüntülerinde ise daha küresel hatlara sahip oldukça homojen bir yapı görülmektedir. Devir hızının daha da arttırılıp 6 dv/dk'ya çıkarılmasıyla yapıda yine oldukça küçük tane boyutu görülmesine rağmen bir miktar topaklaşmaların da varlığı izlenmektedir. Dolayısıyla dönme hızının arttırılması DKTİN prosesi için bir değere kadar katkı sağlamaktadır.



Şekil 5.38. ZrO_2+C toz karışımının 1500 °C'de 1 saat süre ile farklı reaktör dönme hızlarında DKTİN işlemi sonrası elde edilen FESEM görüntüleri (a) 2 dv/dk, (b) 4 dv/dk, (c) 6 dv/dk

ZrO_2+C toz karışımına ait granüllerle 1500 °C'de 1 saatte DKTİN işlemi ve KTİN işlemi ile elde edilen tozlara ait SEM görüntüleri Şekil 5.39.'da verilmiştir. SEM görüntülerine göre, aynı koşullarda ve 4 dv/dk dönme hızında yapılan DKTİN işlemi ile elde edilen ürünler KTİN'e göre daha küçük tane boyutuna sahip ve daha homojen bir dağılım göstermişlerdir. Literatürde indirgeme ve nitrüleme yöntemi kullanılarak yapılan çalışmalarda fiber yapılı ZrN tozu [55], küresel hatlara sahip mikron altı ZrN tozları [56], keskin köşelere sahip nano boyutlu ZrN tozları gibi farklı şekillere

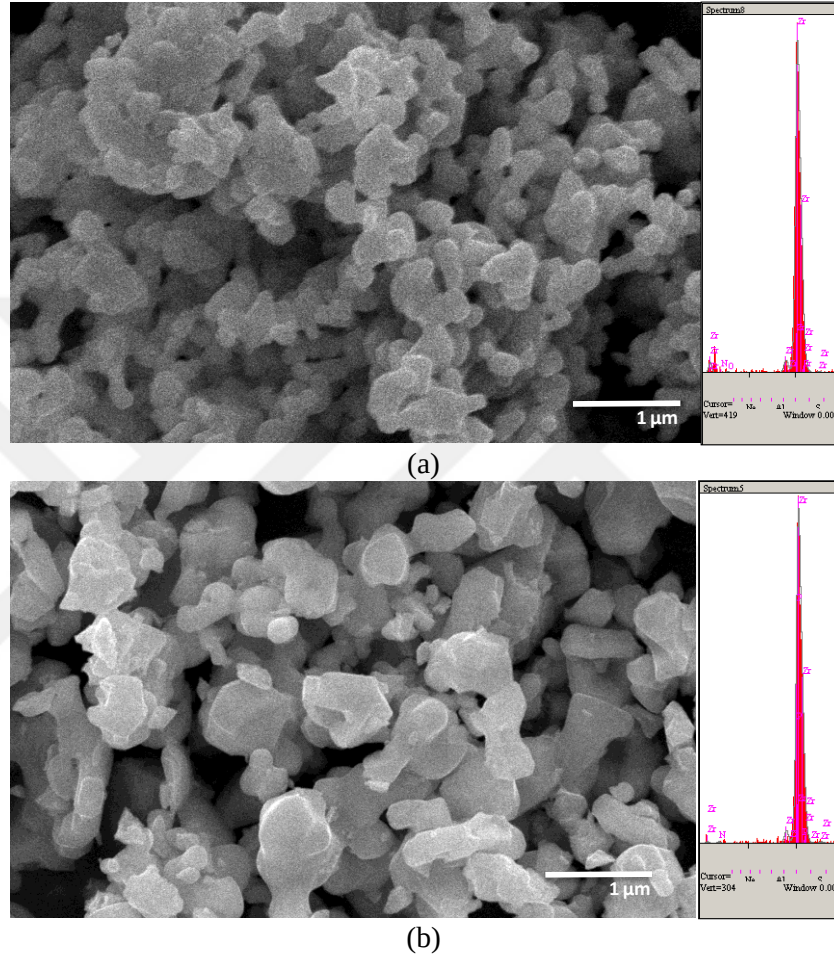
sahip ZrN'ler elde edilebildiği rapor edilmiştir. Yapılan bu tez çalışmasında da oldukça küçük boyutlu ve küresele yakın morfolojiye sahip ZrN tozu elde edilmiştir.



Şekil 5.39. ZrO_2+C toz karışımının 1500 °C'de 1 saat süreyle KTİN ve 4 dv/dk dönme hızında DKTİN işlemleri sonrası elde edilen SEM görüntüleri (a) KTİN, (b) DKTİN, (c) Ticari ZrN

Deneysel çalışmalar sonucunda 1500 °C'de 1 saat reaksiyon süresinde 4 dv/dk reaktör dönme hızında ve 60 L/sa N_2 gaz akışında DKTİN işlemi ile üretilen ZrN ve temin edilen ticari ZrN tozlarına ait EDS analiz sonuçları Şekil 5.40.'da verilmiştir. Yapılan analiz sonuçlarına göre, DKTİN işlemi ile üretilen numunede ve ticari

ZrN'de azot, oksijen ve zirkonyum elementleri belirlenmiştir. DKTİN işlemi sonucunda elde edilen üründe ağırlıkça % 1,749 oksijen bulunuyorken ticari ZrN'de ise % 2,957 oksijen bulunmaktadır. Dolayısıyla DKTİN ile üretilen ürünün oksijen içeriğinin daha az olması da bir avantaj olarak değerlendirilebilir.



Şekil 5.40. (a) ZrO_2+C toz karışımının 1500 °C'de 1 saat süreyle DKTİN işlemleri sonrası elde edilen, (b) Ticari ZrN 'ün EDS analizleri

BÖLÜM 6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. Genel Sonuçlar

Bu tez çalışmasında dinamik termokimyasal yöntem olan DKTİN metodu ile TiN ve ZrN tozlarının üretimi üzerine çalışılmıştır. Kullanılan bu yöntemin ve deney parametrelerinin nihai ürün üzerine etkileri araştırılmış olup elde edilen sonuçlar aşağıda sıralanmıştır:

1. Kolay bulunabilen ve nispeten ucuz olan oksit fazlı başlangıç hammaddeleri kullanılarak katma değeri yüksek ve nitelikli TiN ve ZrN tozlarının elde edilmesi için gerekli literatür araştırması yapılmış, Ti-N ve Zr-N ikili faz diyagramları üzerinde incelemeler gerçekleştirilerek hedeflenen nihai nitrür tozlarının oluşumu için gerekli reaktanların kimyasal karışım oranları, sistemi etkileyen faktörler ve termodinamik veriler belirlenmiştir.
2. Reaksiyon sıcaklığının TiN ve ZrN üretimi üzerindeki etkisi incelenmiş olup yapılan XRD ve SEM analizleri sonrasında dönüşümlerin ve tane yapılarının da göz önüne alınmasıyla TiN için 1400 °C ve ZrN için 1500 °C olarak belirlenmiştir.
3. Reaksiyon süresinin TiN tozu üretimi için 0,5 saat, 1 saat ve 2 saat ile ZrN tozu üretimi için 1 saat, 2 saat ve 3 saat sürelerde gerçekleştirilen DKTİN işlemi için nihai ürün oluşumu üzerinde sürenin etkisi incelenmiş olup yapılan XRD ve SEM analizleri ile 1 saat sürede üretimlerin gerçekleştirilebildiği görülmüştür.
4. Azot gaz debisinin 60 L/sa'in üzerinde artışının hem TiN hem de ZrN tozu üretimi üzerinde küçük de olsa olumlu bir etkisinin olduğu görülmüştür.

5. Yapılan DKTİN işlemi ile TiN ve ZrN üretimine reaktör dönme hızının elde edilen ürünün tane boyutu, şekli ve dağılımı açısından etkileri incelenmiştir. 2 dv/dk, 4 dv/dk ve 6 dv/dk reaktör dönme hızlarında yapılan deneysel çalışmalar sonrasında XRD ve SEM/FESEM analizleri incelenmiş ve 4 dv/dk reaktör dönme hızı optimum olarak belirlenmiştir.
6. TiN toz üretimi için 1400 °C'de 1 saat reaksiyon süresince 60 L/sa N₂ gaz akışında; ZrN toz üretimi için 1500 °C'de 1 saat reaksiyon süresinde 60 L/sa gaz akışında yapılan KTİN ve DKTİN işlemleri sonrasında alınan analizler sonucunda belirtilen şartlarda DKTİN işleminin daha avantajlı olduğu görülmüştür.
7. Stokiyometrik C ile ZrO₂ toz karışımına kütlece %5 oranında ilave edilen ZrN ile DKTİN işleminde çekirdekleştirici ilavesinin de etkisi incelenmiştir.
8. Farklı tane boyutu ve faza sahip TiO₂ kaynağı ile stokiyometrik oranda karıştırılan karbon karası ile hazırlanan granüllerden aynı şartlarda DKTİN işlemi ile TiN üretimi yapılarak farklı hammaddelerin DKTİN prosesine etkisi incelenmiştir.
9. Bu tez çalışmasında DKTİN yöntemi ile TiN tozu üretiminde 1-2 mikron TiO₂ tozu ve stokiyometrik oranda C karışımı ile yapılan deneyler sonucunda 1400 °C, 1 saat, 60 L/sa, 4 dv/dk; ZrN toz üretimi için ise stokiyometrik orandaki C ilaveli ZrO₂ toz karışımı ile yapılan deneyler sonucunda 1500 °C, 1 saat, 60 L/sa, 4 dv/dk optimum üretim parametreleri olarak belirlenmiştir.

6.2. Öneriler

1. Tasarlanacak olan yeni reaktör veya daha büyük fırın imali ile tek seferde daha fazla TiN ve ZrN tozunun üretimi sağlanabilir. Tek seferde ve yüksek miktarlarda üretilen TiN ve ZrN tozlarının şekillendirilmesi ve sinterlenmesi sonrası elde edilecek ürünlerin ticari tozlarla elde edilenlerle karşılaştırmalı bir şekilde kullanılabilirliğinin araştırılması değerli bir çalışma olacaktır.
2. Yapılan çalışmalarda indirgeme ve nitrürleme işlemleri için farklı karbon ve azot kaynakları (propan, amonyak gazları ve/veya bu gazların karışımı gibi) kullanılarak TiN ve ZrN tozlarının üretilebilirliği araştırılabilir.
3. Bu yöntem ile nitrür esaslı kompozit tozların elde edilmesi de araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Bağcı, C., Sepiyolitten silisyum nitrür tipi teknolojik seramik malzeme üretimi ve karakterizasyonu, Gazi Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü Metal Eğitimi Bölümü. Doktora Tezi, 2007.
- [2] Chau, J.L.H., Kao, C.C., Microwave plasma synthesis of TiN and ZrN nanopowders, Materials Letters, 61, 1583–1587, 2007.
- [3] Wang, L., Jiang, W., Chen, L., Consolidation of nano-sized TiN powders by spark plasma sintering, Journal American Ceramics Society, 7(89): 2364–2366, 2006.
- [4] Türküz, M. C., fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile yapılan zirkonyum nitrür ince film kaplamanın kaplama parametrelerinin incelenmesi ve optimizasyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji Ve Malzeme Mühendisliği, Doktora Tezi, 2006.
- [5] Liu, G., Wang, Q., Li, H., Chen, Y., He, B., Preparation of Al₂O₃–ZrO₂–SiO₂ ceramic composites by high-gravity combustion synthesis, International Journal Of Refractory Metals And Hard Materials, 41, 622–626, 2013
- [6] Bulucu, E., D., 2015-2016 Güz Yarıyılı MBM 301 Seramikler Ders Notları, Erciyes Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi Ve Mühendisliği, Kayseri, 2016.
- [7] Canikoğlu, N. 2017-2018 Güz Yarıyılı MTM 545 Yapısal Seramik Malzeme Teknolojisi Ders Notları, Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Metalurji Ve Malzeme Mühendisliği , Sakarya 2017.
- [8] Alkan, M., kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi ile bor karbür tozu sentezi, Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2008.
- [9] Akkaş, B., Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık yöntemi ile zirkonyum diborür tozu üretimi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2010.
- [10] Türker, E. B., Kurt, A.O., Dinamik karbotermal indirgeme–nitrürleme yöntemiyle TiN seramik tozu üretimi, AKÜ FEMÜBİD 14, 565-569, 2014.

- [11] Pierson, H. O., Handbook Of Refractory Carbides And Nitrides, Noye Yayıncılık, 1 baskı, New Jersey, A.B.D. 1997.
- [12] <http://www.calphad.com/titanium-nitrogen.html>, Erişim Tarihi: 18.09.2018.
- [13] Wu, M., Low temperature synthesis of nanocrystalline titanium nitride from single-source precursor of titanium and nitrogen, Journal of Alloys and Compounds, 486, 223-226, 2009.
- [14] Pişken, B., Titanyum ve alaşımlarının termal oksidasyon özelliklerine TiN kaplamanın etkilerinin incelenmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2007.
- [15] Bolokang, A., Phasha, M., Formation of titanium nitride produced from nanocrystalline titanium powder under. Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 28, 610–615, 2010.
- [16] Li, J., Gao, L., Sun, J., Zhang, Q., Guo, J., Yan, D., Synthesis of nanocrystalline titanium nitride powders by direct nitridation of titanium oxide, Journal American Ceramic Society 84 (12): 3045–47. 2001.
- [17] Aghababazadeh, R., Mirhabibi, A. R., Rand, B., Banijamali, S., Pourasad, J., Ghahari, M., Synthesis and characterization of nanocrystalline titanium nitride powder from rutile and anatase as precursors, Surface Science 601, 2881–288, 2007.
- [18] Toygun, Ş., Köneçoğlu, G., Kalpaklı, Y., General principles of Sol - Gel, Sigma, 31, 456-476, 2013.
- [19] Özler, F. B., Titanyum ve alaşımlarının sol-jel daldırma yöntemiyle yüzey modifikasyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji Ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2007.
- [20] Kim, İl., Kumta, P. N., Hydrazide sol/gel process: A novel approach, for synthesizing nanostructured titanium nitride, Materials Science and Engineering B98,123-134, 2003.
- [21] Zhang, H., Li, F., Jia, Q., Preparation of titanium nitride ultrafine powders by sol–gel and microwave carbothermal reduction nitridation methods, Ceramics International 35, 1071–1075, 2009.
- [22] İlhan, M., Mekanokimyasal sentez yöntemiyle BaTa₂O₆ üretimi, Fe giderimi, lüminesans ve termodinamik özellikleri, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji Ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Doktora Tezi, 2013.

- [23] Aynibal, F., IVB grubu metal borürlerin ve lantan hekzaborürün mekanokimyasal reaksiyon ortamında sentezlenmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji Ve Malzeme Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, 2009.
- [24] El-Eskandarany, M. S., Reactive ball milling for fabrication of metal nitride nanocrystalline powders, Mechanical Alloying, Nanotechnology, Materials Science And Powder Metallurgy, İkinci Baskı, 182–201, 2015.
- [25] Sun, J. F., Wang, M. Z., Zhao, Y. C., Li, X. P., Liang, B. Y., Synthesis of titanium nitride powders by reactive ball milling of titanium and urea, Journal of Alloys and Compounds, 482, 29-31, 2009.
- [26] Yazıcı, E. Y., Elektronik atıklardan metallerin fiziksel ve hidrometalurjik yöntemlerle geri kazanımı, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Bölümü, Doktora Tezi, 2012.
- [27] Esen, B., Hidrotermal yöntemle sentezlenen nano metal oksitlerin fotokatalitik özelliklerinin incelenmesi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2011.
- [28] Huang, Y., Gu, Y., Zheng, M., Xu, Z., Zeng, W., Liu, Y., Synthesis of nanocrystalline titanium nitride by reacting titanium dioxide with sodium amide, Materials Letters, 61, 1056–1059, 2007.
- [29] Ma, J., Wu, M., Du, Y., Chen, S., Li, G., Hu, J., Synthesis of nanocrystalline titanium nitride at low temperature and its thermal stability, Journal of Alloys and Compounds, 476, 603–605, 2009.
- [30] Yavuz, H., Plazma Polimerizasyon yöntemiyle polimerik malzemelere yanmazlık özelliğinin kazandırılması, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2007.
- [31] Türkaslan, B. E., İletken polimer/inorganik kompozitlerinin atmosferik plazma yöntemi ile sentezi ve özelliklerinin incelenmesi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Doktora Tezi, 2015.
- [32] Bozduman, F., Atmosferik basınç mikrodalga plazmasının karakteristiği, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Doktora Tezi, 2012.
- [33] Samokhin, V., Kirpichev, D. E., Alekseev, N. V., Sinaisky, M. A., Tsvetkov, Y. V., Synthesis of titanium nitride and carbonitride nanopowders in confined-jet flow plasma reactor, High Energy Chemistry, 50 (6): 466–472, 2016.

- [34] Kumar, S. M., Murugan, K., Chandrasekhar, S. B., Hebalkar, N., Mkrishna, B., Satyanarayana S., Madras, G., Synthesis and characterization of nano silicon and titanium nitride powders using atmospheric microwave plasma technique, *Journal of Chemical Sciences*, 124 (3): 557–563, 2012.
- [35] http://suflux.com/EN/products/Reactor_SelfProgating_Synthesis.html, Erişim Tarihi: 28.09.2018.
- [36] Kılıç, M., Kendi ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi ile fonksiyonel derecelendirilmiş intermetalik malzemelerin üretimi ve mikroyapılarının incelenmesi, *Batman Üniversitesi Yaşam Bilimleri Dergisi*, 5 (2): 87-98, 2015.
- [37] Ergin, N., Garip, Y., Özdemir, Ö., İndirgen yanma sentezi yöntemi ile Ti-Al-B esaslı kompozit üretimi, *AKÜ FEMÜBİD* 14, 489-492, 2014.
- [38] Hou, X., Qiu, P., Yang, T., Chou, K. C., Synthesis of titanium nitride nanopowder at low temperature from the combustion synthesized precursor and the thermal stability, *Journal of Alloys and Compounds* 615, 838–842, 2014.
- [39] Chu, A., Qin, M., Jiang, X., Zhang, L., Jia, B., Lu, H., Chen, Y., Qu, X., Preparation of TiN nanopowder by carbothermal reduction of a combustion synthesized precursor, *Materials Characterization* 81:76–84, 2013.
- [40] Kurtoglu, K., Titanyum diborürün karbotermik redüksiyon yöntemi ile üretimi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji Ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisan Tezi, 2007.
- [41] Ru, J., Hua, Y., Xu, C., Zhang, Q., Wang, D., Gong, K., Synthesis of TiN from FeTiO_3 by microwave-assisted carbothermic reduction–nitridation, *Journal of Alloys and Compounds* 583, 121–127, 2014.
- [42] Xiang, D., Liu, Y., Zhao, Z., Gao, S., Tu, M., Reaction sequences and influence factors during carbothermal synthesis of ultrafine TiN powders, *Journal of Materials Science* 42, 4630–4635, 2007.
- [43] L., Arias, D., Abriata, J., The N-Zr (nitrogen-zirconium) system gribaudo, Comisión Nacional De Energía Atómica, *Journal of Phase Equilibria* 15 (4): 441, 442, 1994.
- [44] Fu, B., Gao, L., Synthesis of nanocrystalline zirconium nitride powders by reduction–nitridation of zirconium oxide, *Journal American Ceramic Society*, 87 (4): 696–98, 2004.
- [45] Streit, M., Ingold, F., Nitrides as a nuclear fuel option, *Journal of the European Ceramic Society* 25, 2687–2692, 2005.

- [46] Chen, Y., Deng, C., Yu, C., Ding, J., Zhu, H., Molten-salt nitridation synthesis of cubic ZrN nanopowders at low temperature via magnesium thermal reduction, *Ceramics International* 44, 8710–8715, 2018.
- [47] Tsuchida, T., Kawaguchi, M., Kodaira, K., Synthesis of ZrC and ZrN in air from mechanically activated Zr-C powder mixtures, *Solid State Ionics*, 101-103, 149-154, 1997.
- [48] Sun, Y., Yao, B., He, Q., Su, F., Wang, H. Z., Synthesis and formation mechanism of cubic ZrN nanopowders by mechanochemical reaction of ZrCl_4 and Li_3N , *Journal of Alloys and Compounds* 479, 599–602, 2009.
- [49] Zakorzhevskii, V. V., Loryan, V. É., Borovinskaya, I. P., Kirillov, A. V., Sannikova, S. N., Self-propagating high-temperature synthesis of zirconium nitride from the elements, *Refractories and Industrial Ceramics*, 57(5): 513-515, 2017.
- [50] Malikova, E., Pautova, J., Gromo, A., Monogarov, K., Larionov, K., Teipel, U., On the mechanism of zirconium nitride formation by zirconium, zirconia and yttria burning in air, *Journal of Solid State Chemistry* 230, 199–208, 2015.
- [51] Reddy, R. S., Kamaraj, M., Mudali, U. K., Chakravarthy, S.R., Sarathi, R., Generation and characterization of zirconium nitride nanoparticles by wire explosion process, *Ceramics International*, 38, 5507–5512, 2012.
- [52] Baş, A. D., Yazıcı, E. Y., Celep, O., Geçmişten Günümüze hidrometalurji hydrometallurgy, *Journal of Underground Resources*, 3, 39-50, 2014.
- [53] Gu, Y., Guo, F., Qian, Y., Zheng, H., Yang, Z., A benzene-thermal synthesis of powdered cubic zirconium nitride, *Materials Letters* 57, 1679– 1682, 2013.
- [54] Shishkin, R. A., Maiorova, E. S., Microwave vs autoclave synthesis of nanodisperse ZrN powder, *Glass and Ceramics*, 74, 123-125, 2017.
- [55] Li, J.Y., Suna, Y. Tan, Y., Xu, F. M., Shi, X.L., Ren N., Zirconium nitride (ZrN) fibers prepared by carbothermal reduction and nitridation of electrospun PVP/zirconium oxychloride composite fibers, *Chemical Engineering Journal* 144, 149–152, 2008.
- [56] Yin, L., Jones, M. I., Synthesis of ZrN powders by aluminum-reduction nitridation of ZrO_2 powders with CaCO_3 additive, *Ceramics International* 43, 3183–3189, 2017.
- [57] Karakus, N., Nitrür Esaslı Seramik Tozların Yerli Hammaddelerden Üretilmesi ve Karakterizasyonu, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji Ve Malzeme Mühendisliği, Doktora Tezi, 2010.

- [58] Yaşar, N., XRD analiz yöntemleriyle Bi-2223 süperiletken seramik yapıların faz değişimlerinin katkı atomları ile incelenmesi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Yüksek Lisans, 2009.
- [59] Kaur, R., Scanning Electron Microscope, International Journal of IT, Engineering and Applied Sciences Research (IJEASR) ISSN: 2319-4413, Volume 4, No. 7, July 2015.



ÖZGEÇMİŞ

Betül Özdemir, 10.06.1992'de Sakarya'da doğdu. Lise eğitimini Sakarya'da tamamladı. 2010 yılında Hacı Zehra Akkoç Kız Lisesi'nden mezun oldu. Aynı yılda başladığı Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nü 2015 yılında bitirdi. 2016 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans öğrenimine başladı.