



**T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**KENDİLİĞİNDEN-İLERLEYEN YÜKSEK-SICAKLIK SENTEZİ (SHS)
YÖNTEMİ İLE TİTANYUM KARBÜR (TiC) ÜRETİMİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Tuğçe ERGÜL
185107003**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimya ve Süreç Mühendisliği Programı**

Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Ahmet TURAN

HAZİRAN 2021



**T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**KENDİLİĞİNDEN-İLERLEYEN YÜKSEK-SICAKLIK SENTEZİ (SHS)
YÖNTEMİ İLE TİTANYUM KARBÜR (TiC) ÜRETİMİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Tuğçe ERGÜL
185107003**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimya ve Süreç Mühendisliği Programı**

Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Ahmet TURAN

HAZİRAN 2021

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmam boyunca gerek değerli bilgileri ve tecrübesiyle gerek güler yüzü ve anlayışıyla desteklerini benden hiç esirgemeyen ve bu çalışmanın ortaya çıkmasını sağlayan saygı değer hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Ahmet TURAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarım boyunca kıymetli bilgileriyle ve desteğiyle yanımda olan sevgili hocam Dr. Öğr. Üyesi Mehmet BUĞDAYCI'ya teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca, sahip olduğu engin bilgi ve birikimini esirgemeyen Prof. Dr. Onuralp YÜCEL'e teşekkür ederim.

EMR Laboratuvarı'nda, beraber çalışmalar yaptığım ve her zaman yanımda olan, manevi desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşlarım Yük. Kim. Müh. Umay ÇINARLI'ya, Yük. Kim. Müh. Gizem BARAN'a ve bana yol gösteren kıymetli arkadaşım Araş. Gör. Nergiz KANMAZ'a teşekkür ederim.

Hayatım boyunca beni destekleyen ve yüksek lisans eğitimimi tamamlarken maddi manevi desteklerini benden esirgemeyen aileme teşekkürü borç bilirim.

Mayıs 2021

Tuğçe ERGÜL
(Kimya ve Süreç Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
	No
KISALTMALAR.....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xv
ABSTRACT.....	xvii
1. GİRİŞ.....	1
2. TİTANYUM KARBÜR VE ÖZELLİKLERİ.....	3
2.1 TiC Üretim Yöntemleri.....	4
2.1.1 Kimyasal buhar biriktime (Chemical vapour deposition, CVD).....	4
2.1.2 Karbotermal redüksiyon.....	5
2.1.3 Mekanik alaşımlama.....	6
2.1.4 Yanma sentezi (Combustion synthesis, CS).....	6
2.2 Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi (Self-Propagating High-Temperature Synthesis, SHS).....	9
2.2.1 SHS'nin tarihçesi.....	9
2.2.2 SHS'nin temel prensibi.....	11
2.2.3 Termodinamik değerlendirme.....	12
2.2.4 Kinetik değerlendirme.....	14
3. MATERYAL VE METOT.....	19
3.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Malzemeler.....	19
3.2 Metot.....	20
4. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	25



4.1 Termokimyasal Modellemelerin Sonuçları.....	25
4.2 SHS Çalışmalarının Sonuçları.....	27
4.2.1 SHS deneylerinde Mg stokiyometrisinin etkisi.....	27
4.2.2 SHS deneylerinde C stokiyometrisinin etkisi.....	30
4.3 XRD Analizleri Sonuçları.....	31
4.4 DLS Analizi Sonuçları.....	36
4.5 SEM Analizi Sonuçları.....	38
5. GENEL SONUÇLAR.....	39
KAYNAKLAR.....	41
ÖZGEÇMİŞ.....	45



KISALTMALAR

SHS	: Self-Propagating High Temperature Synthesis
VCS	: Volume Combustion Synthesis
XRD	: X-Işınları Difraksiyon Spektrometresi
SEM	: Scanning Electron Microscopy
DLS	: Dynamic Light Scattering
YMK	: Yüzey Merkezli Kübik
GPa	: Gigapaskal
HV	: Vickers Sertliği
HNO₃	: Nitrik Asit
HF	: Hidrojen Florür
CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme
MA	: Mekanik Alaşımlama
Atm.	: Atmosfer
A	: Hava (Air)
Ar	: Argon
Ağ	: Ağırlıkça



ÇİZELGE LİSTESİ	Sayfa No
Çizelge 2.1 TiC'nin özellikleri.....	3
Çizelge 2.2 Başlıca karbürlere ait T_{ad} değerleri.....	13
Çizelge 3.1 SHS prosesinde kullanılan reaktanların safiyet oranları.....	20
Çizelge 3.2 Deneysel çalışmalar için hazırlanan hammaddelerin stokiyometrik oranları.....	21
Çizelge 4.1 (19) numaralı eşitlik için hesaplanmış termodinamik veriler (HSC Chemistry).....	25
Çizelge 4.2 Seri 1 deneysel çalışmaların şartları ile SHS ve liç ürünlerinin şarj malzemesine göre oranlarındaki değişim (ağ.%).....	29
Çizelge 4.3 Seri 2 ve Seri 3 deneysel çalışmaların şartları ile SHS ve liç ürünlerinin şarj malzemesine göre oranlarındaki değişim (ağ.%).....	29
Çizelge 4.4 Seri 4 ve Seri 5 deneysel çalışmaların şartları ile SHS ve liç ürünlerinin şarj malzemesine göre oranlarındaki değişim (ağ.%).....	31
Çizelge 4.5 Seri 5, liç ürünlerinin ortalama partikül boyutları.....	37

ŞEKİL LİSTESİ	Sayfa No
Şekil 1.1 TiC'nin kristal yapısı.....	1
Şekil 2.1 Kimyasal buhar biriktirme yöntemi.....	5
Şekil 2.2 Mekanik alaşımlama prosesi.....	6
Şekil 2.3 Yanma sentezinin türleri; (A) SHS, (B) VCS.....	7
Şekil 2.4 SHS'nin tarihçesi.....	10
Şekil 2.5 Ti-C faz diyagramı.....	11
Şekil 2.6 TiC'nin SHS prosesi şeması.....	12
Şekil 2.7 T _{ad} 'nin hesaplanmasının şematik gösterimi.....	14
Şekil 2.8 SHS prosesinde yanma dalgasının ilerlemesiyle sıcaklığın, reaktan dönüşüm miktarlarının ve reaksiyon ısısının değişimi...	16
Şekil 3.1 SHS metodu ile TiC üretimi iş – akış şeması.....	20
Şekil 3.2 Açık atmosferde gerçekleştirilen SHS deneyleri: (A) reaktanlar, (B) bakır SHS potası ve (C) varyak (güç kaynağı)...	22
Şekil 3.3 Argon atmosferinde gerçekleştirilen SHS deneyleri: (A) Seramik pota içerisindeki reaktanlar, (B) SHS reaksiyonu öncesi ve (C) SHS reaksiyonu devam ederken.....	23
Şekil 3.4 Liç deneylerinden seçilmiş fotoğraflar: (A) Liç esnasında, (B) filtre keki ve (C) kurutulmuş filtre keki.....	23
Şekil 4.1 Artan magnezyum stokiyometrisi ile adyabatik sıcaklık değişimi (FactSage).....	25
Şekil 4.2 SHS reaksiyonunun üretimi (HSC Chemistry).....	26
Şekil 4.3 Mg stokiyometrisindeki artış ile oluşabilecek reaksiyon ürünleri (FactSage).	27
Şekil 4.4 Mg stokiyometrisi değişimli SHS deneyleri sonucu ürünlerin ağırlık değişim yüzdeleri.	28
Şekil 4.5 Mg stokiyometrisi değişimli liç deneyleri sonucu ürünlerin ağırlık değişim yüzdeleri.	28
Şekil 4.6 C stokiyometrisi değişimli SHS deneyleri sonucu ürünlerin ağırlık değişim yüzdeleri.	30



Şekil 4.7 C stokiyometrisi değişimli liç deneyleri sonucu ürünlerin ağırlık değişim yüzdeleri.	30
Şekil 4.8 Seri 1 SHS ürünlerinin XRD paternleri.	32
Şekil 4.9 Seri 1, Deney 3 (1,1xMg) karşılaştırmalı XRD paterni.....	32
Şekil 4.10 Seri 2 SHS deneyleri sonucu XRD paternleri.....	33
Şekil 4.11 Seri 2, Deney 3 (1,1xMg) karşılaştırmalı XRD paterni.....	33
Şekil 4.12 Seri 3, Deney 3 (1,1xMg) karşılaştırmalı XRD paterni.....	34
Şekil 4.13 1,1x Mg stokiyometrilik denemelerin karşılaştırmalı grafiği	34
Şekil 4.14 Seri 4, 3,0x C stokiyometrilik deneysel çalışmanın karşılaştırmalı XRD paternleri.	35
Şekil 4.15 Seri 5 liç ürünlerinin karşılaştırmalı XRD paternleri.....	36
Şekil 4.16 Argon atm altında 1,5xC stokiyometrilik liç ürününün partikül boyutu dağılımı.....	36
Şekil 4.17 Argon atm altında 2,0xC stokiyometrilik liç ürününün partikül boyutu dağılımı.....	37
Şekil 4.17 Argon atm altında 3,0xC stokiyometrilik liç ürününün partikül boyutu dağılımı.....	37
Şekil 4.19 Argon atmosferi altında 3,0xC stokiyometrisi ile sentezlenen TiC tozunun SEM mikrografları.....	38



KENDİLİĞİNDEN-İLERLEYEN YÜKSEK-SICAKLIK SENTEZİ (SHS) YÖNTEMİ İLE TİTANYUM KARBÜR (TiC) ÜRETİMİ

ÖZET

Bu çalışmada, TiO_2 , Mg ve C kullanarak ileri seramik olarak sınıflandırılan titanyum karbür (TiC) seramik tozlarının kendiliğinden-ilerleyen yüksek-sıcaklık sentezi (İng. self-propagating high-temperature synthesis, SHS) yöntemi ile üretimi amaçlanmış, üretim koşulları araştırılmıştır. Proses, çok yüksek sıcaklıklara reaksiyon esnasında ortaya çıkan kendi enerjisi ile çıkıp ileri teknoloji seramik tozlarının sentezlenmesi prensibine dayanmaktadır. Titanyum karbür, en sert doğal karbürlerden biri olan ve ileri teknoloji uygulamalarda kullanılan bir seramiktir. Kimyasal korozyona karşı yüksek direnç, yüksek sıcaklıklarda stabilite, yüksek sertlik ve iyi derece elektrik iletkenliği ile aşınma direnci gibi çok dikkat çekici özelliklere sahiptir. Karbotermal sentez, kimyasal buhar biriktirme, mekanik alaşımlama ve kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) yöntemleriyle üretilmektedir. Söz konusu yöntemler arasında SHS yönteminin temel avantajı, diğer tekniklere kıyasla sentez için düşük enerji tüketimidir. Ayrıca SHS, son derece kısa reaksiyon süreleri sayesinde yüksek saflıkta ve nano boyutlu ürünlerin üretilmesini sağlamaktadır. Deneysel çalışmalar SHS ve liç işlemi olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilmektedir. SHS işlemleri için farklı stokiometrik oranlarda 5 seri şeklinde hazırlanan hammaddeler $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 90 dk. kurutulduktan sonra hem açık atmosferde hem de argon atmosferi altında reaksiyona sokulmuştur. Öncelikle TiO_2 ve C oranı sabit tutulup Mg oranı değiştirilmiş ve en uygun Mg stokiometrisi 1,1x olarak belirlenmiştir. Daha sonra TiO_2 ve Mg oranı sabit tutularak C stokiometrisi artırılmış ve en uygun C stokiometrisi 3,0x olarak belirlenmiştir. Elde edilen SHS ürünleri ise ikinci aşama olan liç işlemi ile saflaştırılmıştır. Liç işlemi için asit olarak 9,3 M'lık HCl kullanılmıştır. 10 g SHS ürünü, 1/10 katı/sıvı oranı ile hazırlanarak oda sıcaklığında 60 dk. boyunca liç edilmiştir. İşlem sonrası elde edilen filtre keki yine $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 150 dk. boyunca kurumaya bırakılmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda, 1,0x TiO_2 – 1,1x Mg – 3,0x C stokiometrisinde hem açık atmosfer hem de argon atmosferi altında yüksek oranda TiC elde edilmiştir ve sonuçlar birbirine benzerdir. Böylece SHS yöntemi ile açık atmosfer altında da uygun stokiometrik oranlar ile verimli TiC sentezi gerçekleştirilebileceği gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: SHS; titanyum karbür; ileri seramikler; karbürler



TITANIUM CARBIDE (TiC) PRODUCTION THROUGH SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS (SHS)

ABSTRACT

In this study, it is aimed to produce titanium carbide (TiC) ceramic powders, which is a kind of advanced ceramic, by using oxide raw materials (TiO_2 , Mg and C) by the self-propagating high temperature synthesis (SHS) method and the production conditions have been investigated. This method is particularly suitable for the production of refractory materials, as the process takes place at very high temperatures.

Titanium carbide is a ceramic powder that is one of the hardest natural carbides and, it is used in advanced ceramic coating tools. It has very remarkable properties such as high resistance to chemical corrosion, stability at high temperatures, high hardness and electrical conductivity and abrasion resistance. It can be produced by carbothermal reduction, chemical vapor deposition, mechanical alloying and self-propagating high temperature synthesis (SHS) methods. Among these methods, the main advantage of the SHS method is its low energy consumption for synthesis compared to other techniques. In addition, SHS enables the formation of high purity and nano-sized products thanks to its extremely short reaction times.

Experimental studies are carried out in two stages, SHS and leaching. For SHS processes, the raw materials prepared as 5 series at different stoichiometric ratios were reacted both under air atmosphere and argon atmosphere after drying at 105°C for 90 minutes. First, the TiO_2 and C ratios were kept constant, the Mg ratio was changed and the optimal Mg stoichiometry was determined as 1.1x. Then, by keeping the TiO_2 and Mg ratio constant, the C stoichiometry was increased and the most suitable C stoichiometry was determined as 3.0x. The obtained SHS products were purified by the second stage leaching process. For the leaching process, 9.3 M HCl was used as an acid. 10 g of SHS product was prepared with a 1/10 solids / liquid ratio and leached for 60 min at room temperature. The filter cake obtained after the process was dried at 105°C for 150 minutes. XRD analysis done as a result of experimental studies showed that; Stoichiometry $1.0\text{xTiO}_2 - 1.1\text{xMg} - 3.0\text{xC}$ provided the optimum and very similar results both under air and argon atmosphere. Thus, it has been seen that efficient results can be obtained with appropriate stoichiometric ratios under air atmosphere by using SHS method.

Keywords: SHS; titanium carbide; advanced ceramics; carbides



1. GİRİŞ

Titanyum karbür, 4. grup elementi titanyumun karbon ile tepkimesi ile ortaya çıkan refrakter karbürlerden biridir. Kimyasal formülü TiC olan titanyum karbür, teorik olarak ağırlıkça %20,05 oranında karbon içermektedir. Titanyum karbür, yüksek kimyasal kararlılığa ve yüksek sıcaklıklara kadar koruyabildiği yüksek mikro sertliğe (30,4 GPa) sahiptir. Genelde siyah veya metalik gri renkte bulunur. Kararlılığı yüksek olan TiC , tungsten karbür (WC) ile benzer özelliklere sahiptir [1]. Kristal yapısı Şekil 1.1’de gösterilen NaCl tipi yüzey merkez kübik (YMK)’dir.



Şekil 1.1. TiC ’ün kristal yapısı [2].

TiC , yüksek sıcaklıkta mukavemet özelliklerini koruyabilen ve kendisine refrakter malzeme, aşındırıcı, kesici uç, ısıtma elemanı vb. kullanım alanları bulabilen bir ileri seramiktir. TiC ve WC benzer özelliklere sahiptir ve özellikle metal matrisli seramik takviyeli kompozitlerin imalatında takviye elemanı olarak kullanılabilmektedirler [3]. Yıllardır araştırmalara konu olan titanyum karbür, çoğunlukla refrakter malzeme olarak kullanılmaktadır [4].

Bu bileşik kendiliğinden-ilerleyen yüksek-sıcaklık sentezi (İng. self-propagating high-temperature synthesis, SHS) konusunda çalışan araştırmacıların da yakın ilgisini çekmiştir [5]. SHS prosesinin ekonomik avantajı ve ürün kalitesi göz önüne alındığında TiC üretimi için tercih edilebilir bir uygulama olduğu düşünülmektedir.

TiC sentezi için seçilecek yöntem kadar kullanılacak titanyum kaynağı da önemli bir parametredir. Saf titanyumun kullanımı maliyetli olduğundan, proses için oksitli hammadde yani titanyum dioksit (TiO_2) tercih edilebilmektedir.



2. TİTANYUM KARBÜR VE ÖZELLİKLERİ

Titanyum karbür, birer mol titanyum ile karbonun birleşiminden oluşan önemli metal karbür bileşiklerinden bir tanesidir. Çizelge 2.1’de TiC’ün özellikleri verilmiştir. TiC, yüksek ergime noktası, düşük yoğunluğu, sert ve rijit olması, iyi termal ve elektrik iletkenliği gibi cazip fiziksel özelliklerinden dolayı son zamanlarda sıkça çalışmaları yapılan bir malzeme olmuştur [4].

Çizelge 2.1: TiC’nin özellikleri [5].

Kristal Yapı	YMK
Molekül Ağırlığı	59,91 g/mol
Yoğunluk	4,91 g/cm ³
Erime Noktası	3160 °C
Özgül Isı	33,8 J/mol. K (268K)
Oluşum Isısı (– ΔH)	184,6 kJ/g-atom metal (298K)
Termal İletkenlik	21 W/m. °C (20°C)
Termal Genleşme	7,4x10 ⁻⁶ /°C (20°C)
Elastisite Modülü	410 – 510 GPa
Kayma Modülü	186 GPa
Poisson Oranı	0,191
Elektriksel Direnç	68 μΩ cm (20°C)
Oksidasyon Direnci	Havada yavaş yavaş oksitlenir (800°C)
Kimyasal Direnç	Çoğu aside karşı dirençlidir. Halojenler, HNO ₃ ve HF’e karşı dirençsizdir.
Vickers Mikrosertlik	3200 HV

Titanyum karbür (TiC), 30 GPa'lık çok iyi bir sertliğe, mükemmel derecede refrakterliğe, yaklaşık 33 W/(mK) yüksek termal iletkenliğe, çok yüksek elastik modüle (460-494 GPa), düşük yoğunluğa (4,92 g/cm³) ve çok yüksek ergime noktasına sahiptir (3160°C). Yüksek aşınma direnci onu ümit verici bir yüksek sıcaklık malzemesi haline getirir. Ancak, düşük termal şok direnci ve kırılma tokluğu kullanımını kısıtlayan başlıca faktörlerdir [3].

Titanyum karbür; kesme takımlarında, aşınmaya karşı dirençli kaplamalarda, yüksek voltaj pillerinde çok geniş bir kullanım alanına sahiptir. Ayrıca TiC'nin, yüksek sıcaklıklara ve korozyif ortamlara dayanım gibi özelliklerinden dolayı ergimiş malzemelerin taşınmasında kullanılan tanklarda, taşlama disklerinde, yüksek sıcaklıklı ısı eşanjörlerinde, manyetik kayıt kafalarında, türbin motoru contalarında ve kurşun geçirmez yeleklerde kullanılmaktadır [6,7].

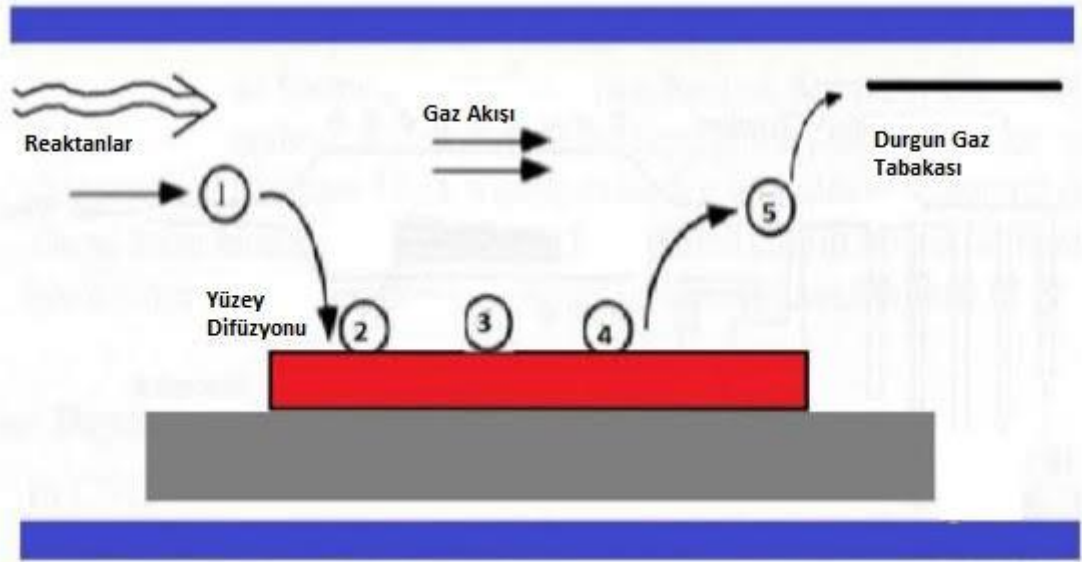
2.1. TiC Üretim Yöntemleri

Titanyum karbürün birçok farklı üretim yöntemi mevcuttur. TiC, yüksek sıcaklıklarda vakum altında Ti ve karbon arasında doğrudan karbürizasyon ile sentezlenebilir. Bu yöntem, temel olarak titanyumun yüksek maliyeti ve enerji yoğun süreç nedeniyle pahalıdır. Bunun dışında, kimyasal buhar biriktirme (CVD), karbotermal redüksiyon, mekanik alaşımlama ve kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) ile de üretilmektedir. [7].

Üretim yöntemini belirlerken kullanılan titanyum kaynağına, istenilen ürün formuna ve üretim miktarına göre seçim yapılabilmektedir.

2.1.1. Kimyasal buhar biriktirme (Chemical vapour deposition, CVD)

Kimyasal buhar biriktirme (chemical vapour deposition, CVD) yöntemi, buhar formunda bir taşıyıcı gazın kimyasal tepkimesi sonucu oluşan “katı” bir malzeme ile kapalı bir kap içinde sıcaklığı artırılmış malzeme yüzeyinin “kaplanması” olarak tanımlanmaktadır [8]. Şekil 2.1’de CVD yöntemi şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi [9].

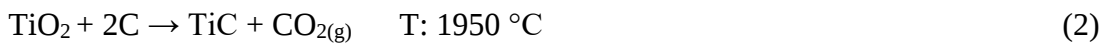


Kimyasal buhar biriktirme yöntemi, karbürlerin çok yüksek saflık ve yoğunlukta sıcak tel üzerinde elde edilmesini sağlamaktadır. TiC'ün gaz fazından çöktürme tepkimesi titanyum tetraklorür, hidrojen gazı ve karbon arasında gerçekleşmektedir [10]. CVD yöntemi çok yüksek proses maliyetlerinden ötürü en saf ürünlerin üretilmesini sağlamasına rağmen sıklıkla tercih edilememektedir. Ayrıca üretim miktarı da düşüktür [7].

2.1.2. Karbotermal redüksiyon

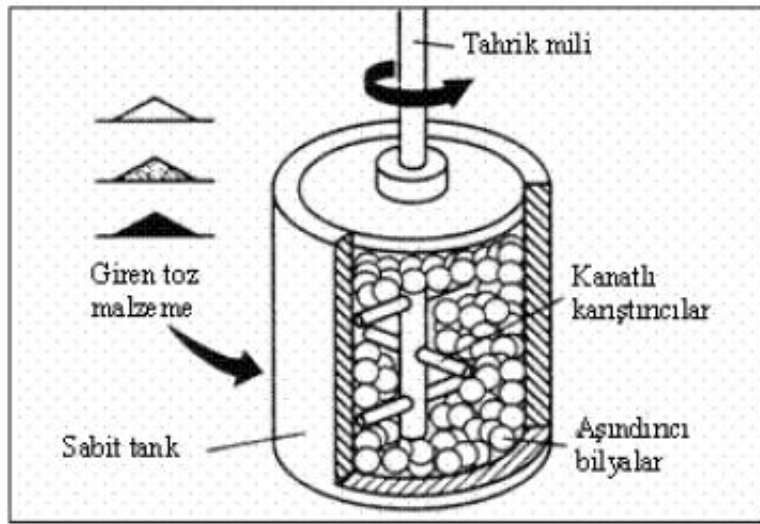
Titanyum karbür, TiO_2 ve C'un karbotermal redüksiyonu ile de üretilir. Ucuz hammaddeler kullanılarak büyük ölçekte üretim yapılabilir. Fakat bu yöntemin bazı dezavantajları vardır.

Reaktanlar arasında temas yüzeyinin sınırlı olması ve karbon dağılımının düzensizliği gibi kinetik sınırlar nedeniyle tepkime, termodinamik başlangıç sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşebilir. Bu olumsuzluklar ve yüksek sıcaklıktan dolayı prosesin sonucunda tane büyümesi, düzgün olmayan tane şekli ile reaksiyona girmemiş karbon ve TiO_2 görülebilir. Ayrıca uzun süren ve endotermik bir tepkime olduğu için enerji tüketimi çok olan bir üretim şeklidir [11].



2.1.3. Mekanik alaşımlama

Mekanik alaşımlama (M.A.) yöntemi, hammadde toz partiküllerinin birbirleri ile mekanik yükler (bilyalar) altında reaksiyona girmesi ve sonrasında kaba partiküllerin oluşması ve tekrar bu kaba partiküllerin kırılmasını sağlayarak daha ince ve homojen bir mikro yapıya sahip malzemelerin üretilmesinde kullanılır. Şekil 2.2’de mekanik alaşımlama prosesi gösterilmektedir. M.A. yönteminde tozlar kapalı bir kap içerisine konulur ve şaft döndürülür. Tozlar, şaft kolları ve bilyalar yardımı ile deforme edilir ve bu tozlarda kırılma ve soğuk birleşmeler meydana gelir [12].

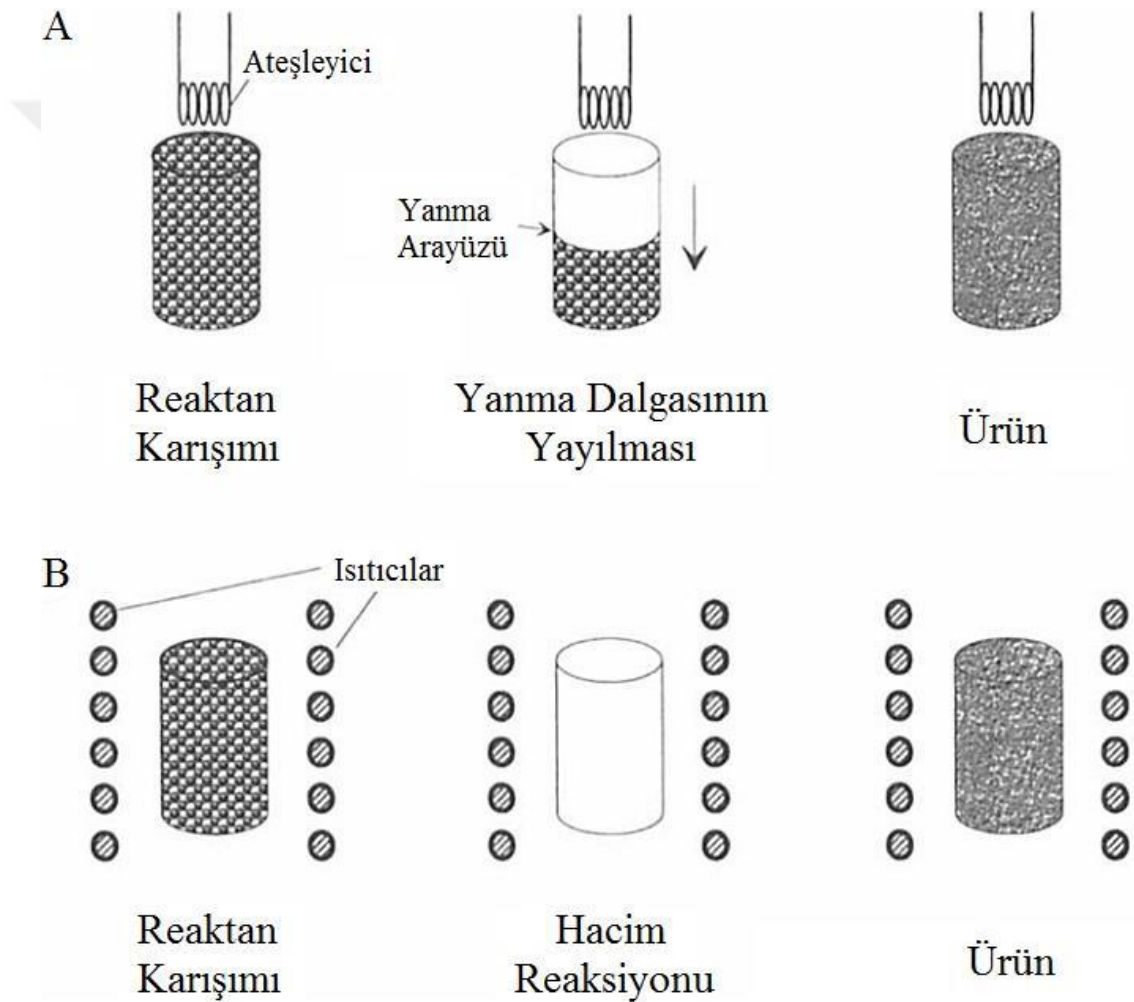


Şekil 2.2. Mekanik alaşımlama prosesi [12].

2.1.4. Yanma sentezi (Combustion synthesis, CS)

Yanma sentezi (combustion synthesis, CS) iki ana alt gruba sahiptir; kendiliğinden-ilerleyen yüksek-sıcaklık sentezi (self-propagating high-temperature synthesis, SHS) ve hacim yanma sentezi (volume combustion synthesis, VCS). Bu sentez yollarının şematik diyagramı Şekil 2.3’de gösterilmektedir. Her iki durumda da reaktanlar silindirik şeklinde bir pelet olacak şekilde preslenmektedir. Numuneler daha sonra reaksiyonu başlatmak için SHS’de harici bir kaynak (lazer, varyak vb.) kullanılarak belirli bir noktadan ve VCS’de ise eş zamanlı olarak tüm yüzeyden (fırın vb. içerisinde) ısıtılır. SHS’nin karakteristik özelliği, reaksiyon belirli bir noktadan başlatıldıktan sonra reaksiyon dalgasının heterojen reaktan karışımı boyunca kendi

kendine devam eden yayılmasıdır. Prensipde, ortamın fizikokimyasal parametreleri, sıcaklık ve konsantrasyonun anlık uzaysal dağılımları ile birlikte biliniyorsa, karışım boyunca yanma hızını ve reaksiyon hızını hesaplayabiliriz. Bu nedenle, SHS reaksiyon şekli, ekzotermik kimyasal reaksiyonun heterojen bir ortam boyunca iyi organize edilmiş dalga benzeri bir yayılımı ve ardından istenen yoğunlaştırılmış ürünlerin sentezi olarak düşünülebilir. VCS’de ise tüm numune, reaksiyon hacim boyunca esasen aynı anda gerçekleşene kadar kontrollü bir şekilde eşit şekilde ısıtılır. Bu sentez şekli, ateşlemeden önce ön ısıtma gerektiren zayıf ekzotermik reaksiyonlar için daha uygundur [13].



Şekil 2.3. Yanma sentezinin türleri; (A) SHS, (B) VCS [13].

Kimyasal reaksiyonların yapısı açısından bakılırsa, üç ana tipte CS reaksiyonu gerçekleşebilmektedir.

Bunlardan birinci tip olan “elementlerinden gazsız yanma sentezi” 3 numaralı denklem ile tarif edilmektedir [13].

$$\sum_{i=1}^n X_i^{(k)} = \sum_{j=1}^m P_j^{(k,s)} + Q \quad (3)$$

(3) numaralı eşitlikte verilen $X_i^{(k)}$ elementel reaktan tozları, $P_j^{(k,s)}$ ürünleri, Q reaksiyon ısısını, k ve s üst indisleri ise sırasıyla katı ve sıvı fazları temsil etmektedir. En popüler birinci tip reaksiyon ise (4) numaralı reaksiyonda gösterilen titanyum karbürün oluşum reaksiyonudur [13].



Gaz-katı yanma sentezi olarak adlandırılan ikinci tip reaksiyonlarda, ana yanma reaksiyonunda en az bir gazlı reaktif içerir. 5 numaralı reaksiyonla gerçekleşen gaz-katı yanma sentezinde $Y_i^{(g)}$, gaz halindeki reaktanları (örneğin, N_2 , O_2 , H_2 , CO) temsil eder. Bu tip CS reaksiyonları ayrıca infiltrasyon yanma sentezi olarak da adlandırılır. Titanyum ve silikonun nitrürlenmesi yaygın örneklerdir [13].

$$\sum_{i=1}^{n-p} X_i^{(k)} + \sum_{i=1}^p Y_i^{(g)} = \sum_{j=1}^m P_j^{(k,s)} + Q \quad (5)$$

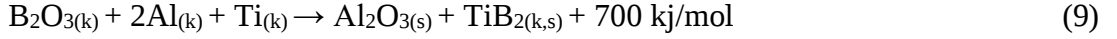


Üçüncü tip reaksiyonlar ise (8) numaralı eşitlikte gösterilen “redüktif yanma sentezi” reaksiyonlarıdır [13].

$$\sum_{i=1}^{n-q-r} (\text{MO}_x)_i^k + \sum_{i=1}^r Z_i^{(k)} + \sum_{i=1}^q X_i^{(k)} = \sum_{j=1}^{m-k} P_j^{(k,s)} + \sum_{j=1}^k (\text{ZO}_y)_j^{k,s} + Q \quad (8)$$

(8) numaralı eşitlikte Z_i^k bir metal (Al, Mg vb.), $(MO_x)_i^{(k)}$ metal ile redüklenecek olan metal oksittir. Oluşan $(ZO_y)_j^{(k,s)}$ ise daha kararlı metal oksit yapısı olup redüklenen M fazı, reaktanlardaki X fazı ile beraber birleşerek sentezlenmek istenen P fazını oluşturmaktadır.

Üçüncü tip reaksiyonlar için bir örnek olan TiB_2 'nin sentez reaksiyonu (9)'da verilmektedir [13].



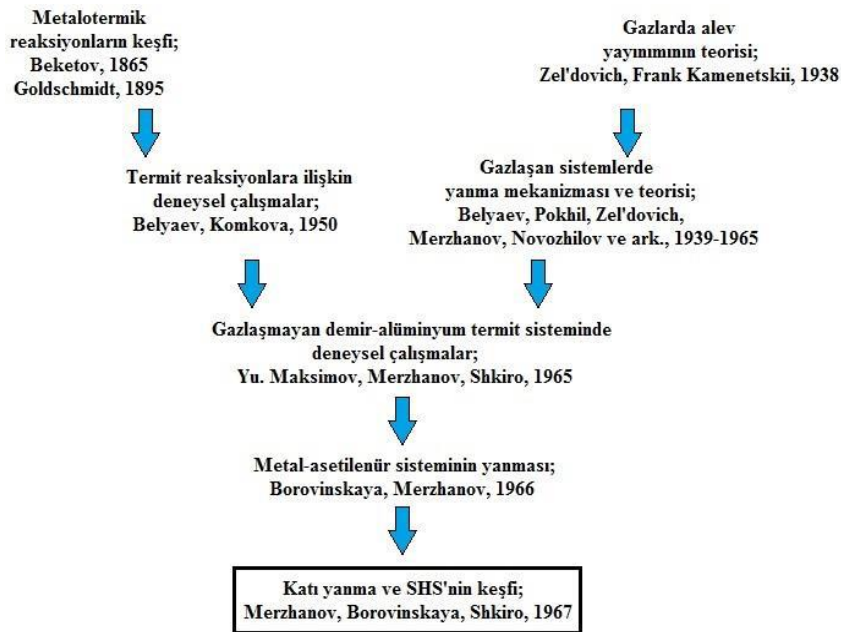
2.2 Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi (Self-Propagating High-Temperature Synthesis, SHS)

Kendiliğinden-ilerleyen yüksek-sıcaklık sentezi (SHS) yöntemi, düşük maliyetle ileri seramikler ve intermetalik bileşikler üretmek için geliştirilmiştir. Teknik, oksijene daha fazla eğilimi olan başka bir metalik faz kullanılarak metallerin metalotermik indirgenmesine dayanır. Bu yöntem, malzemeler arasında kısa bir süre içinde çok yüksek sıcaklık oluşturan, kendi kendine devam eden katı alev yanmasını kullanmaktadır. Bu nedenle SHS, geleneksel yöntemlere göre çok daha düşük enerji harcaması, daha düşük çevresel etki ve ürünlerde çok düşük (nano boyutta) ortalama partikül boyutu gibi birçok avantaj sunmaktadır. SHS işlemi, düşük maliyetli bir reaktör ve bir güç kaynağı ile gerçekleştirilebilmektedir [7, 13].

2.2.1 SHS'nin tarihçesi

Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) tekniği, yalnızca birçok gelişmiş malzemenin sentezlenmesinde değil, aynı zamanda çeşitli endüstriyel uygulamalarda da tüm dünyada kullanılmaktadır. Süreci tanımlamak için kullanılan diğer terminolojiler arasında yanma sentezi (CS), gazsız yanma vb. ifadeler de bulunmaktadır. Konuya olan mevcut ilgi, Merzhanov ve grubunun yetmişli yılların başlarında başlayan Rusya'daki öncü çalışmalarına atfedilebilir. Ancak sanılanın aksine sürecin kendisi çok daha uzun bir geçmişe sahiptir. SHS'nin gerçek tarihi, katı alev denen oluşumun keşfiyle yakından ilişkilidir. 1960'larda, patlayıcılar, barutlar ve katı iticiler gibi gazlaştırılan yoğunlaştırılmış sistemlerde yanma mekanizması üzerine çalışmalar Çernogolovka'da (Moskova yakınlarında) S.S.C.B. Bilimler Akademisi Araştırma Merkezi'nde gerçekleştirilmiştir. O dönemlerde gazlaştırmanın

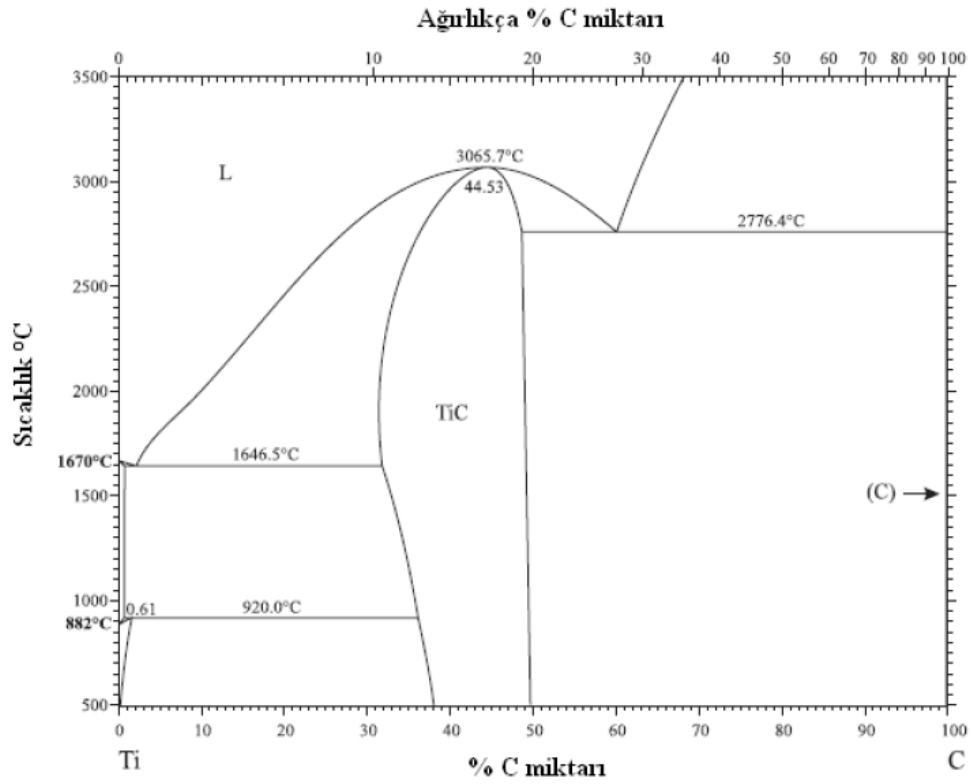
yanmadaki rolü tartışılmıştır. Hipotezlerden birini kontrol etmek için, araştırmacılar tarafından alümina ile seyreltilmiş gazsız demir-alüminyum termiti hazırlanmıştır. Yanma sırasında başlangıç reaktantları ve ürünleri yoğunlaştırılmış hallerinde kaldığından, numunenin yanmadan sonra başlangıç ağırlığını koruduğu görülmüştür. Gazlaştırma sistemlerinin aksine, gazsız yanmanın, en basit yanma teorisinin tahminleriyle tutarlı olduğu görülmüştür. Yeni gazsız sistemlerin araştırılması, daha sonra katı alev (Solid flame, SF) fenomeni olarak adlandırılan dikkate değer bir keşfe yol açmıştır. SF, yüksek yanma sıcaklıklarına rağmen katı halde kalan reaktantlar ve ürünlerin katı hal yanmasıdır. Refrakter metallerin (Nb, Ta, MO, W, vb.) ve ametallerin (B, C) kimyasal olarak inert tozu, reaktant görevi görürken, ürünler refrakter bileşikler (borürler, karbürler) temsil etmektedir. Bir süre sonra SF'nin refrakter malzemeleri elde etmek için etkili bir yöntem olduğu anlaşılmıştır. Bu yöntem, Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi (SHS) olarak adlandırılmıştır. Gazlaştırılan yoğunlaştırılmış sistemlerde yanma mekanizması ve teorisi üzerine yapılan çalışmaların yanı sıra termitlerin (düşük gazlaştırıcı bileşimleri temsil eder) yanması konusunda edinilen deneyimlerin de SHS'nin oluşumunda önemli bir rol oynadığını görülmektedir (Şekil 2.4). O zamandan beri (1967), SHS kapsamlı bir şekilde geliştirilmektedir ve güncel olarak önemli bir Ar-Ge alanı haline gelmiştir [16].



Şekil 2.4. SHS'nin tarihçesi [14].

2.2.2 SHS'nin temel prensibi

İlk keşfedilen SHS reaksiyonunda Ti ve C tozları başlangıç malzemesi olarak kullanılmaktadır. Proses, (10) numaralı eşitlik uyarınca ve Şekil 2.5'teki ikili faz diyagramında gösterilen TiC fazını elde edecek biçimde gerçekleştirilmiştir.

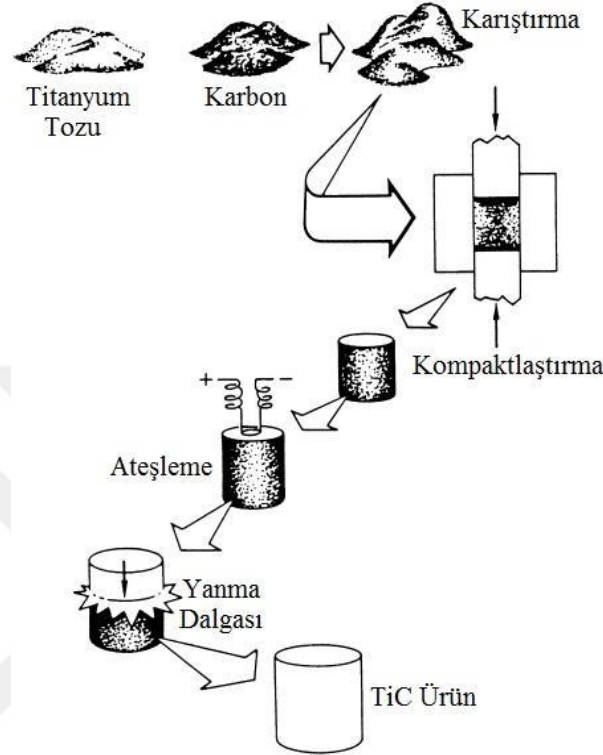


Şekil 2.5. Ti – C faz diyagramı [15].

SHS prosesinin reaktan tipine ve gerçekleşen reaksiyon türüne göre alt grupları bulunabilmektedir. SHS tarihinde ilk bulunan reaksiyon olan Ti ve C arasındaki reaksiyona benzer şekilde elementel tozlardan [metal - ametal (veya metaloid), metaloid - ametal] gerçekleştirilen reaksiyonlar SHS reaksiyonu olarak isimlendirildiği gibi oksitli hammaddelerden gerçekleştirilen reaksiyonlar da SHS reaksiyonlarına dahil edilebilmektedir. Bu ikinci gruba örnek olarak (11) numaralı eşitlikte verilen TiB_2 'nin sentez reaksiyonu verilebilmektedir [13].



TiC'ün saf titanyum kullanarak üretildiği SHS prosesi Şekil 2.6'da verilmektedir. Bu yöntemin zayıf bir noktası, saf Ti ve C'dan yola çıkarak [9] reaksiyona girecek pahalı başlangıç malzemelerinin gerekliliğidir. Bu durum, TiC sentezinde SHS işleminde TiO_2 , C ve Mg kullanılarak çözülebilmektedir [7].



Şekil 2.6. TiC'nin SHS prosesi şeması [13].

2.2.3 Termodinamik değerlendirme

SHS reaksiyonları yüksek ekzotermik karaktere sahiptir. Bu nedenle, reaksiyonlar başlatıldıktan çok kısa süre sonra sıcaklık yüksek seviyelere ulaşmaktadır. Kendiliğinden ilerleyen sentezinin reaksiyon entalpisi ($\Delta H_{\text{reaksiyon}}$), ürünlerin standart oluşum entalpisine ($\Delta H_{f,298}$) eşit olmaktadır. Adyabatik bir reaksiyonda, $\Delta H_{\text{reaksiyon}}$ değerine karşılık olarak reaksiyonun ulaşabileceği en yüksek sıcaklık verilmektedir. Bu sıcaklık, “adyabatik sıcaklık” olarak tarif edilmektedir ve T_{ad} ile gösterilmektedir. T_{ad} 'nin reaksiyon ürünlerinin ergime sıcaklıklarından (T_{erg}) düşük, eşit ya da yüksek olmasına göre reaksiyonun $\Delta H_{f,298}$ değeri aşağıda verilen üç farklı durum ortaya çıkmaktadır [17].

$$\Delta H_{f,298} = \int_{298}^{T_{ad}} C_{p(\text{ürünler})} dT \text{ eğer } T_{ad} < T_{erg} \quad (12)$$

$$\Delta H_{f,298} = \int_{298}^{T_{ad}} C_{p(\text{ürünler})} dT + v\Delta H_{erg} \text{ eğer } T_{ad} = T_{erg} \quad (13)$$

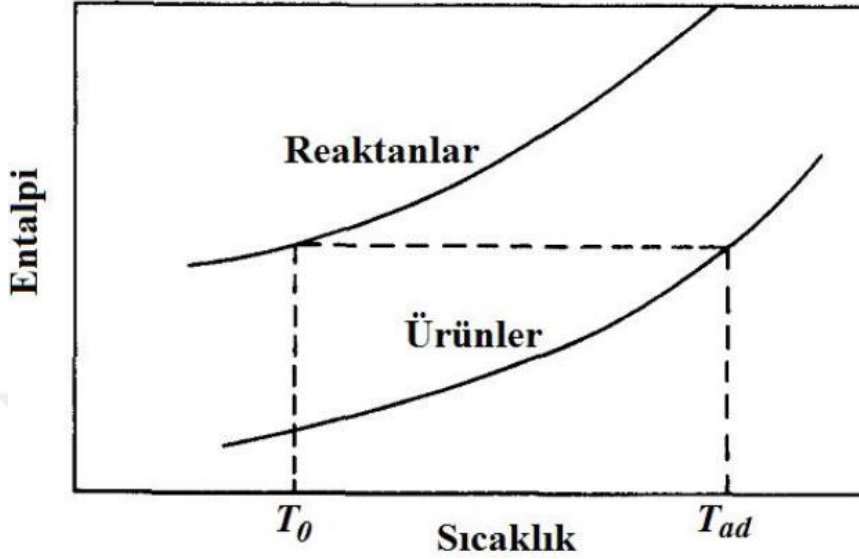
$$\Delta H_{f,298} = \int_{298}^{T_{ad}} C_{p(\text{ürünler})} dT + v\Delta H_{erg} + \int_{T_{erg}}^{T_{ad}} C_{p(\text{sıvı})} dT \text{ eğer } T_{ad} > T_{erg} \quad (14)$$

(13) numaralı eşitlikte v , sıvı ve katı fazlar karışımındaki sıvı fazın oranıdır. Ergime noktasında hem sıvı hem de katı fazın oluşumu mümkün olmaktadır [17]. Reaksiyonların T_{ad} değerlerini hesaplamak için gereken termodinamik veriler literatürde mevcuttur. Ancak deneysel olarak elde edilen veriler ile teorik olarak hesaplanan değerler arasındaki uyum eksiktir. Bunun nedeni, reaksiyonların gerçekten adyabatik olmamasıdır. Bu sebeple, bu tür hesaplamalar, reaksiyonların ekzotermik durumunu korumak için kılavuz görevi görmektedir. Başlıca karbürlere ait adyabatik sıcaklık değerleri de Çizelge 2.2’de gösterilmektedir [17].

Çizelge 2.2: Başlıca karbürlere ait T_{ad} değerleri [17].

Bileşik	T_{ad}, K
TiC	3290
ZrC	3758
HfC	4512
VC	2228
NbC	2821
TaC	2901
Mo ₂ C	1017
WC	1163

Bir dizi reaksiyonun gözlemlerine dayanarak elde edilen termodinamik veriler incelenmiş ve $\Delta H_{f,298}/C_{p,298}$ ile T_{ad} değerleri arasında lineer bir korelasyon olduğu tespit edilmiştir [17].



Şekil 2.7. T_{ad} 'nin hesaplanmasının şematik gösterimi [18].

Bir reaksiyonun kendiliğinden ilerleyen karakterde olup olmadığına dair bir diğer termodinamik veri, ilgili reaksiyonun spesifik ısı değeridir. Reaksiyonun spesifik ısı değeri, reaksiyona ait $\Delta H_{f,298}$ değerinin ürünlerin toplam ağırlıklarına bölünerek hesap edilmektedir. Hesaplanan spesifik ısı değerinin 2250 j/g ile 4500 j/g arasında olması istenmektedir. 2250 j/g'ın altındaki spesifik ısı değerlerine sahip reaksiyonlarda reaksiyon kendiliğinden ilerleyen karakterde olmayabilmektedir ve ürünler metalik karaktere sahip ise metal-curuf ayrımı gerçekleşmeyebilmektedir. 4500 j/g'ın üstündeki spesifik ısı değerlerine sahip reaksiyonlarda ise reaksiyon ürünleri, reaksiyonun aşırı ekzotermik doğasına bağlı olarak saçılma yolu ile kaybedilebilmektedir [6].

2.2.4 Kinetik değerlendirme

Sürecin kinetiğini anlamak için, bir reaksiyon odasına dikey olarak silindirik bir kompakt yerleştirilmekte ve üstten ateşlenmektedir. Uygun koşullar altında kendi kendini destekleyen bir reaksiyon dalgası başlatılmakta ve sabit yanma hızı ölçülmektedir. İlgi çekici olan ise reaksiyonun deneyin değişkenlerine bağımlılığıdır

(örneğin, numune çapı, numune bileşimi, ilk preslenmiş parçacıkların boyutu ve reaksiyon ürününün kendisi gibi bir eylemsiz bileşenle seyreltme derecesi gibi).

Azatyan ve ark. (1979), sürecin temel bir modeline dayalı olarak düzlemsel bir yanma cephesinin yayılma hızı için bir ifade türetmiştir. Bu modelde, hesaplamalar düzgün bir radyal dağılım (düzlemsel bir cephe) varsayılarak yapılır. Tek bir ısı kaynağının mevcut olduğu ve vücuttan tek ısı kaybının iletim ve radyasyon yoluyla olduğu ek varsayımları ile, Fourier'in tek boyutlu ısı denkleminin genelleştirilmiş formu yazılmıştır;

$$C_p \rho \frac{dT}{dt} = k \frac{d^2T}{dx^2} + Q \rho \Phi(T, \eta) - 2 \frac{\alpha}{r} (T - T_0) - 2 \epsilon \frac{\sigma}{r} (T^4 - T_0^4) \quad (15)$$

$$\Phi(T, \eta) = \frac{d\eta}{dt} \quad (16)$$

Burada C_p ısı kapasitesi, p yoğunluk, T sıcaklık, T_0 ortam sıcaklığı, η reaksiyona giren fraksiyon, t zaman, k termal iletkenlik, x aksel mesafe, Q reaksiyon ısısı veya ısı transfer katsayısı, r numune yarıçapı, E emisyon katsayısı, σ Stefan-Boltzman sabiti ve Φ kinetik fonksiyonu temsil etmektedir.

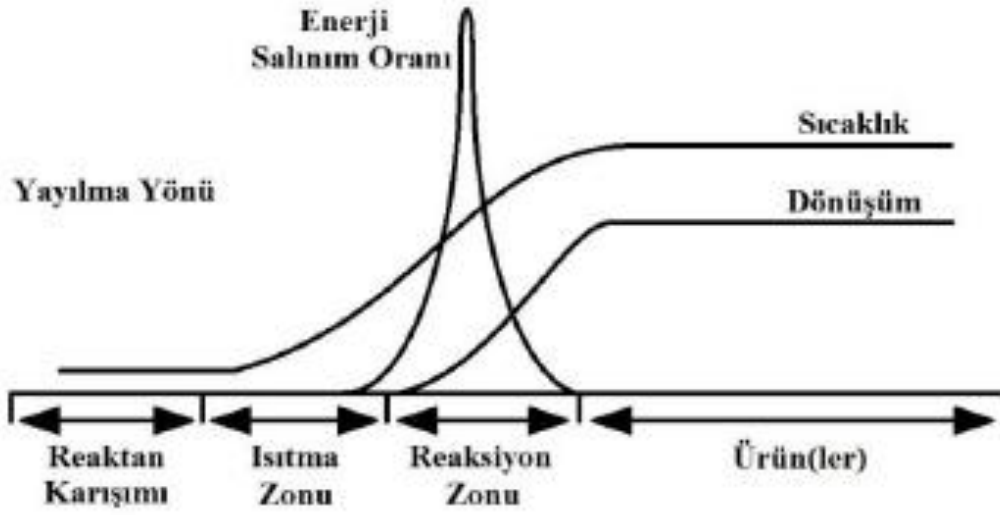
Ateşleme yüzeylerinden kaynaklanan geçici etkiler ve ısı kayıpları ihmal edilerek yukarıdaki denklem şu şekilde yeniden yazılabilir;

$$C_p \rho \frac{dT}{dt} = k \frac{d^2T}{dx^2} + Q \rho \Phi(T, \eta) \quad (17)$$

Yukarıdaki denklemin çözümünde;

$$u^2 = \sigma_n \frac{k}{Q \rho} \frac{RT_{ad}^2}{E} K_0 \exp \left(-\frac{E}{RT_{ad}} \right) \quad (18)$$

σ_n 'nin reaksiyonun sırasına bağlı olarak bir sabit olduğu, u 'nın hız, E 'nin aktivasyon enerjisi ve K_0 'ın bir sabit olduğu yazılabilir.



Şekil 2.8. SHS prosesinde yanma dalgasının ilerlemesiyle sıcaklığın, reaktan dönüşüm miktarlarının ve reaksiyon ısısının değişimi [14].

SHS reaksiyonu başlangıcında, yanma dalgasında durgunluk gözlemlenmektedir. Dar bir reaksiyon zonu içerisinde reaktanların dönüşümü gerçekleşmektedir. Bu tip reaksiyonlar, düşük aktivasyon enerjisine sahiptir ve reaksiyonlar güçlü bir şekilde kinetik kontrollü davranmaktadır. SHS reaksiyonlarının genelleştirilmiş sıcaklık dağılım/değişim miktarlarını gösteren grafik Şekil 2.8’te verilmektedir [14].

SHS reaksiyonların çok hızlı ilerlemeleri, reaksiyonların kinetik kontrollü karakterleri ve çok dar bir reaksiyon zonunda tüm reaktan-ürün dönüşümünün tamamlanması sayesinde gerçekleşmektedir [14].

Reaksiyonu başlatmak için gereken ısı girdisi nispeten düşüktür. Bir kez tutuşturulduktan sonra, reaksiyon tarafından açığa çıkan enerji, bitişik reaktan tabakalarını ısıtmak ve yanmalarını başlatmak için kullanılmaktadır. Bu da kendiliğinden ilerleyen bir reaksiyona yol açmaktadır. SHS reaksiyonunun çok hızlı gerçekleşmesi de enerji sarfiyatını düşürmektedir. Bu enerji tasarrufu da maliyetin azalmasına katkı sağlar. [14].

SHS'nin en önemli özellikleri, yüksek sıcaklık (2000 ila 4000 K), hızlı hareket eden yanma cepheleri ($0,1$ ila 25 cm.s^{-1}) ve son derece yüksek ısıtma hızlarıdır (104 ila 106 K.s^{-1}). Düşük maliyetli ekipman ve düşük enerji tüketimini birleştiren bu işlem,

endüstride yaygınlaşmasını gerektirecek birçok avantaja sahiptir. Bazı ürünler artık SHS tarafından sentezlenmektedir [19].

Enerji tasarrufu, SHS'nin geleneksel malzeme üretim tekniklerine göre sahip olduğu birçok avantajdan sadece biridir. Diğer avantajlardan bazıları şunlardır: işlemin basitliği, ürünlerin daha yüksek saflığı, ürünlerin aynı anda oluşturulması, aynı ürünleri sentezlemek için hammaddelerin daha ucuz olanlarla ikame edilmesi ve reaktanların hızlı reaksiyonu nedeniyle nano malzemelerin sentezlenebilmesi [19].

SHS süreçlerini etkileyen birçok termodinamik ve kinetik parametre bulunmaktadır. Ayrıca hammaddelerin ortalama partikül boyutu ve hazırlanma süreçleri de üretimi etkilemektedir [14]. TiC, SHS yolu ile elde edilen ilk bileşiktir. SHS ile ilgili ilk makalelerde [20,21], laboratuvar ölçeğinde titanyum karbür sentezinin olasılığı gösterilmiştir. Argon basıncı ve titanyum ortalama partikül boyutunun bir fonksiyonu olarak yanma ön yayılma hızı incelenmiş olup yanma hızının argon basıncına bağlı olmadığı gösterilmiştir [22].

Oksijen, karbürlerde ve oksitli olmayan pek çok seramikte istenmeyen bir kontaminasyondur. SHS reaksiyonları esnasında olası oksidasyonun önüne geçmek ve sentez verimini yükseltmek için reaksiyonların argon gibi koruyucu bir atmosfer altında gerçekleştirilmesi mümkündür [22].

Sonuç olarak, SHS tekniği bugüne kadar 700'den fazla gelişmiş malzeme türü hazırlamak için geleneksel yöntemlere önemli bir alternatif olarak kabul edilmiştir ve uygulanmaktadır [19].



3. MATERYAL VE METOT

Bu tez çalışmasında, oksitli hammaddelerden SHS metodu ile ticari kalite titanyum karbür elde edilmesi amacıyla deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. TiC üretim yöntemi olarak (19) numaralı reaksiyonda gösterilen SHS prosesi seçilmiş olup saflaştırma amacıyla sentezlenen SHS ürünlerine HCl ile liç işlemi uygulanmıştır.



Termokimyasal modelleme çalışmaları için FactSage 6.3 termodinamik simülasyon yazılımı ve HSC Chemistry 6.12 yazılımı kullanılmıştır. Modelleme çalışmalarında kullanılan modüller “Reaction Equations” ve “Equilibrium Compositions”tır”. Bu yazılımlar aracılığıyla reaktanların adyabatik sıcaklıkları, spesifik ısı değeri, termodinamik verileri ve oluşabilecek reaksiyon ürünleri modellenmiştir.

Reaktanların tüm kurutma işlemleri için Protek Lab marka PLF-120 model etüv kullanılmıştır. Enerji kaynağı olarak Varsan marka varyak kullanılmıştır. Liç deneyleri için Weightlab marka, WN-H320 model manyetik karıştırıcı üzerinde ve beher içerisinde yapılmıştır.

Deneysel çalışmalarda elde edilen TiC esaslı ürünlerin nitel karakterizasyonları için Bruker TM D8 Advance X-ışınları difraksiyon spektrometresi (XRD), JEOL 6335F JSM scanning electron microscopy (SEM) ve Dynamic light scattering (DLS) metodu kullanılmıştır. SHS ve liç ürünleri ayrı ayrı analiz edilerek karşılaştırmalar yapılmıştır.

Açık atmosferde yapılan deneysel çalışmalarda bakır pota kullanılırken argon atmosferi altında yapılan deneysel çalışmalarda silindir şeklinde çelik reaktör içerisine yerleştirilmiş seramik pota kullanılmıştır.

3.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Malzemeler

Titanyum karbür kaynağı olarak toz halde titanyum dioksit (TiO₂) ve karbon (C), redüktan olarak ise magnezyum (Mg) kullanılmıştır. SHS deneylerinin bir kısmı açık atmosferde, bir kısmı ise argon atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Liç işlemi için ağırlık %37’lik Merck kalite hidroklorik asit (HCl) ve distile su (iletkenlik 0,55 µS/cm) kullanılmıştır.

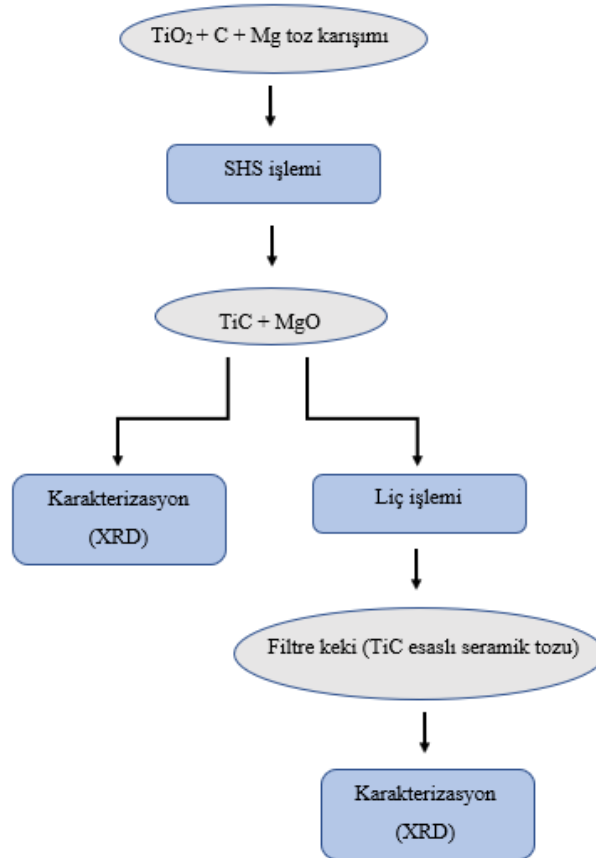
Redüktan malzemelerin ortalama partikül boyutları, metalotermik proseslerde önemli parametrelerden biridir. Deneysel çalışmalarda kullanılan Mg'nin ortalama partikül boyutu 88,89 μm 'dir.

Çizelge 3.1: SHS prosesinde kullanılan reaktanların safiyet oranları.

Hammadde	Üretici	Safiyet, %
TiO ₂	Merck	$\geq 99,0$
Mg	Magnezyum ve Met. Tozları	99,7
C		99,0

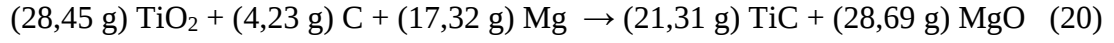
3.2. Metot

TiC sentezi, SHS ve liç işlemi olmak üzere iki aşamadan oluşmaktadır. Bu çalışmanın aşamalarını özetleyen iş-akış şeması Şekil 3.1'te gösterilmiştir.



Şekil 3.1. SHS metodu ile TiC üretimi iş – akış şeması.

Çalışmanın ilk adımı olan SHS deneyleri için TiO_2 , C ve Mg tozları farklı stokiyometrik oranlarda hazırlanmıştır. Reaktan toz karışımlarının hazırlanması (19) numaralı eşitliğe uygun stokiyometride gerçekleştirilmiştir. Tam stokiyometride hazırlanan toz karışımı için reaksiyon potasına 50 g reaktan toz karışımı şarj edilmiştir ve tam stokiyometri için şarj bileşenlerinin kısmi ağırlıkları (20) numaralı eşitlikte verilmektedir.



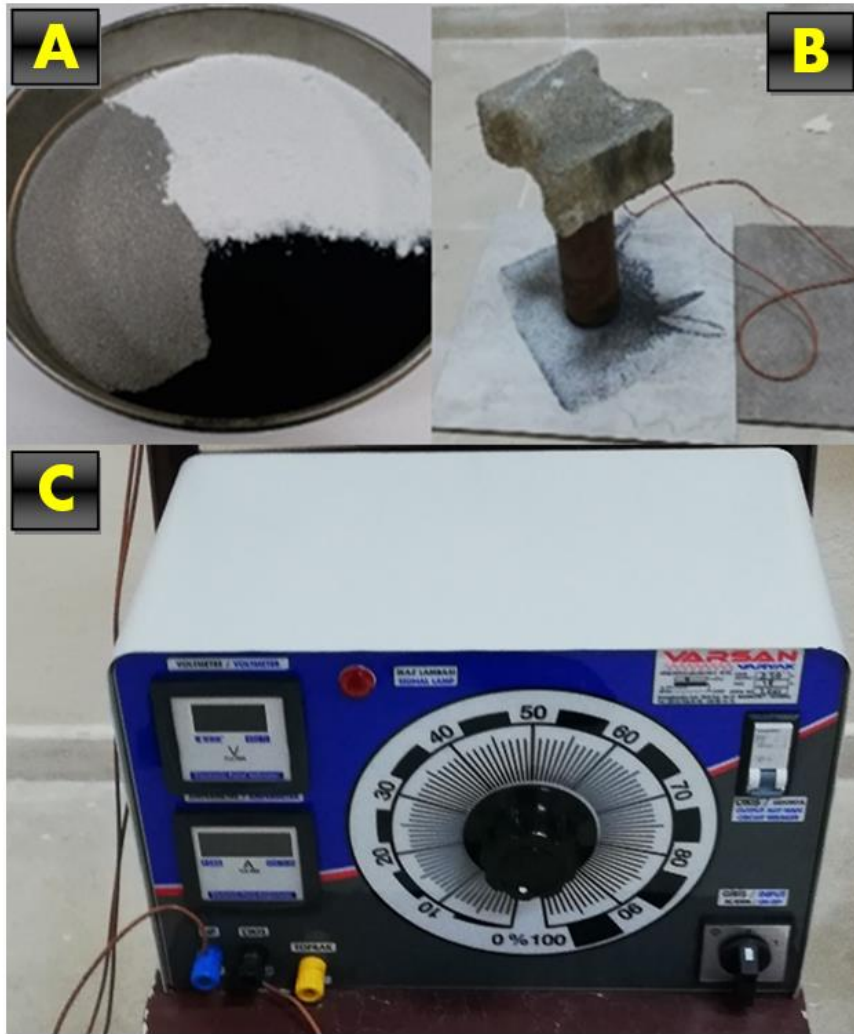
Hazırlanan hammaddeler reaksiyona girmeden önce etüvde 105°C sıcaklıkta 90 dk. süre ile kurutulmuş ve sonrasında homojen bir hale gelene dek karıştırılmıştır. Karıştırma sonrası oluşan bu gri toz karışımı bakır potaya alınmıştır. Nikel-krom tel kullanılarak yapılan direnç, elektrik akımı verecek olan varyakın kablolarına bağlanmış, pota duvarlarına temas etmeyecek şekilde toz karışımı içerisine yerleştirilmiştir. Kablolar, pota üzerine ağırlık konularak sabitlenmiş ve saçılmayı önlemek için potanın ağzı kapatılarak sistem kurulmuştur (Şekil 3.2). Daha sonra elektrik akımı verilerek reaksiyon başlatılmış ve SHS deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.2. Deneysel çalışmalar için hazırlanan hammaddelerin stokiyometrik oranları.

Kod	Atm.	Stokiyometri		
		TiO_2	C(α)	Mg (β)
Seri 1	Hava	1,0	1,0	0,9 – 1,0 – 1,1 – 1,2
Seri 2	Hava	1,0	1,1	0,9 – 1,0 – 1,1 – 1,2
Seri 3	Argon	1,0	1,1	0,9 – 1,0 – 1,1 – 1,2
Seri 4	Hava	1,0	1,5 – 2,0 – 3,0	1,1
Seri 5	Argon	1,0	1,5 – 2,0 – 3,0	1,1

Hammaddelerden toplamda 5 seri hazırlanmıştır. Seri 1’de TiO_2 ve C stokiyometrisi 1x’te sabit tutulmuş ve Mg stokiyometrisi 0,9x’ten 1,2x’e kadar arttırılarak açık

atmosferde 4 deney yapılmıştır. Seri 2’de TiO_2 1,0x’te C ise 1,1x’te sabit tutulmuş ve yine Mg stokiyometrisi artırılarak açık atmosferde 4 deney gerçekleştirilmiştir. Seri 3’te ise Seri 2’de belirlenen stokiyometrilere bir set daha hazırlanarak bu defa argon altında denemeler yapılmıştır. Bu üç seriden alınan sonuçlar göz önünde bulundurularak Mg stokiyometrisi 1,1x’te sabit tutulmuş ve C stokiyometrisi üzerinde denemeler yapılmaya başlanmıştır. Seri 4’de TiO_2 (1,0x) ve Mg (1,1x) sabit tutularak 3 farklı C stokiyometrisi hazırlanmış ve açık atmosferde denemeler yapılmıştır. Aynı stokiyometrilere hazırlanan Seri 5’te ise argon altında deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Hazırlanan bu serilerin stokiyometrik oranları Çizelge 3.2’te verilmektedir.

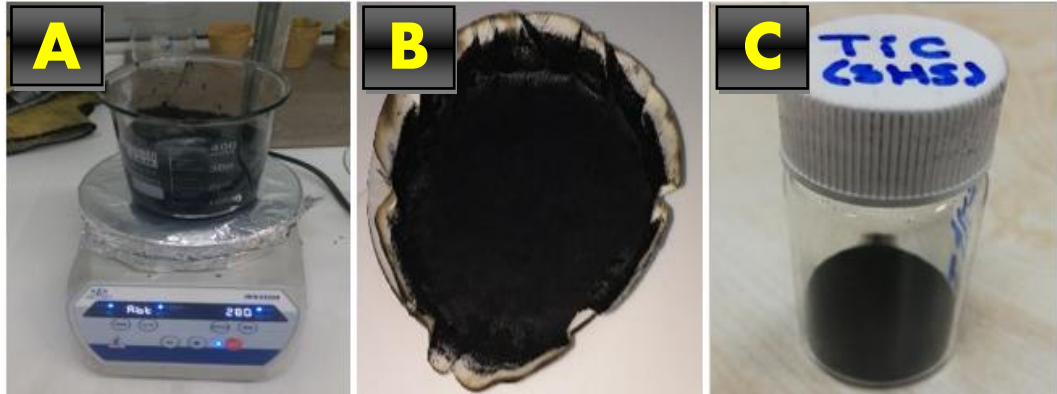


Şekil 3.2. Açık atmosferde gerçekleştirilen SHS deneyleri: (A) reaktanlar, (B) bakır SHS potası ve (C) varyak (güç kaynağı).



Şekil 3.3. Argon atmosferinde gerçekleştirilen SHS deneyleri: (A) Seramik pota içerisindeki reaktanlar, (B) SHS reaksiyonu öncesi ve (C) SHS reaksiyonu devam ederken.

Deneysel çalışmaların ikinci aşamasında sentezlenen TiC ve magnezyum oksit esaslı bileşikler içeren SHS ürünü tozlara, TiC fazlarının saflaştırılması için HCl liçi uygulanmıştır. SHS sonucu elde edilen bu ürünler 1/10 katı/sıvı oranında HCl çözeltisi ile liç edilmiş ve 280 rpm karıştırma hızı ile manyetik karıştırıcı kullanılarak, oda sıcaklığında 60 dk. boyunca liç edilmiştir. Liç çözeltisi hazırlanırken hacimce %77 asit, %23 distile su kullanılmıştır. Böylece 9,3 M çözelti elde edilmiştir. Her liç çalışmasında 10 g numune kullanılmıştır.



Şekil 3.4. Liç deneylerinden seçilmiş fotoğraflar: (A) Liç esnasında, (B) filtre keki ve (C) kurutulmuş filtre keki.

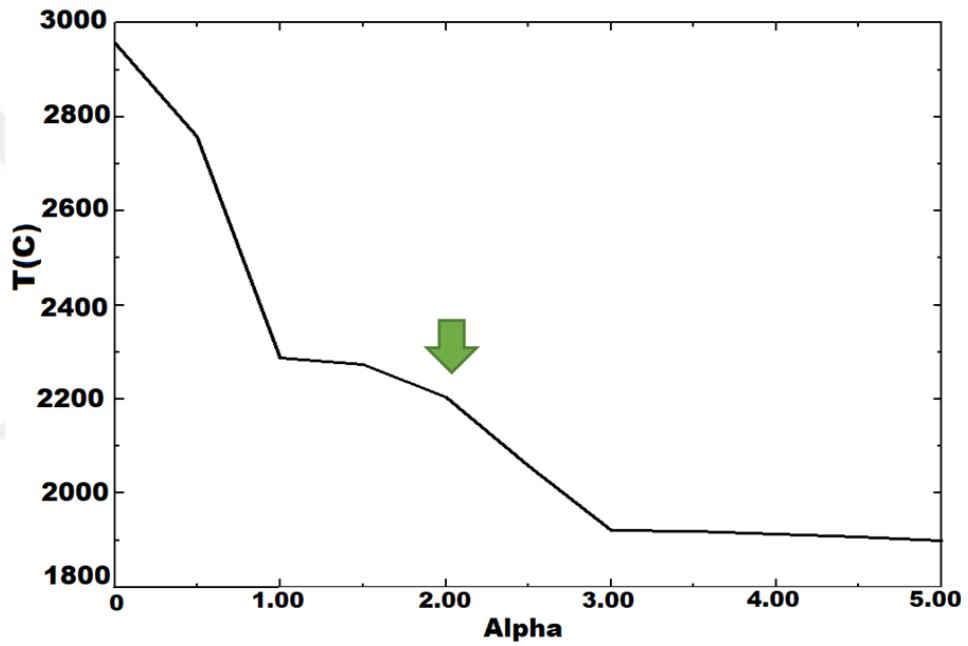
Liç işlemleri sonucunda oluşan çözeltiler vakum pompası ve nuçe erleni yardımı ile filtre kağıdından geçirilerek sıvı fazdan arındırılmış, distile su ile yıkanmıştır Geriye filtre kağıdı üzerinde TiC esaslı filtre keki kalmıştır. Filtre keki etüvde 105 °C’de 150 dk. boyunca kurumaya bırakılmıştır. Kurutma işleminden sonra filtre kağıdı üzerinde kalan ürün havanda öğütülerek XRD ile karakterize edilmiştir.



4. TARTIŞMA VE SONUÇ

4.1 Termokimyasal Modellemelerin Sonuçları

Gerçekleşmesi planlanan reaksiyonun %100 stokiyometrik şartlarda adyabatik sıcaklığı FactSage 6.3 yazılımı ile belirlenmiş olup yaklaşık 2300 °C'dir (Şekil 4.1). Adyabatik sıcaklık değeri 3x Mg stokiyometrisine kadar hızlı bir azalış göstermek ile beraber, bu stokiyometrik değerde dahi 1900 °C'nin üstündedir. 5x Mg stokiyometrisine kadar artan değerlerde bile adyabatik sıcaklık değerinin, reaksiyonların kendiliğinden ilerlemesi için gereken sıcaklık değerinden yani 1527 °C'den büyük olduğu görülmüş ve tepkimenin gerçekleşebileceği anlaşılmıştır.



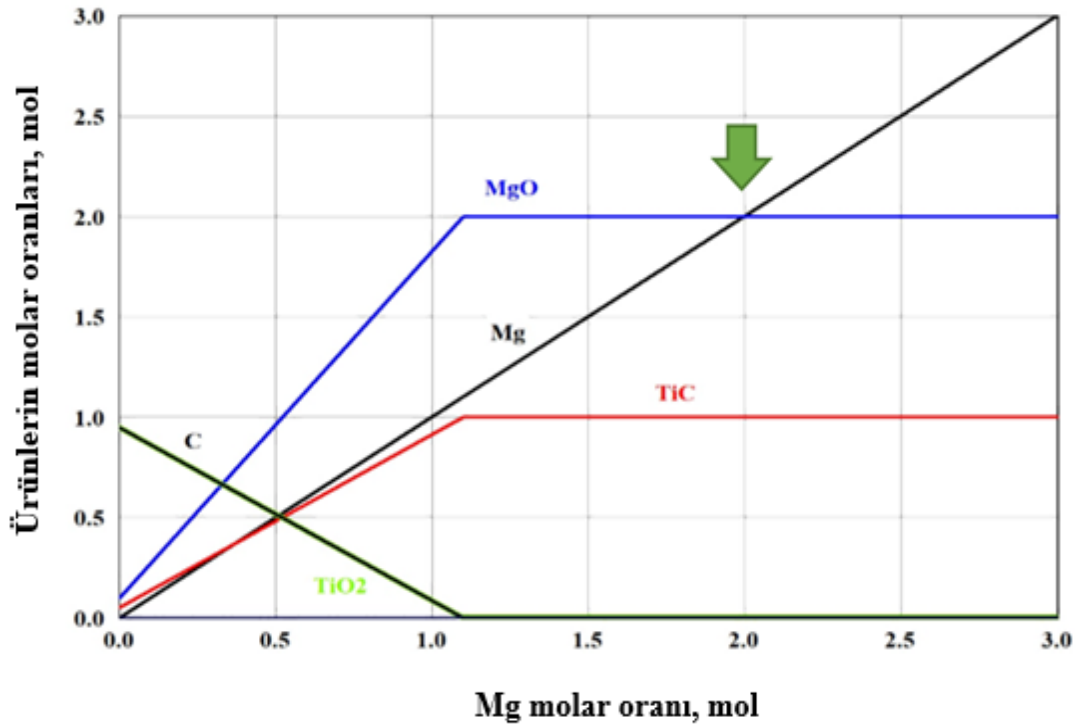
Şekil 4.1. Artan magnezyum stokiyometrisi ile adyabatik sıcaklık değişimi (FactSage).

Çizelge 4.1: (19) numaralı eşitlik için hesaplanmış termodinamik veriler (HSC Chemistry).

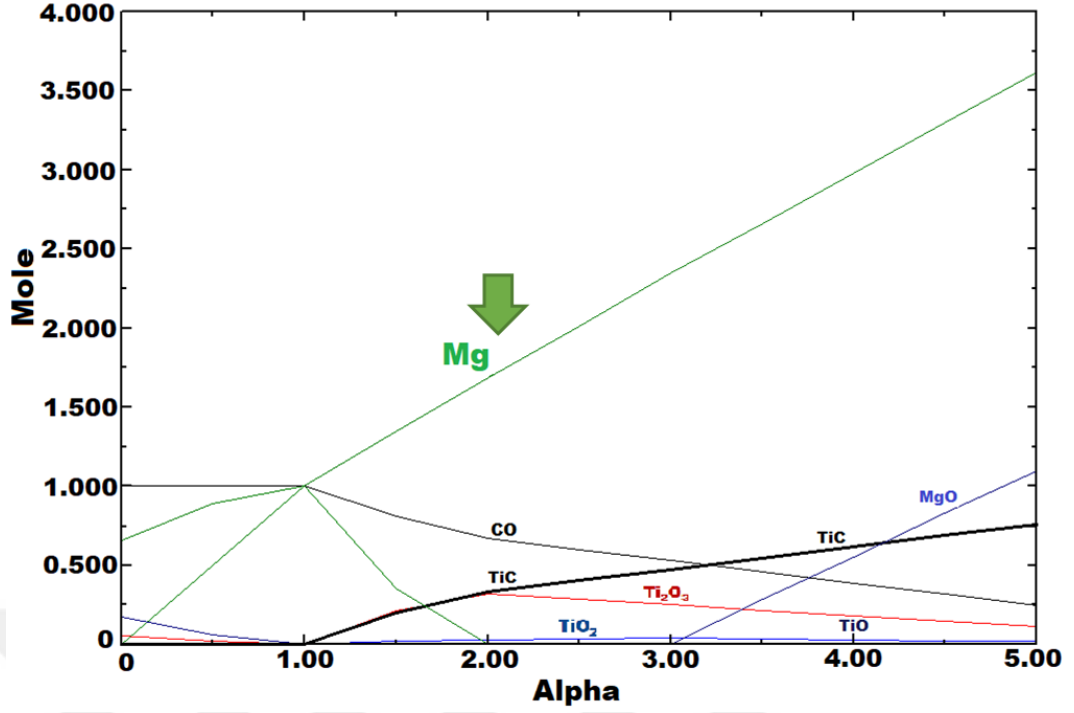
ΔH_{rxn} , kJ/mol	-442,95
$\Sigma_{reaktan} M$, g/mol	140,49
Specific Heat, J/g	-3152,92

(5) numaralı reaksiyona göre artan Mg mol oranları için oluşabilecek potansiyel ürünler modellenmiştir. Yapılan modellemelerden HSC Chemistry ile yapılan modelleme Şekil 4.2’de FactSage ile yapılan modelleme ise Şekil 4.3’te gösterilmektedir.

Özellikle FactSage ile yapılan modelleme çalışması incelendiğinde, stokiyometrik olarak elde edilmesi gereken TiC miktarının (1,0 mol) daha altında bir TiC miktarının elde edilebileceği, bunun sebebinin de reaksiyon esnasında ortaya çıkabilecek $\text{CO}_{(g)}$ bileşiğinin olduğu öngörülmüştür. Bu sebeple deneysel çalışmalarda, teorik C miktarından çok daha fazla C kullanılmasına (3x’e kadar) ve deneysel çalışmaların koruyucu atmosfer (Ar) altında da yapılmasına karar verilmiştir (Seri 4 ve Seri 5).



Şekil 4.2. SHS reaksiyonlarında ürünlerin artan Mg stokiyometrisi ile değişimi (HSC Chemistry).



Şekil 4.3. SHS reaksiyonlarında ürünlerin artan Mg stokiyometrisi ile değişimi (FactSage).

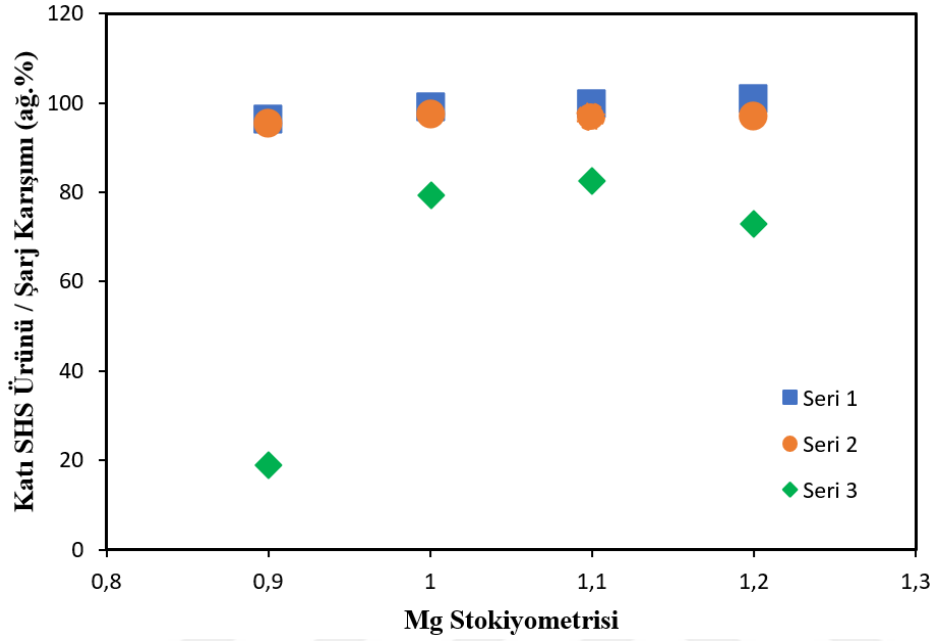
4.2 SHS Çalışmalarının Sonuçları

Yapılan SHS deneyleri sonucunda elde edilen ürünler ilk olarak tartılmış, kazanılan ve saçılan fazların yüzdeleri belirlenmiştir. SHS ve takip eden liç deneylerinden elde edilen tozlar XRD tekniği kullanılarak karakterize edilmiştir. Bu analizler XRD cihazında 10° - 90° aralığında gerçekleştirilmiştir. Seri 1, Seri 2, Seri 3 ve Seri 4'ün 3. deneylerinde (1,1x Mg stokiyometrisi) SHS ürünü daha yüksek oranda elde edildiğinden, hem SHS hem de liç ürünleri XRD yöntemi ile karakterize edilmiştir. Seri 5'te ise XRD yöntemi sadece liç ürünlerinin karakterizasyonunda kullanılmıştır.

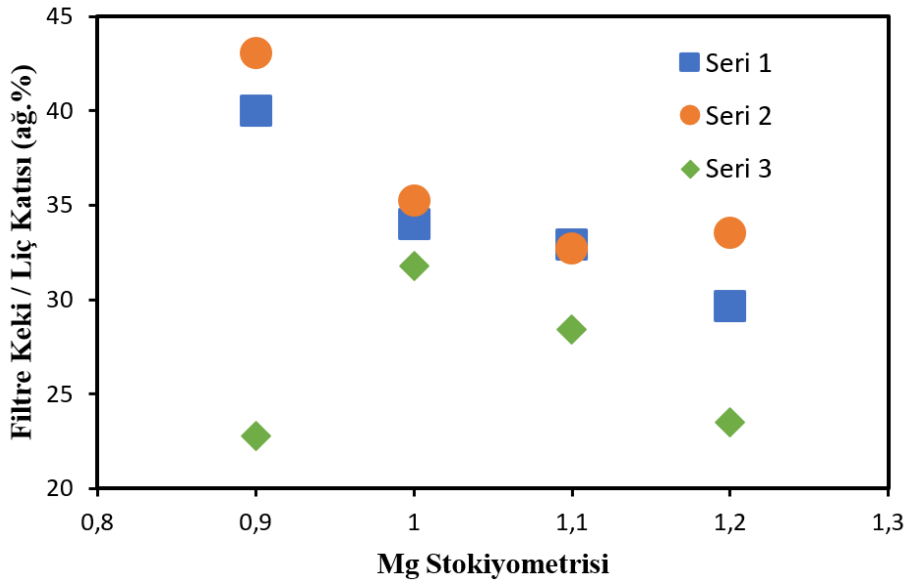
4.2.1 SHS deneylerinde Mg stokiyometrisinin etkisi

Seri 1, Seri 2 ve Seri 3 SHS ve liç ürünlerinin ağırlık yüzdeleri Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'te verilmiştir. Seri 1 ve Seri 2'deki SHS deneylerinin açık atmosferde gerçekleştirilmiş olmasının, ürünlerde oksidasyona ve buna bağlı bir miktar ağırlık artışına da sebep olabileceği düşünülmektedir. Bu sebeple argon atmosferi altında gerçekleştirilen Seri 3 deneylerinde SHS ürünlerinin ağırlıklarının, saçılmanın da etkisi ile daha düşük çıkmış olduğu öngörülmektedir (Şekil 4.4). Ayrıca, ürünlerin

oksitlenmesi sonucu ortaya çıkan daha kompleks titanatlı ve/veya magnezyum oksitli fazların HCl içerisinde çözünürlüğünün MgO'ya göre düşük olması da liç deneyleri sonucunda, Seri 1 ve Seri 2'de gözlemlenen filtre keki ağırlıklarının Seri 3'e göre daha fazla olmasının bir nedenidir [14].



Şekil 4.4. Mg stokiyometrisi değişimli SHS deneyleri sonucu ürünlerin ağırlık değişim yüzdeleri.



Şekil 4.5. Mg stokiyometrisi değişimli liç deneyleri sonucu ürünlerin ağırlık değişim yüzdeleri.

Seri 1'e ait 3. deney yani Mg stokiyometrik miktarının 1,1x katının kullanıldığı deneysel çalışma sonucu oluşan SHS ve liç ürünlerinin ağırlıkça yüzdelерinin, serinin diğer denemelerine oranla daha yüksek olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.2. Seri 1 deneysel çalışmaların şartları ile SHS ve liç ürünlerinin şarj malzemesine göre oranlarındaki değişim (ağ.%).

TiO₂-C-Mg (x stokiyometrik miktar)	Seri 1 (açık atmosfer)	
	SHS	Liç
1,0-1,0-0,9-A	96,37	40,00
1,0-1,0-1,0-A	99,10	34,00
1,0-1,0-1,1-A	99,87	32,95
1,0-1,0-1,2-A	100,75	29,70

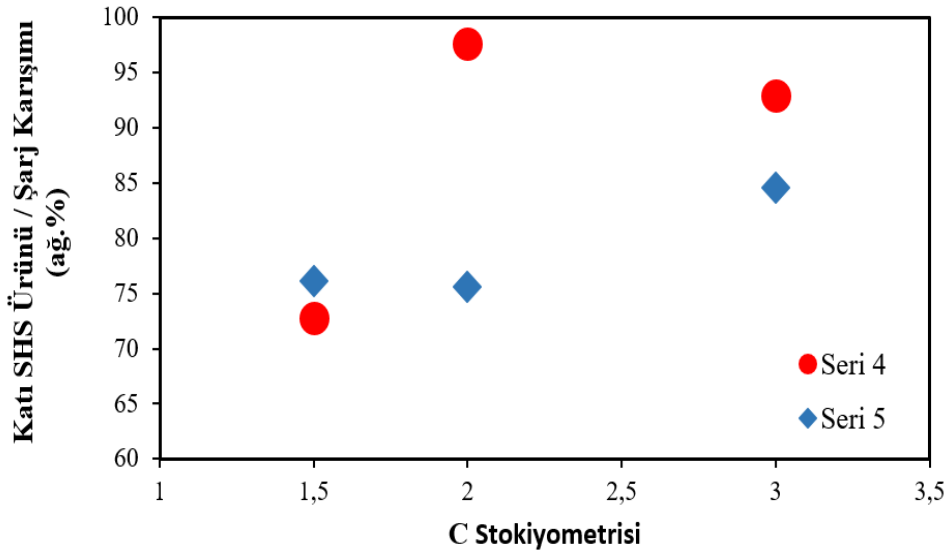
Seri 2 (açık atmosfer) ve Seri 3'te (Ar atmosferi) C stokiyometrisi Seri 1'e göre artırılarak (1,0x'ten 1,1x'e) deneysel çalışmalar yürütülmüştür. 3 seride de Mg stokiyometrisinin artışının ürün oluşumuna pozitif bir etki sağladığı gözlemlenmiştir. Bu nedenle daha sonraki serilerde Mg stokiyometrisi en verimli sonuçları veren 1.1x'de sabit tutulmuş ve diğer parametreler incelenmiştir.

Çizelge 4.3. Seri 2 ve Seri 3 deneysel çalışmaların şartları ile SHS ve liç ürünlerinin şarj malzemesine göre oranlarındaki değişim (ağ.%).

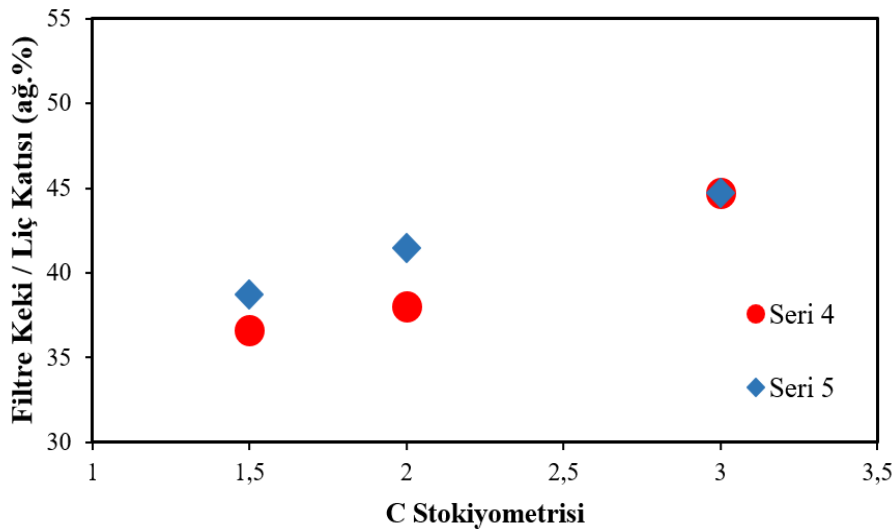
TiO₂-C-Mg (x stokiyometrik miktar)	Seri 2 (açık atmosfer)		Seri 3 (Ar)	
	SHS	Liç	SHS	Liç
1,0-1,1-0,9-(A veya Ar)	95,40	43,08	18,83	22,76
1,0-1,1-1,0-(A veya Ar)	97,52	35,28	79,25	31,79
1,0-1,1-1,1-(A veya Ar)	96,64	32,70	82,61	28,42
1,0-1,1-1,2-(A veya Ar)	96,78	33,52	72,95	23,52

4.2.2 SHS deneylerinde C stokiyometrisinin etkisi

C stokiyometrisinin artışının deney sonuçlarını olumlu etkilediği ve genel olarak elde edilen ürün miktarını artırdığı tespit edilmiştir. Şekil 4.3'te görülen CO oluşumuna ve C artışının Seri 2 ve 3'te gösterdiği olumlu sonuçlara dayanarak Seri 4 (açık atmosfer) ve Seri 5'te (Ar atmosferi) Mg stokiyometrisi 1,1x'te sabit tutulmuş ve C stokiyometrisi 3,0x'e kadar artırılmıştır.



Şekil 4.6. C stokiyometrisi değişimli SHS deneyleri sonucu ürünlerin ağırlık değişim yüzdeleri.



Şekil 4.7. C stokiyometrisi değişimli liç deneyleri sonucu ürünlerin ağırlık değişim yüzdeleri.

C stokiyometrisinin en yüksek olduğu (3,0x) deneysel çalışma, en yüksek verimde SHS ve liç ürünlerini vermiştir.

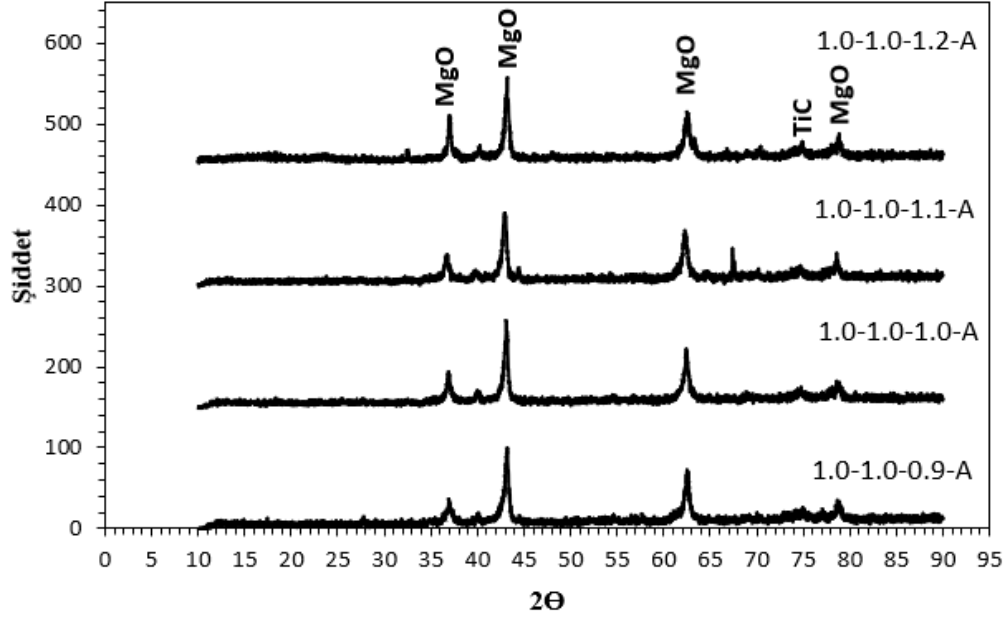
Çizelge 4.4: Seri 4 ve Seri 5 deneysel çalışmaların şartları ile SHS ve liç ürünlerinin şarj malzemesine göre oranlarındaki değişim (ağ.%).

TiO₂-C-Mg	Seri 4 (açık atmosfer)		Seri 5 (Ar)	
(x stokiyometrik miktar)	SHS	Liç	SHS	Liç
1,0-1,5-1,1 (A veya Ar)	72,81	36,62	76,10	38,70
1,0-2,0-1,1 (A veya Ar)	97,66	38,01	75,57	41,50
1,0-3,0-1,1 (A veya Ar)	92,97	44,70	84,60	44,70

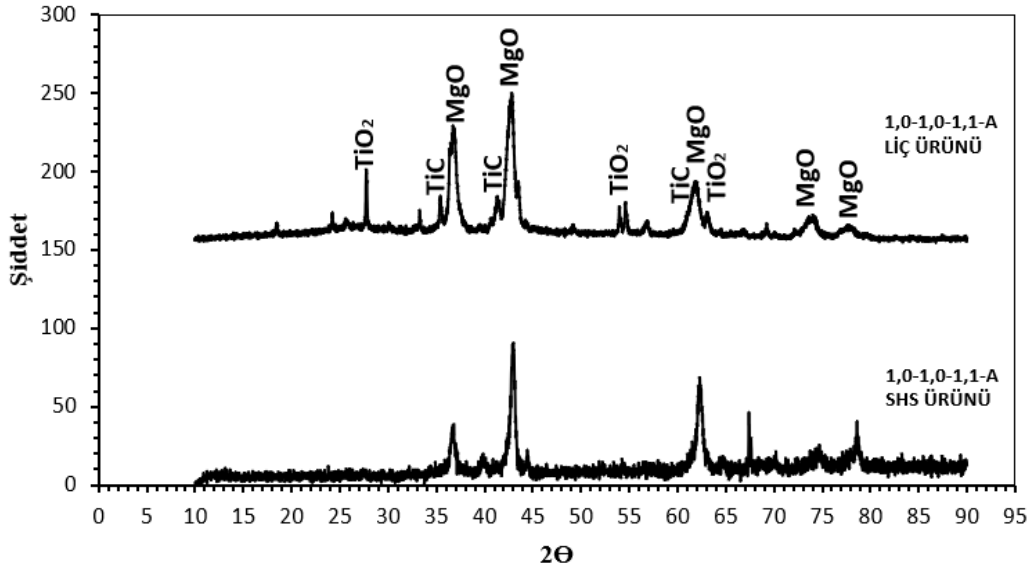
4.3 XRD Analizleri Sonuçları

Ürünlerin ağırlıkça yüzdeleri ve en verimli sonuçlar belirlendikten sonra yüksek değerlere sahip numuneler XRD yöntemi ile karakterize edilmiştir.

Seri 1'in dört SHS ürünü XRD yöntemi ile karakterize edilmiş ve karşılaştırmalı grafik haline getirilmiştir (Şekil 4.8). Ağırlıkça yüzdesi ve XRD sonucu incelendiğinde 3. deney yani 1,1x Mg stokiyometrisi kullanılan karışım diğerlerine oranla daha yüksek oranda TiC oluşumuna neden olduğu kanaati oluşmuştur. Bu nedenle sadece 3. deneyin liç ürününe XRD karakterizasyonu yapılmıştır. 3. deneyin SHS ve liç ürünlerinin XRD analiz grafikleri karşılaştırmalı olarak Şekil 4.9'da verilmiştir.



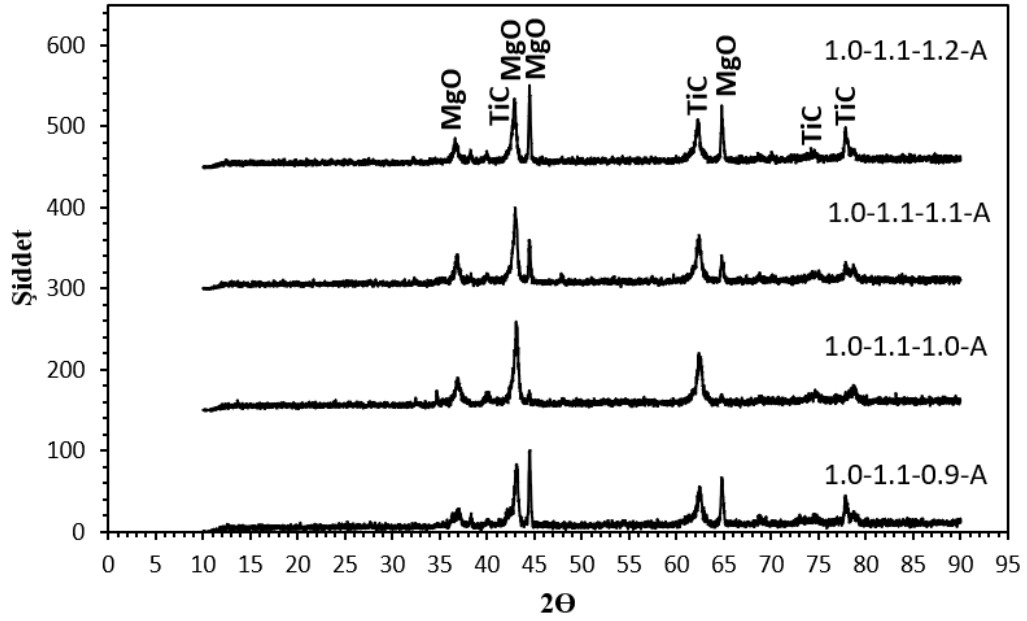
Şekil 4.8. Seri 1 SHS ürünlerinin XRD paternleri.



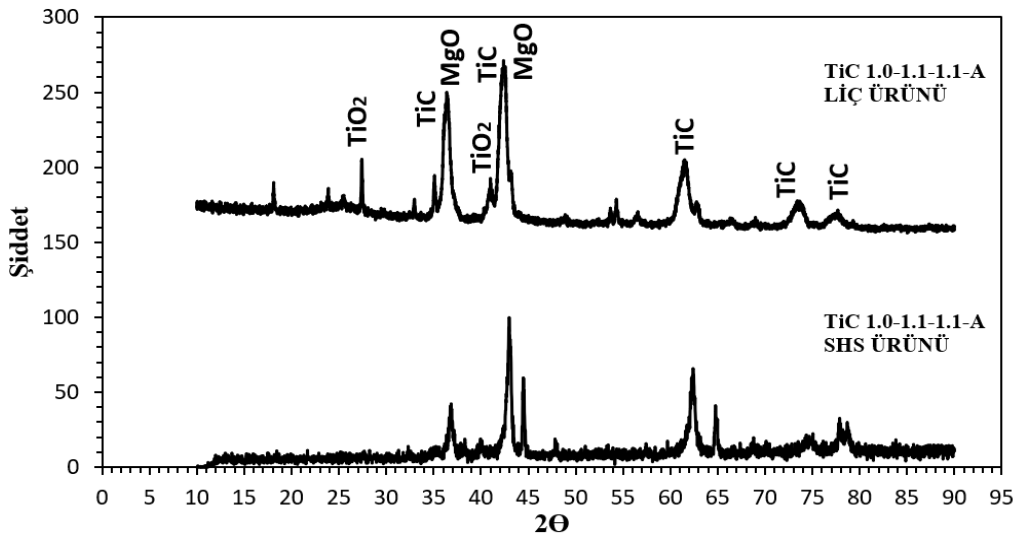
Şekil 4.9. Seri 1, Deney 3 (1,1x Mg) karşılaştırmalı XRD paterni.

Şekil 4.9’da verilen karşılaştırmalı grafikte TiC oluşumunu gösteren pikler belirtilmiştir. Mg stokiyometrisinin bu seri için en uygun değeri 1,1x olarak belirlenmiştir.

Seri 2’de C stokiyometrisinde yapılan artış sonucunda ağırlıkça yüzdelerin yanı sıra XRD sonuçlarının olumlu etkilendiği görülmektedir. Şekil 4.10’de Seri 2’nin XRD sonuçları karşılaştırmalı grafik olarak verilmiştir. Liç işlemi sonucunda oluşan ürünlerden 1,1x Mg stokiyometrilili karışım karakterize edilmiştir. Elde edilen SHS ve liç ürünlerinin XRD sonuçları karşılaştırmalı grafik olarak Şekil 4.11’de verilmiştir. C stokiyometrisinin artışının olumlu etkisi, TiC piklerinin şiddetinin artışından anlaşılabilmektedir.

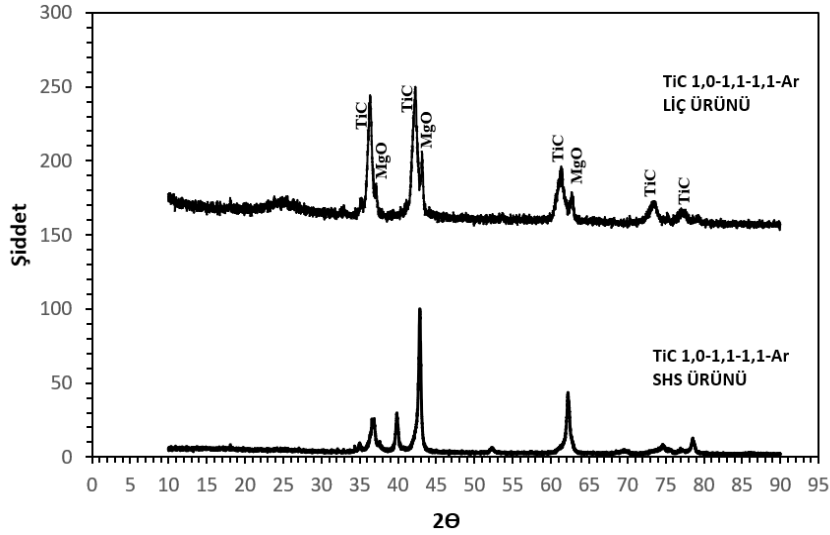


Şekil 4.10. Seri 2 SHS deneyleri sonucu XRD paternleri.



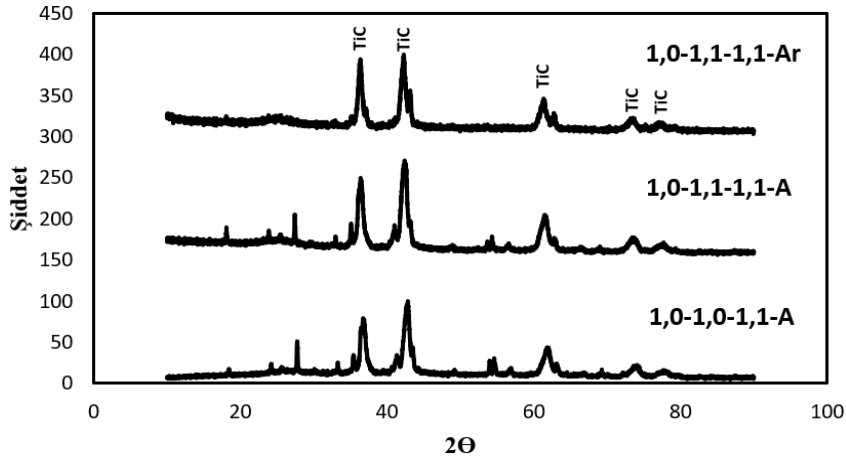
Şekil 4.11. Seri 2, Deney 3 (1,1x Mg) karşılaştırmalı XRD paterni.

Seri 2’de C stokiyometrisinin artışının pikler üzerindeki olumlu etkisi görülebilmektedir. Seri 1’e kıyasla daha yüksek şiddette pikler oluşmuştur. Seri 3’te ise Seri 2’de belirlenen stokiyometrilere hazırlanan reaktanlara uygulanan argon atmosferi oksidasyonu engellemiş ve ürünü daha yüksek saflıkta elde etmemizi sağlamıştır. Şekil 4.12’de argon altında denemesi yapılan Seri 3’ün 3. deneyinin (1,1x Mg stokiyometrisi) karşılaştırmalı XRD grafiği verilmektedir.



Şekil 4.12. Seri 3, Deney 3 (1,1x Mg) karşılaştırmalı XRD paterni.

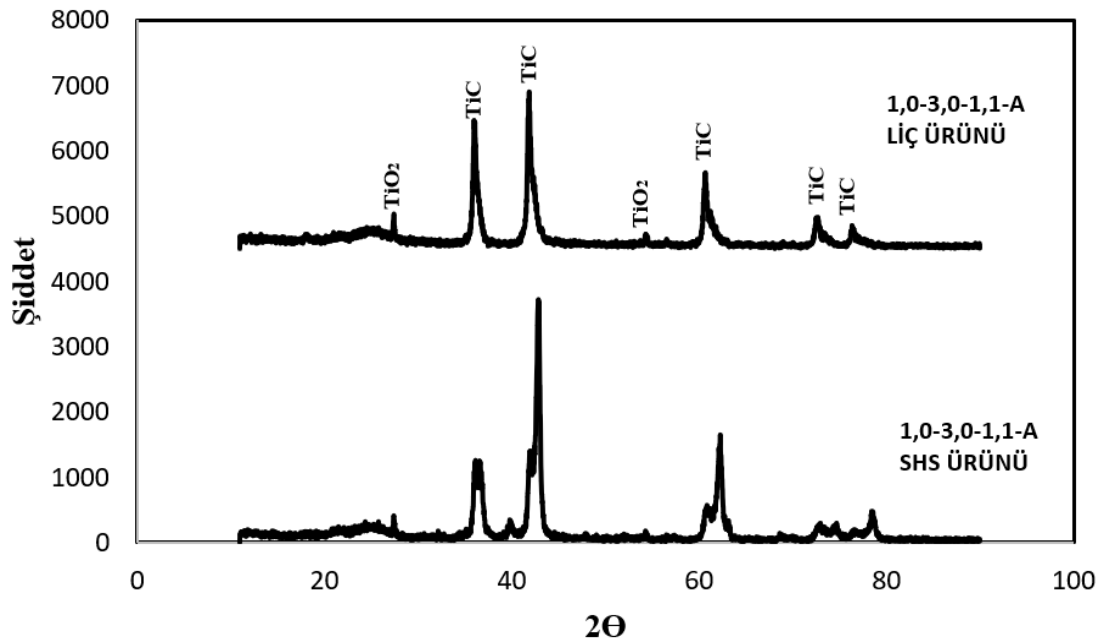
İlk 3 deney serisinde yapılan çalışmalarda, 1,1x Mg stokiyometrisinin daha verimli sonuçlar verdiği tespit edilmiştir. Ayrıca C stokiyometrisinin artışının da olumlu etki sağladığı görülmüştür. Şekil 4.13’te Seri 1, 2 ve 3’ün en verimli liç ürünlerinin karakterizasyonları karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.13. 1,1x Mg stokiyometrilili denemelerin karşılaştırmalı grafiği.

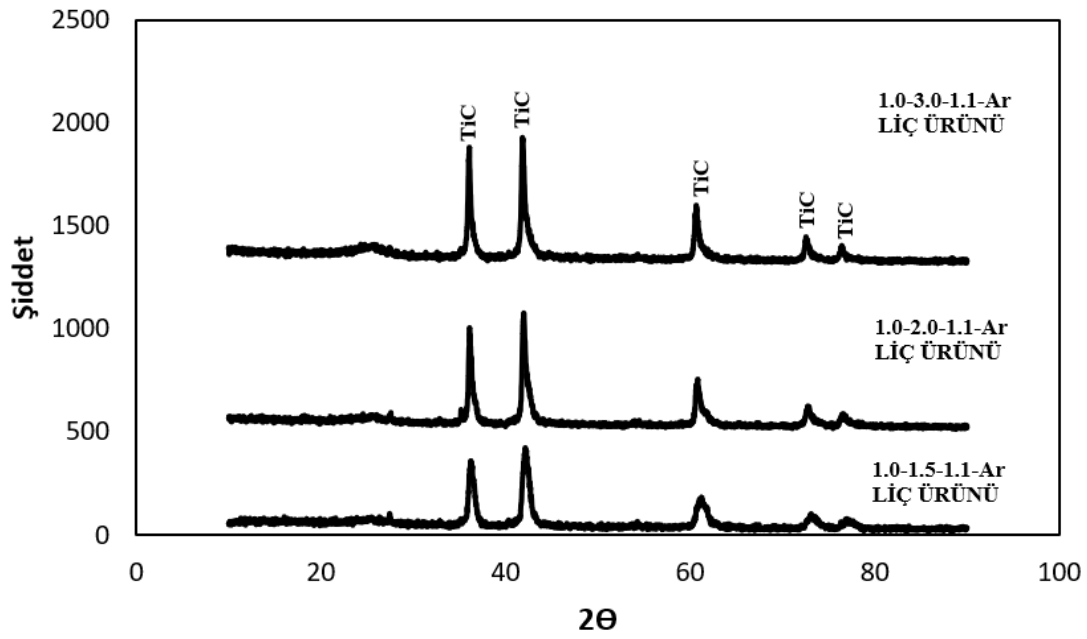
Seri 4 ve Seri 5'te Mg stokiyometrisi 1,1x olarak sabit tutulmuş ve C da üç farklı stokiyometride (1,5x, 2,0x ve 3,0x) eklenerek açık hava ve argon altında deneysel çalışmalar yapılmıştır.

Seri 4'te açık hava atmosferi altında çalışılmış ve en yüksek C stokiyometrisi olan 3. deney ağırlıkça yüzdelere hesaplandığında en verimli sonucu vermiştir. Bu nedenle yalnızca 3. deney ürünlerine XRD karakterizasyonu yapılmıştır. Şekil 4.14'te 3,0x C stokiyometrilik ürünlerin karşılaştırmalı grafiği verilmiştir.



Şekil 4.14. Seri 4, 3,0x C stokiyometrilik deneysel çalışmanın karşılaştırmalı XRD paternleri.

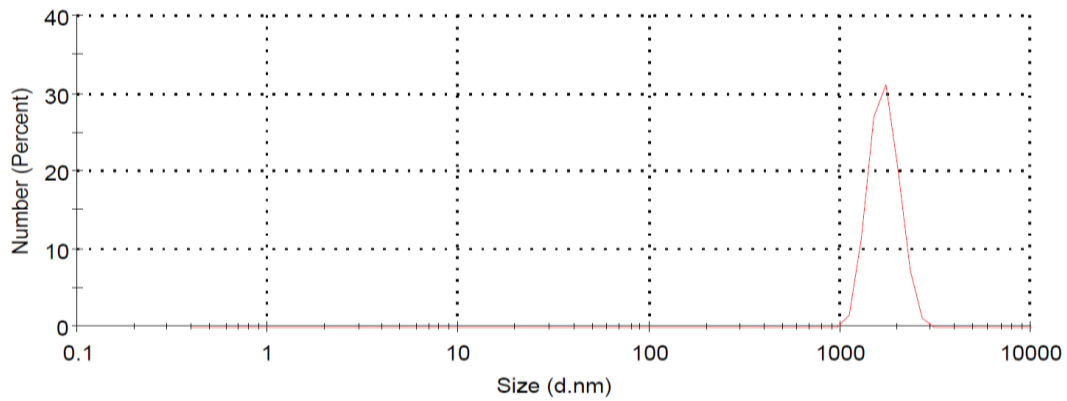
Son deneysel seri olan Seri 5'te, Seri 4 ile aynı stokiyometrik oranda olan reaktanlar ile argon atmosferi altında denemeler yapılmıştır. Böylece ürünlerin oksidasyonu engellenerek daha yüksek saflıkta ürünlerin elde edilmesi amaçlanmıştır. Bu serinin yalnızca liç ürünleri karakterize edilmiş olup karşılaştırmalı grafiği Şekil 4.15'te verilmiştir.



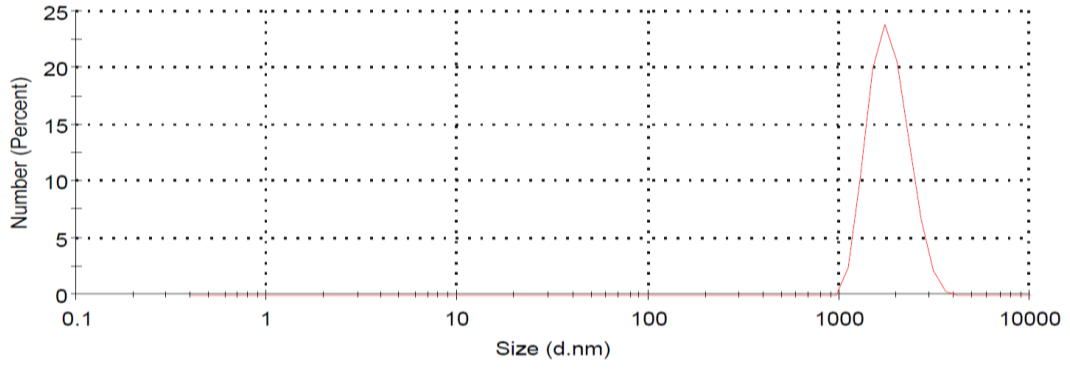
Şekil 4.15. Seri 5 liç ürünlerinin karşılaştırmalı XRD paternleri.

4.4 DLS Analizi Sonuçları

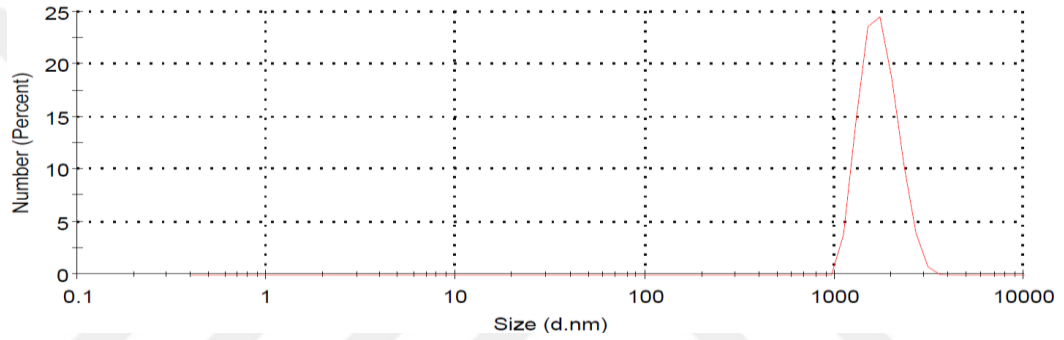
Son seri olan seri 5'in liç ürünlerine yapılan DLS analizi ile elde edilen TiC fazlarının partikül boyutu dağılımları tespit edilmiş ve Şekil 4.16-4.18'de verilmiştir.



Şekil 4.16. Argon atm altında 1,5xC stokiyometrilı liç ürününün partikül boyutu dağılımı.



Şekil 4.17. Argon atm altında 2,0xC stokiyometrilili liç ürününün partikül boyutu dağılımı.



Şekil 4.18. Argon atm altında 3,0xC stokiyometrilili liç ürününün partikül boyutu dağılımı.

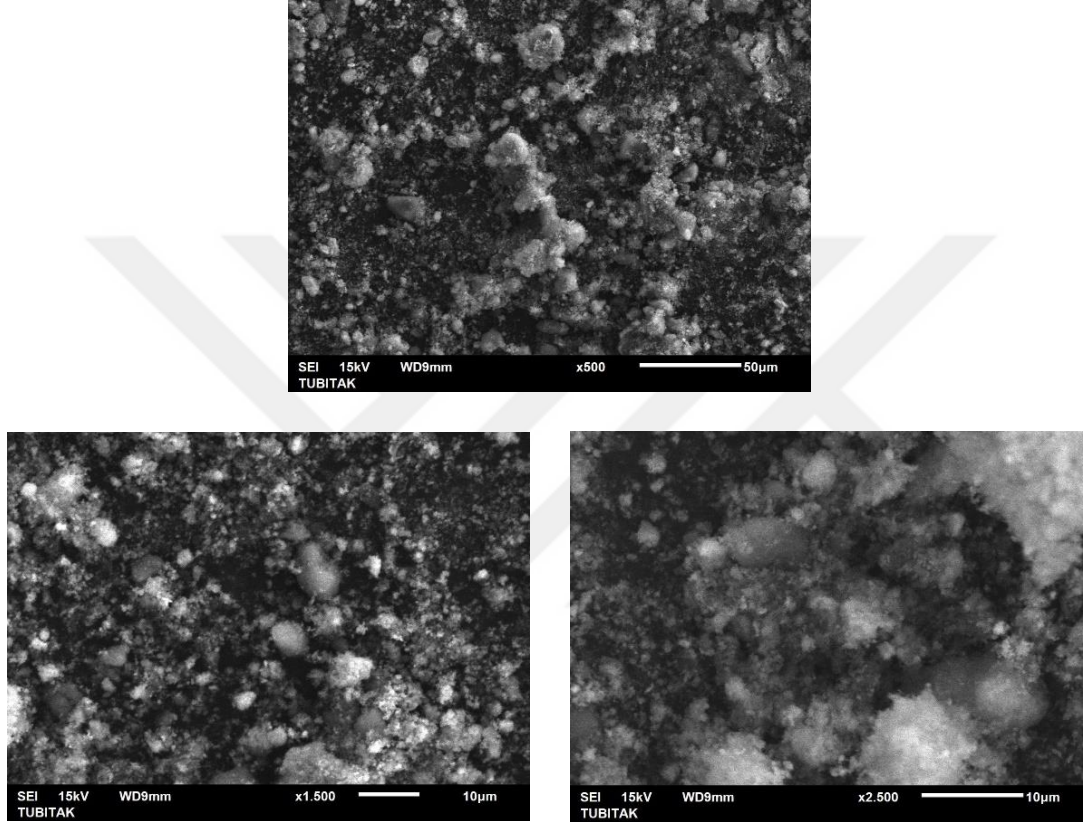
Ürünlerin partikül boyutlarının 1000 ile 5000 nanometre arasında yani mikron boyutunda olduğu tespit edilmiştir. Ürünlerin partikül boyutlarının dar bir aralıkta bulunması, tozların tek bir fazdan oluştuğunu göstermektedir. Elde edilen ürünlerin ortalama partikül boyutları Çizelge 4.5'te verilmektedir.

Çizelge 4.5: Seri 5, liç ürünlerinin ortalama partikül boyutları.

C Stokiyometrisi	Ortalama Partikül Boyutu (µm)
1,5	1,71
2,0	1,74
3,0	1,85

4.5 SEM Analizi Sonuçları

Argon atmosferi altında, 1,1x Mg ve 3,0x C stokiyometrisi ile yürütülen SHS deneyinin liç ürününden elde edilen TiC tozlarının SEM mikrografları, 500x, 1500x ve 2500x büyütme değerleri için Şekil 4.19'da verilmiştir. Özellikle 2500x büyütmede elde edilen mikrograf incelendiğinde, numune partikül boyutunun ölçülen DLS ve ortalama partikül boyutu değerleri ile uyumlu olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.19: Argon atmosferi altında 3,0xC stokiyometrisi ile sentezlenen TiC tozunun SEM mikrografları.

5. GENEL SONUÇLAR

Kendiliğinden-ilerleyen yüksek-sıcaklık sentezi (SHS) prosesinde reaksiyonların ekzotermik oluşu ve kendi iç enerjisi ile gerçekleşmesi sentez reaksiyonlarında önemli miktarda enerji tasarrufu sağlamaktadır. Aynı zamanda proses süresinin hızı sayesinde de tane büyümesi sorunu olmadan nano ve nanoya yakın boyutlarda, çok daha yüksek katma değerli malzemeler üretilebilmektedir. Hammadde olarak saf malzemeleri ikame edebilecek oksitli malzemelerin kullanılabilmesi de SHS proseslerinde maliyeti azaltabilecek bir uygulamadır.

Genelde argon altında yapılması tercih edilen SHS prosesi, bu çalışmada aynı stokiyometrideki hammaddelerle hem argon hem de açık atmosferde gerçekleştirilmiştir. Yürütülen deneysel çalışmalardan anlaşılmıştır ki proses için uygun stokiyometrik oran belirlendiği takdirde, açık atmosferde yapılan sentez işlemleri argon atmosferinde yapılan sentez işlemlerine çok yakın sonuçlar verebilmektedir.

Proses için gereken reaktanlar hazırlanırken redükthan olarak kullanılan Mg miktarının 1,1x kadar fazla konulması oksitli hammaddenin yani TiO_2 'nin daha yüksek oranda reaksiyona girebilmesine olanak sağlamıştır. Aynı zamanda reaksiyon sırasında oksijenin C ile reaksiyonu sebebiyle oluştuğu düşünülen karbon monoksit (CO) gazının karbon tüketici etkisinden dolayı C miktarı 3,0x fazla değerlere kadar eklenmiştir.

Deneysel çalışmalarda, 1,0x TiO_2 için 1,1x Mg ve 3,0x C kullanılan SHS deneyinin liç edilmiş ürünüde, hem açık atmosfer hem de argon atmosferinde önemli ölçüde TiC fazının oluştuğu XRD yöntemi ile gözlemlenmiştir.

Optimum şartlarda sentezlenen TiC tozlarının ortalama partikül boyutlarının 1,71 μm ile 1,85 μm arasında olduğu tespit edilmiştir. Argon atmosferi altında yürütülen deneysel çalışmalarda elde edilen TiC tozlarının mikron boyutunda olmasının, kullanılan seramik potalar neticesinde sıcak kalan ürünlerin tane kabalaşmasının bir sonucu olduğu düşünülmektedir. Reaksiyon ısısını ürünlerden hızla uzaklaştırabilecek bir pota sisteminde (bakır vb.) reaksiyonların gerçekleştirilmesinin

nano boyutta TiC tozları sentezlenmesine sebep olabileceği öngörölmekte ve ileriki çalışmalar için önerilmektedir.

Destekleyen Kiři ve Kurum Bilgisi

Bu tez çalışması, Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından, 2020/YL/0017 numaralı proje ile desteklenmiştir.



KAYNAKLAR

- [1] X. Sha, N. Xiao, Y. Guan, X. Yi, A first-principles investigation on mechanical and metallic properties of titanium carbides under pressure, Journal of Materials Science & Technology, 34 (2018), 1953-1958.
- [2] P. Schwarzkopf, R. Kieffer, Refractory Hard Metals -Borides, Carbides, Nitrides and Silicides, Macmillan, New York. 1953.
- [3] S.K. Mishra, Khusboo, V.A. Sherbakov, Fabrication of in-situ Ti-Si-C fine grained composite by the self propagating high temperature synthesis (SHS) process, Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 29 (2011) 209–213.
- [4] H.O. Pierson, Handbook of Refractory Carbides and Nitrides Properties, Characteristics, Processing and Applications, Noyes Publications, USA, 1996.
- [5] C. Leyens, and M. Peters, Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications, Wiley-VCH, Weinheim. 2003.
- [6] A.W. Weimer, Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing, Chapman and Hall, London, 1997, p.333.
- [7] S. Niyomwas, Synthesis and Characterization of TiC and TiC-Al₂O₃ Composite from Wood Dust by Self-Propagating High Temperature Synthesis, Energy Procedia, 9 (2011) 522 – 531.
- [8] Y.Özbek, , CVD ders notu. <https://slideplayer.biz.tr/slide/9291394/>, 2016.
- [9] Z. Varol, Kimyasal buhar biriktirme (CVD) ders notu, <https://www.slideshare.net/Zmmrrtt/kimyasal-buhar-biriktirme-cvd>, 2015.
- [10] R. Iyer, S. Sharan, Chemical Vapor Deposition of Titanium from Titanium Tetrachloride and Hydrocarbon Reactants, United States Patents, ABD, 2005.

- [11] C.P. Eloff, Production of Metal Carbides, Metals Handbooks, 9th Ed.
- [12] Ünal, R., Toz üretim teknikleri,
https://rahmiunal.net/toz/tozuretimi/powder_product.html.
- [13] A. Varma ve ark. (1998). Combustion synthesis of advanced materials: principles and applications, Advances in Chemical Engineering, 24, 79-226.
- [14] A. Turan, Yerli hammaddelerden hareketle TiB₂ esaslı ileri teknoloji seramiklerin üretilmesi, Doktora tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 2014.
- [15] J.F. Smith, Journal of Phase Equilibria And Diffusion, 20 (1999), No.3, Metals Park, New York.
- [16] A. G. Merzhanov, (1995). History and recent developments in SHS, Ceramics International, 21, 371-379.
- [17] S. B. Bhaduri, ve S. Bhaduri (1999). Combustion synthesis, in Non-equilibrium Processing of Materials, pp. 289-309, Ed. Suryanarayana, C., Pergamon, Oxford, Birleşik Krallık.
- [18] Z. A. Munir, ve U. Anselmi-Tamburini, (1989). Self-propagating Exothermic Reactions: The Synthesis of High Temperature Materials by Combustion, Materials Science Reports, 3, 277-365.
- [19] C. Benoit, H. Ellen, K. Nikhil, V. Dominique, D. Sylvain, TiC nucleation/growth processes during SHS reactions, Powder Technology, 157 (2005) 92 – 99.
- [20] N.A. Martirosyan, S.K. Dolukhanyan, G.M. Mkrtychan, I.P. Borovinskaya, A.G. Merzhanov, A study of cleaning processes in synthesizing refractory compounds by the method of self-propagating high-temperature synthesis, Poroshk Metall, 7 (1977) 36–40.
- [21] I. P. Borovinskaya, A. A. Gromov, E. A. Levashov, Y. M. Maksimov, A. S. Mukasyan, A. S. Rogachev, Concise encyclopedia of self-propagating high-temperature synthesis; History, theory, technology, and products, 2017.

[22] V. K. Prokudina, Titanium Carbide, Concise encyclopedia of self-propagating high-temperature synthesis; History, theory, technology, and products, p. 394, 2017.





ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Tuğçe ERGÜL

Lisans: Yalova Üniversitesi Kimya ve Süreç Mühendisliği

Yayın ve Patent Listesi:

- [1] T. Ergül, U. Çınarlı, M. Buğdaycı, A. Turan, Self-propagating high-temperature synthesis of titanium carbide, XV. International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 16 - 20 Eylül 2019, Moskova, Rusya.
- [2] T. Ergül, A. Turan, E. Car, O. Yücel, Alüminyum alaşımlarında alaşım elementi olarak magnezyum kullanımı, 9th International Aluminium Symposium (ALUS'09), 10-11 Ekim 2019, İstanbul, Türkiye.
- [3] T. Ergül, A. Turan, E. Car, O. Yücel, Metallothermic reactions in secondary aluminium metallurgy, 9th International Aluminium Symposium (ALUS'09), 10-11 Ekim 2019, İstanbul, Türkiye.
- [4] T. Ergül, U. Çınarlı, M. Buğdaycı, A. Turan, TiC Synthesis from Oxide Raw Materials through Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 20th International Metallurgy & Materials Congress, 10 - 12 Haziran 2021, İstanbul, Türkiye.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

Bildiri:

- [1] T. Ergül, U. Çınarlı, M. Buğdaycı, A. Turan, Self-propagating high-temperature synthesis of titanium carbide, XV. International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 16 - 20 Eylül 2019, Moskova, Rusya.
- [2] T. Ergül, U. Çınarlı, M. Buğdaycı, A. Turan, TiC Synthesis from Oxide Raw Materials through Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 20th International Metallurgy & Materials Congress, 10 - 12 Haziran 2021, İstanbul, Türkiye.