

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

**DİNAMİK KARBOTERMAL – İNDİRGEME
NİTRÜRLEME YÖNTEMİ İLE TİTANYUM NİTRÜR
SERAMİK TOZU ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Engin Berkan TÜRKER

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

Ağustos 2013

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DİNAMİK KARBOTERMAL - İNDİRGEME
NİTRÜRLEME YÖNTEMİ İLE TİTANYUM NİTRÜR
SERAMİK TOZU ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

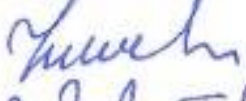
Engin Berkan TÜRKER

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 18 / 07 / 2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirligi ile kabul edilmiştir.


Doç. Dr. Ali Demirkaya
Jüri Başkanı


Doç. Dr. Mustafa Gökçe
Üye


Doç. Dr. Zafer Tatlı
Üye

TEŐEKKÖR

Bu alıŐma Sakarya Öniversitesi Bilimsel AraŐtırma Projeleri Komisyonunca desteklenmiŐtir (SAÖ-BAPK 2011-50-01-005). Bu tez çalıŐmamda bana yardımcı olan değerli hocam Doç. Dr. Ali Osman KURT'a, toz analiz ve faz tanımlama bÖlümündeki yardımlarından dolayı Uzman Fuat Kayış ve Adem Ően'e, Öğrenim hayatım boyunca benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen annem Ölkü Sultan BAHAR'a, manevi desteğini her zaman hissettiren Selda AYDIN'a sonsuz teŐekkÖrlerimi sunuyorum.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
ÖZET.....	xi
SUMMARY.....	xii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
SERAMİK MALZEMELER.....	3
2.1. Giriş.....	3
2.2. Kullanım Alanları.....	4
2.2.1. Yapısal uygulama alanları.....	4
2.2.2. Yüksek sıcaklık uygulamaları.....	6
2.2.3. Enerji üretiminde seramikler.....	8
2.2.4. Diğer uygulama alanları.....	9
2.2.4.1. Askeri uygulamalar.....	10
2.2.4.2. Kesme takımları ve aşındırıcılar.....	10
2.2.4.3. Kara ve hava taşıtlarındaki kullanım alanları.....	13
2.3. Geleneksel Seramikler.....	15
2.4. Teknoloji Seramikleri.....	16
2.4.1. Nitrür seramikleri.....	18
2.4.2. Kullanım alanları.....	19

BÖLÜM 3.

TİTANYUM NİTRÜR VE ÜRETİM YÖNTEMLERİ.....	22
3.1. Kristalografik Yapısı ve Özellikleri.....	23
3.2. Kullanım Alanları.....	25
3.3. Üretim Yöntemleri.....	26
3.3.1. Titanyum metalinin doğrudan nitrülenmesi.....	27
3.3.2. Sol-Jel metodu.....	27
3.3.3. Plazma sentezi.....	30
3.3.3.1. Termal plazma sentezi.....	31
3.3.3.2. Mikrodalga plazma sentezi.....	33
3.3.4. Mekanik alaşımlama.....	35
3.3.5. Hidrometalurjik sentez.....	36
3.3.6. Yanma sentezi.....	37

BÖLÜM 4.

KARAKTERİZASYON.....	43
4.1. XRD Analizleri.....	43
4.2. SEM Analizleri.....	44

BÖLÜM 5.

MATERYAL VE METOT.....	48
5.1. Hammaddeler.....	48
5.2. Karışım Hazırlama.....	49
5.2.1. Kompozisyon belirleme.....	50
5.2.2. Granülleme.....	50
5.3. Karbotermal İndirgeme – Nitrüleme (KTİN) Yöntemi	51
5.3.1. Statik sistem ile yapılan çalışmalar.....	52
5.4. Dinamik KTİN Yöntemi.....	54
5.4.1. Döner fırın tasarımında kullanılan malzemeler.....	55
5.4.2. Dinamik sistem ile yapılan çalışmalar	56
5.5. Karbon Giderme İşlemleri.....	58
5.6. Santrifüjleme İşlemleri.....	59

BÖLÜM 6.	
BULGULAR VE TARTIŞMA	61
6.1. XRD Analiz Sonuçları	62
6.2. SEM Analiz Sonuçları.....	66
BÖLÜM 7.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	71
KAYNAKLAR.....	72
ÖZGEÇMİŞ.....	75

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

AC	: Alternatif akım
Al ₂ O ₃	: Alümina
C	: Karbon karası
CO	: Karbon monoksit
DC	: Doğru akım
DKTİN	: Dinamik karbotermal indirgeme-nitrürleme
EDX	: Enerji dağılımlı x-ışınları
GPa	: Gigapascal
KTİN	: Karbotermal indirgeme-nitrürleme
NaCl	: Sodyum klorür
N ₂	: Azot gazı
RF	: Radyo frekansı
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TG	: Termal gravimetri
TiCl ₄	: Titanyum tetraklorür
TiN	: Titanyum nitrür
TiO ₂	: Titanyum dioksit
Ti ₃ O ₅	: Titanyum oksit
XRD	: X-ışını kırınımı
n	: Bragg yansımasının düzeyi
λ	: X-ışınlarının dalga boyu
d	: Kafes düzlemleri arası uzaklık
θ	: X-ışını demetinin geliş açısı

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Tel çekme makinelerinde kullanılan üstün aşınma dayanımlı şekillendirme gereçleri, örneğin oksit seramik/çelik karma malzemedeki koni ve ırgatlar, tel kılavuz parçaları. Boru çekme gereçleri. Genel makine ve donanım için parçalar: üstün aşınma dayanımlı makaralar, seramik/çelik karma parçalar. Hafif yapılarda yerel kuvvetlendirme için kullanılan gözenekli silika seramikler. Kağıt endüstrisi için astarlar.....	5
Şekil 2.2. Kağıt hamuru ve kağıt işlemede kullanılan ürünler: Bölmeli ve sürekli biçimlendirme kolları, folyolar, emme kutusu kapakları ve keçe temizleme gereçleri. Stok hazırlama donanımı. Su alma parça destek yapıları. Kesme ve sınıflama bıçakları.....	6
Şekil 2.3. Isıl işlem endüstrisinde kullanılan yüksek sıcaklık seramikleri.....	8
Şekil 2.4. Çelik ve dökme demir işlenmesinde kullanılan yüksek performanslı seramik uçlar: SPK yüksek performans seramik uçları, seramik metalleri; tornalama, frezeleme ve burğu salma için k-BN ve özel takımlar.....	12
Şekil 2.5. Çeşitli biçim ve boyutlarda aşındırıcı takımlar.....	13
Şekil 2.6. Bazı otomotiv seramik malzemeleri.....	15
Şekil 3.1. Titanyum nitrür tozu.....	22
Şekil 3.2. Titanyum nitrür kristal kafes yapısı.....	23
Şekil 3.3. Oktahedral düzen.....	23
Şekil 3.4. NaCl tipi kristal yapısı.....	23
Şekil 3.5. TiN kaplanmış kesici takımlar.....	25
Şekil 3.6. TiN kaplanmış makas.....	25
Şekil 3.7. TiN kaplı zımbalar NanoShield PVD.....	26
Şekil 3.8. TiN kaplanmış matkap ucu.....	26

Şekil 3.9. Sol-Jel yöntemi.....	28
Şekil 3.10. Sol-Jel yöntemiyle TiN üretimi akım şeması.....	29
Şekil 3.11. Farklı sıcaklıklarda hazırlanan TiN'ün XRD sonuçları.....	30
Şekil 3.12. DC plazma torcu.....	31
Şekil 3.13. Plazma reaktörünün şematik gösterimi.....	32
Şekil 3.14. Düşük basınç altında çalışan mikrodalga plazma sistemi.....	33
Şekil 3.15. Mikrodalga plazma ünitesinin şematik çizimi	34
Şekil 3.16. Mekanik alaşımlama sistemi.....	35
Şekil 3.17. SHS yönteminin çalışma prensibi.....	38
Şekil 3.18. Yanma oluşumun gösterimi.....	39
Şekil 3.19. Silindirik numunelerin yanma aşamaları.....	40
Şekil 3.20. Konik numunelerin yanma aşamaları.....	40
Şekil 3.21. Elde edilen numunedeki faz bileşimleri.....	40
Şekil 3.22. SHS işleminin yapıldığı sabit basınçlı reaktör	41
Şekil 4.1. X-ışını diffraktometre cihazı.....	43
Şekil 4.2. Taramalı elektron mikroskobu.....	45
Şekil 4.3. SEM'in şematik yapısı.....	45
Şekil 4.4. Elektron demeti ve numune etkileşimi.....	46
Şekil 5.1. TiO ₂ başlangıç tozunun XRD faz analizi	48
Şekil 5.2. TiO ₂ başlangıç tozuna ait elementel (EDX) analiz.....	49
Şekil 5.3. TiO ₂ başlangıç tozunun SEM görünümü.....	49
Şekil 5.4. Melas	50
Şekil 5.5. TiO ₂ +C granülleri	51
Şekil 5.6. KTİN yönteminin şematik gösterimi	51
Şekil 5.7. 1400 °C sıcaklıkta 1,2 ml/dk N ₂ akış hızında 4 saatlik KTİN işlemi sonucu elde edilen granüller.....	53
Şekil 5.8. 6 saatlik KTİN işlemi sonucu elde edilen granüller.....	53
Şekil 5.9. 8 saatlik KTİN işlemi sonucu elde edilen granüller.....	53
Şekil 5.10. KTİN işlemi ile TiN tozu üretimi için iş akış şeması.....	54
Şekil 5.11. DKTİN işleminin şematik gösterimi.....	55
Şekil 5.12. Grafit reaktör.....	56

Şekil 5.13. Dinamik KTİN (DKTİN) işlemi sonucu 1400 °C 4 saatte elde edilen granüller	57
Şekil 5.14. 3 saatlik Dinamik KTİN işlemi sonucu elde edilen granüller.....	57
Şekil 5.15. DKTİN işlemi ile TiN tozu üretimi için iş akış şeması.....	58
Şekil 5.16. Karbon giderme işlemi yapılan fırın.....	58
Şekil 5.17. Karbon yakma sonrası elde edilen ürünler.....	59
Şekil 5.18. Santrifüjleme cihazı.....	59
Şekil 6.1. Sabit sıcaklık (1400 °C) ve farklı sürelerde KTİN işlemi sonrası elde edilen ürünlere ait XRD sonuçları.....	62
Şekil 6.2. KTİN yöntemiyle üretilen TiN tozuyla TiO ₂ yüz piklerinin karşılaştırılması.....	63
Şekil 6.3. 1400 °C sıcaklıkta 3 ve 4 saat süreyle dinamik karbotermal indirgeme – nitrüleme (DKTİN) sisteminde elde edilen ürünler.....	64
Şekil 6.4. Sabit sıcaklıkta (1400 °C) farklı sürelerde DKTİN ve KTİN işlemleri sonrası elde edilen ürünlere ait XRD sonuçları.....	65
Şekil 6.5. 1400 °C sıcaklıkta 4 saatlik dinamik KTİN (DKTİN) işlemiyle elde edilen ürünle 900 °C de 1 saat süre ile karbon yakma sonrası elde edilen ürünün karşılaştırılması.....	65
Şekil 6.6. TiN'ün sıcaklığa bağlı kütle değişim (TG) eğrileri.....	66
Şekil 6.7. DKTİN ile 1400 °C'de 4 saatte üretilen TiN tozuna ait SEM görüntüsü.....	67
Şekil 6.8. DKTİN ile 1400 °C'de 3 saatte üretilen TiN tozuna ait SEM görüntüsü.....	67
Şekil 6.9. Elementel analiz ve haritalama yapılan farklı (1,2) seçili alanlar.....	68
Şekil 6.10. Seçili alan 1'e ait elementel haritalama sonuçları.....	68
Şekil 6.11. Kırmızı ile renklendirilen bölgeye ait elementel (EDX) analiz sonuçları.....	69
Şekil 6.12. Mavi ile renklendirilen bölgeye ait elementel (EDX) analiz sonuçları.....	69
Şekil 6.13. Seçili alan 2'ye ait elementel haritalama sonuçları.....	70
Şekil 6.14. Seçili alan 2'ye ait elementel analiz (EDX) sonuçları.....	70
Tablo 2.1. Teknolojik seramiklerin sınıflandırılması.....	17

Tablo 2.2. Bazı ileri teknoloji seramiklere ait değerler.....	18
Tablo 2.3. Teknolojik seramiklerin mekanik işlevlerine bağlı kullanım alanları....	20
Tablo 2.4. Teknolojik seramiklerin ısıl işlevlerine bağlı kullanım alanları.....	20
Tablo 2.5. Teknolojik seramiklerin optik işlevlerine bağlı uygulama alanları.....	20
Tablo 2.6. Teknolojik seramiklerin elektriksel işlevlerine bağlı uygulama alanları.....	21
Tablo 2.7. Teknolojik seramiklerin manyetik/biyolojik/kimyasal işlevlerine bağlı uygulama alanları.....	21
Tablo 3.1. TiN'ün karakteristik özellikleri.....	24
Tablo 3.2. Plazma kimyasal reaksiyonları.....	32
Tablo 3.3. Beslenen halojenimsi tuzun iğeriğinin sentezlenen ürün ve yanma karakteristikleriyle olan ilişkisi.....	41

ÖZET

Anahtar kelimeler: Titanyum Nitrür; Dinamik Karbotermal İndirgeme–Nitrüleme; Toz Üretimi

Seramik toz üretiminde karbotermal indirgeme – nitrüleme (KTİN) yöntemi atmosfer kontrollü bir ortamda termal aktivasyon sonucu metal oksit(ler)in indirgenmesi suretiyle sistemde oluşan kalıntıların eş zamanlı olarak ortamda mevcut nitrojenle bir dizi kimyasal tepkimeler sonucu reaksiyona girmesi ile ince tozlar halinde metal-nitrürlerin oluşturulması ilkesine dayanmaktadır. Dinamik KTİN (DKTİN) yönteminde ise katı formda reaksiyon bileşenleri reaksiyon süresince hareket ettirilmektedir. Bu durum nitrür oluşum süresini ve oluşan seramik yapının (tozun) fiziksel özelliklerini olumlu yönde etkilemektedir.

Bu çalışmada yüksek saflıkta (%99,5) titanyum oksit (TiO_2) ve karbon karası kullanılarak DKTİN ile azot atmosferi altında yüksek saflığa ve çok küçük tane boyutuna sahip titanyum nitrür (TiN) tozu üretimi hedeflenmiştir. Nanometre ölçülerde başlangıç tane boyutuna sahip ve uçuculuğu yüksek olan TiO_2+C karışımı kontrollü granülleme (\varnothing 0,5 – 2mm) yapılmış, elde edilen granüller tüp fırın içerisinde statik ve dinamik ortamlarda karbotermik reaksiyona tabi tutulmuştur. Süreç sonrası ürünlerin XRD ile yapılan faz analizleri statik sistemde 1400 °C`de 8 saatin üzerine çıkılmasıyla üretilebilen TiN tozlarının DKTİN sistemi kullanılarak 1400 °C`de 4 saatte elde edilebileceğini göstermiştir.

PRODUCTION OF TiN CERAMIC POWDERS VIA DYNAMIC CARBOTHERMAL REDUCTION–NITRIDATION METHOD

SUMMARY

Key Words: Titanium Nitride; Dynamic Carbothermal Reduction–Nitridation; Powder Production

Carbothermal reduction – nitridation (CRN) technique is based on the method of producing ceramic powders in an atmosphere controlled environment with the help of thermal activation, where oxides are being reduced and remaining in the system are reacted following the several chemical reactions simultaneously with nitrogen to form metal-nitrides. In the dynamic CRN method (DCRN), reactants in solid form are moved continuously during reaction period within the system. This has positive effects on the formation time of nitrides and the physical properties of the powders produced.

In this study, titanium nitride (TiN) powders of high purity and fine grain size was aimed to produce from high-purity nanosized titanium oxide (TiO₂) powders and carbon black under nitrogen atmosphere using the DCRN process. TiO₂+C mixture, having high volatility due to very fine grain size, was granulated (Ø 0,5 – 2mm) before taken them in to the CRN and DCRN processes. The XRD analysis made on the final powders after CRN and DCRN revealed that fully conversion of TiN in the static (CRN) system could be achieved above 8 hours at 1400 °C, whereas only 4 hours was sufficient to obtain TiN powders using DCRN system.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Teknolojik gelişmeler ve yenilikler, insan gereksinim ve ihtiyaçlarını doğrudan ya da dolaylı olarak karşılamak üzere üretilen malzemelerin üretim yöntemlerinin de değişmesine neden olmaktadır. Son yıllarda yüksek performanslı malzeme üretimine yönelik yapılan araştırmalar, bir malzemedeki pozitif anlamda beklenen birden fazla özelliği taşıyan seramik malzemeler üzerine yoğunlaşmıştır. Üç önemli malzeme sınıfından biri olan seramikler, geleneksel ve ileri teknoloji seramikleri olarak gruplandırılır. Geleneksel seramiklerin üretimi M.Ö. 6500 yıllarına kadar tarihlenebilmektedir. Teknolojik seramiklerinde ise son 50 yıl içerisinde önemli gelişmeler sağlanmıştır.

Geleneksel seramikler doğal hammaddelerden üretilirken, teknolojik seramiklerinin hammaddesi sentezleme yoluyla yapay olarak üretilmektedir. Böylece istenmeyen maddelerden arındırılarak çok saf ve istenen fiziksel ve kimyasal özelliklerde seramik hammaddesi elde edilmiş olur. İleri teknoloji seramiklerinin yüksek fiziksel ve mekanik özelliklere sahip olabilmesi olabildiğince ince taneli ve homojen bir mikro yapıya sahip olması ile mümkün olabilmektedir. Mikron altı boyutta başlangıç tozlarının kullanılması ileri teknoloji seramiklerine teorik yoğunluğa yakın bir yoğunluk ve üstün mekaniksel özellikler kazandırmaktadır [1].

İleri teknoloji seramik malzemesi olarak titanyum nitrid (TiN) yüksek sıcaklık dayanımı, olağanüstü sertlik (2160 kg/mm^2), mükemmel korozyon ve aşınma direnci, yüksek ergime sıcaklığı ($2950 \text{ }^\circ\text{C}$), yüksek kimyasal ve termal kararlılık, yüksek elektrik ve termal iletkenlik gibi özellikleriyle dikkat çeken bir malzemedir. Bu ilgi çekici özellikler TiN'ün kesici takımlarda koruyucu kaplama, mikro elektronik uygulamalarda difüzyon bariyerleri olarak, metal ergitme potası ve optik kaplama uygulamalarında kullanılmasını sağlamıştır [2].

Sentetik esaslı TiN seramik malzemeleri, toz formunda ve farklı üretim teknolojileri kullanarak elde etmek mümkündür. Bu yöntemler içinde en iyi bilineni Ti metalinin çeşitli azot kaynaklarıyla doğrudan nitrülenmesidir. Diğer teknikler ise; termal plazma sentezi[3], sol-jel yöntemi [4], mikrodalga plazma [5], mekanik alaşımlama [6], hidrometalurjik sentez [2,7,8] ve yanma sentezi [9,10] yöntemleridir. Ekonomikliği ve çevresel etkileri tartışmalı olan bu yöntemler arasında karbotermal indirgeme-nitrüleme (KTİN) yöntemi [11,12] oksit olmayan seramik malzemeler için ekonomik bir yöntem olarak kabul edilmektedir. KTİN prosesi, düşük maliyeti, başlangıç hammaddesi olarak kullanılan oksit esaslı seramiklerin kolay ve ucuz, katı formda indirgeme elemanlarının ise (karbon karası gibi) bol miktarda ve kolayca bulunabilmesi nedeniyle tercih edilebileceği düşünülmektedir. Diğer yöntemlerin pahalı olmasının yanı sıra diğer birtakım dezavantajları KTİN yöntemini ön plana çıkartmakta ve bu yöntemi son zamanlarda üzerinde daha çok çalışılan bir yöntem haline getirmektedir. Çalışmamıza konu olan DKTİN (dinamik karbotermal indirgeme-nitrüleme) yöntemi yukarıda bahsedilen KTİN işlemlerinin dinamik ortamda yapılıyor olmasından dolayı bu ismi almıştır. Bu çalışmada, düşey ekseninde sürekli dönebilen atmosfer kontrollü refrakter esaslı bir tüp fırın içerisinde KTİN işlemleri tekrarlanmış ve TiN seramik tozu daha düşük reaksiyon süreleriyle sentezlenebilmiştir. Reaksiyon süresinin kısalması üretim maliyetlerini düşürerek yöntemin ekonomik olmasını sağlamaktadır.

Bu tez çalışmasında, dinamik karbotermal indirgeme-nitrüleme (DKTİN) yöntemi ile yüksek safiyette ince taneli TiO₂'den yüksek saflıkta düşük tane boyutuna sahip TiN tozu üretimi hedeflenmiştir.

BÖLÜM 2. SERAMİK MALZEMELER

2.1. Giriş

İyonik, kovalent veya iyonik/kovalent karışımı bağlarla bağlanmış seramik malzemeler; kompleks bileşikler ve metal ve metal olmayan elementlerin oluşturduğu inorganik malzemeler olarak tanımlanmaktadır. Örneğin; alüminyum ve oksijen (alümina, Al_2O_3), kalsiyum ve oksijen (kalsiya, CaO), silisyum ve azot (silisyum nitrür, Si_3N_4), titanyum ve azot (titanyum nitrür, TiN) gibi. Genelde seramikler, tipik olarak sert, kırılğan, yüksek ergime derecesine sahip, düşük elektrik ve ısıl iletkenliği ile iyi kimyasal ve ısı kararlılığı olan yüksek basma dayanımı gösteren malzemelerdir [1].

Seramik malzemelerin avantajları [1];

- a) Yüksek ergime derecesinden dolayı yüksek sıcaklık dayanımı
- b) Bileşik olduğundan kimyasal kararlılığın yüksek olması,
- c) Kuvvetli yöne bağlı iyonik ve kovalent bağlardan dolayı çok sert olmaları,
- d) Metallere nazaran % 40 civarında hafif olması,
- e) Hammadde olarak tabiatta bol miktarda bulunabilirliği ve bundan dolayı metallere nazaran ucuz olması,
- f) Pahalı ve stratejik metallere ihtiyaç göstermemesi,
- g) Aşınma dayanımının yüksek olması,
- h) Oksidasyon direncinin yüksek olması,
- i) Sürtünme katsayısının düşük olması,
- j) Basma dayanımının yüksek olması,
- k) Düşük elektrik ve ısıl iletkenlik olarak sıralanabilir.

Seramikler malzemeler, çanak çömlek yapımından, tuğla, kiremit, porselen kaplara, yeraltına döşenen borulardan, refrakterlere, mıknatıslara, elektronik aletlere, biyoteknolojiye ve aşındırıcılara kadar çok geniş kullanım alanına sahiptirler.

Diğer mühendislik malzemelerine kıyasla seramik malzemelerin en önemli dezavantajı gevrek karakterde ve kırılğan olmasıdır. Ham madde ve üretim yöntemi açısından seramikler, genellikle geleneksel seramikler ve ileri teknoloji (mühendislik/teknik/teknolojik) seramikler olarak iki grupta incelenmektedir [1].

2.2. Kullanım Alanları

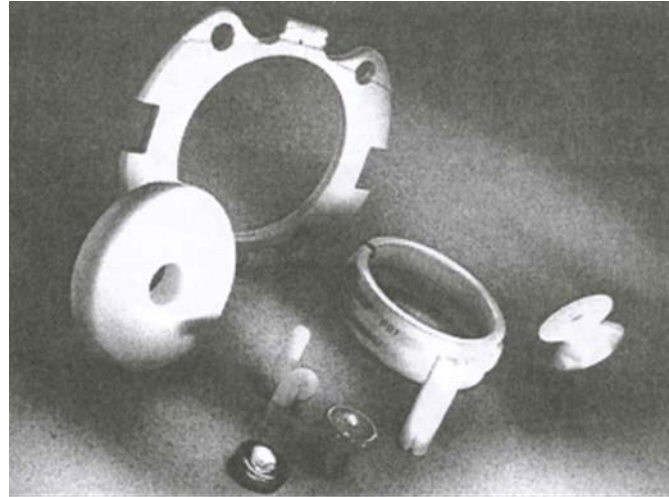
Seramikler malzemelerin bilim ve endüstrideki kullanımını giderek yaygınlaşmaktadır. Seramik malzemelerin elektronik aygıtlarda, yüksek sıcaklıklarda veya bozunduruocu ortamlarda metallere ve polimerlere göre önemli üstünlükleri vardır. Bu bölümde seramik malzemelerin yapısal, yüksek sıcaklık, enerji üretimi ve diğer alanlardaki uygulamaları ele alınacaktır [13].

2.2.1. Yapısal uygulama alanları

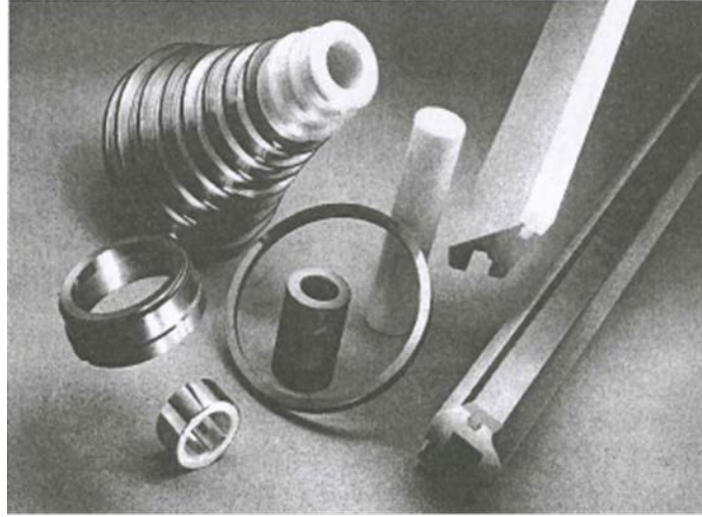
Seramik malzemelerin yapısal uygulama alanlarına bazı örnekler, rulmanlar, sızdırmazlık elemanları, balistik kalkanlar, astarlar, püskürtme uçları ve kesme takımlarıdır. Günümüzdeki yüksek tutarları nedeniyle seramik rulman ve mil uçları yalnızca yüksek hassaslıktaki düzeneklerde kullanılmaktadır. Si_3N_4 bilyeler kesici uçlar için kullanılan rulmanlarda, turbo moleküler pompalarda, dişçi matkaplarında ve özel gereçlerde kullanılır [13].

Bor karbür ve tekil kristal safir (alümina), rulman ve sızdırmazlık elemanlarında kullanılmaktadır. Silisyum nitrür ve SiAlON'lar gaz türbin rulmanlarında kullanılmak üzere geliştirilmektedir. Bu tür seramiklerin çelik gibi geleneksel malzemelere üstünlükleri düşük yoğunluk (dolayısıyla bilye üstündeki merkezkaç kuvvetlerinin azalması ve toplam ağırlığın azalması), daha yüksek aşınma dayanımı ve üstün yüksek sıcaklık dayanımlarıdır. Seramik malzemelerin bazı uygulamaları özellikle bozunma dayanımlarından dolayı ortaya çıkmıştır.

Örneğin çinko-karbon piller için karbon parçaların sıkıştırılmasında kullanılan stelit kalıpların Si_3N_4 başarılı bir şekilde konmuştur. Kâğıt endüstrisinde bozunduru ve aşındırıcı ortamlar bulunur. Şekil 2.1 ve 2.2 kullanılan bazı seramik parçaları sergilemektedir. Seramikler sıklıkla ergimiş metallerin işlenmesinde de kullanılır. Grafit, karbür oluşturan metaller dışında ıslanmaya ve bozunmaya karşı yüksek dirence sahiptir. Al_2O_3 , BN, Si_3N_4 ve MgO, ergimiş metal ve camın işlenmesinde kullanılmaktadır. Seramiklerin oldukça yeni bir uygulama alanı da büyük içecek firmaları ve hızlı servis restoranları tarafından kullanılan içecek otomatlarıdır. Seramik malzemeler bu otomatlarda gazlı içecek valflarının piston ve silindirlerinde kullanılmaktadır. Bu valflar CO_2 ve şurubun karıştırılması sırasında bozunma ve aşınmaya dayanıklı olmak zorundadır [13].



Şekil 2.1. Tel çekme makinelerinde kullanılan üstün aşınma dayanımlı şekillendirme gereçleri, örneğin oksit seramik/çelik karma malzemeden koni ve ırgatlar, tel kılavuz parçaları. Boru çekme gereçleri. Genel makine ve donanım için parçalar: üstün aşınma dayanımlı makaralar, seramik/çelik karma parçalar. Hafif yapılarda yerel kuvvetlendirme için kullanılan gözenekli silika seramikler. Kâğıt endüstrisi için astarlar [13]



Şekil 2.2. Kâğıt hamuru ve kâğıt işlemede kullanılan ürünler: Bölmeli ve sürekli biçimlendirme kolları, folyolar, emme kutusu kapakları ve keçe temizleme gereçleri. Stok hazırlama donanımı. Su alma parça destek yapıları. Kesme ve sınıflama bıçakları [13]

2.2.2. Yüksek sıcaklık uygulamaları

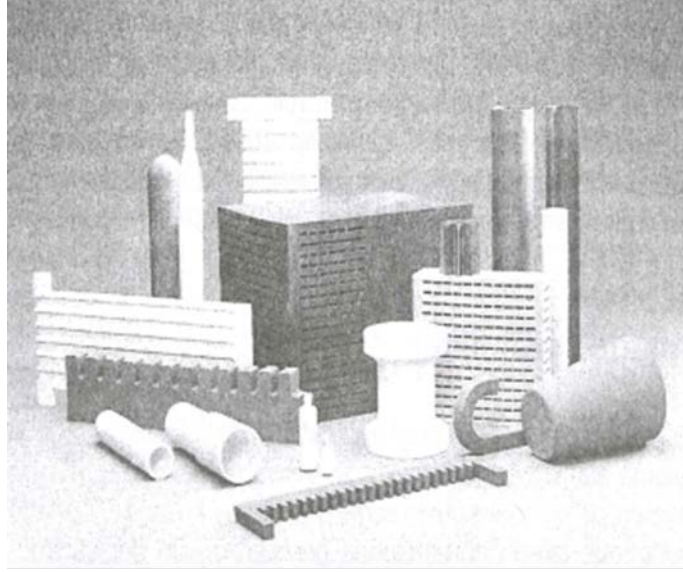
Seramik malzemeler yüksek sıcaklık dayanımları ile tanınır. Yüksek sıcaklık seramikleri buhar kazanları, taşıma potaları, seramik fırınları ve diğer kazanlarda astar olarak kullanılır. Bu uygulamalarda birkaç kat astar kullanılır. En zararlı ortamlarla yüzleşen ve en iç katmanlarda daha yüksek yoğunluklu astar malzemesi kullanılır. Bu katmanlar ergimiş metal, cüruf, akışkan taneler, yüksek hızlı bozundurucu gazlar ve bozundurucu atıklar gibi bozundurucu ve aşındırıcı ortamlara dayanmak zorundadır. Dış katmanlar ısı yalıtım sağlamak zorundadır. Düşük ısı iletkenlik, yüksek ergime sıcaklığı ve ayrışma noktası ve düşük ısı genleşme, gerekli olan en önemli özelliklerdir [13].

Seramik astarlar belediye atıklarının denetimli olarak yakıldığı külleme işleminde külleyici olarak da kullanılır. Yanma odalarının astarları 1300°C'ye kadar çıkan sıcaklıklarda sürtünmeye ve ısı çevrimlere direnebilmelidir[13]. Yanma odalarında astar olarak tercih edilen seramik tuğlalar %80-90 SiC içeren SiC tuğlalar; %60 Al₂O₃ içeren silimanit ve andalusit tuğlalardır. Bunların yanında buhar kazanı borularında %70-90 SiC içeren SiC yama karışımları, şekillendirilmemiş alümina silikat, ısı darbe dayanımlı dökme yalıtkanlar, kimyasal bağlı döküm ve püskürtme

karışımları ve şekillendirilebilir kimyasal bağlı korundum tabanlı dökme malzemelerde astar malzemesi olarak kullanılır. Yanma odalarında astar olarak şamot tuğla, silimanit/andalusit tuğla ve daha yüksek sıcaklığa çıkan bölgelerde %85 Al_2O_3 tuğla kullanılabilir [13].

Şekil 2.3 kompakt ısı değiştiricileri, ısı değiştirici boruları, daldırma boruları, ısıma boruları, fırın bileşenleri, yalıtkanlar, ısılıçift koruma kılıfları, yanma uçları, atmosfer giriş boruları, fırın iç bölme boruları, yüksek sıcaklık egzost akış filtreleri ve seramik fırın gibi bazı yüksek sıcaklık seramiklerini göstermektedir. Bu uygulamaların birçoğu yüksek sıcaklıkta kararlılık ve kimyasal saldırılara, cüruf ve ergimiş metal aşındırmasına ve ısıl darbeye direnç gerektirir. Geleneksel yüksek sıcaklık malzemeleri (YSM) tek ve çok evreli oksitlerden veya çeşitli yapılarıdaki grafitten oluşur. Geleneksel YSM'lere örnek olarak silika, alümina-silika, dolomit, magnezit, kalsit, forsterit, zirkonya, zirkon ve spinel gösterilebilir. YSM'lerin yaklaşık yarısı demir-çelik endüstrisinde kullanılır. YSM'leri kullanan diğer önemli endüstriler seramik ve cam, maden, kimya, petrokimya ve demir dışı metal endüstrileridir [13].

Çoğu YSM gözeneklidir ve düşük saflıktadır, fakat birçok yüksek sıcaklık uygulaması da düşük gözenekli SiC, Si_3N_4 , BN, AlN ve katkısız oksitler gibi ileri teknoloji seramiklerinden yararlanmaktadır. SiC ve diğer tek evreli seramikler ısı değiştirici parçalar için geliştirilmektedir. Seramik ısı değiştiricileri endüstride ısı geri kazanıcıları ve ön hava ısıtıcıları gibi düşük basınçlı uygulamalarda kullanılır. Metal ısı değiştiricilere göre bunların en önemli üstünlükleri daha yüksek sıcaklıkta kullanılabilmeleri ve daha uzun ömürlü olmalarıdır. SiC ayrıca yüksek fırın demirinin arıtılmasında gerekli olan yüksek fırın astarları ve daldırma uçları gibi parçalarda kullanılır. BN, Si_3N_4 ve SiAlON'lar çeliğin sürekli dökümünde küçültme halkası olarak kullanılır. Bu halkalar yatay, sürekli döküm kalıplarında metalin çapını belirler [13].



Şekil 2.3. Isıl işlem endüstrisinde kullanılan yüksek sıcaklık seramikleri [13]

Düşük gözenekli seramiklerin kullanıldığı diğer uygulamalar arasında potalar, borular, ısıçift kılıfları ve tutuşturucular vardır. Seramik malzemelerin yerleşmiş bir diğer uygulaması ısıtma için kullanılan direnç ve endüksiyon bileşenleridir. Etkisiz ortamlarda veya vakum altında grafit ısıtıcılar tercih edilirken oksitleyici ortamlarda SiC, MoSi₂ ve ZrO₂ kullanılır. Son üç direnç malzemesinin en yüksek kullanım sıcaklıkları sırasıyla 1500, 1800 ve 2000 °C'dir. Grafit ısıtıcılar ise etkisiz ortamlarda 2000 °C'nin üzerinde kullanılabilir [13].

Alümina, silikatlar, müllit, kordierit veya zirkonyadan üretilen seramik köpükler ergimiş metal süzme işleminde kullanılır. Bu süzgeçler cüruf, oksit ve metal dışı yabancı maddeleri süzer, türbülansı en aza indirger ve sert parçacıklardan kaynaklanan aşınmayı azaltır. Yüksek sıcaklık, aşınma ve bozunma direnci önemli olan uygulamalarda seramik membranlar metal veya polimer olanlara tercih edilir. Seramik membranların uygulama alanları arasında besin işleme, ilaç ve petrokimya üretimi, gaz ayırma ve ergimiş metal arıtma bulunur [13].

2.2.3. Enerji üretiminde seramikler

Seramik malzemeler çeşitli çekirdeksel (nükleer) uygulamalarda kullanılmaktadır ve gelecekte yeni uygulama alanları öngörülmektedir. Atom parçalanması (filyon) tepkimelerinde B_4C , denetim çubuğu ve nötron soğurucu olarak kullanılır. Denetim çubukları tepkiyici göbeklerinde talep doğrultusunda gereken gücün değiştirilmesi ve gerekirse tepkiyicinin kapatılmasında kullanılır. Bunlar genellikle argon atmosferi altında dizilen bor karbür diskler içeren paslanmaz çelik silindirlerden oluşur. Yatıştırıcılar (moderatörler) yavaş (ısı) nötronlarla çalışan tepkiyicilerde nötron enerjisini azaltmakta kullanılır. Grafit ve BeO , yüksek sıcaklık tepkiyicilerinde yatıştırıcı olarak kullanılır. Bu malzemeler atom parçalama tepkiyicilerinde üretilen nötronların yansıtılmasında kullanılır. B_4C , basınçlı su tepkiyicilerinde kullanılır. Seramik algılayıcılar sıvı metal soğutmalı hızlı (nötron) üretken tepkiyicilerdeki sıvı sodyum soğutucularındaki oksijen düzeylerinin izlenmesi için kullanılır. Bir başka uygulamada minik bir elektromotor kuvvet hücresi yakıtın kullanım (yanma) süresine bağlı olarak oksijen potansiyelindeki değişiminin ölçümünde kullanılmıştır. Hücre, yakıt örneğini tutan ve Fe/FeO veya Ni/NiO karşılaştırma elektrotu ile yüzleşecek biçimde preslenmiş olan Y_2O_3 katkılı ThO_2 potadan oluşur. 700 ve 1000 °C arasındaki bir sıcaklıkta elektromotor kuvvet, karşılaştırma elektrotu ve örnek arasındaki oksijen potansiyelleri farkının doğrudan bir ölçütüdür. Hızlı üretken tepkiyiciler için önerilen diğer seramik yalıtkanlar arasında ThO_2 ve ileri çekirdeksel yakıtlar olarak anılan uranyum ve plütonyumun karbürleri, nitrürleri ve karbonitrürleri bulunur [13].

Si_3N_4 ve SiC geleneksel enerji üretiminde sıklıkla kullanılır çünkü 1100 °C üstü sıcaklıklarda süper alaşımlardan daha yüksek dayanıma sahiptirler. Sıcak preslenmiş Si_3N_4 'ün dayanımı 1100 °C'de 800 MPa iken sıcaklıkta süper alaşımlar 200 MPa dayanıma sahiptir. Bu seramiklerin süper alaşımlara göre kabaca üçte bir oranında düşük yoğunlukları da türbin kanatları gibi dönen ve titreşen parçalar için önemli bir üstünlüktür [13].

2.2.4. Diğer uygulama alanları

Seramik malzemeler yukarıda anlatılan kullanım alanları dışında askeri uygulamalarda, kesme takımları ve aşındırıcılarda, kara ve hava taşıtlarında da yaygın uygulama alanı bulmuştur [13].

2.2.4.1. Askeri uygulamalar

Yüksek performanslı seramikler günümüzde silahların ve savunma donanımının önemli bileşenleridir. Elektronik ve optik seramikler füze kılavuz donanımı, uçaklar ve askeri yer araçlarında kullanılır. Çoğu askeri radar iletişim düzeni seramiklerden yararlanır. Örneğin Patriot füze düzenlerindeki radarlarda seramik parçalar algılayıcı olarak kullanılmaktadır. C-C karma malzemelerin uygulama alanları arasında füze ve askeri hava araçlarında kullanılan parçalar bulunur. Önemli uygulama alanları arasında stratejik füzeler için atmosfere yeniden dönüş koruma parçaları, füze uçları ve çıkış konileri; askeri ve ticari uçaklar için fren diskleri bulunur. C-C karma malzemelerin üstünlükleri arasında yüksek özgül dayanım, yüksek sıcaklık dayanımı, yüksek tokluk, ısıl darbe direnci, erozyon direnci ve yüksek hızda düşük sürtünme bulunur. Seramik malzemeler kalkan uygulamalarında 1.Dünya Savaşından beri kullanılmaktadır. Günümüzde üretimde olan veya deneysel seramik kalkanlar genellikle Al_2O_3 -SiC veya B_4C toz katkılı borosilikat cam, gibi karma malzemeler ve Al_2O_3 , B_4C , SiC, TiB_2 veya AlN tekil seramiklerin üstün özellikli olanlarından yararlanmaktadır. Seramik malzemelerin kalkan malzemesi olarak kullanılmasının nedeni üstün balistik özellikleri ve düşük ağırlıklarıdır. Genellikle kalkanlarda seramikler sırt malzemesi olarak metal veya polimer karma malzemelerle birlikte kullanılır [13].

2.2.4.2 Kesme takımları ve aşındırıcılar

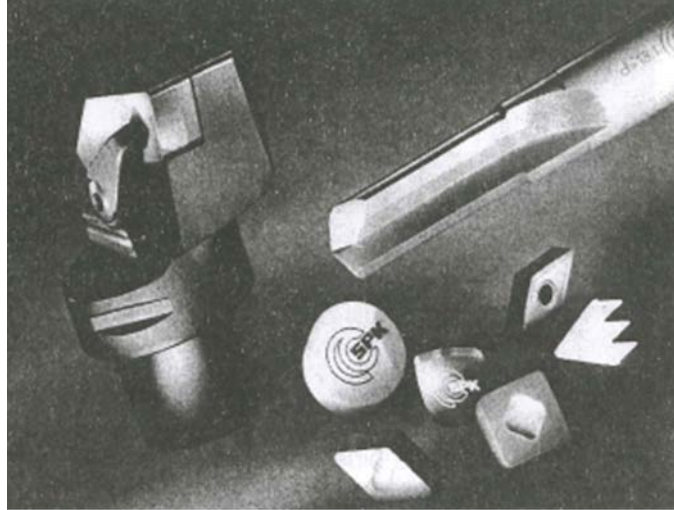
Seramik malzemeler kesici takım olarak yaygın kabul görmüştür. Seramik takımlar yüksek sıcaklıkta sertliklerini koruyabilir ve genellikle işlenen parça ile tepkimeye girmez. Diğer üstünlükler arasında uzun takım ömrü, çok yüksek hızda işleme olanağı ve çok yüksek talaş alma hızı bulunur. Bazı uygulamalarda uygun

bağlayıcılarla bağlanmış seramik tozlar kullanılsa da birçok kesme ucu tek parça seramikten yapılır. Birinci türe örnek olarak reçine ile birleştirilmiş elmas ve SiC kesme takımları ve sert karbür uçları verilebilir [13].

Sert karbürler bir bağlayıcı (genelde Co) ile birleştirilmiş WC, TiC, TaC veya NbC gibi sert karbürlerden oluşur. Kesme işlevselliğini iyileştirmek için TiN, TiC, Al₂O₃ veya çok katlı kaplamalar kullanılabilir. Sert karbürlerin çok geniş kullanım alanı bulunur. Bu uçlar çoğu tür çelik, dökme demir, Ni alaşımı, Al gibi yumuşak malzemeler veya çillendirilmiş dökme demir ve Ti gibi sert malzemelerin işlenmesinde kullanılabilir. Al₂O₃ ve Al₂O₃-TiC'den yapılmış kesme uçları uzun zamandır endüstride kullanılmaktadır. Dökme demir, sertleştirilmiş çelik ve yüksek sıcaklığa dayanıklı malzemelerin özel kesme işlemleri bu uçlarla yapılabilir. Son yıllarda birçok yeni seramik kesme takımı geliştirilmiştir. Bunların arasında Zirkonya ile toklaştırılmış alümina (ZTA), silisyum karbür (SiC) iğnecik katkılı alümina (Al₂O₃), silisyum nitrür (Si₃N₄), SiAlON'lar bulunur. Şekil 2.4 çelik ve dökme demir işleminde kullanılan bazı seramik ve seramik-metal kesme uçlarını göstermektedir [13].

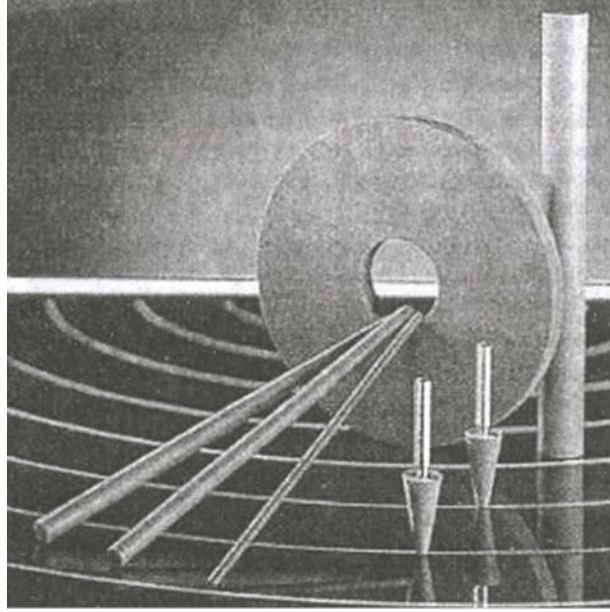
Si₃N₄ gri dökme demirin işlenmesinde çok tercih edilen bir seçenektir. Katkısız oksit seramiklere göre daha yüksek ısıl darbe dayanımı ve tokluğa sahiptir. Çok kristalli elmas ve kübik bor nitrür (k-BN) kesme uçları WC-Co taban üzerine ince bir seramik katmanın giydirilmesi ile elde edilir. k-BN kesme uçları özellikle Rockwell-C sertliği (HRC) 48 üzerindeki sert takım malzemelerinin hassas kesme işlemlerine yönelik olarak önerilmektedir. Yumuşak malzemeler yüksek aşınmaya neden olur [13].

k-BN kesici kenarları ile mükemmel yüzey dokusu elde edilebilir. Önemli bir uygulama aşındırıcı Si-Al alaşımlarının tornalanması ve frezelenmesidir. Çok kristalli elmas (ÇKE)'in çok kırılgan doğası nedeniyle bu takımlarla çalışırken çok kararlı koşullar, esnemeyen takım ve makineler ve yüksek hızlar gereklidir. ÇKE'ler demir ve alaşımları için uygun değildir. Bu takımlar daha çok demir dışı alaşımlar ve metal olmayan malzemeler için kullanılmalıdır [13].



Şekil 2.4. Çelik ve dökme demir işlenmesinde kullanılan yüksek performanslı seramik uçlar: SPK yüksek performans seramik uçları, seramik metalleri; tornalama, frezeleme ve burğu salma için k-BN ve özel takımlar [13]

Aşındırıcılar ise başka malzemelerin kesilmesi ve aşındırılması için kullanılan sert malzemelerdir. Bunlar genellikle özel biçimlerdeki taşlama diskleri ve taşlama takımlarında kullanılır. Taşlama diskleri çeşitli standart boyut ve biçimlerde satılır (Şekil 2.5). Aşındırıcı tozlar çoğunlukla fenol reçineleri, lastik, camsı bağlayıcılar ve metal bağlayıcılarla birleştirilir. Aşındırıcılarla kaplanmış kumaş, kâğıt veya polimer sırt malzemeleri piyasada kayış ve disk biçiminde bulunur. Bazı aşındırma işlemlerinde aşındırıcı çamurlardan yararlanır. Cam, mermer, metal ve seramik gibi çeşitli malzemelerin perdahlama ve parlatma işlemleri SiC, Al₂O₃ veya elmas gibi serbest aşındırıcıların bulunduğu çamurlarla yapılır. Sıra dışı sertliği olan aşındırıcılar süper aşındırıcılar olarak nitelendirilir. Kübik BN ve elmas bu sınıfa giren iki aşındırıcıdır. Diğer aşındırıcılar bunlara göre çok daha düşük sertlik ve aşınma dayanımına sahiptir. Endüstride kullanılan ilk aşındırıcılar zımpara (yaklaşık %50 Al₂O₃ ve magnetit-Fe₃O₄ gibi diğer oksitler), doğal alümina ve elmas gibi doğal, sert malzemelerdir [13].



Şekil 2.5. Çeşitli biçim ve boyutlarda aşındırıcı takımlar [13]

Çeşitli aşındırma işlemlerinde kullanılan yaygın seramik malzemeler arasında Al_2O_3 , SiC, k-BN ve elmas gelir. Al_2O_3 en yaygın kullanımlı aşındırıcıdır ve ondan sonra SiC gelir. Al_2O_3 çelik ve diğer yüksek dayanımlı demir alaşımlarının taşlanması için kullanılır. SiC hem sünek hem de gevrek yapıya sahip çeşitli metallerin taşlanmasına uygundur. k-BN genellikle sertleştirilmiş takım çeliği ve metaller arası alaşımlar gibi sert malzemelerin taşlanmasında kullanılır. k-BN elmastan daha yüksek ısı direncine sahiptir. Yüksek aşındırma hızlarında ve yüksek sıcaklıklarda daha başarılıdır. Elmas en sert malzemedir. Bu nedenle elmas diskler seramik ve metal katkıları karbürlerin şekillendirilmesinde kullanılır [13].

2.2.4.3. Kara ve hava taşıtlarındaki kullanım alanları

Seramiklerin kara taşıtlarındaki kullanım alanları arasında türbo doldurucu rotorlar, egzost kanal astarları, katalitik dönüştürücüler için petekler, bujiler, dizel ateşleme bujileri ve algılayıcılar bulunur. Si_3N_4 'ten yapılan türbo doldurucu rotorlar Nissan'ın bazı modellerinde 1987'den beri ve Toyota'nın bazı modellerinde 1989'dan beri kullanılmaktadır [13].

Dizel motorlarında salım denetimi için çeşitli seramik filtreler bulunur. Bu filtreler yanmamış hidrokarbonlar ve Na, Ca, Zn, Fe, V gibi inorganik maddelerin süzülmesi için gereklidir. Filtrelerde aranan iki önemli koşul katıların tanelerin filtrelenmesinde yüksek verim ve tıkanmanın önlenmesi için bu tanelerin yakılarak temizlenmesidir. Dizel filtrelerde kullanılan seramik malzemeler arasında SiC, müllit, kordierit titanyum alüminat ($TiAl_2O_5$) bulunur. Bu malzemeler arasında $TiAl_2O_5$ en düşük ısıl genişleme katsayısına sahip olanıdır dolayısıyla ısıl darbe direnci de yüksektir. Diğer yandan SiC oldukça yüksek ısıl iletkenliğe sahiptir ve bu özellik tanelerin yakılıp temizlenmesi aşamasında önemlidir. Seramik ana malzeme tepkime kolaylaştırıcı etkisi olan Pt veya Pd gibi soy metaller içeren bir oksit katmanla kaplanır. Dizel oksitleme katalizörleri seri üretim otomobillerdeki dizel motorlarında 1989'dan beri başarılı olarak kullanılmaktadır. Oksitleme türü katalizörler hidrokarbon ve CO salınımını yüksek verimle düşürürler fakat N-O salınımlarına etkileri azdır ya da yoktur [13].

Araçlar silindir başlarının ısıl yalıtımında kullanılan kanal astarları alüminyum titanattan yapılır. Bu kanal astarları alüminyum veya çelik başlıklara dökülür Otomotiv alanında kullanılan diğer seramik parçalar arasında buji yalıtımı ve baryum titanattan yapılan yakıt ısıtıcıları bulunur. Şekil 2.6'da taşıt araçlarında kullanılan egzost manifold astarları, supap kılavuzu, başlık yüzey plakası, aşınma yüzeyi parçaları, piston başlığı, rulman, sürtünme ve ses sönümleyicileri ve giriş manifold astarı gibi çeşitli seramik parçaları göstermektedir [13].

%85 Al_2O_3 içeren sızdırmazlık halkaları 20 yıldan uzun süredir otomobil su pompalarında standart olarak kullanılmaktadır ve SiC sızdırmazlık parçaları da bu pazara yakın zamanda girmiştir. Si_3N_4 dizel ısıtma bujilerinde ve ön yanma odalarında Isuzu, Mitsubishi, Toyota ve Mazda tarafından kullanılmaktadır. Alümina veya alüminosilikat seramik liflerden yapılan kâğıt ve keçe türü yeni malzemeler egzost donanımı, araç tabanı, plastik yakıt deposu ve yakıt hatlarının ısı yalıtımında kullanım alanı bulmaktadır. Seramik lif kâğıt, eş dağılımlı geçirgenliği, yüksek sıcaklık bozunma dayanımı ve soğutma yeteneği nedeniyle piroteknik hava yastığı şişiricilerinde tercih edilen bir filtre malzemesidir [13].



Şekil 2.6. Bazı otomotiv seramik malzemeleri [13]

2.3. Geleneksel Seramikler

Geleneksel seramiklerin tarihi oldukça eski olup günümüze kadar önemli gelişmeler kaydetmiştir. Seramik malzemelerin ilk kullanımında olduğu gibi bugünde bu malzemelerin hammaddesi tabiattan doğrudan temin edilmektedir. Geleneksel seramikler, kil, kaolen ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) ve feldspat ($(KNa)_2O.Al_2O_3.6SiO_2$) gibi doğal minerallerin yüksek sıcaklıkta pişirilmesi ile elde edilirler. Bileşimlerinde değişik türde silikatlar, alüminatlar ve bunların yanında bir miktar metal oksitleri bulunur [1]. Geleneksel seramikler karmaşık mikroyapıya sahiptir ve üretim evreleri bölgeden bölgeye veya üretim tarihine göre değişiklik gösterebilir. Geleneksel seramikler arasında en önemlileri porselenler, karo seramikler, çimento, beton, yüksek sıcaklık yalıtım seramikleri, yapısal kil ürünleri, camlar, sırlar, enameller ve aşındırıcı malzemelerdir [13].

Geleneksel kil tabanlı seramikler kabaca camlaştırılmış veya camlaştırılmamış seramikler olarak ayrılabilir. Camlaştırılmış seramikler kil ve diğer bileşenlerin eriyebileceği yüksek sıcaklıklarda pişirilir ve böylece camsı bir malzeme ortaya çıkar. Porselenler camlaştırılmış seramiklerdir. Camlaştırılmamış seramikler ise daha düşük sıcaklıklarda pişirilmiş gözenekli Terra Cotta (kırmızı pişmiş kil ürünleri) ve kil ürünleridir [13].

2.4. Teknoloji Seramikleri

İnsanoğlunun, tarih öncesi çağlardan beri seramik ürettiği bilinmektedir. Ancak, yaşadığımız yüzyılın son yarısında meydana gelen bilimsel gelişmeler, insanların seramiği yeniden keşfetmesi anlamına gelmektedir. Geleneksel seramik üretimi ve kullanımı ile birlikte son yıllarda teknolojik seramik, ince seramik gibi isimlerle ifade edilen ve teknolojik önemi olan seramikler üzerine önemli çalışmalar yapılmıştır.

Mühendislik seramiklerini (teknolojik seramikleri) geleneksel seramiklerden ayıran temel özellik mühendislik seramiklerinin $Al_2O_3-ZrO_2$ ve Si_3N_4 'de olduğu gibi tek ya da $MgO-Al_2O_3$, $Y_2O_3-ZrO_2$ ve $Na_2O.5Al_2O_3$ 'de olduğu gibi iki veya yalnızca birkaç evreden oluşması, öte yandan geleneksel seramiklerin çoğu zaman birçok evreden oluşmasıdır [13]. Her iki seramik grubu da temel olarak toz malzeme teknolojisi ile üretilirken, kullanılan hammadde, şekillendirme ve sinterleme gibi üretim aşamalarındaki farklılıklar üretilen malzemelerin özelliklerini tayin etmektedir.

Geleneksel seramikler doğal hammaddelerden üretilirken, teknolojik seramiklerin hammaddesi yapay (sentetik) olarak hazırlanmaktadır. Bir mühendislik seramiğinin kristal yapısı genellikle basittir, ortalama tane boyutu geleneksel seramiklere göre çok daha küçüktür, yabancı madde oranı düşüktür ve böylelikle özellikleri daha iyi denetlenebilir [13]. Son ürünün birim kütlesi esas alındığında teknolojik seramiklerin üretim maliyetinin çok yüksek olması nedeniyle geleneksel seramiklerle karşılaştırılmayacak kadar pahalıdır.

Teknolojik seramikleri geleneksel seramiklerden ayıran en önemli diğer bir özellik teknolojik seramiklerin çok ince tozlardan üretilmeleridir. Parça yoğunluğunun artması ile seramik malzemenin mekanik özelliklerini daha iyi hale getirmektedir [14]. Teknolojik seramiklerin başlıcaları, alümina (Al_2O_3), magnezyum oksit (MgO), berilyum oksit (BeO) gibi saf oksitlerden ve oksit olmayan seramiklerden oluşmaktadır (Tablo 2.1).

Tablo 2.1. Teknolojik seramiklerin sınıflandırılması [1]

Oksit seramikler	Oksit olmayan seramikler					
SiO ₂	nitürler	karbürler	sülfürler	silisitler	borürler	diğerleri
MgO	Si ₃ N ₄	SiC	MoS ₂	Mo ₂ Si	TiB ₂	fosfürler
Al ₂ O ₃	AlN	TiC	CdS	TaSi ₂	LaB ₆	
BeO	TiN	ZrC	ZnS	WSi ₂	ZrB ₂	
ZrO ₂	ZrN	HfC	v.b.	v.b.	v.b.	
ThO ₂	BN	B ₄ C				

Teknolojik seramikleri önemli kılan üstün özelliklerden bazıları [14];

- Yüksek sıcaklıkta dayanımları,
- Kimyasal kararlılığın yüksek olması,
- Sertlik ve dayanımlarının yüksek olması,
- Metallere göre daha hafiflik,
- Hammadde kaynaklarının tabiatta bol miktarda bulunması,
- Aşınmaya ve korozyon dirençlerinin yüksek olması,
- Sürtünme katsayılarının düşük olması,
- Isıl genleşme katsayılarının düşük olması
- Elektrik ve termal yalıtkanlıklarının iyi olması,
- Ergime sıcaklıklarının yüksek olması olarak sıralanabilir.

Bu üstün özellikleri yanı sıra teknolojik seramiklerinde bir takım dezavantajları da mevcuttur. Bunlar;

- Yapılarındaki gözenek ve katlanmadan dolayı kırılma,
- Zor ve karmaşık proses parametreleri,
- Yüksek saflıkta hammadde ihtiyacı,
- Düşük dayanıklılık performansı,
- Üretimde düşük tekrarlanabilirlik,
- Standart referans materyallerinin yetersizliği,
- Standart test prosedürlerinin yetersizliği,

- h) Termal ve mekanik şoklara olan hassasiyet,
- i) Ve hepsinden daha önemlisi ileri teknoloji seramiklerin üretim maliyetlerinin yüksek olması ve buna istinaden son ürünün pahalı olmasıdır.

Bu dezavantajları en aza indirebilmek için bazı çözüm önerileri ortaya konulabilir.

Bunlar;

- a) Mikro-yapısal tasarımların iyileştirilmesi,
- b) Üretim aşamalarının kontrolünde hassasiyet gösterilmesi,
- c) Ara yüzey kimyasındaki yapılacak geliştirmeler,
- d) Başlangıç tozlarının yüksek saflıkta ve nano boyutta olması,
- e) Sinterleme süreçlerinde yapılacak iyileştirmeler,
- f) Basit ve ekonomik üretim proseslerinin geliştirilmesi olarak sıralanabilir.

Tablo 2.2. Bazı ileri teknoloji seramiklere ait değerler [1]

Malzeme Adı	Ergime Sıcaklığı (°Q)	Yoğunluk (g/cm ³)	Dayanım (MPa)	Elastik Modül (GPa)	Sertlik (kg/mm ²)
Alüminyum oksit (Al ₂ O ₃)	2050	3,96	250-300	36-40	4,5
Zirkonyum oksit(ZrO ₂)	2700	5,6	113-130	17-25	6-9
Silisyum karbür(SiC)	3000	3,2	310	40-44	3,4
Silisyum Nitrür(Si ₃ N ₄)	1900	3,24	410	30,7	5,0
Tungsten karbür(WC)	2700	15,7	350-550	54-70	5-8

2.4.1. Nitrür seramikleri

Oksit olmayan teknolojik seramikler içerisinde önemli bir yere sahip olan inorganik nitrür seramikler genel olarak iyonik nitrürler, kovalent nitrürler ve arayer nitrürler olmak üzere üçe ayrılmaktadır. Periyodik tablodaki birinci ve ikinci grup elementler tarafından oluşturulan iyonik nitrürler düşük ergime sıcaklığına sahiptir ve teknolojik seramik olarak herhangi bir öneme sahip değildirler [14].

Periyodik tabloda üçüncü ve dördüncü grup elementlerce oluşturulan kovalent nitrürler Paulins'in elektronegatiflik prensibiyle ölçülerinin % 60 daha üstünde iyi bir kovalent karaktere sahiptir. TiN, VN ve diğer ara yer nitrürler de azot (N₂) kafes yapıda ara boşluklara yerleşmiştir. Metal bağ yapısını muhafaza ettiğinden bu gibi nitrürler metalik özellik gösterirler. Seramik olarak nitrürlerin en önemli olanları Si, Al, B ve Ti bileşikleridir. Nitrürlere ilave olarak silisyum ve alüminyumun oksinitrür bileşikleri önemlidir. Nitrürler karbürlere göre daha fazla, oksitlere göre daha az kararlıdır [14].

Bu nedenle N₂ veya O₂ atmosferinde karbürün bir nitrüre veya okside dönüşümü doğaldır. Nitrürlerin en kararlı olanları Al, Ce, Th (3A grubu) Ti, Zr ve Hf (4B grubu) olarak sıralanır. B ve Si nitrürleri ise AlN'den daha az kararlıdır. Nitrürlerin kararlılığında bu grup elementlerin sağına ve soluna gidildiğinde düşüş görülmektedir [14].

2.4.2. Kullanım alanları

İleri seramikler olarak da adlandırılan bu seramikler, motor parçaları, kaplamalar, kemik ve diş yerine kullanılan biyoseramiklerin yapısal malzemelerini içerir. Daha ileri uygulamalar korozyon ve aşınmaya karşı dayanımı ve seramikleri metal ve alaşımlardan farklı kılan özellikleri gerektirir. Metaller, özellikle mekanik özelliklerini 800 °C üzeri sıcaklıklarda kaybederken, seramik malzemeler oldukça yüksek sıcaklıklarda mekanik özelliklerini korurlar ve ısı dayanımları birçok uygulamada iyi sonuç vermektedir. Oksit olmayan seramikler içerisinde nitrürler ve karbürlere endüstriyel uygulamalar bakımından önemli bir yere sahiptir [1]. Oksit olmayan seramikler sertlikleri ve refrakterlikleri ile tanınırlar. Tablo 2.3, 2.4, 2.5, 2.6, 2.7 değişik işlemlere sahip teknolojik seramiklerin uygulama alanlarını göstermektedir.

Tablo 2.3. Teknolojik seramiklerin mekanik işlevlerine bağlı kullanım alanları [15]

Uygulama Konusu	Malzeme	Uygulama Örneği
Mekanik İşlevler		
Yüksek sıcaklık dayanımı	Silisyum nitür, silisyum karbür	Gaz türbini, dizel motor
Kesme dayanımı	Bor nitür, titanyum karbür, titanyum nitür, tungsten karbür, bor karbür	Kesici takımlar
Yağlama	Bor nitür, molibden disülfat	Katı yağlayıcılar
Aşınma dayanımı	Alümina, bor karbür	Bilyalar, mekanik sızdırmazlık, deliciler

Tablo 2.4. Teknolojik seramiklerin ısı işlevlerine bağlı uygulama alanları [15]

Uygulama Konusu	Malzeme	Uygulama Örneği
Isıl İşlevler		
Isıl Dayanım	Alümina, silisyum nitür, silisyum karbür	Elektrotlar
Isıl Yalıtım	Titanyum oksit, alüminyum nitür, zirkonyum oksit	Yalıtkan, izolatör Nükleer reaktör
Isıl Transfer	Bor oksit, alümina	Elektrik, elektronik parçalar, radyatör

Tablo 2.5. Teknolojik seramiklerin optik işlevlerine bağlı uygulama alanları [15]

Uygulama Konusu	Malzeme	Uygulama Örneği
Optik İşlevler		
Işık geçirgenlik	Alümina, yitrium oksit, baryum oksit	Sodyumlu lambalar, optik mercekler
Işık indükleme	Silikon oksit	Fiber optik, fotoalgılayıcı
Floresans	Galyum–arsenit seramikleri, neodmiyum-yitrium cam	Yarıiletken lazer diyotlar

Tablo 2.6. Teknolojik seramiklerin elektriksel işlevlerine bağlı uygulama alanları [15]

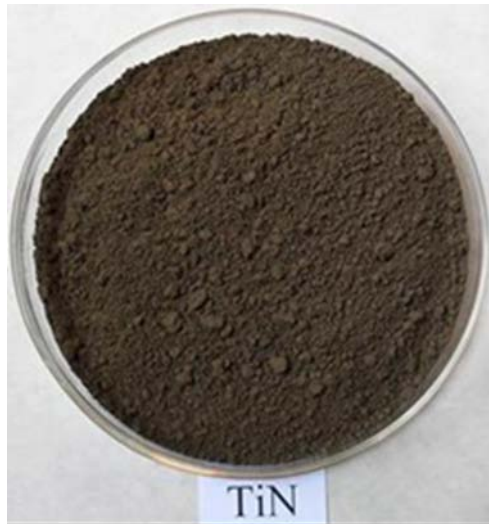
Uygulama Konusu	Malzeme	Uygulama Örneği
Elektriksel İşlevler		
Süperiletkenlik	Yitriyum-baryum-bakiroksit	Mıknatıs
Yarıiletkenlik	Çinko oksit, baryum titanat	Varistör, güneş pili, algılayıcı
Piezoelektriklik	Kurşun zirkonat titanat (PZT)	Ateşleme cihazı
Yalıtım	Alümina, silikon karbür	Devre elemanları
İletkenlik	Baryum titanat	Mikrokondenser
İyonik iletkenlik	Zirkonya, beta-alümina	Algılayıcı, katı elektrolit

Tablo 2.7. Teknolojik seramiklerin manyetik/biyolojik/kimyasal işlevlerine bağlı uygulama alanları [15]

Uygulama Konusu	Malzeme	Uygulama Örneği
Manyetik İşlevler		
Manyetizma	Demir oksit, baryum oksit	Ferrit mıknatıslar, manyetik teyp, hafıza
Biyolojik İşlevler		
Bioseramikler	alümina, apatitler (HA)	Yapay diş, kemik
Kimyasal İşlevler		
Soğurma	Köpük silika, alümina	Soğurucu, katalizör taşıyıcı, bioreaktör, katalizör, elektrotlar
Katalizör	Zeolit	Katalizör
Korozyon	Zirkonya, alümina	Elektrotlar

BÖLÜM 3. TİTANYUM NİTRÜR VE ÜRETİM YÖNTEMLERİ

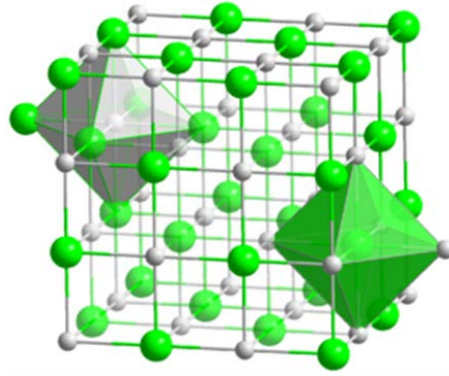
Titanyum nitrür (TiN) genellikle titanyum alaşımları, çelik, alüminyum ve bazı karbürlerin yüzey özelliklerini geliştirmek için kaplama malzemesi olarak kullanılan son derece sert sentetik olarak üretilen bir teknik seramik malzemedir [16]. TiN, titanyum ve azot elementlerinden oluşan kimyasal bir bileşiktir (Şekil 3.1). Bu malzeme, sert ve kaygan yüzeyleri sertleştirmek ve korumak için, dekoratif amaçlı (altın rengi sebebiyle) ve zehirsiz olduğundan tıbbi implantların dış yüzeyinde ince bir kaplama malzemesi olarak da kullanılmaktadır. Çoğu uygulamalarda kaplama kalınlığı 5 μm 'dan azdır [16]. Titanyum nitrüre benzer şekilde HfN ve ZrN'de yüksek ergime sıcaklığı, yüksek sertlik ve metalik yapılarından dolayı iyi iletkenlik özelliğine sahiptir. Bununla birlikte bu malzemelerin oksitlenmeye karşı dirençleri zayıftır (<800 $^{\circ}\text{C}$). N_2 atmosferinde kararlı olan bu nitrürlerden sadece TiN daha yaygın uygulama alanı bulabilmektedir [14].



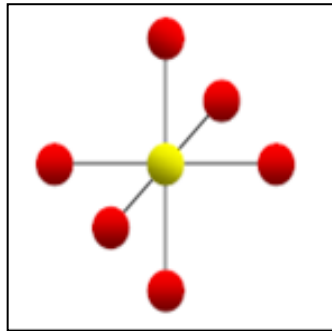
Şekil 3.1. Titanyum nitrür tozu [17]

3.1. Kristalografik Yapısı ve Özellikleri

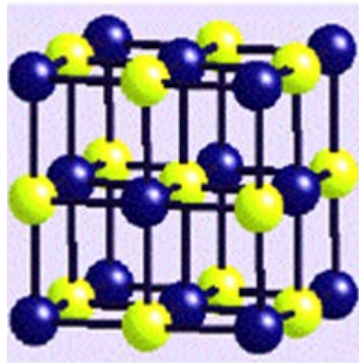
Titanyum nitrür'ün kimyasal formülü azot içeriğinin değişebilir olmasından dolayı TiN_x ile ifade edilir. "x" değeri 0,4 ve 1 arasında değişiklik gösterebilir [18]. TiN , NaCl tipi kübik (yüzey merkezli kübik) bir kristal yapıya sahiptir (Şekil 3.2 ve Şekil 3.4). Söz konusu kafes yapıda Ti ve N atomları oktahedral boşluklar şeklinde dizilmiştir (Şekil 3.3).



Şekil 3.2. Titanyum nitrür kristal kafes yapısı [16]



Şekil 3.3. Oktahedral düzen



Şekil 3.4. NaCl tipi kristal yapı

Burada her atom (Ti ve N atomları) oktahedral geometriye sahiptir ve altı en yakın komşusu vardır (Şekil 3.2). Titanyum nitrür'ü çekici kılan özellikler;

- a) Yüksek sertlik (2160 kg/mm^2) ve dayanım
- b) Mükemmel aşınma ve korozyon direnci
- c) Yüksek ergime sıcaklığı
- d) Yüksek kimyasal ve termal kararlılık
- e) Yüksek elektrik ve termal iletkenlik
- f) Üstün yüksek sıcaklık dayanımı
- g) Nispeten düşük özgül ağırlık
- h) Düşük elektriksel özdirenç olarak sıralanabilir.

Bu ilgi çekici özellikler TiN'ün birçok teknolojik uygulamada kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Titanyum nitrür'ün ilgi çekici özellikleri Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1. TiN'ün karakteristik özellikleri [19]

Molar kütle(g/mol.)	61,84
Yoğunluk (g/cm^3)	5,2 [18]
Termal iletkenlik ($\text{W}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$)	19,2
Elastik modül (GPa)	251
Ergime sıcaklığı ($^\circ\text{C}$)	2930
Manyetik duyarlılık (emu/mol)	$+38 \times 10^{-6}$
Yüzey alanı (m^2/g)	$\sim 0,8$
Vickers sertliği (GPa)	18-21
Suda çözünürlüğü	Çözünmez
Koku	Kokusuz
Kristalografi	Yüzey merkezli kübik
Renk	Sarı kahve/ bronz kırmızı/altın
Termal genleşme katsayısı (K^{-1})	$9,35 \times 10^{-6}$
Elektriksel özdirenç ($\mu\Omega.\text{cm}$)	20

3.2. Kullanım Alanları

İleri teknoloji seramik malzemesi olarak titanyum nitrür (TiN) yüksek sıcaklık dayanımı, olağanüstü sertlik (2160 kg/mm^2), mükemmel korozyon ve aşınma direnci, yüksek ergime sıcaklığı ($2950 \text{ }^\circ\text{C}$), yüksek kimyasal ve termal kararlılık, yüksek elektrik ve termal iletkenlik gibi özellikleriyle dikkat çeken bir malzemedir. Bu ilgi çekici özellikler TiN'ün kesici takımlarda koruyucu kaplama, mikroelektronik uygulamalarda difüzyon bariyerleri olarak, metal ergitme potası ve optik kaplama uygulamalarında kullanılmasını sağlamıştır [2]. Bunların yanında güneş enerjisi absorblayıcı ve kızılötesi yansıtıcısı olarak, yüksek kırılma tokluğu ve termal iletkenlik nedeniyle katmanlı yapıdaki modern seramik kesici takımlarında önemli bir bileşen olarak, yüksek sertlik ve iletkenlik özelliklerin birleşmesiyle güç iletim kablolarında potansiyel kapsülleme malzemesi olarak kullanım alanı bulmaktadır.



Şekil 3.5. TiN kaplanmış kesici takımlar [20]



Şekil 3.6. TiN kaplanmış makas [21]



Şekil 3.7. TiN kaplı zımbalar NanoShield PVD [16]



Şekil 3.8. TiN kaplanmış matkap ucu [16]

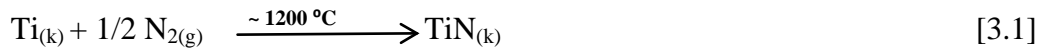
TiN kaplamaları yaygın olarak, matkap uçları ve freze çakısı gibi makine takımlarında korozyon direnci ve kenar keskinliğini sağlamak ve onların ömrünü uzatmak amaçlı kullanılır (Şekil 3.8). Ayrıca sıhhi tesisat aksesuarı ve kapı donanımlarındaki nikel veya krom kaplı yüzeylerde üst katman kaplaması olarak ve metalik altın rengi nedeniyle, taklit mücevher ve dekoratif amaçlı olarak otomobil döşemelerinde kaplama amaçlı kullanılır [19]. TiN altmışlı yıllardan beri takım çeliklerini kaplamak için kullanılmaktadır. Bunun nedeni kesici takımların yüzey özelliklerini geliştirmesi, kullanım ömrünü ve üretim hızını arttırmasıdır.

3.3. Üretim Yöntemleri

Daha ekonomik ve üstün özelliklerde TiN tozu üretimi için şimdiye kadar pek çok çalışma yapılmıştır. Titanyum nitrür üretiminde ortaya konulan en önemli üretim yöntemleri; Ti metalinin çeşitli azot kaynaklarıyla doğrudan nitrürlenmesi, termal plazma sentezi [3], sol-jel yöntemi [4], mikrodalga plazma [5], mekanik alaşımlama [6], hidrometalurjik sentez [2,7,8], yanma sentezi [9,10] ve karbotermal indirgeme-nitrüleme (KTİN) yöntemleridir [11,12].

3.3.1. Titanyum metalinin doğrudan nitrülenmesi

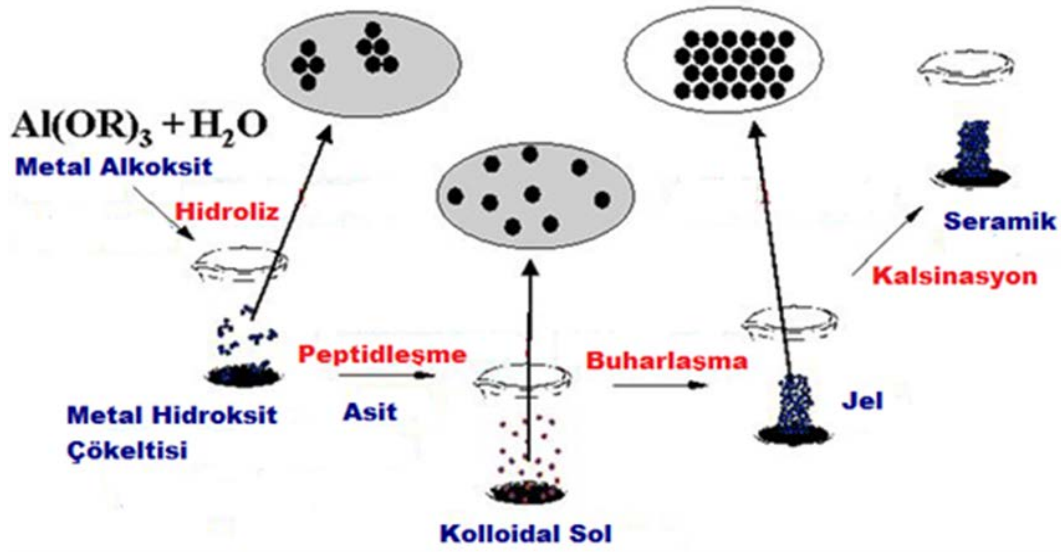
Titanyum nitrür üretiminde en bilinen yöntem Ti metalinin çeşitli azot kaynaklarıyla doğrudan nitrülenmesidir. Bu yöntemle TiN üretimi, Ti ve azot gazı veya amonyak arasındaki doğrudan reaksiyonla 1200 °C civarında uzun bir sürede gerçekleştirilir (Denklem 3.1).



Bu yöntemin dezavantajı 1200 °C veya üzeri sıcaklık ve uzun işlem sürelerine gereksinim duyulmasıdır.

3.3.2. Sol-Jel metodu

Sol-Jel metodunun esası metal alkoksit çözeltileri veya metal tozları, nitratlar, hidroksitler ve oksitler gibi inorganik bileşiklerin belirli oranlarda su ve asitle birleştirilerek bir çözelti meydana getirilmesi ve bu çözeltinin belirli sıcaklıklarda karıştırılması neticesinde solüsyon içerisinde birbirini izleyen bir dizi kimyasal reaksiyon ve taneciklerin sahip olduğu yüzey yüklerinin elektrokimyasal etkileşimleriyle bir ağ meydana gelmesi (jelleşme) ve bu ağın gitgide büyüüp sistem içerisindeki bütün noktalara ulaşarak komple bir yapı (jel) meydana getirmesidir. Sol-Jel yöntemi, seramik malzeme üretiminde kullanılan kimyasal bir yöntem olup, moleküler seviyede karışım sağlanmaktadır (Şekil 3.9).



Şekil 3.9. Sol-Jel yöntemi [22]

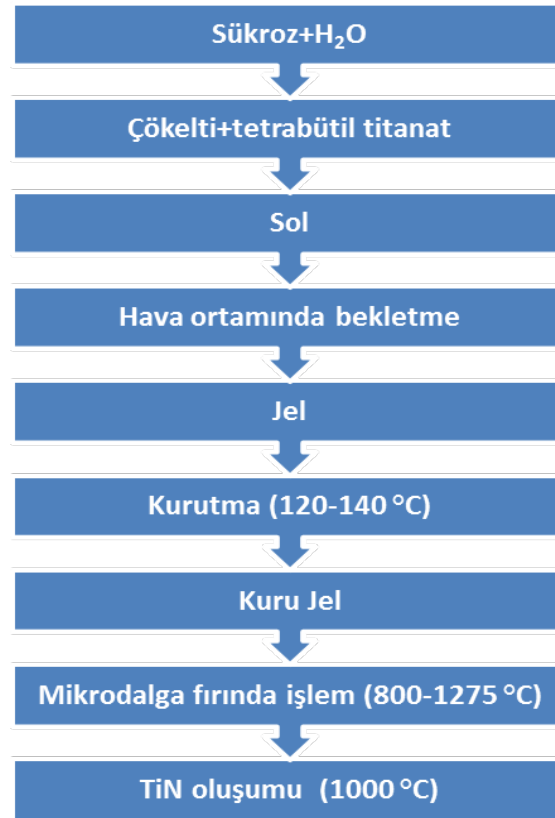
Sol-Jel yöntemi,

- Alkoksit hidrolizi
- Peptidleşme/polimerizasyon (çökeltilerin çözücü etkisiyle dağıtılması)
- Jel eldesi
- Kalsinasyon/sinterleme basamaklarından oluşmaktadır.

Sol-Jel yönteminin şu gibi sakıncaları vardır [22];

- Bu yöntemle üretilen tozların maliyeti yüksektir.
- Proses esnasında büzülme miktarı yükselir.
- İnce gözenekler yapıda yer alabilir.
- Yapıda kalıntı hidroksil ve karbon yer alabilir.
- Kullanılan organik çözeltiler sağlığa zararlıdır.
- İşlem süresi uzundur.

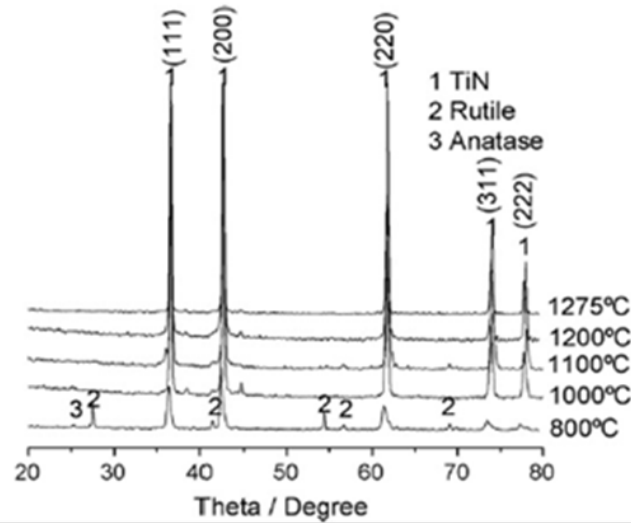
Her şeye rağmen, bu yöntemin en önemli üstünlüğü homojenlik ve mikro yapının çok hassas bir şekilde kontrol imkânına müsait olmasıdır. Sol-Jel yöntemi, yüksek saflıkta ürün elde edilmesi, homojen malzeme elde edilmesi, farklı ürünlerin sentezlenebilmesi gibi özelliklerinden dolayı tercih edilen bir yöntemdir.



Şekil 3.10. Sol-Jel yöntemiyle TiN üretimi akım şeması [4]

Şekil 3.10.'da akım şeması verilen Zhang ve arkadaşları [4] tarafından yapılan çalışmadaki işlemleri kısaca sıralayacak olursak;

- Süzkroz ($C_{12}H_{22}O_{11}$, %99 saflıkta) ve saf su karıştırılarak çökelti oluşturulur.
- Oluşturulan çökelti sol oluşturmak amacıyla tetrabütül titanat ($[C_4H_9O]_4Ti$, %99,8 saflıkta) ile yavaşça karıştırılır.
- Oluşturulan sol, jel elde etmek amacıyla birkaç gün boyunca hava ortamında bekletilir.
- Elde edilen jel kurutulur (24 saat boyunca, 120-140 °C aralığında).
- Kurutulmuş jel, değişik sıcaklıklarda mikrodalga fırında azot ortamı altında 2 saatlik ısıtma işlemine tabi tutulur (800-1275 °C).



Şekil 3.11. Farklı sıcaklıklarda hazırlanan TiN'ün XRD sonuçları (1) TiN, (2) TiO₂(R), (3) TiO₂(A)[4]

Yukarıda yapılan işlemler sonucunda TiN'nin 1000 °C'de saf olarak elde edilmiş olduğu rapor edilmiştir (Şekil 3.11). TiN'ün bu denli düşük bir sıcaklıkta saf olarak elde edilmesinin sebepleri şöyle açıklanabilir;

- Mikrodalga ısıtma tekniğinin prosesi geliştirmesi
- Amonyum florür (NH₄F) katkı maddesinin eklenmesi

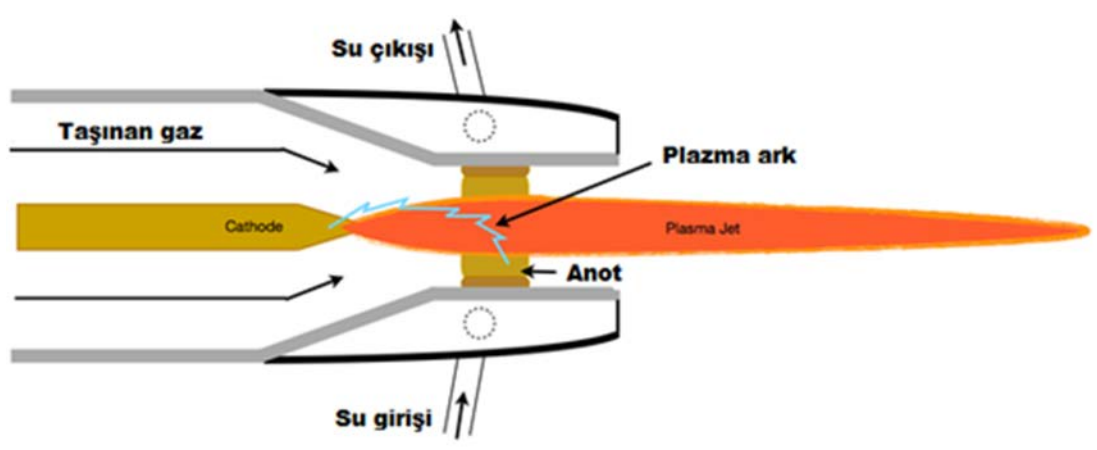
3.3.3. Plazma sentezi

Plazmalar temel olarak sıcak (dengede) plazmalar ve soğuk (dengede olmayan) plazmalar şeklinde ikiye ayrılır. Bir plazma gaz moleküllerinin neredeyse tamamı iyonize olmuşsa “sıcak”, gaz moleküllerinin sadece küçük bir kısmı (örneğin %1) iyonize olmuşsa “soğuk” olarak adlandırılır. Soğuk plazmada bile elektron sıcaklığı hala birkaç bin derecelerdir. Plazma sentezleme reaktörlerinin tasarımı tepkime ortamı olarak kullanılan plazmanın tipine bağlıdır. Sıcak plazmada kullanılan reaktörler, doğru akım (DC), alternatif akım (AC) veya radyo frekansı (RF) reaktörleri içermektedir. Soğuk plazma reaktörleri, radyo frekans veya mikrodalga jeneratörü olanları kapsamaktadır.

3.3.3.1. Termal plazma sentezi

Elektronların, iyonların ve yüksüz parçacıkların göreceli sıcaklıklarına dayanarak plazmalar, termal veya termal olmayan plazma olarak ikiye ayrılır. Termal plazmalar aynı sıcaklıkta elektronlar ve ağır parçacıklar içerir ve bunlar birbirleriyle termal denge içindedir. Termal plazmalar, plazma tabancalarındaki doğru akım, alternatif akım, radyo frekansları tarafından üretilmektedir. Doğru akımlı plazma torclarının kullanımı daha yaygındır. Doğru akımlı plazma torcunun alternatif akımlıya göre daha fazla tercih edilmesinin sebepleri [23];

- Daha gürültüsüz ve titreşimsiz olması
- Daha kararlı işlem
- Daha iyi kontrol
- Daha düşük elektrot tüketimi (minimum iki elektrot)
- Daha düşük refrakter aşınması
- Daha düşük güç tüketimi olarak sıralanabilir.



Şekil 3.12. DC plazma torcu [23]

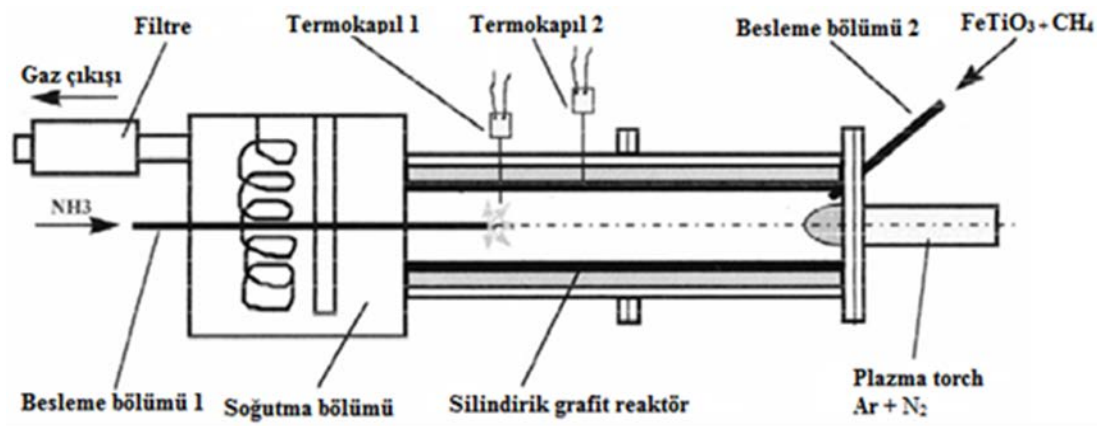
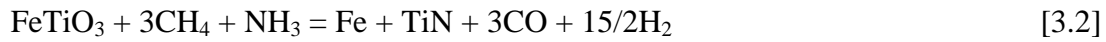
Bir DC plazma tabancasında, elektrik arkı (bakır, tungsten, grafit ve molibdenden yapılan) elektrotlar arasında meydana gelir ve termal plazma taşıyıcı gazın, sürekli girişiyle oluşturulur. DC plazma torclarında taşıyıcı gaz; argon, azot, helyum, hava, hidrojen gibi gazlar olabilir. Bunun yanında, taşıyıcı gazın akış oranı ark akımını da yeterince arttırmak şartıyla plazma jet/alev'in daha fazla yayılması için

yükseltilebilir. Üretilen plazmanın kalitesi yoğunluk (basınç), sıcaklık ve torç gücüyle doğru orantılıdır [23].

Tablo 3.2. Plazma kimyasal reaksiyonları [24]

Bileşim	Başlangıç hammaddeleri	Plazma Yöntemi	Faz
TiN	TiCl ₄ , N ₂ , H ₂	Ark	Sıvı
TiN	Ti, N ₂	RF, Ark	Katı

Ananthapadmanabhan ve arkadaşları[3] tarafından yapılan çalışmada, termal plazma reaktöründe ilmenit (FeTiO₃) tozundan tek aşamada TiN sentezlenmiştir (Şekil 3.13). Buradaki kimyasal prensip ilmenitin karbotermik indirgenmesi ve devamında nitrülenmesidir. Reaksiyon aşağıdaki kimyasal formülle temsil edilmektedir (Denklem 3.2).



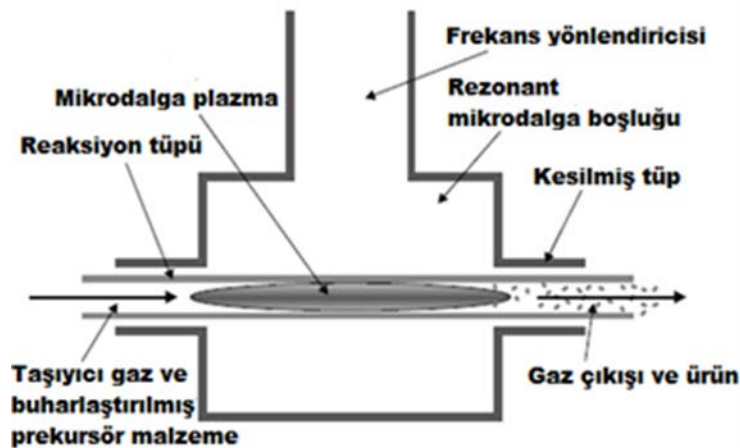
Şekil 3.13. Plazma reaktörünün şematik gösterimi [3]

Başlangıç hammaddesi olarak ilmenit (% 67,37 TiO₂ - %28,3 FeO), reaktif gazlar olarak da amonyak ve metan kullanılmıştır. İlmenit ve reaktif gazlar Şekil 3.13'de gösterilen reaktörün çeşitli bölümlerinden beslenmiştir. Yüksek sıcaklığın var olduğu reaktör içinde denklem 3.2'de gösterilen tek adımlı kimyasal reaksiyonun gerçekleşmesiyle son ürün olan TiN sentezlenmiştir. Kullanılan reaktörün ve hammaddelerin pahalı oluşu bu tekniğin ekonomikliğini tartışmalı kılmakta ve endüstriyel kullanımını sınırlandırmaktadır.

3.3.3.2. Mikrodalga plazma sentezi

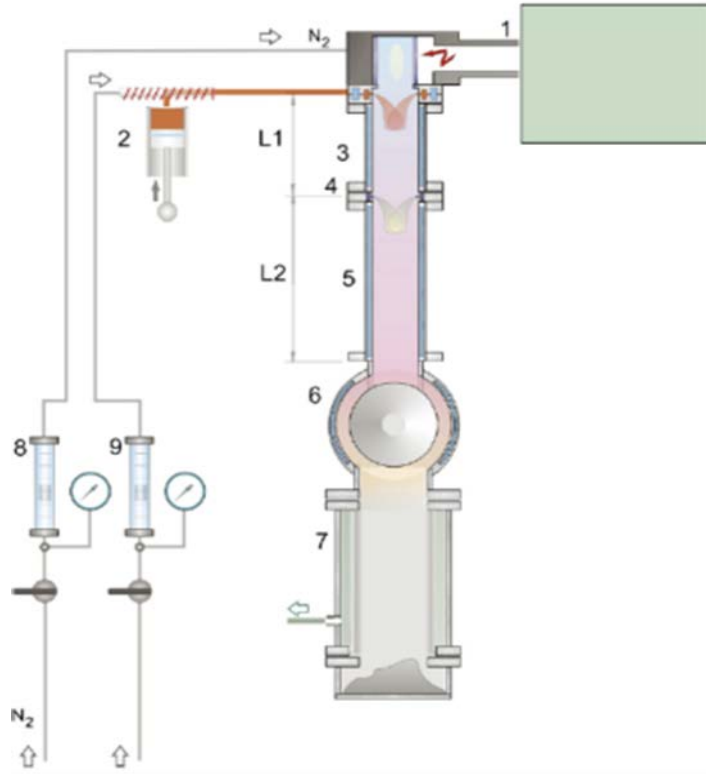
Düşük sıcaklık plazma prosesleri daima düşük basınçlı sistemlerle bağlantılıdır. Bu bağlamda 1000 K'in altındaki sıcaklıklara sahip olanlar düşük sıcaklık sistemi olarak tanımlanabilir. Bu sistemlerde güç, mikrodalga ve RF güç kaynaklarından sağlanmaktadır. Buna ek olarak RF sistemleri megahertz (MHz) frekans aralığında çalışırken, mikrodalga sistemler gigahertz (GHz) frekans aralığında çalışmaktadır. Bu plazma sistemlerinde termal denge yoktur çünkü elektronların sıcaklığı, yüklü ve yüksüz partiküllerden daha yüksektir. Bu nedenle reaksiyon sıcaklığı plazma bölgesinin çıkışında saptanan ortalama bir değerdir.

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. Şekil 3.14'de görülen sistem topaklanma olasılığını azaltmak için Vollath [25] tarafından dizayn edilmiştir. Bu sistemle yapılacak oksit ve nitrür esaslı toz sentezleri için sırasıyla taşıyıcı gaz; oksijen ve amonyak ilave edilmelidir.



Şekil 3.14. Düşük basınç altında çalışan mikrodalga plazma sistemi [25]

Chau ve arkadaşları [5] tarafından yapılan çalışmada, titanyum tetraklorür ($TiCl_4$) hammaddesinin mikrodalga destekli plazma reaktöründe azot radikalleriyle reaksiyona girmesiyle TiN nanotozu sentezlenmiştir (Şekil 3.15).



Şekil 3.15. 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 değıştirici, 7: filtre,
 8: rotametre) [5]

Bu çalışmada yapılan işlemler sıralayacak olursa;

- Başlangıç malzemesi olarak kullanılan titanyum tetraklorür ($TiCl_4$) ısıtıcıda buharlaştırılarak dozajlama cihazında biriktirilmektedir. Bu proste azot gazı plazma oluşturucu ve soğutucu gaz olarak kullanılmaktadır.
- Buhar fazındaki $TiCl_4$ plazma reaksiyon bölgesine üniform olarak enjekte edilir.
- $TiCl_4$ plazma bölgesinde termal olarak ayrıştırılır ve daha sonra azot radikalleriyle tepkimeye girerek TiN partiküllerini oluşturur.
- TiN nano tozu parçacıkların koagülasyonu ve büyümesi sonrasında oluşmaktadır.

- e) Ardından TiN tozu ısı değiştiricinin soğuk çeperlerinde aniden soğutulur ve toz toplayıcıda bulunan filtre torbasıyla gazdan arındırılır.
- f) Mikrodalga plazma işleminden sonra filtre torbasında biriktirilen tozlar karakterizasyon işlemine tabi tutularak ürün elde edilmiş olur.

3.3.4. Mekanik alaşımlama

Mekanik alaşımlama işlemi, toz karışımının doldurulması (oğtme süresince oksitlenmeyi en aza indirmek için) koruyucu bir asal (argon v.b) atmosfer altında kapatılmış paslanmaz elik bir kap içinde bunun hareket ettirilmesi ve arzu edilen süre boyunca oğtme işleminden ibarettir. Mekanik alaşımlama (mekanik oğtme) yönteminde tozlar kapalı bir kap içerisine konulur ve şaft döndürülür. Tozlar şaft kolları ve bilyeler yardımıyla deforme edilir ve bu tozlarda kırılma ve soğuk kaynaklaşmalar meydana gelir (şekil 3.16). Mekanik alaşımlama ile amorf ve nanokristalin toz üretimi, kompozit malzeme üretimi, amorf alaşım üretimi, katı faz reaksiyonlarının gerçekleştirilmesi gibi prosesler mümkündür.



şekil 3.16. Mekanik alaşımlama sistemi [26]

Mekanik alaşımlama da genelde Ar, He, H₂ veya N₂ gibi gazlar oğtme sırasında oluşacak oksitlenmeyi minimuma indirmek için kullanılır. Diğer mekanik toz üretim teknikleri gibi mekanik alaşımlama açısından da kirlenme (kontaminasyon) riski önemli bir problemdir. Bu problem bilye, karıştırma çubuğu ve üretilen toz ile aynı malzemedeki yapılmış tank kullanımı ile minimize edilebilir.

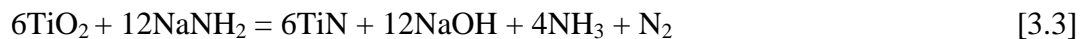
Mekanik alaşımlama işlemi 1960 yılında akademik alanda merak uyandırmaya başlamış ve AlliedSignal (A.B.D) firması tarafından transformatör göbeği uygulamaları için ferromagnetik levha üretiminde kullanılmasıyla endüstriyel sahada kabul edilen bir teknoloji haline gelmiştir.

Calka ve arkadaşları TiN, Si₃N₄, ZrN, VN, BN gibi nitrür grubu seramikleri üretmeyi başarmıştır. Bu nitrürler uygun metalin, azot veya amonyak atmosferde mekanik alaşımlanmasıyla oluşturulabilir. Mekanokimyasal öğütme esnasında yüksek bir ekzotermik reaksiyon söz konusudur ve proses sıcaklığı çok kısa bir süre içinde yüksek değerlere çıkabilir. Bu nedenle öğütme kabı iç basıncının ani artışını önlemek için çok dikkatli olunması gerekir [27].

Wang ve arkadaşları [6] girdi hammaddesi olarak kullanılan Ti ve üre tozlarını yüksek enerjili bilyeli ve gezegensel değirmende mekanik alaşımlama işlemine tabi tutarak TiN üretmeyi başarmışlardır. Bu çalışmada, yüksek enerjili bilyeli değirmende yapılan 70 saatlik öğütme ve sonrasındaki tavlama işlemiyle 6-7 nm tane boyutuna sahip TiN tozu sentezlenmiştir. Tavlama işlemi yapıdaki titanyum kalıntılarını uzaklaştırmak için yapılmıştır. Aynı toz gezegensel değirmen döndürme hızının yüksek tutulmasıyla 30 saat gibi bir sürede elde edilebilmiştir.

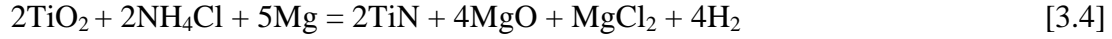
3.3.5. Hidrometalurjik sentez

Huang ve arkadaşları [7] yaptıkları çalışmada, TiO₂ ve sodyum amit (NaNH₂) girdi hammaddelerinin otoklav cihazında denklem 3.3'de gösterildiği gibi farklı sıcaklıklarda (500-550-600 °C) 12 saat boyunca reaksiyona girmesiyle tane boyutları 10-40 nm arasında olan nanokristalin TiN üretmeyi başarmışlardır.



Bu işlemde reaksiyon sonrası kalan ürünler oda sıcaklığına soğutulan otoklav cihazında biriktirilerek sırasıyla asetik asit ve saf su ile yıkanmıştır. Nihai ürün 50 °C'de 24 saat boyunca yapılan kurutma işlemi ile elde edilmiştir.

Ma ve arkadaşları [8] tarafından yapılan bir başka çalışmada ise, nanokristalin TiN tozu otoklav cihazında 650 °C gibi düşük bir sıcaklıkta metalik magnezyum, titanyum dioksit ve amonyum klorür (NH₄Cl) hammaddeleri arasındaki reaksiyonla sentezlenmiştir (Denklem 3.4).



Bu sentezleme işleminde TiO₂ titanyum kaynağı, NH₄Cl azot kaynağı ve Mg tozu indirgeyici olarak kullanılmıştır. TiO₂+NH₄Cl+Mg karışımının otoklav içerisinde 650 °C’de 10 saat ısıl işleme tabi tutulması ve takibindeki bir dizi işlemle (soğutma, değişik çözücülerle yıkama ve kurutma) ortalama tane boyutu yaklaşık 30 nm olan TiN parçacıklar elde edilmiştir.

Wu[2] tarafından yapılan başka bir çalışmada, nanokristalin TiN tozu otoklav cihazında 650 °C gibi düşük bir sıcaklıkta metalik sodyum ve amonyum florotitanat ((NH₄)₂TiF₆) hammaddelerinin arasındaki reaksiyonla sentezlenmiştir(Denklem 3.5).



Bu sentezleme işleminde amonyum florotitanat, titanyum ve azot kaynağı, metalik sodyum ise indirgeyici olarak kullanılmıştır. (NH₄)₂ TiF₆ + Na karışımının otoklav içerisinde 650 °C’de 10 saat ısıl işleme tutulması ve takibindeki bir dizi işlemle (soğutma, değişik çözücülerle yıkama ve kurutma) ortalama tane boyutu yaklaşık 40 nm olan TiN partikülleri elde edilmiştir.

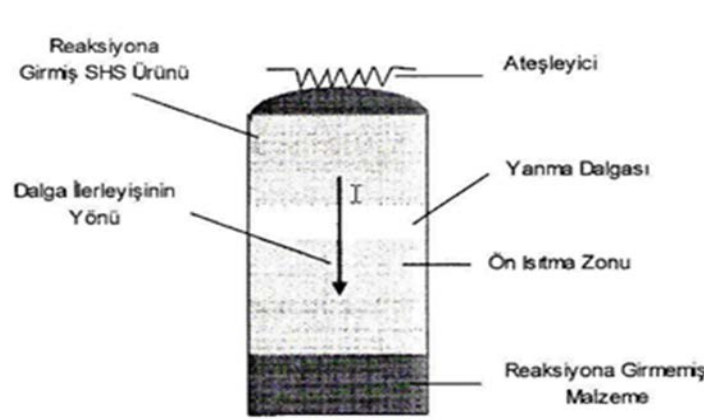
3.3.6. Yanma sentezi

Yanma sentezi: reaktif sentez veya yüksek sıcaklıkta kendi kendine yayılma sentezi (SHS) olarak literatürde farklı şekilde ifade edilir. 1940’ların sonu 1950’lerin başından beri MoSi₂ ve WC gibi ileri seramik ve metaller arası bileşiklerin üretiminde kullanılmaktadır. Basitçe ifade edilirse, yanma sentezi denklem 3.6’da gösterildiği gibi elementel veya alt bileşiklerden, kompozit veya bileşiklerin elde edilmesidir [28].



Proseste tutuşma, iki alt modele ayrılmaktadır. Bunların en önemlisi kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) olarak tanımlanır. SHS yönteminin karakteristiği, reaksiyonun yerel olarak başladıktan sonra heterojen reaktan karışımı boyunca dalga reaksiyonunun kendi kendine beslenerek ilerlemesidir. İlk reaksiyon, harici ısı kaynağı kullanılarak başlatılır (örnek: elektrik ark kaynak makinesinden sağlanan ısı). Ekzotermik reaksiyon sonucu açığa çıkan ısı miktarı oldukça fazla ve ısı oluşum hızı ısı dağılımdan yüksektir [29].

Ateşleme sıcaklığına ısıtılan bölgedeki reaksiyon, meydana gelen ekzotermik reaksiyon ısısı sayesinde dış ısı kaynağına gerek kalmaksızın kendi kendine devam ederek dalga şeklinde ilerlemekte ve oluşan dalga, numunenin ateşlenen kısmından diğer kısmına doğru ilerleyerek birkaç saniye ile birkaç dakika tamamlanmaktadır. SHS yönteminin bir özelliği, numune bir tarafından ateşlendiği takdirde reaksiyonun oda sıcaklığında bile kendi kendine ilerleyebilmesidir. Dış ısı kaynağının ilk reaksiyonu başlatmasının dışında başka bir fonksiyonu yoktur. Reaksiyon sonucu açığa çıkan ısı, komşu tabakayı ateşleme sıcaklığına yükselterek reaksiyonu tetiklemekte ve böylece bu ateşleme dalgası, numunenin içinde ilerleyerek reaksiyona girenleri tüketip ürüne dönüştürmektedir. SHS yönteminde toz kompakt içinde dalga ilerleyişi şematik olarak Şekil 3.17’de görülmektedir [29].



Şekil 3.17. SHS yönteminin çalışma prensibi [29]

SHS yönteminin temel prensipleri aşağıdaki gibi sıralanabilir [29];

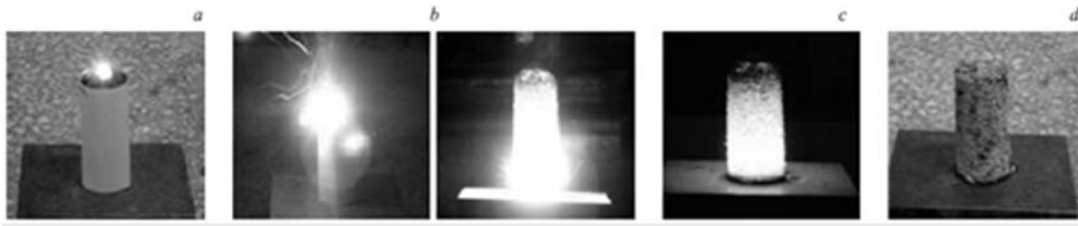
- Kendi kendini destekleyerek hızlı bir şekilde ilerleyen dalga reaksiyonu sayesinde istenen kompozisyon ve yapıda ürün elde edilmesi
- Başlangıçta kısmen kullanılan dış ısının ekzotermik reaksiyon sonucu açığa çıkan içi ısı ile desteklenmesi
- Ekzotermik ısı çıkış hızı ve iletiminde farklılıkların, ürünlerin yapı ve kompozisyonunu, dönüşüm derecesini, sıcaklık ve hızı kontrol etmesi



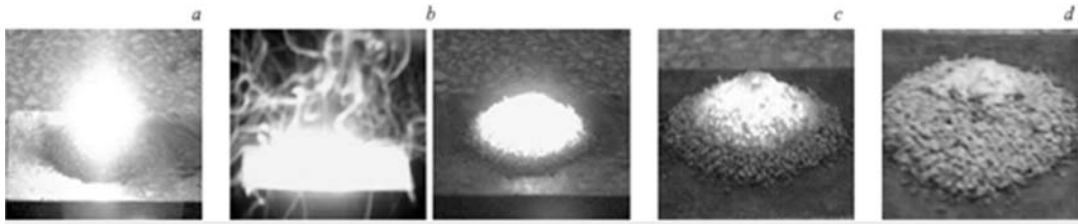
Şekil 3.18. Yanma oluşumun gösterimi [28]

Yanma sentezinde meydana gelen yanma sonucu üretilmesi istenilen ürünün bir tarafından başlayan yanma ilerleyen zamanla beraber sona kadar gider ve en son noktayı bulduğunda yanma tamamlanmış olur (Şekil 3.18). Böylece amaçlanan sentez gerçekleştirilmiş ve nihai ürün eldesi gerçekleşmiş olmaktadır [28].

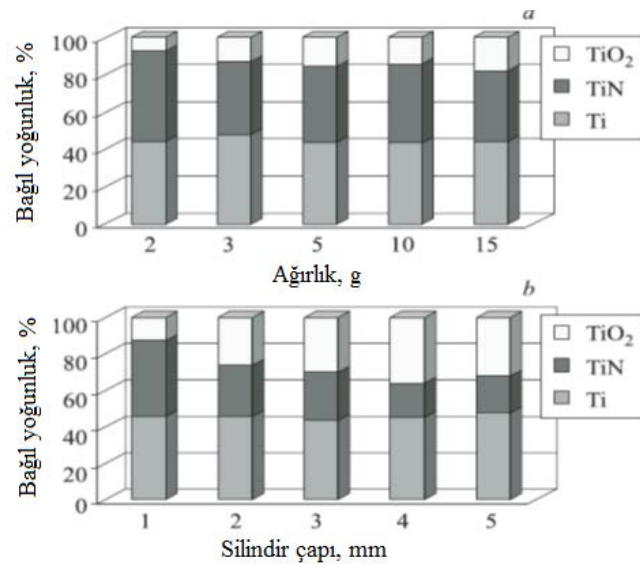
Strokova ve arkadaşları[9] tarafından yapılan çalışmada, ticari titanyum tozlarının atmosferik basınçta (hava ortamında) yakılmasıyla TiN nanotozu sentezlenmiştir. Bu çalışmada, ticari titanyum tozları konik ve silindirik numunelere konur ve takibinde sırasıyla yapılan ateşleme, yanma, soğutma işlemlerinden sonra son ürün sentezlenebilmiştir (Şekil 3.19 ve Şekil 3.20).



Şekil 3.19. Silindirik numunelerin yanma aşamaları: a) ateşleme b) yanma c) soğutma d) son ürün [9]



Şekil 3.20. Konik numunelerin yanma aşamaları: a) ateşleme b) yanma c) soğutma d) son ürün [9]

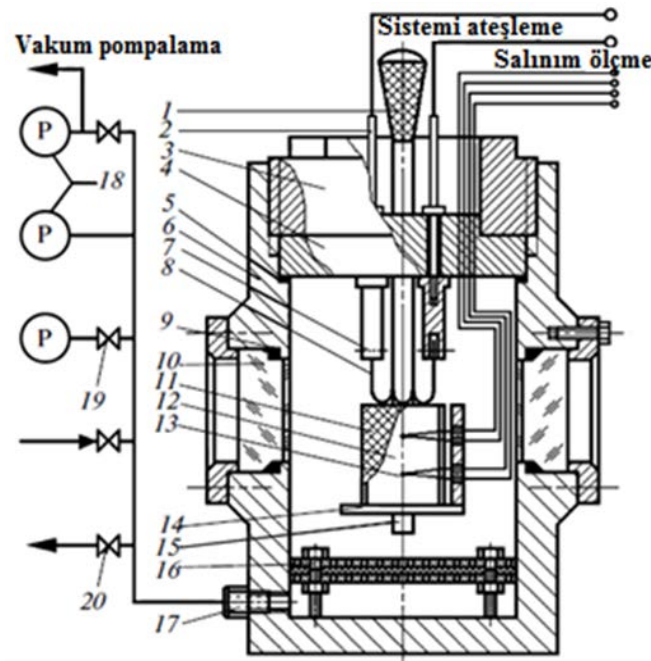
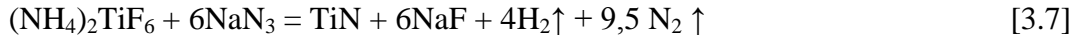


Şekil 3.21. Elde edilen numunedeki faz bileşimlerinin a) orijinal yükleme ağırlığına (konik numuneler) b) silindir çapına (silindirik numuneler) bağlılığı [9]

Bu işlem hava ortamında gerçekleştirildiği için elde edilen nihai ürün kalıntı Ti ve TiO₂ gibi kalıntı fazlar içermektedir (Şekil 3.21). Elde edilen bu sonuçlar nihai ürünün yüksek saflıkta üretilmediğini göstermektedir.

Shiganova ve arkadaşları [10] tarafından yapılan çalışmada, amonyum hekzaflorotitanat ve sodyum asit kullanılarak Şekil 3.22'de görülen reaktörde yapılan yanma senteziyle ortalama kristal boyutu 100-200 nm olan nanokristalin TiN tozu sentezlenmiştir.

Gerçekleşen kimyasal reaksiyonun stokiometrik denklemi aşağıdaki gibidir.



Şekil 3.22. SHS işleminin yapıldığı sabit basınçlı reaktör: (1) kol (2) elektrik kontağı (3) arka somun (4) vana (5) sızdırmazlık halkası (6) kap (7) bobin tutucu (8) tungsten bobin (9) vakum lastiğinin sızdırmazlık halkası (10) izleme penceresi (11) filtre (12) başlangıç karışım numunesi (13) ısılıçift (14) hareketli pervaz (15) filtre (16) filtre (17) gaz giriş ve çıkış yeri (18) kontrol cihazları (19,20) vana [10]

Tablo 3.3. Beslenen halojenimsi tuzun içeriğinin sentezlenen ürün ve yanma karakteristikleriyle olan ilişkisi [10]

$(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ miktarı, n, mol	Yanma sıcaklığı, °C	Yanma hızı, cm/s	X-Ray faz analizi sonuçları
1,00	1080	0,76	TiN, NaF
1,01	1080	0,70	TiN, NaF
1,05	1020	0,60	TiN, NaF
1,10	950	0,50	TiN, NaF
1,20	950	0,45	TiN, NaF

Tablo 3.3’de $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ mol miktarının artmasıyla yüksek verimli TiN tozunun üretildiği görülmektedir. Burada ilgi çekici olan artan mol sayısı ile yanma sıcaklığı ve hızın azalmasına rağmen yüksek oranda TiN oluşumunun gözlenmesidir.

Yukarıda detaylandırılan, ekonomikliği ve çevresel etkileri tartışmalı olan yöntemler arasında karbotermal indirgeme–nitrürleme (KTİN) yöntemi [11,12] oksit olmayan seramik malzemeler için ekonomik bir yöntem olarak kabul edilmektedir. KTİN prosesi, düşük maliyeti, başlangıç hammaddesi olarak kullanılan oksit esaslı seramiklerin kolay ve ucuz, katı formda indirgeme elemanlarının ise (karbon karası gibi) bol miktarda ve kolayca bulunabilmesi nedeniyle tercih edilebileceği düşünölmektedir.

BÖLÜM 4. KARAKTERİZASYON

KTİN ve DKTİN sonrası elde edilen tüm ürünler faz yapılarının ve kimyasal kompozisyonlarının belirlenmesi amaçlı XRD ve SEM analizlerine tabi tutulmuştur.

4.1. XRD Analizleri

Çalışma prensibi olarak inorganik ve kristalin maddelerin araştırılmasına uygun olan X-Işını toz diffraktometre cihazı oldukça geniş bir uygulama alanına sahiptir. Metaller, alaşımlar, çimento, kil ve kayaç türünde maddeler, kaplama malzemeleri, seramikler, organik maddeler, inorganik polimerler, heterojen katı karışımlar, böbrek taşı, vb. maddeler ile içeriği bilinmeyen bir malzemenin içerdiği bileşik veya element tayini için kullanılmaktadır. Daha önce öğütülüp toz haline getirilen örnekler özel numune tutucularına konularak XRD cihazının örnek tutucusuna yerleştirilmiş ve analiz edilmiştir. Bu analiz ile numunelerde mevcut olan fazların kalitatif ve yarı kantitatif analizleri yapılmaktadır. X-ışını kırınım (XRD) analizlerinin yapılmasının nedeni, KTİN ve dinamik KTİN yöntemiyle üretilen tozların içerdiği fazların belirlenmesi ve istenilen reaksiyonların oluşup oluşmadığının tespit edilmesidir. XRD çalışmaları fakültemizdeki Rigaku D/Max-2200/PC markalı X-ışını diffraktometre cihazıyla yapılmıştır (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. X-ışını diffraktometre cihazı

X-Işını Kırınım yöntemi (XRD), her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Karakteristik X-ışınları kristal yapılı bir malzemeye çarptırıldığı zaman kristal Bragg Kanununu (Denklem 4.1) sağlayan düzlemlerde atomlar tarafından kırınıma uğrayarak 2 theta açısında yansılır.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \Theta \quad [4.1]$$

Bu denklemde n Bragg yansımasının düzeyini gösterir ve çoğu hesaplamada bir eşit alınır (birinci derece yansıma). λ kullanılan X-ışınlarının dalga boyunu (yaygın olarak kullanılan Cu-K α ışınımı için, $\lambda = 1,544 \text{ \AA}$), d kafes düzlemleri arası uzaklığı ve Θ , X-ışın demetinin geliş açısını gösterir. Önceden hazırlanmış olan ve bilinen bütün malzemelere ait XRD analiz sonuçlarına göre hazırlanmış kartlar (JCPDS) vardır. Bu kartlarla karşılaştırma yapılarak maddenin içinde bulunabilecek fazlar ve göreceli olarak onların miktarları tespit edilir.

4.2. SEM Analizleri

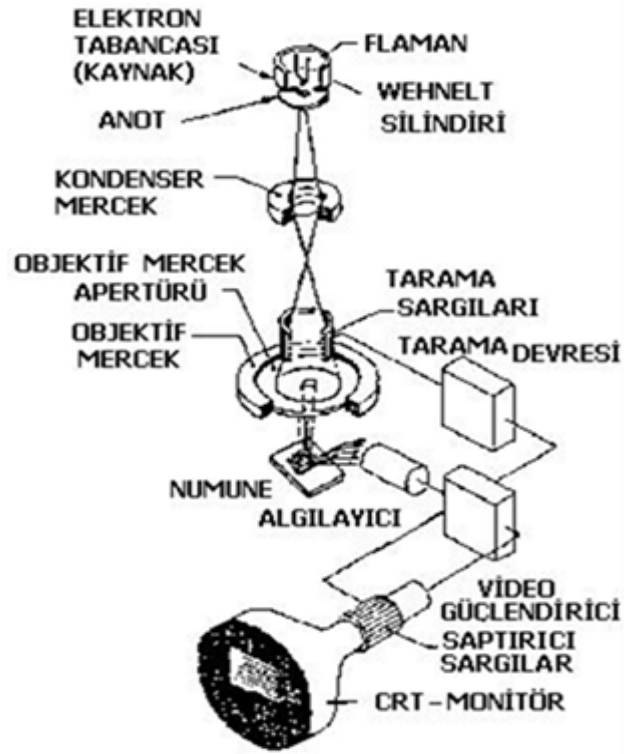
Taramalı elektron mikroskobu metal, seramik, kompozit, polimer, kaplama ya da ince film malzemelerin yüzey ve kesit görüntülerinin incelenmesinde, toz numunelerin parçacık boyut ve şekillerini karakterize edilmesinde kullanılmaktadır. Bu analizle toz numunelerimizin parçacık boyut ve şekilleri karakterize edilmiştir. SEM çalışmaları, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsündeki Philips XL 30 SFEG marka taramalı elektron mikroskobunda yapılmıştır (Şekil 4.2).

Taramalı elektron mikroskobu yüksek büyütmede mikroyapısal inceleme için çok elverişli ve çeşitli üstünlükleri olan bir araçtır. Taramalı elektron mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun alıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne

verilmektedir[30]. Taramalı Elektron Mikroskobu Optik Kolon, Numune Hücresi ve Görüntüleme Sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır (Şekil 4.3).

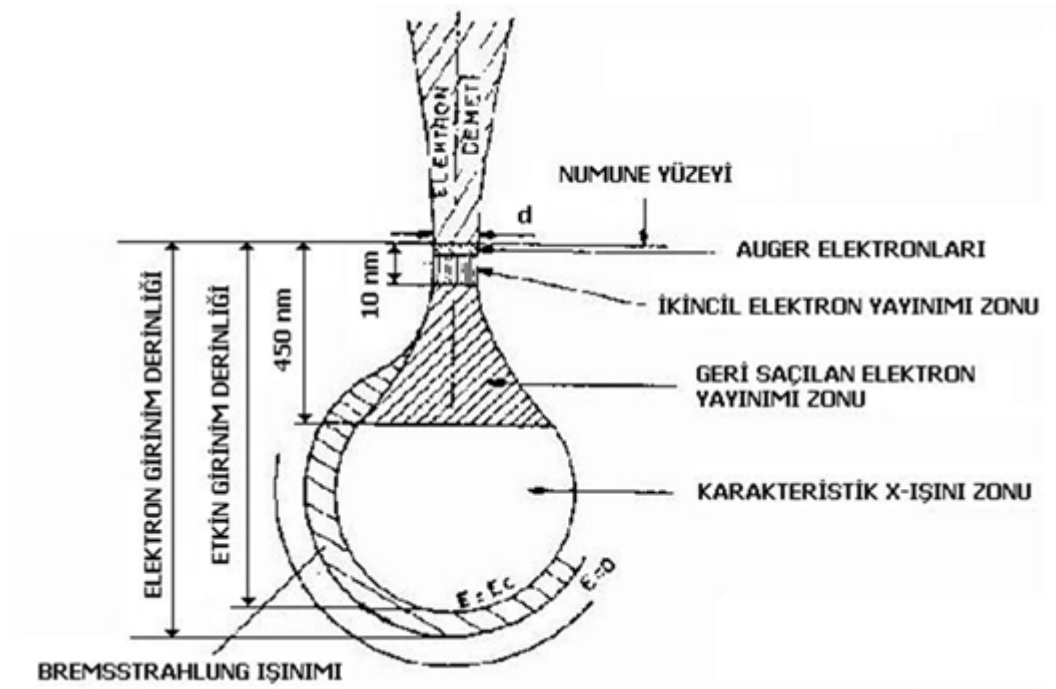


Şekil 4.2. Taramalı elektron mikroskobu [31]



Şekil 4.3. SEM'in şematik yapısı [30]

Optik kolon kısmında; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için odaklayıcı mercekleri, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta aparatlar ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune 10^{-4} Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır. Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışınları toplayan algılayıcılar, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır. Yüksek voltaj altında ivmelendirilen elektron demeti ile numune arasındaki etkileşim sonuçları Şekil 4.4' de şematik olarak gösterilmektedir [30].



Şekil 4.4. Elektron demeti ve numune etkileşimi [30]

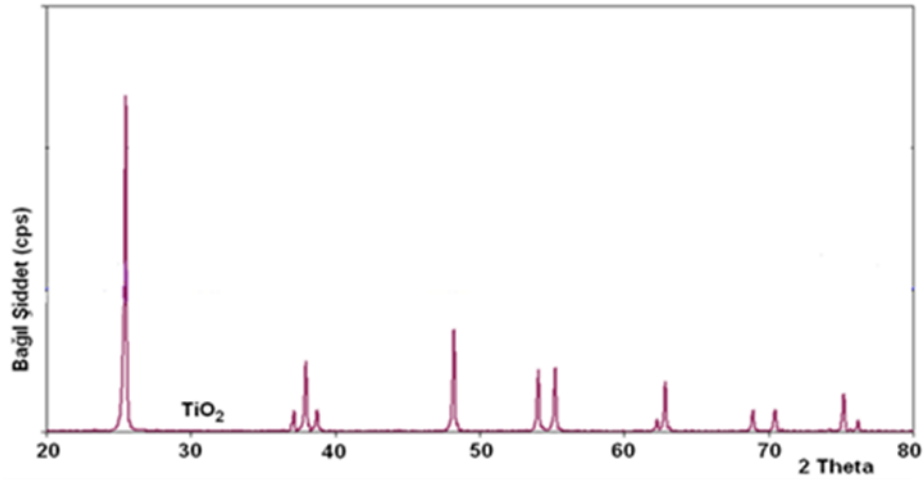
Bu girişim hacmi su damlası görünümü olarak tanımlanır. Yüksek enerjili demet elektronları numune atomlarının dış yörünge elektronları ile elastik olmayan girişimi sonucunda düşük enerjili Auger elektronları oluşur. Bu elektronlar numune yüzeyi hakkında bilgi taşır ve Auger Spektroskopisinin çalışma prensibini oluşturur.

Yine yörünge elektronları ile olan girişimler sonucunda yörüngelerinden atılan veya enerjisi azalan demet elektronları numune yüzeyine doğru hareket ederek yüzeyde toplanırlar. Bu elektronlar ikincil elektron (seconder electrons) olarak tanımlanır. İkincil elektronlar numune odasında bulunan sintilatörde toplanarak ikincil elektron görüntüsü sinyaline çevrilir. İkincil elektronlar numune yüzeyinin 10 nm veya daha düşük derinlikten geldiği için numunenin yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır [30].

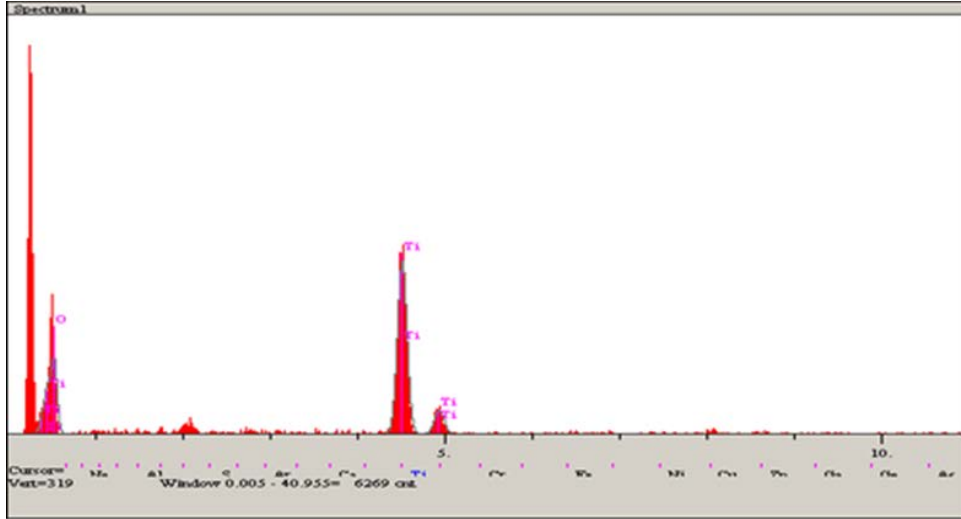
BÖLÜM 5. MATERYAL VE METOT

5.1. Hammaddeler

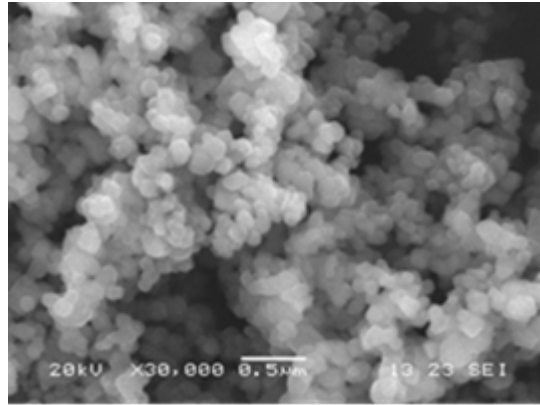
Titanyum nitrür tozu üretimi amaçlı yapılan bu çalışmada Ti hammadde kaynağı olarak MERCK'den temin edilen yüksek saflıktaki (%99,5) kolloidal TiO_2 kullanılmıştır. Oksijen (O_2) tutucu ajan olarak ise Körfez Petro Kimya ve Rafineri Müdürlüğü'nden temin edilen ve çok yüksek safiyetteki ISAF.N-220 kodlu karbon karasından (C) yararlanılmıştır. Başlangıç malzemesi olan TiO_2 tozlarının XRD faz, elementel (EDX) ve SEM analiz sonuçları aşağıda verilmiştir (Şekil 5.1, Şekil 5.2 ve Şekil 5.3).



Şekil 5.1. TiO_2 başlangıç tozunun XRD faz analizi (piklerin tümü TiO_2 'ye ait olup anatase fazındadır.)



Şekil 5.2. TiO_2 başlangıç tozuna ait elementel (EDX) analiz



Şekil 5.3. TiO_2 başlangıç tozunun SEM görünümü

Yapılan elementel analiz sonucu TiO_2 başlangıç tozunun, ağırlıkça % 60,992 oksijen (O_2) ve % 39,008 titanyum (Ti) elementinden oluştuğu saptanmıştır. XRD ve EDS analizlerinden elde edilen sonuçlar başlangıç tozumuzun yüksek saflığa sahip olduğunu kanıtlar niteliktedir. Yapılan SEM analizi ise başlangıç tozumuzun çok düşük tane boyutuna sahip olduğunu göstermektedir.

5.2. Karışım Hazırlama

Kompozisyon belirleme işleminden sonra TiO_2+C tozları ve seramik (alümina) bilyeler silindirik plastik (polipropilen) bir kaba beslenerek gezegensel değirmende 1 saat boyunca karıştırılmıştır. Buradaki amaç iki tozun (TiO_2 ve C) birbirine homojen olarak karışmasını sağlamaktır.

5.2.1. Kompozisyon belirleme

Stokiyometrik hesaplamalar 3mol C ve 1mol TiO₂ 3/1 oranı baz alınarak yapılmıştır. Karışımın ağırlıkça %31'i karbon karası (C) ve % 69'u ise titanyum dioksit (TiO₂) tozudur. Karbon karası (C) TiO₂ içerisinde mevcut oksijenin sistemden uzaklaştırılması amaçlı stokiyometrik oranın biraz üzerinde (%4) ilave edilerek kuru olarak karıştırılmıştır.

5.2.2. Granülleme

TiO₂+C tozlarından oluşan ve uçuculuğu çok yüksek olan bu karışımla kolay çalışabilmek için kontrollü granülleme işlemi yapılmıştır. Burada amaç tozların uçuculuğunu azaltarak azot (N₂) gazı akışı altında sistemi terk etmelerini önlemektir. Granülleme işlemi, 40 cm çapında alüminyum esaslı ve teflon kaplı kap içerisinde elle manüel olarak gerçekleştirilmiştir. Bu işlem esnasında bağlayıcı olarak şeker fabrikalarında şeker pancarı ve şeker kamışı üretiminde fabrikasyon kademesinde atık olarak ele geçen melas kullanılmıştır (Şekil 5.4).



Şekil 5.4. Melas [32]

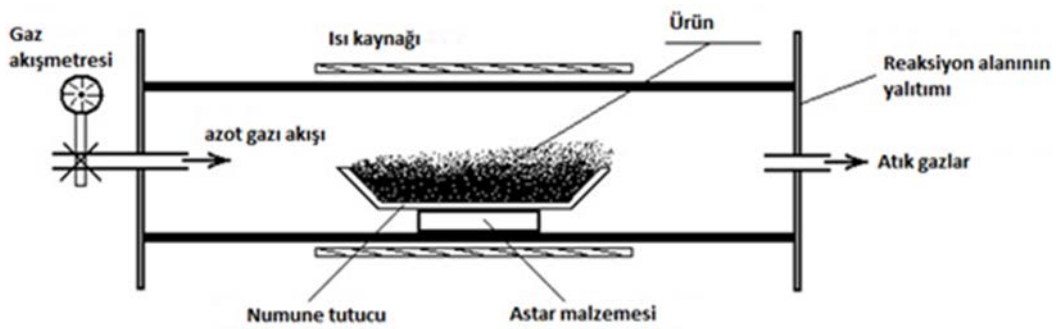
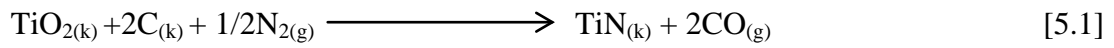
%5'lik sulu melas çözeltisi, mikron boyutundaki tozların bağlanmasını sağlamak için elle manüel olarak döndürülen alüminyum esaslı ve teflon kaplı kap içine belirli periyotlarla püskürtülerek granülleme tamamlanmıştır. Elde edilen granüller elekte elenerek sıradaki işlemlere hazır hale getirilmiştir (Şekil 5.5).



Şekil 5.5. TiO_2+C granülleri

5.3. Karbotermal İndirgeme – Nitrürleme (KTİN) Yöntemi

KTİN yöntemi kısaca; eş zamanlı olarak oksit(ler)in indirgenmesine ve basit kimyasal tepkimelerle atmosfer kontrollü bir ortamda termal aktivasyon ile ince tozlar halinde seramik bileşimler (metal- nitrür) oluşturmak üzere azotun sistemdeki indirgenmiş yapılarla tepkimeye girmesine dayanmaktadır. KTİN ile TiN üretimi için basit kimyasal denklem şu şekilde verilebilir (Denklem 5.1):



Şekil 5.6. KTİN yönteminin şematik gösterim [33]

Şekil 5.6'da şematik olarak gösterilen yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen KTİN yönteminde, nihai ürünün safiyetini büyük oranda başlangıç hammaddelerinin (oksit fazın ve indirgeyicinin) saflık derecesi belirlemektedir. Ayrıca son ürünün (seramik tozun) niteliklerine başlangıç hammaddelerinin tane boyutu ve spesifik yüzey alanı gibi fiziksel özellikleri yanında sıcaklık ve gaz akışı gibi süreç değişkenlerinin de büyük oranda etkileri vardır. Bu yöntem, düşük maliyeti, başlangıç hammaddesi olarak kullanılan oksit esaslı seramiklerin kolay ve ucuz, katı formda indirgeme elemanlarının (karbon karası gibi) kolayca bulunabilmesi nedeniyle ekonomik olarak uygun bir yöntemdir.

Yukarıda anlatılan hazırlık süreçleri sonucu elde edilen belirli boyut (\emptyset 0,5 – 2mm) aralığındaki granüller kurutulmak amacıyla etüve beslenmiştir. Etüvde 1 gün bekletilip kurutulan granüller, yatay konumdaki statik (hareketsiz) sisteme Al_2O_3 kayıkçıklar içerisinde beslenmiştir. Bu granüller 1400 °C'de değişik sürelerde (4, 6, 8 saat süre ile) karbotermal indirgeme ve nitrüleme (KTİN) işlemine tabi tutulmuştur.

5.3.1. Statik sistem ile yapılan çalışmalar

Belirli boyut (\emptyset 0,5 – 2mm) aralığındaki granüller ~3 g olacak şekilde Al_2O_3 kayıkçıklar içerisine yerleştirilerek sisteme beslenmiştir. Fırının program ayarlamaları yapıldıktan sonra ısıtma işlemi başlatılmıştır. İlk yarım saat N_2 gazı 1,5 lt/dk akış hızıyla sisteme beslenerek içeride mevcut hava dışarıya atılması sağlanmıştır. Bu yarım saatin sonunda gaz akışı 0,3 lt/dk hıza düşürülerek fırın 5°C/dk hızla 1400°C'ye çıkarılmıştır. Fırın sıcaklığı 1100 °C' ye geldiğinde azot gazı (N_2) 1,2 lt/dk'lık debi ile sisteme verilmeye devam etmiştir. 1400 °C'de 4 saat süreyle KTİN işlemine tabi tutulan granüller 5 °C/dk hızla oda sıcaklığına soğutulmuştur.

Soğutma sırasında sıcaklık 1100 °C' ye geldiğinde gaz akışı yeniden 0,3 lt/dk ya düşürülmüştür. Fırın sıcaklığı oda sıcaklığına düştüğünde Al_2O_3 kayıkçıklar alınıp granüller gözle kontrol edilmiştir (Şekil 5.7).



Şekil 5.7. 1400 °C sıcaklıkta 1,2 lt/dk N₂ akış hızında 4 saatlik KTİN işlemi sonucu elde edilen ürünler

KTİN sonrası gözlemlenen kahverengimsi renk oluşumları TiN oluşumu açısından umut verici olarak değerlendirilmiştir. Reaksiyon sonrası resimlerde görünen siyah oluşumlar ise yapıda reaksiyona girmemiş fazla karbonun varlığına işaret etmektedir (Şekil 5.7, Şekil 5.8 ve Şekil 5.9). Son olarak granüller elle agat havanda öğütülerek karakterizasyon (XRD) işlemine hazır hale getirilmiştir. Aynı şartlarda daha uzun sürelerle yapılan KTİN işlemleri sonrası elde edilen ürünlerin resimleri Şekil 5.8, Şekil 5.9 ve XRD sonuçları ise Şekil 6.1’de verilmiştir.



Şekil 5.8. 6 saatlik KTİN işlemi sonucu elde edilen granüller



Şekil 5.9. 8 saatlik KTİN işlemi sonucu elde edilen granüller

Tüm test ve deney süreçlerine ait işlem aşamaları Şekil 5.10'da iş-akış şeması ile özetlenmiştir.



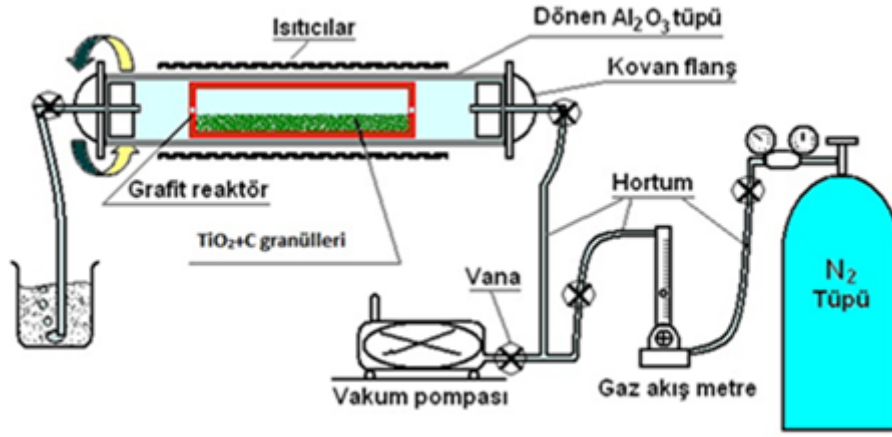
Şekil 5.10. KTİN işlemi ile TiN tozu üretimi için iş akış şeması

1400 °C'de değişik sürelerde (4, 6, 8 saat süre ile) yapılan KTİN işleminden sonra gerçekleştirilen XRD faz analizlerinde istenilen sonuçlara ulaşılamamış olması nedeniyle (Ø 0,5 – 2mm aralığında) granüllemiş karışımlar dinamik sistemde KTİN işlemine tabi tutulmuştur.

5.4. Dinamik KTİN Yöntemi

Bu çalışmada, özel olarak geliştirilen ve daha önce α -Si₃N₄ tozu üretiminde başarılı bir şekilde kullanılmış olduğu rapor edilen[32] döner tip tüp fırın içerisinde KTİN işlemi tekrarlanmış ve elde edilen ürünler analiz edilmiştir. Söz konusu bu sistemde KTİN işlemi dinamik bir ortamda gerçekleştiriliyor olması nedeniyle ismini DKTİN olarak almıştır (Şekil 5.11). KTİN düzeneğinde, her şey durağan (statik) konumdayken DKTİN'de numuneyi muhafaza eden grafit reaktör ve seramik tüp dönmektedir.

Burada aynı başlangıç hammaddeleri ve hazırlık süreçleri kullanılarak elde edilen TiO_2+C granülleri $1400^\circ C$ sıcaklıkta 3 ve 4 saat süre ile DKTİN işlemine tabi tutulmuştur.



Şekil 5.11. DKTİN işleminin şematik gösterimi [34]

5.4.1. Döner fırın tasarımında kullanılan malzemeler

Sentezleme reaksiyonları $1400^\circ C$ 'de olacağından ve azot (N_2) atmosferinde çalışılacağından reaktör malzemesi olarak grafit tercih edilmiştir. Reaktör tasarımında ise alümina (Al_2O_3) tüpün çapına uygun olacak şekilde silindirik bir dizayn tercih edilmiştir. Şekil 5.12'de sistemde kullanılan silindirik grafit reaktör görülmektedir. Gaz geçişinin sağlanması için reaktörün iki yüzünde bir santimetre çapında delikler bulunmaktadır. Reaktörün ortadan dışlı bir sistemle açılır ve kapanır olabilmesi toz yükleme ve boşaltmada kolaylık sağlamaktadır.

Döner fırında alümina (Al_2O_3) tüp kullanılmaktadır. Reaksiyonların tümü bu tüpün içinde oluşacağından bütün sistemi değil yalnızca tüpün döneceği bir sistem dizayn edilmiştir. Tüp bir plakete sabitlenmiş dört adet rulman üzerinde, rahatça hareket edecek şekilde monte edilmiştir. Dönme işi 3 volt ile çalışan bir DC-servo motor ve dişli sistemi ile gerçekleştirilmektedir. Sisteme gaz girişi olan bölüme (sabit gaz hortumu ile hareketli tüp arasına) önceden dizayn edilmiş paslanmaz çelik ve pirinçten mamul konik tipli kovan monte edilerek sızdırmazlık sağlanmıştır.



Şekil 5.12. Grafit reaktör

5.4.2. Dinamik sistem ile yapılan çalışmalar

Belirli boyut aralığındaki (\varnothing 0,5 – 2mm) granüller yaklaşık 5 g olacak şekilde grafit reaktöre yerleştirilerek döner tip tüp fırına yüklenmiştir. Bir DC-servo motor yardımı ile kontrollü atmosfer koşullarını sağlayacak şekilde silindirik seramik tüpe bir yöne doğru sürekli ve ayarlanabilen hızlarda dönme hareketi verilmiştir. Bu çalışmada dönme hızı 1,38 dev/dk olacak şekilde sabit tutulmuştur. TiO_2+C karışımı granülleri içerisinde barındıran ancak N_2 akışına izin veren grafit reaktör de Al_2O_3 tüp ile birlikte aynı yön ve hızda dönmektedir.

Fırının program ayarlaması yapıldıktan sonra ısıtma işlemi başlatılmıştır. İlk yarım saat N_2 gazı 1,5 lt/dk akış hızıyla sisteme beslenerek sistemde mevcut hava dışarı atılmıştır. Yarım saatin sonunda gaz akışı 0,3 lt/dk olarak ayarlanmış fırın $5^\circ C/dk$ hızla $1400^\circ C$ 'ye çıkarılmıştır. Fırın sıcaklığı $1100^\circ C$ 'ye geldiğinde azot gazı (N_2) 1,2 lt/dk debi (akış hızı) ile sisteme verilmiştir. Dinamik sistemde $1400^\circ C$ 'de 4 saat süreyle KTİN işlemine tabi tutulan granüller $5^\circ C/dk$ hızla oda sıcaklığına soğutulmuştur.

Soğutma sırasında sıcaklık $1100^\circ C$ 'ye geldiğinde gaz akışı tekrardan 0,3 lt/dk olacak şekilde azaltılmıştır. Fırın oda sıcaklığına düştüğünde verilen dönme hareketi kesilerek grafit reaktör içindeki granüller alınarak gözle kontrol edilmiştir (Şekil 5.13). Deney sonunda reaktörden çıkarılan tozların daha çok granül halinde kaldığı gözlenmiştir.



Şekil 5.13. Dinamik KTİN (DKTİN) işlemi sonucu 1400 °C 4 saatte elde edilen granüller

Gözle yapılan kontrol sonucu kahverengi oluşumların statik sistemde elde edilene göre daha homojen dağıldığı görülmüştür. Granüller elle agat havanda öğütülerek karakterizasyon (XRD, SEM) işlemleri için hazır hale getirilmiştir. Aynı şartlarda daha kısa sürelerle yapılan dinamik KTİN işlemleri sonrası elde edilen ürünlerin resimleri Şekil 5.14 ve XRD sonuçları ise Şekil 6.3’de verilmiştir. Tüm iş akış süreci Şekil 5.15`da verilmektedir.



Şekil 5.14. 3 saatlik Dinamik KTİN işlemi sonucu elde edilen granüller



Şekil 5.15. DKTİN işlemi ile TiN tozu üretimi için iş akış şeması

5.5. Karbon giderme işlemleri

Dinamik karbotermal indirgeme ve nitrüleme (DKTİN) yöntemiyle sentezlenen titanyum nitrür (TiN) granülleri bünyesinde reaksiyona girmemiş karbon (C) barındırmaktadır. Bu nedenle 4 saatlik DKTİN sonrası elde edilen ve XRD analizine tabi tutulan ürünler, Al_2O_3 kayıkçıklar içerisine yerleştirilmiş ve daha sonra atmosfere açık bir kül fırın içerisinde $900\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 60 dk bekletilerek fazla karbonun yakma işlemi gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.16). Karbon giderme işlemi sonrası fırından alınan numunelerin resmi Şekil 5.17'de gösterilmektedir.



Şekil 5.16. Karbon yakma yapılan fırın



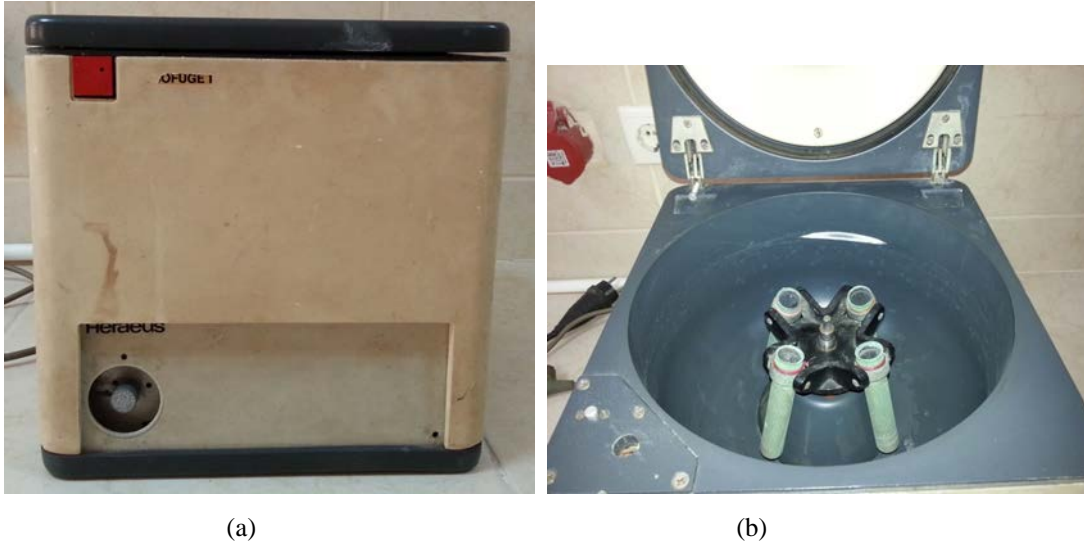
Şekil 5.17. Karbon yakma sonrası elde edilen ürünler

Yapılan karbon yakma işlemi sonucu ürünün az da olsa ağırlık kazandığı (%0,07) görülmüştür. Yapılan XRD analizi ürünün oksitlendiğini göstermiştir. DKTİN sonrası üründe mevcut fazla karbonun giderilmesi amaçlı 900°C`de açık atmosferde yapılan işlemde istenilen sonuç alınmadığından dolayı literatürden alternatif yollar araştırılmıştır. Bu araştırmaların sonucunda kimyasal birer yöntem olan “flotasyon (yüzdürme)” ve onunla aynı çalışma mantığına sahip olan “santrifüjleme” işlemlerinin üzerinde durulmuştur.

5.6. Santrifüjleme işlemleri

Santrifüj, genellikle elektrikli bir motor yardımıyla sabit eksenli, dairesel dönme hareketi gerçekleştiren bir laboratuvar aletidir. Santrifüj aletinin yüksek devir sayısı, içerisine yerleştirilen karışımların çökelme prensibine göre ayrılmasını sağlar. Ağır parçalar merkezkaç kuvveti yardımıyla tüpün alt kısmında toplanır. Aynı mantıkla daha hafif parçalar tüpün üst kısmına doğru hareket eder.

Santrifüjleme işlemleri fakültemizde bulunan “HERAEUS” markalı santrifüjleme cihazında yapılmıştır (Şekil 5.18). Sistemin sağlıklı olarak çalıştığını test etmek amaçlı ilk olarak özgül ağırlıkları farklı olan TiO_2 ve C tozlarının yukarıdaki bilgiler ışığında birbirlerinden ayrıştırılması hedeflenmiştir. Bahsi geçen tozlar homojen olarak karıştırılmıştır. Hazırlanan karışım beher içerisindeki saf suyla karıştırılarak solüsyon haline getirilmiştir.



Şekil 5.18. Santrifüjleme cihazı (a) dış görünüm (b) iç görünüm

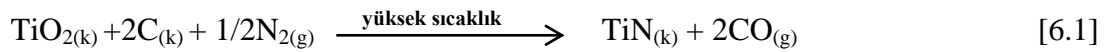
Solüsyon halindeki karışım silindirik tüplere aynı miktarlarda beslenerek cihaza yerleştirilmiştir. Bu işlemden sonra karışım farklı (düşük, orta ve yüksek) devirlerde 1-2 dk boyunca santrifüjleme işlemine tabi tutulmuştur. Santrifüjleme işlemi sonucu özgül ağırlığı birbirinden farklı olan TiO_2 ve C tozlarının birbirinden tamamen ayrılamadığı tespit edilmiştir. Deneme amaçlı yapılan bu çalışmadan sonuç alınmadığı için ürettiğimiz tozlara santrifüjleme işlemi uygulanamamıştır.

Karbon flotasyonu ile ilgili Svensson [35] tarafından yapılan çalışmada ise atık kâğıtlar içerisinde karbon karası içeren renk pigmentlerinin ayrıştırılması sağlanmıştır. Bu çalışmada hidrofobik özellik gösteren karbon yüzdürülmüş, yüzdürülen parçacıkların aglomera edilmesiyle de topaklaşmalarını sağlanmıştır. Topaklaşmış parçalar, yüzdürücüler vasıtasıyla köpürtülen karışımındaki köpüklere tutunarak yüzeye çıkmakta ve böylece hidrofilik özellik gösteren selüloz liflerinden ayrıştırılmaktadır. DKTİN ile üretilen TiN ve sistemde mevcut fazla karbonun ayrıştırılabilmesi için flotasyon yönteminin uygulanabilirliği farklı bir tez çalışması ile kapsamlı olarak araştırılması gerekli bir konu olarak değerlendirilmiştir.

BÖLÜM 6. BULGULAR VE TARTIŞMA

Hidrometalurjik proseslerle kıyaslandığında KTİN yöntemiyle nitrür esaslı seramik tozu üretimi çok daha ucuz, çevreci, nispeten daha kolay ve süreç değişkenlerinin ayarlanması suretiyle de ürün (toz) özelliklerinin belirlenebilmesi adına daha esnek bir metottur.

Ancak bu süreçte nihai ürünün safiyetini büyük oranda başlangıç hammaddelerinin (oksit fazın ve indirgeyicinin) saflık derecesi belirlemektedir. Ayrıca son ürünün (seramik tozun) niteliklerine başlangıç hammaddelerinin tane boyutu ve spesifik yüzey alanı gibi fiziksel özellikleri yanında sıcaklık ve gaz akışı gibi süreç değişkenlerinin de büyük oranda etkileri vardır. Örneğin, KTİN sürecinde reaksiyona girecek olan hammaddelerin spesifik yüzey alanının mümkün olduğunca yüksek olması (veya düşük tane boyutuna sahip olması) reaksiyon süresini olumlu yönde azaltmaktadır. Girdi hammaddelerinin özelliklerinin sabit tutulmuş olması durumunda nihai ürünün (seramik tozun) niteliklerini KTİN işlem süreci değişkenleri büyük oranda etkilemektedir. Bu kapsamda sıcaklık önemli bir termodinamik faktör olarak ele alınmalıdır. Sıcaklığın 6.1 numaralı kimyasal denklemde reaksiyonun sağ tarafa doğru gerçekleşmesi adına ve ekonomik nedenlerle mümkün olan en alt değerinde optimum bir düzeyde tutulması önerilir.



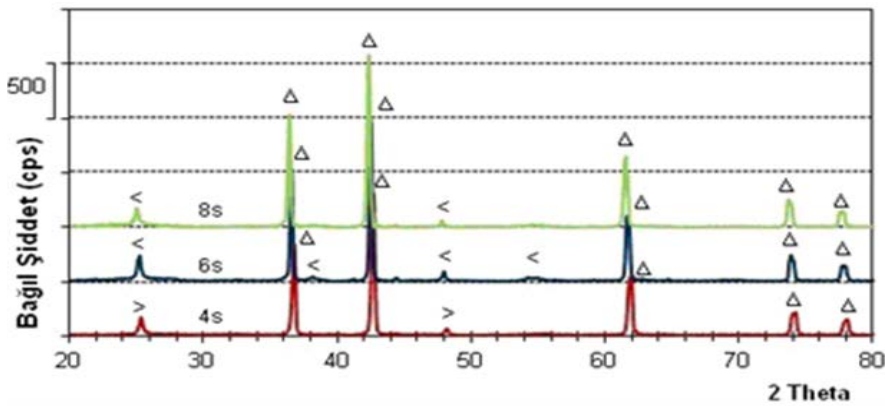
Bu durumda reaksiyonun tamamlanması, diğer bir deyişle 6.1 numaralı denklemde sol tarafta bulunan hammaddelerin (TiO_2) tamamen tüketilmesi (TiN 'e dönüşmesi) optimum olarak belirlenen sıcaklık için reaksiyon süresine bağlı olmaktadır. Bu çalışmada reaksiyon sıcaklığı benzer sistemler için literatürde mevcut çalışmalardan [11,12] elde edilen sonuçlar dikkate alınarak optimum 1400°C olarak kabul edilmiş ve uygulanmıştır.

Xiang ve arkadaşları [11] tarafından yapılan ve çalışmamıza benzer olan sistemle (vakumlu karbon tüp fırında) TiN seramik tozu 1300 ve 1400 °C sıcaklıklarda başarıyla sentezlenebilmiştir. Bunun yanında yüksek saflıkta TiN seramik tozunun 1400 °C'de sentezlendiği rapor edilmiştir. Yapılan SEM analizi ise tıpkı çalışmamızda olduğu gibi TiN partiküllerinin aglomera (topaklanma) olduğunu göstermektedir.

Peelamadu ve arkadaşları [12] tarafından yapılan çalışmada karbotermik reaksiyonların mikrodalga fırında hızlı bir şekilde gerçekleşmesiyle yaklaşık 20 dk gibi bir sürede TiN seramik tozu sentezlenebilmiştir. Dönüşümün bu denli kısa bir sürede gerçekleşmesinin sebebi karbon karasının oda sıcaklığında dahi güçlü mikrodalga absorblayıcı davranış göstermesidir. TiO_2+C karışımının kısa bir süre (yaklaşık 5 dk) mikrodalgaya maruz kalmasından sonra başlayan reaksiyon hızlı bir şekilde ilerleyerek toz sentezleme işlemi kısa bir sürede tamamlanmıştır. Bunun nedeni karbon karasının mikrodalga absorblayıcı özelliğinin reaksiyonları hızlandırmasıdır.

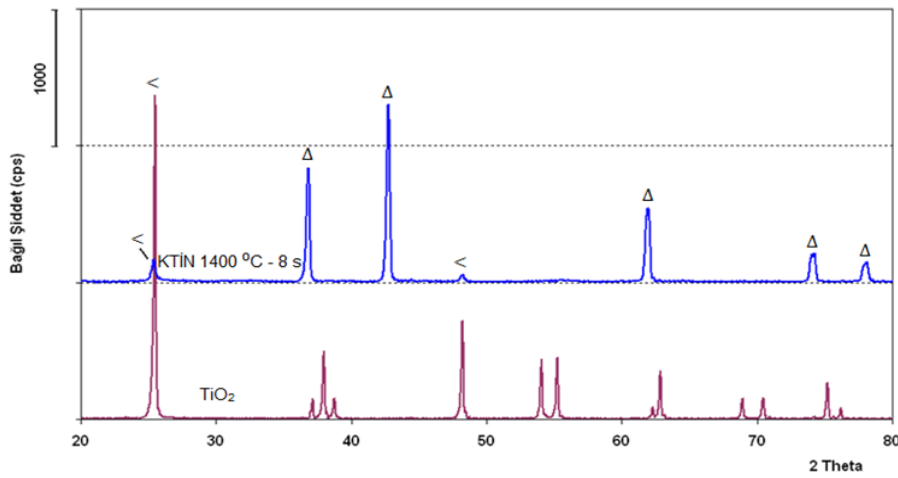
6.1. XRD Analiz Sonuçları

Bu analizler Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde mevcut X-ışınları analizi laboratuvarında yapılmıştır. Sabit sıcaklık ve farklı sürelerde statik sistemde (KTİN) gerçekleştirilen çalışmalarda elde edilen sonuçlara ait XRD verileri Şekil 6.1'de sunulmuştur.



Şekil 6.1. Sabit sıcaklık (1400 °C) ve farklı sürelerde KTİN işlemi sonrası elde edilen ürünlere ait XRD sonuçları (Δ:TiN; >:Ti₃O₅; <:TiO₂ piklerini temsil etmektedir.)

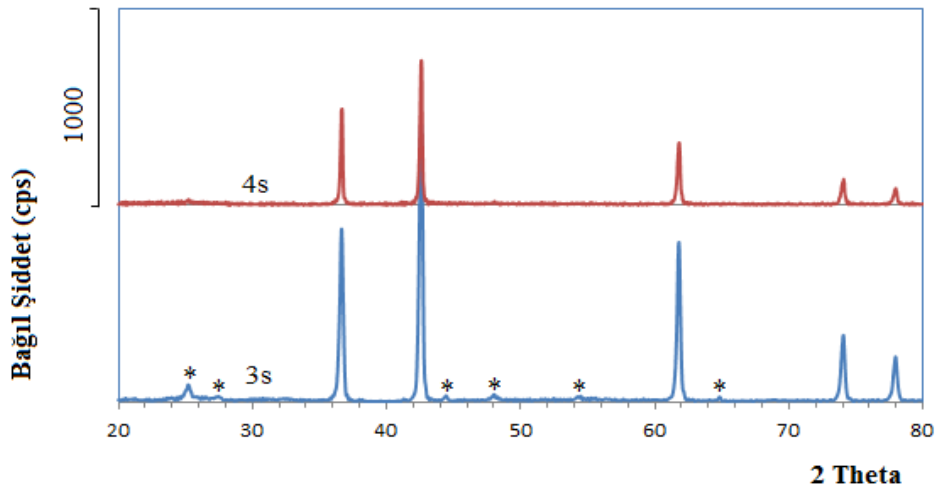
1400°C sıcaklıkta 4 saat süreli KTİN işlemi sonrası yapının titanyum nitrüre (TiN) dönüşebildiği ancak bununla birlikte yapıda dönüşmemiş TiO₂ ve Ti₃O₅’e rastlandığı görülmüştür (Şekil 6.1). Bunun üzerine reaksiyon süresinin iki kat (8 saat) olarak artırılması ile kalıntı titanyum oksit fazlarının uzaklaştırılmasına çalışılmıştır (Şekil 6.2). Sabit sıcaklık için reaksiyon süresinin büyük oranda artırılmış olması yapıda kalıntı oksitlerin azalmasına ve TiN oluşumunun artırılmasına neden olmuştur (Şekil 6.2). Buna karşın 25,079 ve 47,858 2θ açılarındaki TiO₂ baskın piklerinin halen var olması TiN’e %100 dönüşümün sağlanamamış olduğu göstermiştir.



Şekil 6.2. KTİN yöntemiyle üretilen TiN tozuyla TiO₂ yüz piklerinin karşılaştırılması (Δ:TiN; <:TiO₂ piklerini temsil etmektedir.)

Statik KTİN sisteminde 1400°C ve 8 saat gibi uzun bir süre kullanılmış olmasına karşın %100 TiN elde edilememiş olması nedeniyle, daha önce silisyum nitrür seramik tozlarının başarılı bir şekilde üretilmediği rapor edilen[34] dinamik karbotermal indirgeme – nitrürleme (DKTİN) yöntemine geçilmiştir. Bu sistemden elde edilen bulgular yukarıda rapor edilen statik sistem sonuçları ile mukayese edilmiştir. 1400°C sıcaklıkta 3 ve 4 saat süre ile yapılan DKTİN işlemi sonrası Şekil 6.3’de verilen sonuçlara ulaşılmıştır.

1400°C sıcaklıkta 3 saat DKTİN sonrası yapının büyük oranda TiN’e dönüşmüş olduğu ancak bir miktar TiO₂’in ise sistemde dönüşmemiş olarak kaldığı izlenmiştir (Şekil 6.3). DKTİN işleminde sürenin 4 saate çıkartılması ile yapının tamamen TiN fazına dönüştüğü XRD grafiklerinden anlaşılmaktadır.

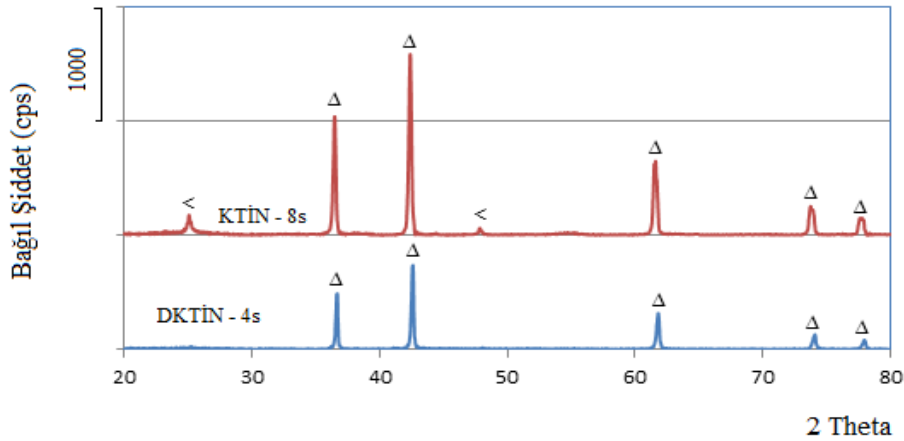


Şekil 6.3. 1400°C sıcaklıkta 3 ve 4 saat süreyle dinamik karbotermal indirgeme – nitrürleme (DKTİN) sisteminde elde edilen ürünler. (*ile işaretlenmiş pikler dönüşmemiş titanyum oksit fazlara ve işaretlenmemiş tüm pikler ise TiN'e aittir)

DKTİN işlemi ile daha kısa sürelerde TiN dönüşümünün sağlanması termodinamik faktörlerin değil kinetik nedenlerin sonucu olarak değerlendirilmektedir. Termodinamik olarak TiO_2 'in karbon ile indirgenmesi ve serbest kalan Ti reaktif metalinin sistemde mevcut nitrojen ile tepkimeye girerek TiN'ü 1400°C sıcaklıkta oluşturduğu ilk deneysel çalışmada görülmüştü (bakınız Şekil 6.1`de 4s`lik numune).

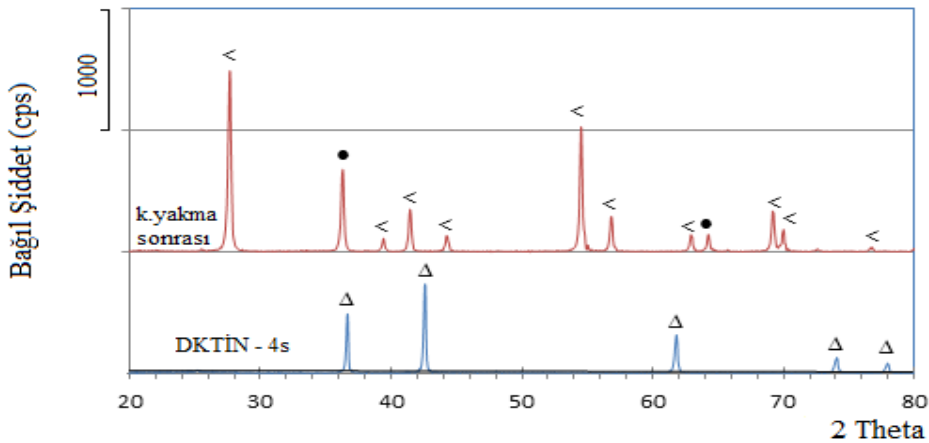
Ancak %100 TiN'e dönüşüm için gerekli koşulların diğer bir deyişle tüm TiO_2 parçacıklarının indirgenmesi ve nitrülenmesi için gerekli ortamın statik sistemde ancak çok uzun reaksiyon sürelerinde sağlanabileceği anlaşılmıştı (Şekil 6.1). TiO_2 ve katı karbon parçacıklarından oluşan granüllerin dinamik sistemde sürekli hareket ettirilmesi etkili bir indirgeme ve nitrürleme için gerekli temas adetini çoğaltmış ve temas mesafesi ve dolayısıyla nitrürleme süresini de kısaltmıştır.

Bu nedenle statik sistemde 8 saatin üzerine çıkılmasıyla üretilebilen TiN seramik tozları dinamik sistemde 4 saat gibi kısa bir sürede üretilebilmiştir (Şekil 6.4). Elde edilen bu sonuçlar dinamik KTN yöntemiyle yüksek saflıkta TiN tozu üretiminin daha verimli yapılabileceğini kanıtlar niteliktedir.



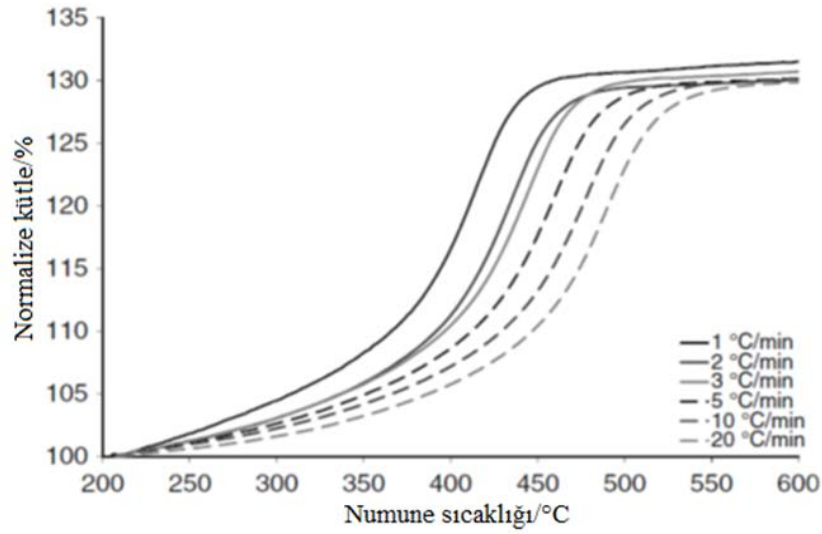
Şekil 6.4. Sabit sıcaklıkta (1400 °C) farklı sürelerde DKTİN ve KTİN işlemleri sonrası elde edilen ürünlere ait XRD sonuçları (Δ:TiN; <:TiO₂ piklerini temsil etmektedir.)

4 saatlik dinamik KTİN işlemi sonucu elde edilen ürünlerdeki reaksiyona girmemiş karbonu uzaklaştırmak amacıyla açık atmosferde yapılan fazla karbonun yakılması işlemi sonrası ürünün az da olsa ağırlık kazandığı (%0,07) ve yapılan XRD analizi sonucu da ise oluşan TiN parçacıklarının büyük oranda oksitlenmiş olduğu tespit edilmiştir (Şekil 6.5).



Şekil 6.5. 1400 °C sıcaklıkta 4 saatlik dinamik KTİN (DKTİN) işlemiyle elde edilen ürünle 900 °C de 1 saat süre ile karbon yakma sonrası elde edilen ürünün karşılaştırılması (<:TiO₂; ●:Ti₂N; Δ:TiN piklerini temsil etmektedir.)

Bunun sebebi titanyum nitrür'ün düşük sıcaklıklar da dahi oksitlenmeye olan yatkınlığıdır. Titanyum nitrür'ün sıcaklığa bağlı kütle değişim (TG) eğrilerinden de görüleceği üzere yapının 500 °C ve üzeri sıcaklıklarda büyük oranda ağırlık kazanarak oksitlendiği izlenmektedir (Şekil 6.6).

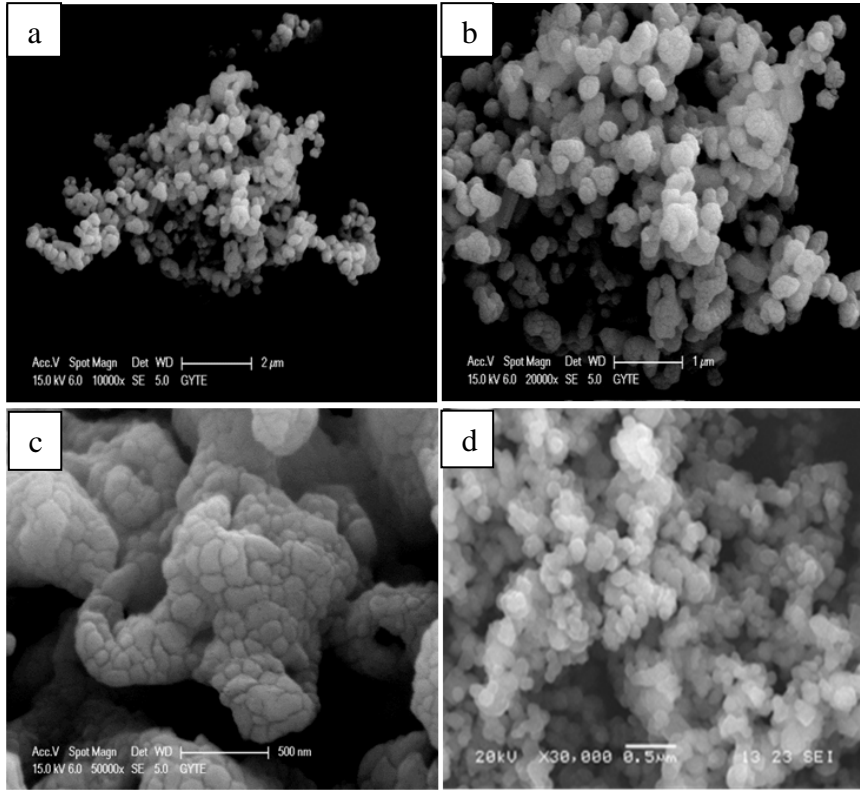


Şekil 6.6. TiN'ün sıcaklığa bağlı kütle değişim (TG) eğrileri [36]

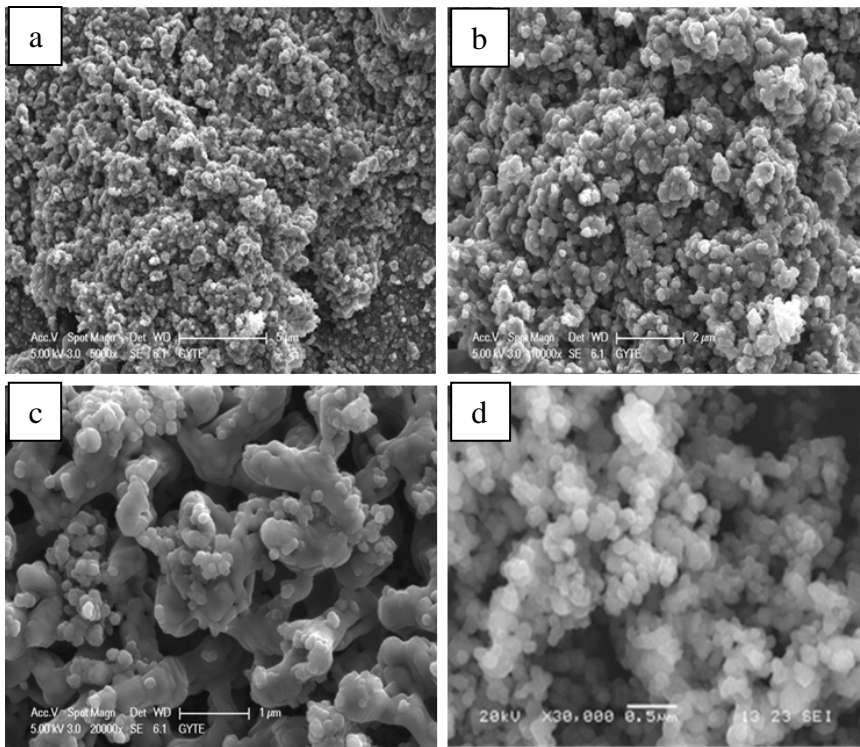
Sonuç olarak KTİN veya DKTİN tekniği ile stokiometrik oranın üzerinde karbon kullanılması ve reaksiyon sonrası fazla karbonun açık atmosferde yakılarak TiN'ün oksitlenmeksizin uzaklaştırabilmesi mümkün olmadığından fazla karbonun yakılması işleminin uygulanamayacağı belirlenmiştir. Tezin öneriler bölümünde bu sorunun ileriki çalışmalarda giderilebilmesine yönelik yaklaşımlar sunulmuştur.

6.2. SEM Analiz Sonuçları

DKTİN sonrasında elde edilen ürünler elektro mikroskop (SEM ve EDX) analizlerine tabi tutulmuştur. Elde edilen ürünün (TİN) nanoboyutta parçacıklardan oluşması ve yüksek çözünürlüklü ve çok yüksek büyütme oranlarında elde edilen parçacıkların şekillerinin incelenebilmesini zorunlu kılması nedeniyle analizler söz konusu özelliklere sahip Philips marka ve XL 30 SFEG model SEM cihazı ile Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsünde gerçekleştirilmiştir. DKTİN sonrası elde edilen ürünlere ait SEM analiz sonuçları Şekil 6.7 ve 6.8'de verilmiştir.



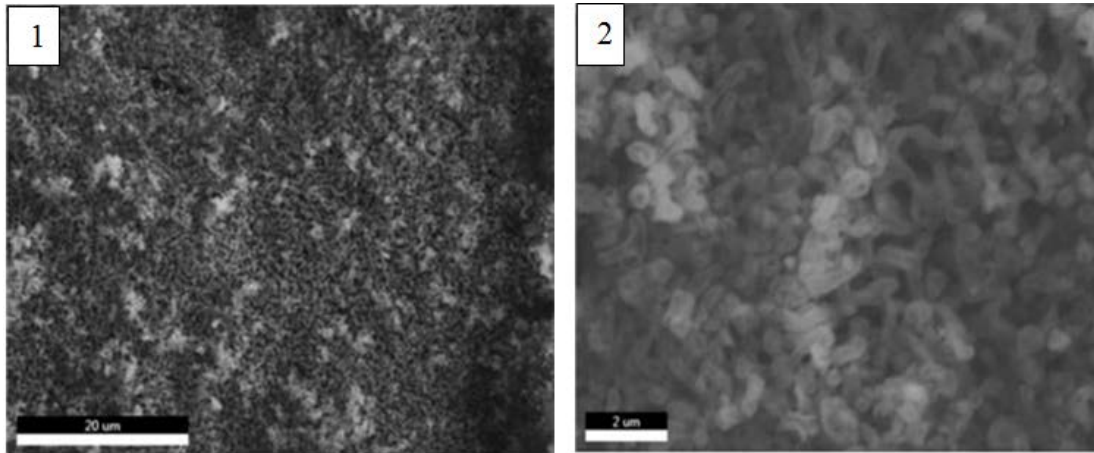
Şekil 6.7. DKTİN ile 1400 °C'de 4 saatte üretilen TiN tozuna ait SEM görüntüsü
 a) Üretilen TiN tozunun genel görünümü. b) ve c) "a"nın daha yüksek büyütmeyle alınmış görüntüleri, d) ise TiO₂ başlangıç tozunun görünümüdür.



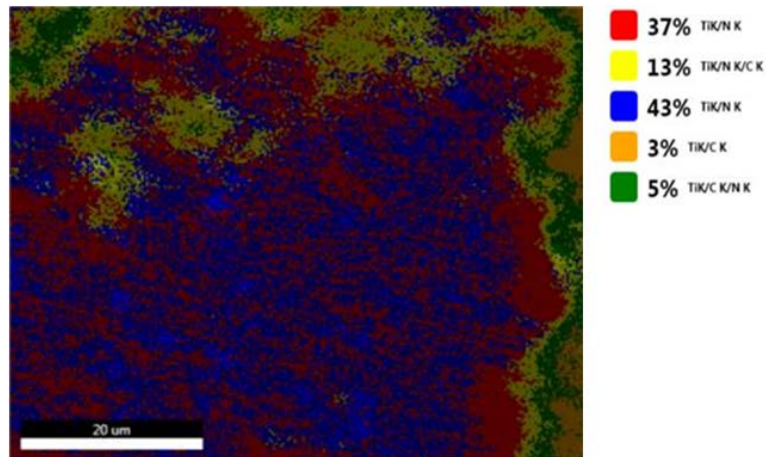
Şekil 6.8. DKTİN ile 1400 °C'de 3 saatte üretilen TiN tozuna ait SEM görüntüsü
 a) Üretilen TiN tozunun genel görünümü. b) 10000X büyütmede alınmış görüntü,
 c) 20000X büyütmede alınmış görüntü, d) TiO₂ başlangıç tozunun görünümüdür.

Yapılan analiz sonucunda yapıdaki birincil taneciklerin nano boyuta (100 – 200nm aralığında) çok yakın TiN'lerden oluştuğu izlenmiştir. Bunun nedeninin başlangıç hammaddesinin (TiO₂'in) tane boyutunun (Şekil 6.7 ve 6.8-d) çok küçük olmasından ve DKTİN sisteminin kullanılmış olmasından kaynaklanmış olabileceği değerlendirilmiştir. Ayrıca elde edilen sonuçlardan tanelerin aglomera (topaklanma) olduğu da görülmektedir.

3 saatlik DKTİN işlemi sonucu elde edilen ürün EDX (elementel analiz) ve elementel haritalama analizlerine tabi tutulmuştur. Bu analizlerin yapılma amacı yapıdaki elementlerin % ağırlıkça miktarını ve yerlerini (dağılımını) belirlemektir. Şekil 6.9'da gösterilmiş seçili alan 1 ve 2'ye yapılan elementel haritalama ve EDX analiz sonuçları aşağıdaki verilmiştir (Şekil 6.10, Şekil 6.11 ve Şekil 6.12).

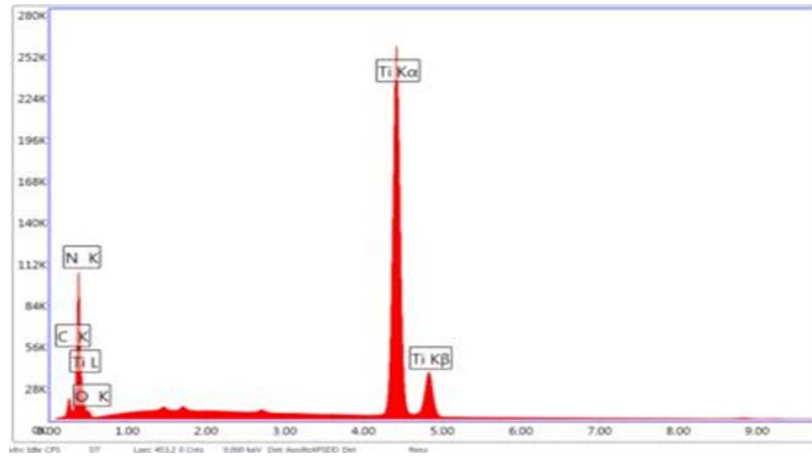


Şekil 6.9. Elementel analiz ve haritalama yapılan farklı (1,2) seçili alanlar

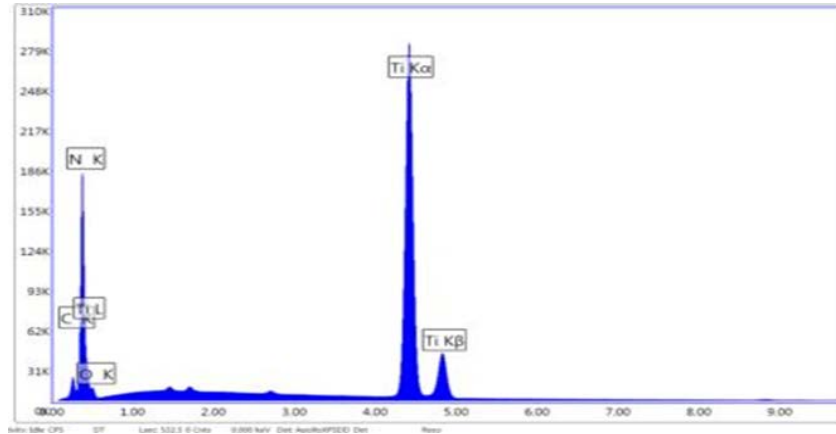


Şekil 6.10. Seçili alan 1'e ait elementel haritalama sonuçları

Mavi ve kırmızıyla renklendirilen bölümlerde titanyum ve azot elementlerinin yoğunlaştığı görülmektedir. Bu gözlem seçili alanın büyük bölümünün titanyum ve azot elementlerinden oluştuğunu kanıtlar niteliktedir. Mavi ve kırmızıyla renklendirilen bölümlere ait EDX analizi sonuçları aşağıda verilmiştir (Şekil 6.11, Şekil 6.12)



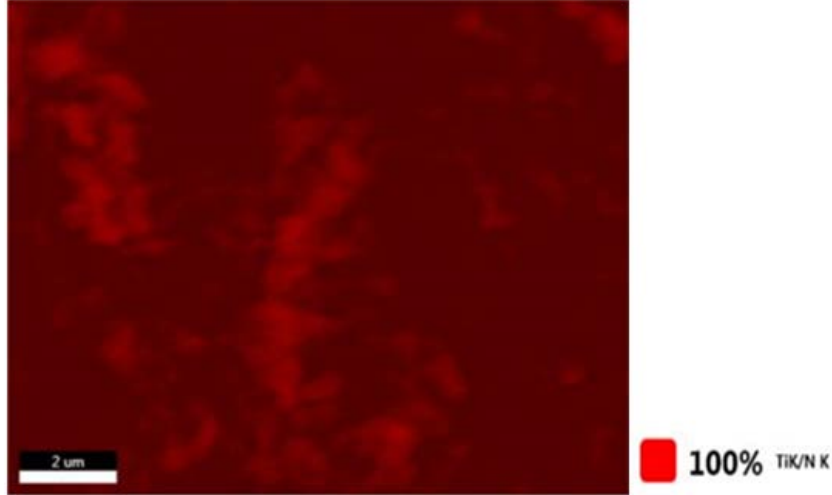
Şekil 6.11. Kırmızı ile renklendirilen bölgeye ait elementel (EDX) analiz sonuçları



Şekil 6.12. Mavi ile renklendirilen bölgeye ait elementel (EDX) analiz sonuçları

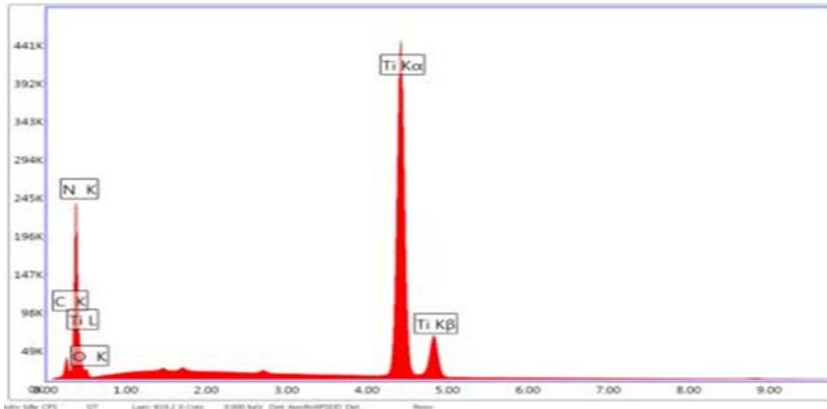
Kırmızıyla renklendirilen bölgelerin ağırlıkça % 70,69 titanyum ve % 21,51 azot elementlerinden oluştuğu saptanmıştır. Maviyle renklendirilen bölgelerin ise ağırlıkça % 62,71 titanyum ve % 28,28 azot elementlerinden oluştuğu saptanmıştır. Ayrıca sarıyla renklendirilen bölgeler ağırlıkça % 57,97 titanyum, % 23,04 azot ve % 15,43 karbon elementlerinden oluşmakta iken yeşille renklendirilen bölgelerin ise ağırlıkça % 48,4 titanyum, % 20,73 azot ve % 27,52 karbon elementlerinden oluştuğu saptanmıştır.

Seçili alan 2'ye ait elementel haritalama ve EDX analizi sonuçları aşağıda verilmiştir (Şekil 6.13, Şekil 6.14).



Şekil 6.13. Seçili alan 2'ye ait elementel haritalama sonuçları

Kırmızıyla renklendirilen bölümlerde titanyum ve azot elementlerinin yoğunlaştığı görülmektedir. Kırmızı ile renklendirilen bölgeye ait EDX analizi sonuçları aşağıda verilmiştir (Şekil 6.14).



Şekil 6.14. Seçili alan 2'ye ait elementel analiz (EDX) sonuçları

Yapılan EDX analiz sonucu kırmızıyla renklendirilen bölgelerin ağırlıkça % 66,07 titanyum ve % 25,46 azot elementlerinden oluştuğu saptanmıştır. Elde edilen sonuçlar ışığında titanyum nitrid'ü oluşturan bu iki elementin (Ti ve N) haritalanmış bölgelerde ağırlıkça yüksek miktarlarda bulunması elde edilen tozun %90 – %95 gibi yüksek bir saflık değerine sahip olduğunu göstermektedir.

BÖLÜM 7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışma KTİN ile statik sistemde 1400 °C`de 8 saatin üzerine çıkılmasıyla üretilebilecek olan TiN tozlarının dinamik ortamda (DKTİN sistemine) 1400 °C`de ve 4 saatte elde edilebileceğini gösterilmiştir. Ti kaynağı olarak MERCK firmasından temin edilen yüksek safiyetteki nano boyutta TiO₂ tozları kullanılmış ve testler daha önceden tasarlanıp geliştirilmiş düşey ekseninde sürekli dönebilen atmosfer kontrollü refrakter esaslı tüp fırın içerisinde gerçekleştirilmiştir.

Yapılan XRD, SEM ve EDX analizleri sonucunda üretilen TiN tozunun %90 – %95 gibi yüksek bir saflık değerine sahip olduğu ve nanoboyuta yakın (100 – 200 nm) parçacıklardan oluştuğu belirlenmiştir. Mevcut ulaşılabilen literatür içerisinde benzer bir sistemle (dinamik sistem) veya belirtilen sürelerde TiO₂`den TiN tozu üretimine rastlanılamamıştır. Sistemde karşılaşılan tek sorun reaksiyona girmemiş olan fazla karbonun TiN`in oksitlenmesine neden olmaksızın sistemden yakılmak suretiyle uzaklaştırılamamasıdır. DKTİN için kullanılan TiO₂ ve C karışımının etkili indirgeme gerçekleşebilmesi için stokiometrik oranın (C/TiO₂ = 2) üzerinde karbon kullanılması gerekmektedir.

Bu çalışma sonuçları ışığında ileride yapılacak araştırmalarda DKTİN sonrası elde edilen TiN ana yapısına ilaveten küçük oranlarda sistemde mevcut fazla karbonun uzaklaştırılabilmesi için detaylı ve sistematik bir çalışma ile “flotasyon (yüzdürme)” veya “santrifüjleme” tekniği kullanılabilir. Ayrıca stokiometrik oranda karbon kullanılarak hassas reaksiyon koşulları altında atık karbon kalması önlenebilir veya minimize edilmek suretiyle sistemde kalması kabul edilebilir düzeye indirilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] BAĞCI, C., Sepiyolitten silisyum nitrür tipi teknolojik seramik malzeme üretimi ve karakterizasyonu. Doktora. Gazi Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü Metal Eğitimi Anabilim Dalı. Temmuz 2007.
- [2] WU, M., Low temperature synthesis of nanocrystalline titanium nitride from single-source precursor of titanium and nitrogen. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009; 486:223-226.
- [3] ANANTHAPADMANABHAN, P.V., TAYLOR, P.R. and ZHU,W., Synthesis of titanium nitride in a thermal plasma reactor. *Journal of Alloys and Compounds*. 1999; 287:126-129.
- [4] ZHANG, H., LI F., and JIA, Q., Preparation of titanium nitride ultrafine powders by sol-gel and microwave carbothermal reduction nitridation methods. *Ceramics International*. 2009; 35:1071-1075.
- [5] CHAU, J.H., and KAO, C., Microwave plasma synthesis of TiN and ZrN nanopowders. *Materials Letters*. 2007; 61:1583-1587.
- [6] SUN, J.F., WANG, M.Z., ZHAO, Y.C., LI, X.P. and LIANG ,B.Y., Synthesis of titanium nitride powders by reactive ball milling of titanium and urea. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009; 482:L29-L31.
- [7] HUANG, Y., GU, Y., ZHENG, M., XU, Z., ZENG, W. and LIU, Y., Synthesis of nanocrystalline titanium nitride by reacting titanium dioxide with sodium amide. *Materials Letters*. 2007; 61:1056-1059.
- [8] MA, J., WU, M., DU, Y., CHEN, S., LI, G. and HU, J., Synthesis of nanocrystalline titanium nitride at low temperature and its thermal stability. *Journal Alloys and Compounds*. 2009; 476:603-605.
- [9] STROKOVA, Y.I., GROMOV, A.A. and VERESHCHAGIN, V.I., Preparation of ceramic powders based on titanium nitride on heating commercial titanium powder in air. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2008; 49(4):293-295.
- [10] SHIGANOVA, L.A., BICHUROV, G.V., AMOSOV A.P., TITOVA, Y.P., ERMOSHKIN, A.A. and BICHUROVA, P.G., The self-propagating high-temperature synthesis of a nanostructured titanium nitride powder. *Russian Journal of Non-ferrous Metals*. 2011; 52(1):91-95.

- [11] XIANG, D., LIU, Y., ZHAO, Z., GAO, S. and TU, M., Reaction sequences and influence factors during carbothermal synthesis of ultrafine TiN powders. *Journal Material Science*. 2007; 42:4630-4635.
- [12] PEELAMEDU, R.D., FLEMING, M., AGRAWAL, D.K. and ROY, R., Preparation of titanium nitride: Microwave-induced carbothermal reaction of titanium dioxide. *Journal American Ceramic Society*. 2002; 85(1):117-122.
- [13] BENGİSU, M., *Seramik Bilimi ve Mühendisliği*. Nobel Yayın Dağıtım. Nisan 2006; 895-69.
- [14] ARIK, H., Sepiyolitten karbotermal indirgeme-nitrürleme yoluyla silisyum nitrid seramik tozu üretimi parametrelerinin araştırılması. Doktora. Gazi Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü Makina Eğitimi Anabilim Dalı. Mayıs 1996.
- [15] ÖZCÖMERT, M., *İleri Malzeme Teknolojileri Sektör Raporu*. İstanbul Ticaret Odası. Ekim 2005.
- [16] http://en.wikipedia.org/wiki/Titanium_nitride, Erişim Tarihi: 04.03.2013.
- [17] http://www.tradevv.com/chinasuppliers/37metal_p_1fb08f/china-Titanium-Nitride.html, Erişim Tarihi: 04.03.2013.
- [18] <http://nanopartikel.info/cms/lang/en/Wissensbasis/Titannitrid>, Erişim Tarihi: 04.03.2013.
- [19] <http://www.reade.com/products/32-nitride-compounds-powders/799-titanium-nitride-powder-tin-ti2n-nti-tinite-tinite-tini-azanylidynetitanium-cas-25583-20-4>, Erişim Tarihi: 04.03.2013.
- [20] <http://www.titaniumexposed.com/titanium-nitride-coating.html>, Erişim Tarihi: 04.03.2013.
- [21] <http://www.fiskars.ca/Products/Hardware/Hardware-Scissors/9-Titanium-Nitride-Shop-Shears>, Erişim Tarihi: 04.03.2013.
- [22] EVCİN, A., *Toz Üretim Teknikleri ders notları*. Afyon Kocatepe üniversitesi. 2011.
- [23] http://en.wikipedia.org/wiki/Plasma_torch, Erişim Tarihi: 04.03.2013
- [24] KONG, P. and LAU C., Plasma synthesis of ceramic powders. *Pure&Appl. Chem*. 1990; 62(9):1809-1816.
- [25] VOLLATH, D., Plasma synthesis of nanoparticles. *Nano Consulting*. 2007; 25:39-54.

- [26] ZEREN, M., Toz Metalurjisi ders notları. Kocaeli Üniversitesi.
- [27] LAI M., LU L., Mechanical Alloying. Kluwer Academic Publishers.North America. 1998.
- [28] KUŞTUTAR, S., Yanma sentezi ile zirkondan nitrür ve karbür tozu üretiminin araştırılması. Yüksek Lisans. Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metal Eğitimi Anabilim Dalı. Eylül 2008.
- [29] IŞIK, F., Titanyum aluminat intermetalik malzemelerin üretimi ve karakterizasyonu, Bilim Uzmanlığı Tezi. Zonguldak Karaelmas Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü Metal Eğitimi Anabilim Dalı. 2007.
- [30] <http://www.istanbul.edu.tr/eng/metalurji/sem.htm>, Erişim Tarihi: 04.04.2013.
- [31] <http://www.labexchange.com/en/buy-devices/d/?sn=15379>, Erişim Tarihi: 04.04.2013.
- [32] <http://www.hammaddeler.com/index.php>, Erişim tarihi: 04.04.2013.
- [33] KURT, A.O., İleri teknoloji seramik tozlarının üretiminde bir sentezleme yöntemi. Seramik Türkiye. 2008; 25:128-135.
- [34] KURT, A.O., GÜZELVARDAR, Y., Dinamik karbotermal yöntemle α - Si_3N_4 seramik tozu üretimi. Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi. 2009; Özel Sayı:125-130.
- [35] SVENNSON, R., The influence of surfactant chemistry on flotation deinking, Master of Science Thesis in the Master Degree Programme, Material and Nanotechnology. Division of Applied Surface Chemistry Chalmers University of Technology-Göteborg/Sweden. 2011.
- [36] SEMPERE, J., NOMEN, R., SERRA, E., SEMPERE, B., GUGLIELMI, D., Thermal behavior of oxidation of TiN and TiC nanoparticles. J. Therm. Anal. Calorim. 2011; 105:719–726.

ÖZGEÇMİŞ

Engin Berkan TÜRKER, 07.10.1987'de İstanbul' da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini İstanbul'da tamamladı. 2003 yılında Halide Edip Adıvar Lisesinden mezun oldu. 2004 yılında başladığı AKÜ Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümünü 2008 yılında bitirdi. 2009 yılında girdiği Sakarya Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünde eğitimine halen devam etmektedir.