

Dinamik Karbotermal İndirgeme–Nitrürleme Yöntemiyle TiN Seramik Tozu Üretimi

Engin Berkan TÜRKER, Ali Osman KURT

Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Sakarya.
e-posta: berkanengin@hotmail.com, aokurt@sakarya.edu.tr

Geliş Tarihi:22.10.2012; Kabul Tarihi:11.11.2013

Özet

Seramik toz üretiminde karbotermal indirgeme – nitrürleme (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 (TiO₂) 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 TiO₂+C karışımı kontrollü granülleme (Ø 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.

Anahtar kelimeler

Titanyum Nitrür;
Dinamik Karbotermal
İndirgeme–Nitrürleme;
Toz Üretimi

Production of TiN Ceramic Powders via Dynamic Carbothermal Reduction–Nitridation Method

Abstract

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 ninosized 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.

Key words

Titanium Nitride;
Dynamic Carbothermal
Reduction–Nitridation;
Powder Production

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

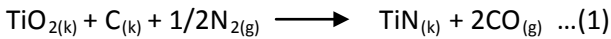
İleri teknoloji seramik malzemesi olarak titanyum nitrür (TiN) yüksek sıcaklık dayanımı, olağanüstü sertlik (2160 kg/mm²), mükemmel korozyon ve aşınma direnci, yüksek ergime sıcaklığı (2950 °C), yüksek kimyasal ve termal kararlılık, yüksek elektrik ve termal iletkenlik gibi özellikleriyle dikkat çeken bir malzemedir (Wu, 2009). Bu ilgi çekici özellikler TiN'ün kesici takımlarda koruyucu kaplama,

mikroelektronik uygulamalarda difüzyon bariyerleri olarak, metal ergitme potası ve optik kaplama uygulamalarında kullanılmasını sağlamıştır (Wu, 2009). 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 nitrürlenmesidir. Diğer teknikler ise; termal plazma sentezi (Ananthapadmanabhan, 1999), sol-jel yöntemi (Zhang, 2009), mikrodalga

plazma CVD (Castro, 1997), mekanik alaşımlama (Sun, 2009), hidrometalurjik sentez (Wu, 2009; Ma, 2009; Huang, 2007) ve yanma sentezi (Stroková, 2008; Shiganova, 2011) yöntemleridir. Ekonomikliği ve çevresel etkileri tartışmalı olan bu yöntemler arasında karbotermal indirgeme–nitrürleme (KTİN) yöntemi (Tan, 2006) 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.

Bu makaleye konu çalışmada, ticari olarak henüz tam anlamı ile hak ettiği boyutta ilgi görmemiş olmakla birlikte endüstriyel olarak uygulanabilir olduğu düşünülen karbotermal indirgeme ve nitrürleme ile yüksek safiyette ince taneli TiO₂'den yüksek safılıkta düşük tane boyutuna sahip TiN tozu üretimi hedeflenmiştir. Çalışmaya konu olan 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:

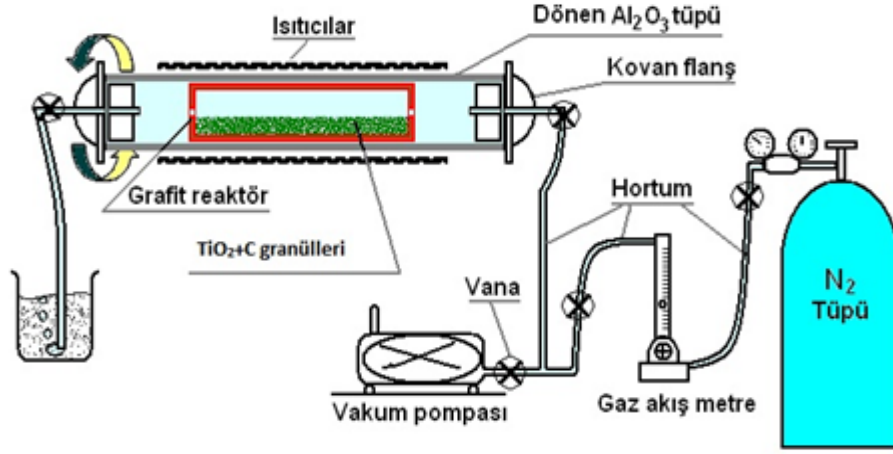


2. Materyal ve Metot

Titanyum nitrür tozu üretimi amaçlı yapılan bu çalışmada Ti hammadde kaynağı olarak MERCK'den temin edilen yüksek safılıktaki (%99,5) kolloidal TiO₂ kullanılmıştır. Karbon kaynağı olarak ise TÜBRAŞ Körfez Petro Kimya ve Rafineri Müdürlüğü'nden temin edilen ve çok yüksek safiyeteki ISAF.N-220 kodlu karbon siyahından yararlanılmıştır. Karbon TiO₂ içerisinde mevcut oksijenin sistemden uzaklaştırılması amaçlı sitokiometrik oranın biraz üzerinde ilave edilerek kuru olarak karıştırılmıştır. Uçuculuğu çok yüksek olan bu karışımla kolay çalışabilmek amaçlı kontrollü granülleme işlemi yapılmıştır. Granülleme işlemi, 40 cm çapında alüminyum esaslı ve teflon kaplı kap içerisinde elle manuel olarak gerçekleştirilmiştir. Seramik toz üretimi ile ilgili tüm sürece ait iş akış diyagramı Şekil 1`de verilmiştir.



Şekil 1. DKTİN işlemi ile TiN tozu üretimi için iş akış şeması



Şekil 2. DKTİN işleminin şematik gösterimi (Kurt, 2009).

Belirli boyut (\varnothing 0,5 – 2mm) aralığındaki TiO_2+C granülleri ilk olarak yatay konumdaki statik (hareketsiz) sisteme Al_2O_3 kayıkçıklar içerisinde beslenmiştir. Bu granüller $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 'de değişik sürelerde (4, 6, 8 saat süre ile) karbotermal indirgeme ve nitrüleme (KTİN) işlemine tabi tutulmuştur. KTİN sonrası XRD ile yapılan faz analizlerinde TiN üretilmiş olmasına karşın yapıda dönüşmemiş oksit safsızlıklarına da rastlanılmıştır. Özel olarak geliştirilen ve daha önce $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozu üretiminde başarılı bir şekilde kullanılmış olduğu rapor edilen (Kurt, 2009) 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 2).

TiO_2+C karışımı granüller döner tüp fırına yaklaşık 5 g olacak şekilde refrakter esaslı silindirik bir pota içerisine yerleştirilerek yükleme yapılmıştır. 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. Bu bölümde uygulamada N_2 gaz akışının Al_2O_3 tüp içerisinden dışarıya ve dışarıdan havasında Al_2O_3 tüp içerisine sızdırmazlığı önemli bir faktördür. Sisteme gaz girişi olan bölüme (sabit gaz hortumu ile hareketli tüp arasına) daha önceden dizayn

edilmiş paslanmaz çelik ve pirinçten mamul konik tipli kovan monte edilmiştir (Şekil 2).

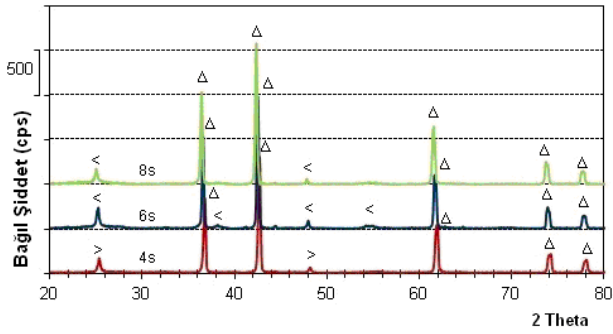
TiN seramik toz sentezleme işlemi $1400\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta N_2 gazı akışı altında gerçekleştirilmiştir. Fırının ısıtma ve soğutma hızı sabit olup $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{dk}$ seçilmiştir. N_2 akış hızı da sabit seçilmiş olup reaksiyon süresince 1,2 lt/dk olacak şekilde belirlenmiştir. 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 karbon yakma işlemine tabi tutulmuştur.

3. Bulgular ve Tartışma

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.

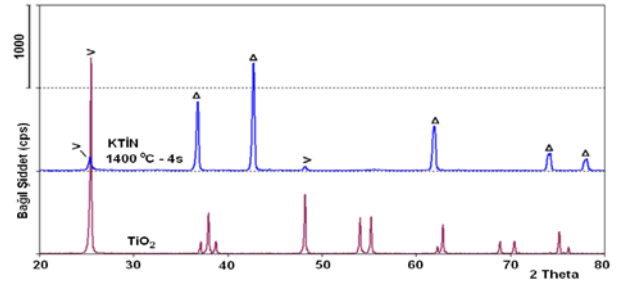
Ancak bu süreçte nihai ürünün safiyetini büyük oranda başlangıç hammaddelerinin (oksit fazın ve indirgeciyin) saflık derecesi belirlemektedir. Ayrıca son ürünün (seramik tozun) niteliklerine başlangıç hammaddelerinin tane boyutu ve spesifik yüzey alanı gibi fiziksel özellikleri yanında sıcaklık ve gaz 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 1 nolu kimyasal denklemde reaksiyonun sağ tarafa doğru gerçekleşmesi adına ve ekonomik nedenlerle mümkün olan en alt değerde optimum bir düzeyde tutulması önerilir. Bu durumda reaksiyonun tamamlanması, diğer bir deyişle 1 nolu denklemde sol tarafta bulunan hammaddelerin (TiO_2) tamamen tüketilmesi (TiN 'e dönüşmesi) optimum olarak belirlenen sıcaklık için reaksiyon süresine bağlı olmaktadır.



Şekil 3. Sabit sıcaklık ($1400^{\circ}C$) ve farklı sürelerde KTİN işlemi sonrası elde edilen ürünlere ait XRD sonuçları. (Δ :TiN; $>$: Ti_3O_5 ; $<$: TiO_2 piklerini temsil etmektedir.)

Bu çalışmada reaksiyon sıcaklığı benzer sistemler için literatürde mevcut çalışmalardan (Tan, 2006; Xiang, 2007; Peelamedu, 2002) elde edilen sonuçlar dikkate alınarak optimum $1400^{\circ}C$ olarak kabul edilmiştir. Bu sıcaklık sabit tutularak farklı sürelerde statik sistemde (KTİN) gerçekleştirilen çalışmalarda elde edilen sonuçlar (XRD verileri) Şekil 3'de sunulmuştur. $1400^{\circ}C$ sıcaklıkta 4 saat süreli KTİN işlemi sonrası yapının titanyum nitride (TiN) dönüşebildiği ancak bununla birlikte yapıda dönüşmemiş TiO_2 ve Ti_3O_5 'e rastlandığı görülmüştür (Şekil 4). Bunun üzerine reaksiyon süresinin iki kat (8 saat) olarak artırılması ile kalıntı titanyum oksit fazların uzaklaştırılmasına çalışılmıştır. Sabit sıcaklık için reaksiyon süresinin büyük oranda artırılmış olması yapıda kalıntı oksitlerin azalmasına ve TiN oluşumunun arttırılmasına katkı sağlamış olmakla birlikte TiN 'e %100 dönüşümün sağlanamamış olduğu izlenmiştir.



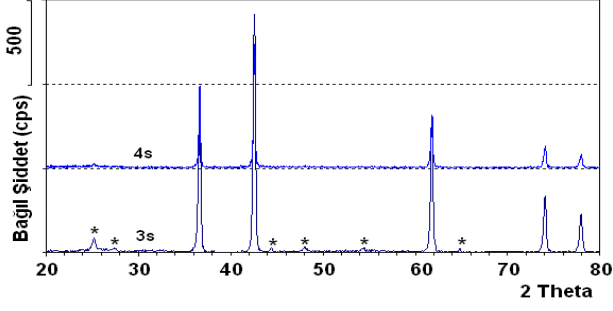
Şekil 4. KTİN yöntemiyle üretilen TiN tozuyla TiO_2 yüz piklerinin karşılaştırılması

Daha önce silisyum nitrid seramik tozlarının başarılı bir şekilde üretilebildiği rapor edilen (Kurt, 2009) dinamik karbotermal indirgeme – nitrürleme (DKTİN) işlemi için kullanılan atmosfer kontrollü döner fırın düzeneği bu çalışma kapsamında kullanılmış ve elde edilen bulgular yukarıda rapor edilen statik sistem sonuçları ile mukayese edilmiştir.

Aynı başlangıç hammaddeleri ve hazırlık süreçleri kullanılarak $TiO_2 + C$ granülleri $1400^{\circ}C$ sıcaklıkta 3 ve 4 saat süre ile DKTİN işlemine tabi tutulmuştur. DKTİN işlemi sonrası elde edilen bulgular Şekil 5'de verilmiştir. $1400^{\circ}C$ sıcaklıkta 3 saat DKTİN sonrası yapının büyük oranda TiN 'e dönüşmüş olduğu ancak bir miktar TiO_2 'in sistemde dönüşmemiş olarak kaldığı izlenmiştir (Şekil 5). Sürenin artması ile 4 saat DKTİN işlemi sonrası yapının tamamen TiN fazına dönüştüğü XRD grafiklerinden anlaşılmaktadır.

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 metalin sistemde mevcut nitrojen ile tepkimeye girerek TiN 'ün oluşumu $1400^{\circ}C$ sıcaklıkta sağladığı ilk deneysel çalışmada görülmüştü (bakınız Şekil 3'de 4s'lik numune). Ancak %100 TiN 'e dönüşüm için gerekli koşulların diğer bir deyişle tüm TiO_2 parçacıklarının indirgenmesi ve nitrürlenmesi için gerekli ortamın statik sistemde sağlanamamış olması nedeniyle dönüşüm tamamlanamamıştır (Şekil 4). TiO_2 ve katı karbon parçacıklarının dinamik sistemde sürekli hareket ettirilmesi etkili indirgeme için gerekli temas mesafesi ve dolayısıyla nitrürleme etkisini

arttırarak dönüşüm süresini kısaltmıştır.

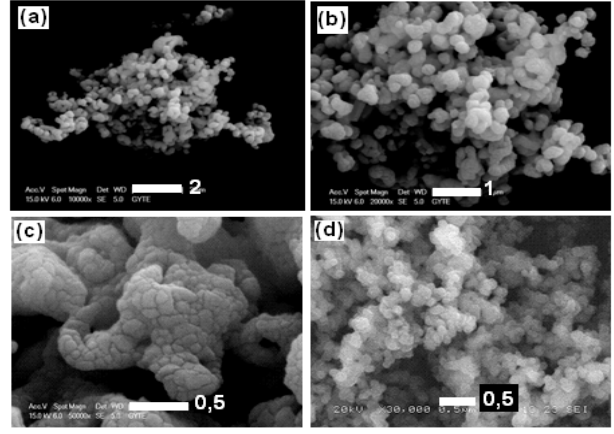


Şekil 5. 1400°C sıcaklıkta 3 ve 4 saat süreyle dinamik karbotermal indirgeme – nitrüleme (DKTİN) sisteminde elde edilen ürünler. (*ile işaretlenmiş pikler dönüşmemiş titanyum oksit fazlara ve işaretlenmemiş tüm pikler ise TiN'e aittir).

DKTİN sonrası yapılan SEM analizi sonucunda (Şekil 6) yapıdaki birincil taneciklerin nano boyuta çok yakın TiN'lerden oluştuğu izlenmiştir. Bunun nedeninin başlangıç hammaddesinin (TiO₂'in) tane boyutunun (Şekil 6-d) çok küçük olmasında etkili olduğu değerlendirilmiştir.

4. Sonuç

Bu çalışma KTİN ile statik sistemde 1400 °C'de 8 saatin üzerine çıkılmasıyla üretilen TiN tozlarının dinamik ortamda (DKTİN sistemi kullanılarak) 1400 °C'de 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 eksende sürekli dönebilen atmosfer kontrollü refrakter esaslı tüp fırın içerisinde gerçekleştirilmiştir. Üretilen TiN tozu yüksek saflıkta olup çok ince (nanoboyuta yakın) tane yapısına sahiptir. Mevcut ulaşılabilen literatür içerisinde benzer bir sistemle veya belirtilen sürelerde TiO₂'den TiN tozu üretimine rastlanılamamıştır. Hali hazırda çalışmalar mevcut sistemin kesikli olan hammadde besleme ve ürün alma işlemlerinin sürekli beslemeli ve kesintisiz çalışabilecek şekilde geliştirilmesi ve çok daha küçük tane boyutunda ile daha düşük sıcaklıklarda TiN üretimi üzerine yoğunlaşmıştır.



Şekil 6. DKTİN ile 1400 °C 'de 4 saatte üretilen TiN tozuna ait SEM görüntüsü "a" da verilmiştir. ("b" ve "c" a'nın daha yüksek büyütmeyle alınmış görüntüsüdür. "d" ise TiO₂ başlangıç tozunun SEM görünümüdür. Ölçü çizgileri µm cinsinden boyutu ifade etmektedir.)

Teşekkür

Bu çalışma Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonunca desteklenmiştir (SAÜ-BAPK 2011-50-01-005). Yazarlar, çalışmanın toz analiz ve faz tanımlama bölümündeki yardımlarından dolayı Uzman Fuat Kayış ve Adem Şen'e teşekkür eder.

Kaynaklar

- Ananthapadmanabhan, P.V., Taylor, P.R. and Zhu, W., 1999. Synthesis of titanium nitride in a thermal plasma reactor. *Journal of Alloys and Compounds*, **287**, 126-129.
- Castro, D.T. and Ying, J.Y., 1997. Synthesis and sintering of nanocrystalline titanium nitride. *Nanostructured Materials*, Vol. 9, pp. 67-70.
- Huang, Y., Gu, Y., Zheng, M., Xu, Z., Zeng, W. and Liu, Y., 2007. Synthesis of nanocrystalline titanium nitride by reacting titanium dioxide with sodium amide. *Materials Letters*, **61**, 1056-1059.
- Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, Özel Sayı, 125-130.
- Kurt, A.O. ve Güzelvardar, Y., 2009. Dinamik karbotermal yöntem ile α-Si₃N₄ seramik tozu üretimi. *Afyon Wu*, M., 2009. Low temperature synthesis of nanocrystalline titanium nitride from single-source precursor of titanium and nitrogen. *Journal of Alloys and Compounds*, **486**, 223-226.
- Ma, J., Wu, M., Du, Y., Chen, S., Li, G. and Hu, J., 2009. Synthesis of nanocrystalline titanium nitride at low temperature and its thermal stability. *Journal Alloys and Compounds*, **476**, 603-605.
- Sun, J.F., Wang, M.Z., Zhao, Y.C., Li, X.P. and Liang, B.Y., 2009. Synthesis of titanium nitride powders by

- reactive ball milling of titanium and urea. *Journal of Alloys and Compounds*, 482, L29-L31.
- Strokova, Y.I., Gromov, A.A. and Vereshchagin, V.I., 2008. Preparation of ceramic powders based on titanium nitride on heating commercial titanium powder in air. *Refractories and Industrial Ceramics*, Vol.49 no.4.
- Shiganova, L.A., Bichurov, G.V., Amosov A.P., Titova, Y.P., Ermoshkin, A.A. and Bichurova, P.G., 2011. The self-propagating high-temperature synthesis of a nanostructured titanium nitride powder. *Russian Journal of Non-ferrous Metals*, **52**, no.1, 91-95.
- Peelamedu, R.D., Flemin, M., Agrawal, D.K. and Roy, R., 2002. Preparation of titanium nitride: Microwave-induced carbothermal reaction of titanium dioxide. *Journal American Ceramic Society*, **85** [1], 117-22.
- Tan, G., Miao, H., Dong, M., and Ren, H., 2006. *International Journal and Nanoscience*, **5**, No.4 & 5, 571-577.
- Zhang, H., Li F., and Jia, Q., 2009. Preparation of titanium nitride ultrafine powders by sol-gel and microwave carbothermal reduction nitridation methods. *Ceramics International*, Vol. 35, p.1071-1075.
- Xiang, D., Liu, Y., Zhao, Z., Gao, S. and Tu, M., 2007. Reaction sequences and influence factors during carbothermal synthesis of ultrafine TiN powders. *Journal Material Science*, **42** , 4630-4635.