

Rutil ve Anatazdan Titanyum Nitrür Tozunun Sentezi

Betül ÖZDEMİR¹, Nuray CANİKOĞLU^{1,2}, Ali Osman KURT^{1,2}

¹Sakarya Üniversitesi Araştırma Geliştirme ve Uygulama Merkezi (SARGEM), Esentepe Kampüsü, 54187 Sakarya, TÜRKİYE

²Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Esentepe Kampüsü, 54187 Sakarya, TÜRKİYE

e-posta: betul.ozdemir4@ogr.sakarya.edu.tr, nurayc@sakarya.edu.tr

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-4350-8886>

Geliş Tarihi: 27.08.2019; Kabul Tarihi: 11.09.2019

Öz

Anahtar kelimeler

Titanyum nitrür;
Titanyum dioksit;
Rutil;
Anataz;
Dinamik karbotermal
indirgeme

Bu çalışmada, titanyum nitrür (TiN) tozu, azot varlığında titanyum dioksit ve karbonun reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Başlangıç tozları olarak, farklı toz boyutlarında rutil ve anataz fazlarında olan üç farklı titanyum dioksit (TiO₂) kaynağı seçilmiştir. Hammadde karışımı, TiO₂ ve karbon siyahı kullanılarak stokiometrik oranı (C/TiO₂) 2 olacak şekilde hazırlanmıştır. TiN tozları, 1400 °C'de dinamik karbotermal indirgeme nitrüleme (DKTİN) yöntemi ile elde edilmiştir. Sentezlenen tozların fazları ve mikro yapıları XRD ve SEM analizleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Elde edilen TiN tozlarının tane boyutu Anataz fazı için mikron altı seviyesinde olmuştur. Öte yandan rutil fazı için neredeyse mikron büyüklüğünde tam bir dönüşüm elde edilmiştir.

Synthesis of Titanium Nitride Powder From Rutile And Anatase

Abstract

Keywords

Titanium nitride;
Titanium dioxide;
Rutile;
Anatase;
Dynamic carbothermal
reduction

In this study titanium nitride (TiN) powder was synthesized through the reaction of titanium dioxide and carbon in presence of nitrogen. Starting powders were selected from three different titanium dioxide (TiO₂) sources, containing rutile and anatase phases, with different powder sizes. The raw materials mixing was carried out using TiO₂ and carbon black with a stoichiometric ratio (C/TiO₂) of 2. TiN powders were obtained via dynamic carbothermal reduction nitridation (DCRN) at 1400°C. The phases and microstructures of the as-synthesized powders were characterized using XRD and SEM analyses. The grain size of the obtained TiN powders was of the submicron order for anatase phase. On the other hand, a full conversion was obtained for the rutile phase with a nearly micron size.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

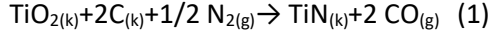
1. GİRİŞ

Metal nitrürler iyi termal, optik, elektriksel ve mekanik özelliklere sahip teknolojik olarak önemli bir malzeme grubudur. Nitrürlere örnek olarak TiN, ZrN ve AlN verilebilir (Bağcı 2007). Titanyum nitrür (TiN) yüksek ergime noktası (2930 °C), yüksek sertlik (2160 kg/mm²), düşük elektrik direnci, altın sarısı rengi, asitlere karşı yüksek direnci gibi fiziksel,

kimyasal ve metalurjik özellikleriyle öne çıkmaktadır. Sahip olduğu bu özellikleri nedeniyle pek çok uygulaması bulunmaktadır. Genellikle TiN, kompozit malzeme yapımında, kesici aletler, mikro-elektronik, enerji depolama sistemleri ve renginden dolayı dekoratif amaçlı kullanılan bir seramik malzemedir (Wang *et. al.* 2006). TiN tozu üretimi için şimdiye kadar pek çok çalışma

yapılmıştır. Titanyum nitrür üretiminde ortaya konulan en önemli üretim yöntemleri; Ti metalinin N₂ atmosferinde doğrudan nitrürleşmesi (Bolokang and Phasha 2010), farklı Ti kaynakları kullanılarak N₂ atmosferinde karbotermal indirgeme-nitrüleme (Ru *et. al.* 2014), düşük sıcaklıklarda mekanokimyasal üretim (Chen *et. al.* 2015), mikrodalga plazma (Chau and Kao 2007) sol-jel (Kim and Kunta 2003), yanma sentezi (Chu *et. al.* 2013) gibi farklı yöntemler kullanılarak üretilmektedir.

Karbotermal indirgeme-nitrüleme (KTİN) yöntemi kısaca; atmosfer kontrollü bir ortamda sıcaklığın da etkisiyle eş zamanlı olarak oksit hammaddelerin indirgenmesine ve indirgenmiş olan oksitlerin azotla kimyasal tepkimesi ile nitrürün oluşmasına dayanan bir prosestir. KTİN ile TiN üretimi için basit kimyasal denklem şu şekilde verilebilir (Hou *et.al.* 2014);



Bu çalışmada, KTİN yöntemi temeline dayanan, fırın sisteminin reaksiyon boyunca döndürüldüğü ve böylelikle fırın içindeki başlangıç tozlarının sürekli hareket halinde olduğu dinamik karbotermal indirgeme ve nitrüleme (DKTİN) yöntemi ile yüksek saflıkta TiN tozu üretimi hedeflenmiştir. Ayrıca başlangıç hammaddesi olarak farklı fazlarda ve farklı tane boyutlarında TiO₂ tozları kullanılarak DKTİN prosesi için optimum şartlar belirlenmiştir.

2. Materyal ve Metod

TiN üretimi için Ti kaynağı olarak Merck'ten temin edilen koloidal TiO₂, Alfa Aesar'dan alınan ve farklı fazlarda bulunan (rutil ve anataz) saflığı % 99,9 olan 3 farklı TiO₂ tozu ve

indirgeyici katı karbon kaynağı olarak Körfez Petro Kimya'dan alınan yine yüksek saflıktaki ISAF N-220 karbon siyahı kullanılmıştır. Sistemde azot kaynağı olarak ARTOK' dan temin edilen yüksek safiyette (%99,99) N₂ gazı kullanılmıştır.

Bu çalışmada kullanılan 3 farklı TiO₂ tozu başlangıç hammaddesi olarak seçilmiş ve bu tozlara ait kodlar ve özellikler Çizelge 1.'de verilmiştir.

Çizelge 1. Kullanılan TiO₂ başlangıç tozları

Kullanılan TiO ₂ Tozuna Verilen Kod	Tane Boyutu	Faz
T ₁	1-2 µm	Rutil
T ₂	32 nm	Anataz
T ₃	0,1-0,2 µm	Anataz

Tüm deneysel süreçlere ait iş akış şeması Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. DKTİN ile toz üretim işlemlerinin iş akış şeması.

2.1 Hammaddelerin Hazırlanma ve Granülasyon İşlemleri

TiN'ün karbotermal indirgeme nitrüleme yöntemi ile üretimi için oluşacak reaksiyon (1)'deki gibidir. Bu reaksiyondan da görüldüğü gibi reaksiyon stokiometrisi $C/TiO_2=2$ olmalıdır. Hazırlanan reçetelerde de bu oran kullanılmıştır. Karışımlar polipropilen bir kaptaki zirkonya bilye ile kuru olarak hazırlanmıştır. Dinamik sistemden dolayı tozların daha rahat dönme hareketi yapabilmeleri ve toz uçuşmalarının olmaması için hazırlanan toz karışımları reaksiyon öncesinde granüllemiştir. Granülleme işlemi, bağlayıcı olarak hacimce %5'lik gliserol-alkol çözeltisi ile bir kabın içerisinde yapılmıştır. Elde edilen granüller 1-3 mm arasındaki eleklerden geçirilmiş ve reaksiyon için 1-3 mm elek arasındaki granüller kullanılmıştır.

2.2 Dinamik Karbotermal İndirgeme Nitrüleme (DKTİN) İşlemleri

DKTİN süreci için Protherm marka atmosfer kontrollü 1600°C'ye çıkabilen ve ısıtma hızı ayarı yapılabilen yatay tip döner bir fırın kullanılmıştır. Bu süreç için kullanılan fırının tüpü, statik halden modifiye edilip döner hale getirilmiştir. Döner sistem içerisinde, toz üretimi için uygun reçetelerle hazırlanan granüller silindirik grafit bir reaktörün içerisine beslenerek DKTİN işlemine tabi tutulmuştur (Şekil 2).

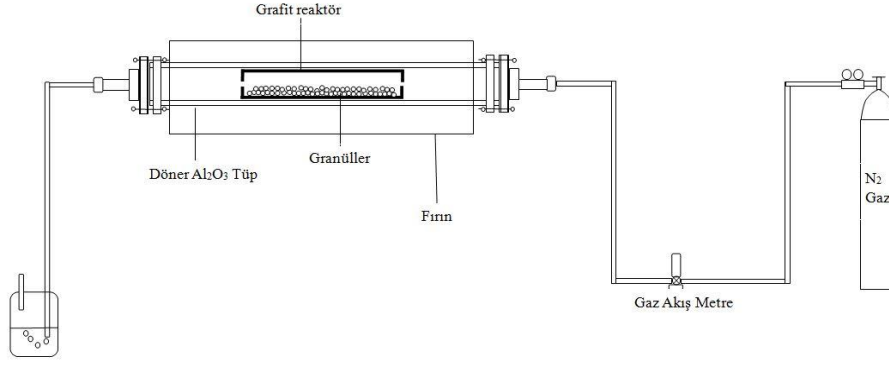
Sistemdeki N_2 gaz akışı, gaz akış metre ile kontrol edilmektedir. Belirli boyut aralığındaki

(1-3 mm) granüller yaklaşık 2,0 g olacak şekilde grafit reaktöre yerleştirilerek DKTİN işlemine tabi tutulmuştur. Bir DC-servo motor yardımı ile ayarlanabilen hızlarda dönme hareketi sağlanmıştır. İlk yarım saat N_2 gazı kullanarak fırının içindeki oksijen temizlenmiştir. Fırın sıcaklığı 1100 °C'ye geldiği zaman N_2 gaz akışı DKTİN işlemine 60 lt/sa olarak ayarlanmış ve işlem sonrası fırın soğurken sıcaklık düşüp 1100°C'ye geldiğinde gaz akışı oda sıcaklığına gelene kadar minimum düzeyde (25 lt/sa) tutulmuştur.

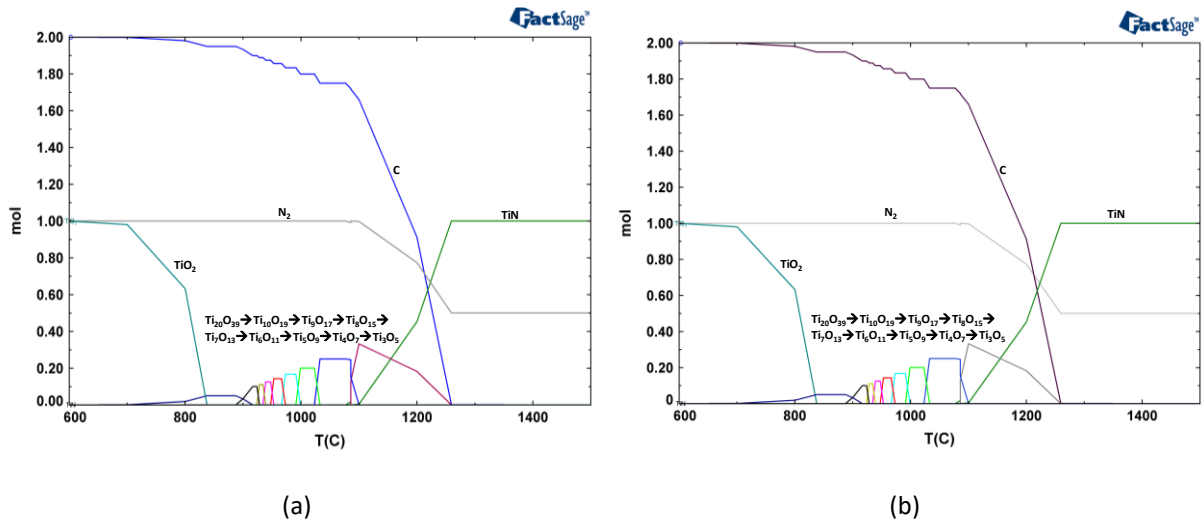
DKTİN işlemi öncesi ve sonrası elde edilen granüllerin görüntüleri Zeiss marka Discovery V12 model Stereo mikroskop ile alınmıştır. DKTİN sonrası elde edilen ürünler Rigaku D/Max-2200/PC markalı X-ışını diffraktometre (XRD) cihazıyla ve JEOL marka 6060 LV marka Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) cihazıyla karakterize edilmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

Bu çalışmada DKTİN yöntemiyle başlangıç malzemesi olarak kullanılan farklı TiO_2 tozlarının değerli bir teknolojik seramik olan TiN'e dönüşüm potansiyelleri araştırılmıştır. Öncelikle yapılacak olan deneysel çalışmaların tasarlanması kapsamında, termodinamik bir simülasyon programı olan FactSage ile termodinamik olarak incelemeler yapılmıştır.



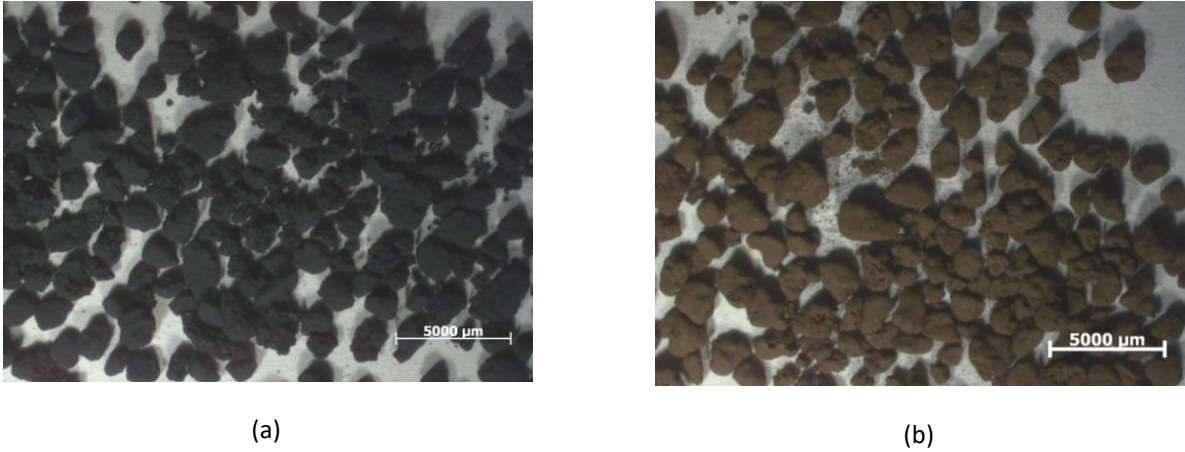
Şekil 2. DKTİN işleminin şematik gösterimi

Şekil 3. Farklı başlangıç hammaddeleri ile 1 atm basınçta 1 mol TiO_2 + 2 mol C ve 1 mol N_2 için mol-sıcaklık grafikleri (a) Anataz (b) Rutil

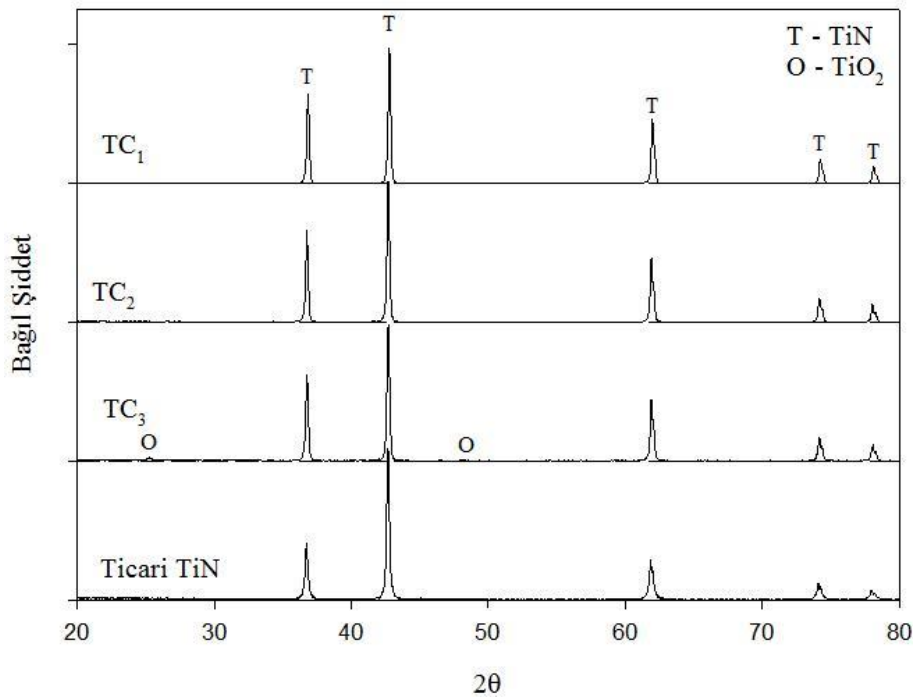
Bunun için, TiN üretiminde kullanılan Anataz ve Rutil fazlarındaki TiO_2 'nin stokiometrik oranda C ile gerçekleştirecekleri reaksiyonların FactSage yazılımı ile mol-sıcaklık grafikleri çizilmiş ve Şekil 3.'de verilmiştir. Yazılım yardımıyla çizilen grafikler birbirleriyle benzer olup bu grafiklere göre her iki faza sahip hammadde için de TiO_2 'nin basamaklı bir şekilde indirgeniği görülmektedir. 1100 °C civarlarında TiN dönüşümünün başlayıp tam dönüşümün ise 1250 °C'de tamamlandığı gözlenmektedir

Stereo mikroskop ile alınmış olan görüntüleri Şekil 4.'de verilmiştir. Bu görüntülerde

hazırlanan hammadde karışımı ile elde edilen granüllerin DKTİN işlemi sonrasında renk değiştirdiği dolayısıyla bir faz dönüşümünün olduğu fakat granüllerin DKTİN işlemi öncesi formlarını koruduğu görülmektedir. İşlem sonrası elde edilen bu granüller agat havanda hafif bir öğütme işleminin ardından XRD ve SEM analizlerine tabi tutulmuşlardır.



Şekil 4. Hazırlanan TiO_2+C karışımlarından elde edilen granüllerin (a) reaksiyon öncesi ve (b) reaksiyon sonrası Stereo mikroskop görüntüleri.



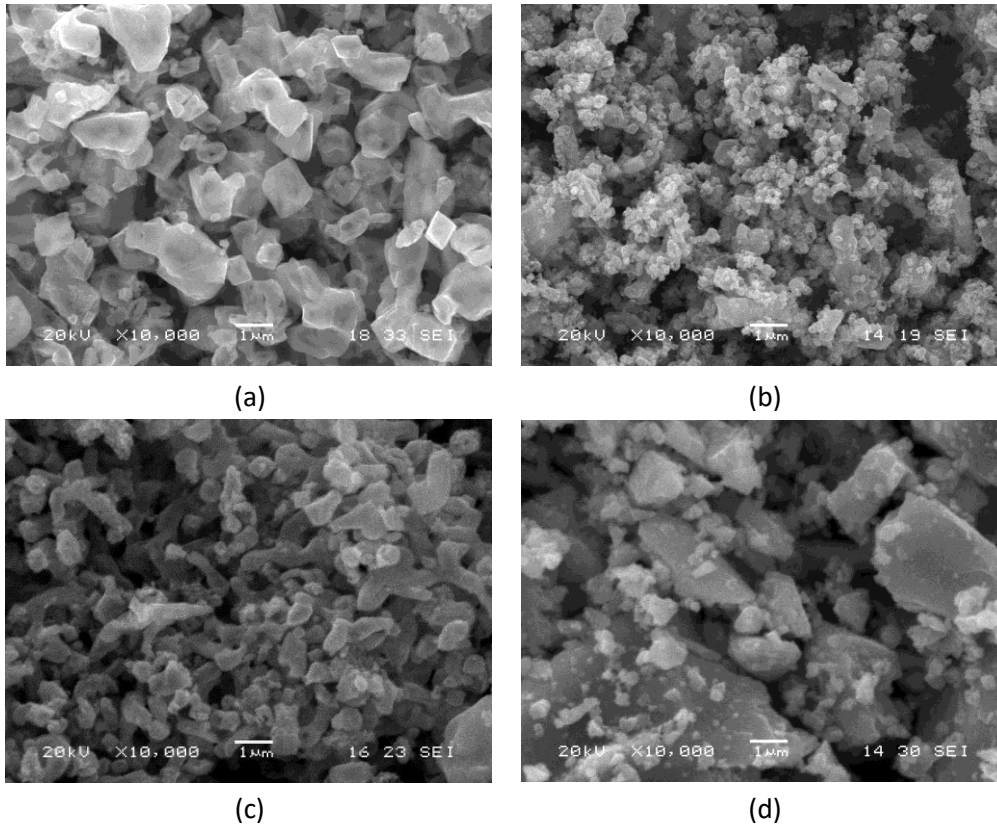
Şekil 5. Farklı TiO_2 hammaddeleri ile hazırlanmış karışımların 1400 °C'de 1 saat süre ile DKTİN işlemi sonrası XRD analizleri.

Çizelge 1.'de kodları verilen farklı başlangıç hammaddeleriyle stokiyometrik oranda karbon karası ile hazırlanan karışımlar kullanılarak 1400 °C'de 1 saat süreyle 4 dv/dk reaktör dönme hızı ve 60 lt/sa N_2 gazı akışı

altında gerçekleştirilen DKTİN işlemleri sonrası elde edilen ürünlerin XRD analizleri, Alfa Aesar firmasına ait ticari TiN tozunun XRD analiziyle karşılaştırmalı olarak Şekil 5.'de verilmiştir. Elde edilen bu sonuçlara göre, rutil fazındaki 1-

2 mikronluk tane boyutuna sahip TiO_2 tozu ile hazırlanan TC_1 ve anataz fazında olan 32 nm tane boyutuna sahip TiO_2 tozu ile hazırlanan TC_2 olarak adlandırılan toz karışımlarında DKTİN sonrası herhangi bir oksit kalıntının bulunmadığı yapıların tamamen TiN'e dönüştüğü görülmektedir. Anataz fazındaki 0,1-0,2 mikron tane boyutuna sahip TiO_2 hammaddesi ile hazırlanan TC_3 kodlu karışımda ise DKTİN sürecinden sonra elde edilen üründe ise yapı içerisinde bir miktar oksit fazına rastlanmıştır. Anataz fazında bulunan tozdan hazırlanan TC_2 ve TC_3 kodlu ürünlerin sonuçları karşılaştırıldığında, düşük tane boyutlu tozların daha fazla tepkime yüzeyine sahip olmaları sebebiyle aynı koşulda yapılan deneysel çalışmalarda TC_2 toz karışımında tam dönüşüm gözlenmişken TC_3

kodlu karışımda dönüşmemiş okside rastlanmıştır. Dolayısıyla bu durum tane boyutu etkisi ile açıklanabilir (Aghababazadeh et. al. 2007). Farklı fazlarda (anataz ve rutil) olan tozlardan hazırlanan TC_1 ile TC_2 toz karışımlarının DKTİN işlemi sonucu XRD analizlerine göre her iki üründe de TiN fazı belirlenmiştir. TC_1 kodlu karışımda, tane boyutunun daha büyük olmasına rağmen dönüşümün gerçekleşmesi nedeniyle rutil fazının reaksiyona girme kabiliyetinin daha iyi olduğu düşünülmüştür (Hanaor D.A.H. and Sorrell 2011). Bu durumda DKTİN prosesi ile TiN üretimi için başlangıç hammaddesinin küçük tane boyutuna sahip olması ve rutil fazında bulunmasının avantaj olacağı belirlenmiştir.



Şekil 6. Farklı TiO_2 hammaddeleri ile hazırlanmış karışımların 1400 °C'de 1 saat süre ile DKTİN işlemi sonrası SEM görüntüleri (a) TC_1 , (b) TC_2 , (c) TC_3 , (d) Ticari TiN.

Farklı fazlara ve tane boyutlarına sahip TiO₂ tozları ile hazırlanmış olan TiO₂+C toz karışımlarına 1400 °C'de 1 saat süre ile 4 dv/dk reaktör dönme hızı ile uygulanan DKTİN işleminden sonra elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri Şekil 6.'da verilmiştir. SEM görüntülerine göre sentezlenen ürünlerin boyutlarının başlangıç tozlarının boyutlarıyla ilişkili olduğu söylenebilir. Şekil 6(b)'de verilen en küçük tane boyutuna sahip ürün yine en küçük başlangıç tane boyutuna (32 nm) sahip olan hammaddeden sentezlenmiştir. TC₃ kodlu karışımla üretilen ürünün tane boyutunun da oldukça küçük olduğu görülmektedir fakat Şekil 5.'de verilen XRD analizine bakıldığında dönüşümün tamamlanamadığı belirlenmiştir. Ayrıca, üretilen ürünlerin Şekil 6(d)'de görüldüğü gibi ticari olarak temin edilen TiN tozundan daha küçük ve homojen tane boyutu dağılımına sahip oldukları söylenebilir. Dolayısıyla, XRD analizlerinde de belirtildiği gibi başlangıç tozlarının tane boyutunun küçük olması hem dönüşümün daha rahat gerçekleşmesi, hem de SEM analizlerinde görüldüğü gibi oluşan ürünün tane boyutunun daha küçük olması açısından avantaj olmaktadır. TC₃ kodlu karışımda dönüşümün tam olarak gerçekleşmemiş olması ve TC₂ kodlu karışımın nano boyutta yani biraz daha pahalı bir başlangıç tozu olması nedenleriyle TC₂ kodlu karışımın DKTİN prosesi ile TiN üretimi için daha uygun bir hammadde olacağı sonucuna varılmıştır.

4. Genel Sonuçlar

Bu çalışmada dinamik/termokimyasal yöntem olan DKTİN metodu ile farklı fazlarında (rutil ve anataz) ve tane boyutlarında TiO₂ kaynağı ile stokiyometrik oranda karıştırılan karbon karası ile hazırlanan granüllerden aynı şartlarda TiN tozlarının üretimi üzerine çalışılmıştır.

FactSage yazılımıyla dönüşümün 1100°C civarında başlayacağı belirlenmiştir. Bu nedenle, yapılan çalışmalar literatüre de uygun olan 1400 °C'de 1 saat süre ile 4 dv/dk reaktör dönme hızında N₂ atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Rutil fazında tam dönüşüm sağlanmışken anataz fazında 1400°C sıcaklığın tam dönüşüm için yeterli olmadığı

sonucuna varılmıştır. Ayrıca, sentezlenen TiN tozları ticari olarak kullanılan TiN 'e göre oldukça küçük tane boyutlarına sahip olmuşlardır.

Teşekkür

Bu çalışmanın gerçekleşmesine olanak sağlayan TÜBİTAK (Proje No: 115M562) ve Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığına (Proje No: 2018-50-01-011) teşekkür ederiz. Ayrıca, Doç. Dr. C. Bora Derin'e de teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- Aghababazadeh R. ,Mirhabibi A. R., Rand B., Banijamali S., Pourasad J., Ghahari M., 2007. Synthesis and characterization of nanocrystalline titanium nitride powder from rutile and anatase as precursors, *Surface Science* **601**, 2881–2885.
- Bağcı, C., 2007. Sepiyolitten silisyum nitrür tipi teknolojik seramik malzeme üretimi ve karakterizasyonu, Doktora Tezi Gazi Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 151.
- Bolokang A.S. and Phasha M.J.,2010. Formation of titanium nitride produced from nanocrystalline titanium powder under nitrogen atmosphere, *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials* **28**, 610–615.
- Chau, J.,H., and Kao, C., 2007. Microwave plasma synthesis of TiN and ZrN nanopowders, *Materials Letters*, **61**, 1583-1587.
- Chen, X., Xu, J., Xiong, W., Zhou, S.,and Chen, S., 2015. Mechanochemical synthesis of Ti(C,N) nanopowder from titanium and melamine, *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials* **50**, 152–156.
- Chu A., Qin M., Jiang X., Zhang L., Jia B., Lu H., Chen Y., Qu X., 2013. Preparation of tin nanopowder by carbothermal reduction of a combustion synthesized precursor, *Materials Characterization* **81**, 76–84.
- Hanaor D.A.H. and Sorrell C. C., 2011. Review of the anatase to rutile phase transformation, *Journal Of Materials Science*, **46**, 855–874.
- Hou X., Qiu P., Yang T., Chou K. C.,2014. Synthesis of titanium nitride nanopowder at low temperature from the combustion synthesized precursor and the thermal stability *Journal of Alloys and Compounds* **615**, 838–842.

Kim I. and Kumta P. N. , 2003. Hydrazide Sol/Gel Process: A novel approach, for synthesizing nanostructured titanium nitride, *Materials Science And Engineering*, **B98**, 123-134.

Ru, J., Hua, Y., Xu, C., Zhang, Q., Wang, D. and Gong, K., 2014. Synthesis of TiN from FeTiO₃ by microwave-assisted carbothermic reduction–nitridation, *Journal of Alloys and Compounds* **583**, 121–127.

Wang, L., Jiang, W. and Chen L., 2006. Consolidation of nano-sized tin powders by spark plasma sintering, *Journal of the American Ceramic Society*, **89**, 2364–2366.