



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**KİMYASAL BUHAR REAKSİYON YÖNTEMİ İLE
NANOKRİSTAL MALZEMELERİN SENTEZİ**

**Metalurji ve Malzeme Yük. Müh. Şenol ÇETİNKAYA
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**

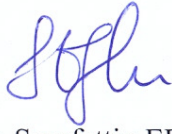
**Danışman
Prof. Dr. Şerafettin EROĞLU**

Mart, 2011

İSTANBUL

Bu çalışma 03 / 03 / 2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

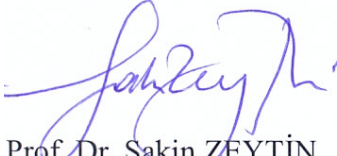
Tez Jürisi



Prof. Dr. Şerafettin EROĞLU (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Enver OKTAY
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Sakin ZEYTİN
Sakarya Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. İbrahim YUSUFOĞLU
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU
Yıldız Teknik Üniversitesi
Kimya - Metalurji Fakültesi

Bu alışma, İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Biriminin 1453 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Doktora öğrenimim sırasında ve tez çalışmalarım boyunca destek, ilgi ve hoşgörüsünü eksik etmeyen, her zaman bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım danışman hocam Sayın Prof. Dr. Şerafettin EROĞLU'na,

Lisansüstü eğitimim ve akademik çalışma hayatım boyunca güzel bir çalışma ortamı sağladıkları için başta bölüm başkanımız Sayın Prof. Dr. İbrahim YUSUFOĞLU olmak üzere bölümümüzün tüm değerli öğretim üyeleri ve elemanlarına,

Doktora tez çalışmama maddi destek sağlayan İ.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne,

Doktora eğitimim sırasında 2211-Yurt İçi Doktora Burs Programı kapsamında ekonomik destek sağlayan TÜBİTAK Bilim İnsanı Destekleme Daire Başkanlığı'na en içten dileklerimle teşekkür ederim.

Bugüne kadar maddi ve manevi hiçbir desteğini esirgemeyen, beni yetiştirip bugünlere getiren anneme, babama ve ablama,

İyi ve kötü günümde yanımda olan, her zaman bana karşı anlayışla davranan değerli eşime ve evimizin neşe kaynağı olan canım oğluma şükranlarımı sunarım.

Mart, 2011

Şenol ÇETİNKAYA

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ	vii
TABLO LİSTESİ	xi
SEMBOL LİSTESİ	xii
ÖZET	xiii
SUMMARY	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR	4
2.1. NANOTEKNOLOJİ	4
2.1.1. Nanoteknolojinin Tarihçesi	4
2.1.2. Nanoboyutun Farkı.....	5
2.1.3. Türkiye’de Nanoteknoloji	5
2.1.4. Nanoteknolojinin Kullanım Alanları	6
2.2. NANOYAPILI MALZEMELERİN SINIFLANDIRILMASI	6
2.3. NANOKRİSTAL MALZEME ÜRETİM YÖNTEMLERİ.....	6
2.3.1. Gaz Fazından Üretim Yöntemleri	7
2.3.1.1. Asal Gaz Yoğunlaştırma.....	7
2.3.1.2. Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD)	8
2.3.1.3. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)	8
2.3.1.4. Alev Sentezi	9
2.3.2. Sıvı Fazdan Üretim Yöntemleri	9
2.3.2.1. Hızlı Katılaştırma.....	9
2.3.2.2. Elektrodepolama	9

2.3.2.3. Sol-Jel Tekniği.....	9
2.3.2.4. Püskürtmeli Dönüşüm Prosesi.....	10
2.3.3. Katı Fazdan Üretim Yöntemleri.....	10
2.3.3.1. Mekanik Aşındırma	10
2.3.3.2. Devitrifikasyon	10
2.4. KARBÜRLER	11
2.4.1. Metalik Karbürler.....	11
2.4.1.1. Refrakter Metal Karbürler (Arayer Karbürleri).....	11
2.4.1.2. Diğer Geçiş Metali Karbürleri	12
2.4.2. Metalik Olmayan Karbürler (Kovalent Karbürler).....	12
2.5. SENTEZ ÇALIŞMASI YAPILAN KARBÜRLERİN ÖZELLİKLERİ.....	13
2.6. KARBÜR SENTEZİ İLE İLGİLİ YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR.....	16
2.6.1. Mo ₂ C Sentezi	16
2.6.2. WC Sentezi.....	17
2.6.3. Fe ₃ C Sentezi	18
2.6.4. TiC Sentezi.....	19
2.6.5. SiC Sentezi	20
3. MALZEME VE YÖNTEM	22
3.1. MALZEMELERİN ÖZELLİKLERİ.....	22
3.2. DENEY DÜZENİĞİ	23
3.3. KARBÜR SENTEZİ	25
3.3.1. Termodinamik Analiz Yöntemi	25
3.3.2. Deneysel Çalışmalar.....	26
3.3.2.1. Mo ₂ C Sentez Çalışmaları	26
3.3.2.2. WC Sentez Çalışmaları	27
3.3.2.3. Fe ₃ C Sentez Çalışmaları	27
3.3.2.4. TiC Sentez Çalışmaları	28
3.3.2.5. SiC Sentez Çalışmaları.....	28
3.4. KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI.....	28
3.4.1. Ağırlık Değişimlerinin Belirlenmesi	28
3.4.2. XRD Analizleri	29
3.4.2.1. Faz Tanımlamaları.....	29

3.4.2.2. Kristal Boyutlarının Belirlenmesi	29
3.4.2.3. Kafes Sabitinin Tespiti	30
3.4.3. Morfoloji İncelemeleri	31
3.4.3.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi	31
3.4.3.2. Yüksek Çözünürlüklü Geçirim Elektron Mikroskobu (HR-TEM) Analizi	31
4. BULGULAR	32
4.1. Mo₂C SENTEZİ	32
4.1.1. MoO₃'in Buhar Fazından Yoğunlaştırılması ve H₂+CH₄ Gazıyla Reaksiyonu.....	32
4.1.1.1. Termodinamik Analiz Sonuçları.....	32
4.1.1.2. Süblimasyon, Yoğunlaştırma, Karbürizasyon ve Morfolojik Analiz.....	33
4.1.1.3. Faz Analizi	35
4.1.2. MoO₃'in Isıtma Sırasında H₂ Atmosferinde İndirgenmesi ve Mo'in Saf CH₄ Gazıyla Reaksiyonu	37
4.1.2.1. Termodinamik Analiz Sonuçları.....	37
4.1.2.2. H ₂ Atmosferinde Isıtma Sırasında MoO ₃ Tozunun İndirgenmesi	38
4.1.2.3. İndirgenmiş Ürünün Saf CH ₄ Gazıyla İzotermal Reaksiyonu.....	39
4.1.2.4. Morfoloji İncelemeleri	43
4.2. WC SENTEZİ.....	44
4.2.1. WO₃'in Ar Atmosferinde Isıtma Sonrası H₂/CH₄ Gaz Karışımıyla Reaksiyonu Sonucu Tek Adımda WC Sentezi	44
4.2.1.1. Termodinamik Analiz Sonuçları.....	44
4.2.1.2. XRD Analiz Sonuçları	45
4.2.1.3. Morfoloji İncelemeleri	47
4.2.2. H₂ Atmosferinde Isıtma Sırasında WO₃'in İndirgenmesi ve Önceden İndirgenmiş Ürünün Saf CH₄ ve Seyreltik CH₄ Gazlarıyla Reaksiyonu.....	49
4.2.2.1. Termodinamik Analiz Sonuçları.....	49
4.2.2.2. İndirgeme ve Karbürizasyon	50
4.2.2.3. XRD Analizi.....	53
4.2.2.4. Morfolojik Analiz	57

4.3. Fe₃C SENTEZİ	61
4.3.1. Termodinamik Analiz Sonuçları	61
4.3.2. Fe₂O₃'in H₂ Atmosferinde İzotermal İndirgenmesi.....	62
<i>4.3.2.1. Fe₂O₃'in İndirgenme Kinetiği</i>	<i>62</i>
<i>4.3.2.2. XRD Analiz Bulguları</i>	<i>62</i>
<i>4.3.2.3. Morfoloji İncelemeleri</i>	<i>63</i>
4.3.3. H₂ Atmosferinde Elde Edilmiş Ürünlerin Saf CH₄ Gazıyla İzotermal Reaksiyonu	64
<i>4.3.3.1. Farklı Oranlarda İndirgenmiş Ürünlerin Karbürizasyon Kinetiği.....</i>	<i>64</i>
<i>4.3.3.2. XRD Analiz Sonuçları</i>	<i>65</i>
<i>4.3.3.3. Morfoloji İncelemeleri</i>	<i>67</i>
4.4. GAZ FAZINDAN TİTANYUM OKSİT PARTİKÜLLERİNİN KARBONLA KAPLANMASI VE AKABİNDE KARBOTERMAL REDÜKSİYONUYLA TiC SENTEZİ	69
4.4.1. Termodinamik Analiz Sonuçları	69
4.4.2. Titanyum Oksit Partiküllerinin Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemiyle Karbon Kaplanması	71
4.4.3. Karbon Kaplanmış Titanyum Oksit Tozunun Karbotermal Redüksiyonu.....	76
4.5. GAZ FAZINDAN SiO₂ PARTİKÜLLERİNİN KARBONLA KAPLANMASI VE AKABİNDE KARBOTERMAL REDÜKSİYONU YOLUYLA SiC SENTEZİ	80
4.5.1. Termodinamik Analiz Sonuçları	80
4.5.2. SiO₂ Tozlarının Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemiyle Karbon Kaplanması.....	83
4.5.3. Karbon Kaplanmış SiO₂ Tozunun Karbotermal Redüksiyonu.....	86
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	92
5.1. Mo₂C SENTEZİ	92
5.1.1. MoO₃'in Gaz Fazından Yoğunlaştırılması ve H₂+CH₄ Gazıyla Reaksiyonu.....	92

5.1.2. MoO ₃ 'in H ₂ Atmosferinde Önceden İndirgenmesi ve Saf CH ₄ Gazıyla Mo ₂ C Sentezi	96
5.2. WC SENTEZİ.....	97
5.2.1. H ₂ /CH ₄ Gaz Karışımı Kullanılarak WO ₃ 'ten Tek Adımda WC Sentezi.....	97
5.2.1.1. Reaksiyon Mekanizmaları	97
5.2.1.2. Morfoloji İncelemeleri	101
5.2.2. WO ₃ 'in Önceden H ₂ Atmosferinde İndirgenmesiyle Elde Edilen W'in Saf CH ₄ veya Seyreltik CH ₄ Gazlarıyla Reaksiyonları Sonucu WC Sentezi.....	102
5.3. Fe ₃ C SENTEZİ	104
5.4. TiC SENTEZİ.....	105
5.5. SiC SENTEZİ	106
5.6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	108
KAYNAKLAR	112
ÖZGEÇMİŞ	120

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	: Deneysel olarak çalışılan karbürlerin kristal yapıları (a) β -Mo ₂ C, (b) α -WC, (c) Fe ₃ C, (d) TiC ve (e) β -SiC.....	15
Şekil 3.1	: Sentez çalışmaları için inşa edilen deney düzeneğinin şematik resmi .	24
Şekil 3.2	: Sentez çalışmalarının gerçekleştirildiği fırına ait mesafe-sıcaklık profilleri	25
Şekil 4.1	: MoO ₃ – H ₂ – CH ₄ sistemi için denge durumundaki kararlı katı faz alanlarının CH ₄ mol kesri ve sıcaklıkla değişimi (n ^o _{MoO3} = 0.001 mol, n ^o _{H2} / n ^o _{CH4} = 9.25).....	32
Şekil 4.2	: 1000–1300 K için sıcaklık profilleri ve süngerimsi yapının gözlendiği bölgelerin şematik gösterimi	33
Şekil 4.3	: Buhar fazından yoğunlaştırılan oksidin (a) makro resmi ve (b) SEM görüntüsü. Sentez koşulları : 1300/900 K (Ar gaz akışı : 85cm ³ /dk)...	34
Şekil 4.4	: Reaksiyon ürününün (a) makro fotoğrafı ve (b-f) SEM görüntüleri. (b) tüp cidarındaki yapı, (c-f) iç kısımlardaki yapı. (Reaksiyon süresi : 60 dk) Sentez koşulları : (a-d) 1300/900 K, H ₂ (370 cm ³ /dk) + CH ₄ (40 cm ³ /dk); (e) 1300/900K, H ₂ (370 cm ³ /dk) + CH ₄ (20 cm ³ /dk) ve (f) 1200/900 K, H ₂ (370 cm ³ /dk) + CH ₄ (40 cm ³ /dk)	35
Şekil 4.5	: (a) Başlangıç oksit tozu, (b) buhar fazından yoğunlaştırılan oksit ve (c-e) 60 dk'lık karbürizasyon sonrası sentezlenen ürünlerin XRD paternleri. Sentez koşulları : (b) 1300/900 K, (c) 1200/900 K, H ₂ (370 cm ³ /dk) + CH ₄ (40 cm ³ /dk), (d) 1300/900K, H ₂ (370 cm ³ /dk) + CH ₄ (20 cm ³ /dk) ve (e) 1300/900 K, H ₂ (370 cm ³ /dk) + CH ₄ (40 cm ³ /dk).....	36
Şekil 4.6	: Mo–CH ₄ sistemi için denge durumundaki kararlı katı faz alanlarının CH ₄ mol kesri ve sıcaklıkla değişimi	37
Şekil 4.7	: H ₂ atmosferinde ısıtma sırasında MoO ₃ tozundaki ağırlık değişimi	38
Şekil 4.8	: Başlangıç oksit (MoO ₃) tozunun ve H ₂ atmosferinde ısıtma sırasında elde edilen ürünlerin X-ışınları difraksiyon paternleri.....	39
Şekil 4.9	: Mo'in saf CH ₄ atmosferinde izotermal karbürizasyonu sırasında reaksiyon süresinin ağırlık değişimine etkisi.....	40
Şekil 4.10	: Mo'in saf CH ₄ atmosferinde izotermal karbürizasyonu sonrası elde edilen ürünlerin X-ışınları difraksiyon paternleri (a: 900 K, b: 950 K, c: 1000 K)	41
Şekil 4.11	: SEM görüntüleri. (a) MoO ₃ tozu, (b) 900 K ve (c) 1000 K'e H ₂ atmosferinde ısıtma sırasında indirgenmiş ürün, (d) 900 K'de 45 dk ve (e) 1000 K'de 2.5 dk saf CH ₄ atmosferinde sentezlenmiş Mo ₂ C.....	43
Şekil 4.12	: WO ₃ – H ₂ – CH ₄ sistemi için denge durumundaki kararlı katı faz alanlarının CH ₄ mol kesri ve sıcaklıkla değişimi (n ^o _{WO3} = 0.001 mol; n ^o _{H2} / n ^o _{CH4} = 9.25)	44

Şekil 4.13	: 900–1300 K aralığında sentezlenen ürünlerin XRD paternleri (a: 60 dk, b: 120 dk).....	46
Şekil 4.14	: Sıcaklık ve süreye bağlı olarak tahmini karbürizasyon oranlarındaki (C / W) değişim.....	47
Şekil 4.15	: H ₂ +CH ₄ gaz karışımıyla 900–1300 K’de sentezlenen ürünlerin SEM görüntüleri (a), (c), (e), (g), (i) için H ₂ : 370 cm ³ /dk, CH ₄ : 40 cm ³ /dk (b), (d), (f), (h), (j) için H ₂ : 185 cm ³ /dk, CH ₄ : 20 cm ³ /dk.....	49
Şekil 4.16	: W–CH ₄ sisteminde değişik gaz karışımları için denge durumundaki katı hal diyagramı (n ^o _W = 0.001 mol, n ^o _{H₂} / n ^o _{CH₄} = 9.25, n ^o _{Ar} / n ^o _{CH₄} = 9.25)	50
Şekil 4.17	: H ₂ atmosferinde ısıtma sırasında ısıtma sıcaklığının ve 900 K’deki bekletme süresinin (içteki şekil) oksit tozundaki ağırlık değişimine etkisi	51
Şekil 4.18	: H ₂ atmosferinde ısıtma sırasında ön indirgenmiş ürünün (a) H ₂ –CH ₄ , (b) Ar–CH ₄ , (c) saf CH ₄ gazları ile yapılan karbürizasyonunda sıcaklık ve sürenin ağırlık değişimine etkisi.....	52
Şekil 4.19	: Önceden H ₂ ile indirgenmiş W’in H ₂ –CH ₄ gaz karışımıyla reaksiyonu sonucu elde edilen ürünlerin XRD paternleri (a) 900 K, (b) 1000 K, (c) 1100 K.....	54
Şekil 4.20	: Önceden H ₂ ile indirgenmiş W’in Ar–CH ₄ gaz karışımıyla reaksiyonu sonucu elde edilen ürünlerin XRD paternleri (a) 900 K, (b) 1000 K, (c) 1100 K.....	55
Şekil 4.21	: Önceden H ₂ ile indirgenmiş W’in saf CH ₄ gazıyla reaksiyonu sonucu elde edilen ürünlerin XRD paternleri (a) 900 K, (b) 1000 K, (c) 1100 K.....	56
Şekil 4.22	: (a) Başlangıç tozu (WO ₃) ile H ₂ atmosferinde (b) 900 K, (c) 1000 K ve (d) 1100 K’e ısıtma sonrası elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri (900 K’e ısıtma sonrası indirgemenin tamamlanması için 5 dk bekletme de yapılmıştır.).....	58
Şekil 4.23	: Önceden indirgenmiş ürünün H ₂ –CH ₄ , Ar–CH ₄ ve saf CH ₄ atmosferlerinde değişik sıcaklık ve sürelerdeki reaksiyonu sonucu elde edilen tozların SEM görüntüleri. Sentez şartları : (a), (b), (c) 900 K – 90 dk; (d), (e), (f) 1000 K – 75 dk; (g), (h), (i) 1100 K – 5 dk (a), (d), (g) H ₂ –CH ₄ ; (b), (e), (h) Ar–CH ₄ ; (c), (f), (i) saf CH ₄	60
Şekil 4.24	: Fe–CH ₄ sistemi için CH ₄ mol kesri ile sıcaklık arasında denge durumundaki katı faz alanlarını gösteren hal diyagramı.....	61
Şekil 4.25	: H ₂ atmosferinde reaksiyon süresinin Fe ₂ O ₃ ’in ağırlık değişimine etkisi (T = 800 K).....	62
Şekil 4.26	: Başlangıç tozunun (Fe ₂ O ₃) ve bu tozun 800 K’de H ₂ atmosferinde değişik sürelerdeki indirgenme çalışmalarına ait X-ışınları difraksiyon paternleri.....	63
Şekil 4.27	: (a) Fe ₂ O ₃ tozu ve 800 K’de H ₂ atmosferinde (b) 2.5 dk, (c) 5 dk, (d) 10 dk indirgeme sonrası elde edilen reaksiyon ürünlerinin SEM görüntüleri	64
Şekil 4.28	: 800 K’de 2.5, 5 ve 10 dk indirgenmiş numunelerde karbürizasyon süresinin ağırlık değişimine etkisi	65

Şekil 4.29	: Fe ₂ O ₃ 'in (a) 2.5 dk, (b) 5 dk ve (c) 10 dk H ₂ atmosferinde indirgenmesi sonrası saf CH ₄ gazı (40 cm ³ /dk) ile yapılan karbürizasyon çalışmalarına ait ürünlerin XRD paternleri	66
Şekil 4.30	: Karbürizasyon çalışmaları sonrası elde edilen ürünlere ait SEM görüntüleri. H ₂ atmosferinde indirgeme süresi : (a), (b) 2,5 dk; (c), (d) 5 dk ve (e), (f) 10 dk. Saf CH ₄ gazıyla reaksiyon süresi : (a), (c) ve (e) 15 dk; (b), (d) ve (f) 30 dk	68
Şekil 4.31	: TiO ₂ -C sisteminde 0.5 mol Ar için termodinamik analiz sonuçları (a) C mol kesri ile sıcaklık arasındaki değişimi gösteren katı hal diyagramı (b) 1800 K'de C mol kesri ile gaz fazı bileşimindeki değişim (n ^o _{TiO2} = 0.001 mol)	70
Şekil 4.32	: CH ₄ atmosferinde ısıtma sırasında ısıtma sıcaklığının ve 1300 K'deki bekletme süresinin (içteki şekil) oksit tozundaki ağırlık değişimine etkisi	72
Şekil 4.33	: Başlangıç tozu (TiO ₂) ile CH ₄ atmosferinde 1300 K'e ısıtma ve 5 dk bekletme sonrasında elde edilen karbon kaplanmış titanyum oksit tozunun XRD paternleri	74
Şekil 4.34	: CH ₄ atmosferinde (1300 K – 5 dk) karbon kaplanmış titanyum oksit tozunun değişik büyütmelerdeki HR-TEM görüntüleri	75
Şekil 4.35	: Karbon kaplanmış titanyum oksit tozlarında karbotermal reaksiyon sıcaklığı ve süresinin ağırlık değişimine etkisi.....	76
Şekil 4.36	: 1600–1800 K aralığında izotermal bekletme olmaksızın ve maksimum izotermal bekletme sürelerindeki karbotermal reaksiyonlar sonrası elde edilen ürünlerin XRD paternleri.....	77
Şekil 4.37	: 1600–1800 K aralığında değişik sürelerde sentezlenen ürünlerin SEM görüntüleri. Karbotermal reaksiyon sıcaklığı ve süresi : (a) 1800 K – 30 dk, (b) 1750 K – 30 dk, (c) 1700 K – 30 dk, (d) 1650 K – 60 dk, (e) ve (f) 1600 K – 240 dk	79
Şekil 4.38	: SiO ₂ – C – Ar sistemi için termodinamik analiz sonuçları (n ^o _{Ar} = 0.5 mol) (a) katı hal denge diyagramı, 1800 K'de C mol kesri ile (b) katı ve (c) gaz fazlarının bileşimlerindeki değişim (n ^o _{SiO2} = 0.001 mol).....	81
Şekil 4.39	: CH ₄ atmosferinde ısıtma sırasında sıcaklığın ve 1300 K'de bekletme süresinin (içteki şekil) SiO ₂ tozundaki ağırlık değişimine etkisi	84
Şekil 4.40	: X-ışınları difraksiyon paternleri (a) başlangıç SiO ₂ tozu ve (b) karbon kaplanmış SiO ₂ tozu (% 42.6 C)	85
Şekil 4.41	: Karbon kaplanmış SiO ₂ tozunun (% 42.6 C) (a) düşük ve (b) yüksek büyütmelerdeki HR-TEM görüntüleri.....	86
Şekil 4.42	: İzotermal bekletme süresinin karbon kaplanmış SiO ₂ tozlarındaki ağırlık değişimine etkisi	87
Şekil 4.43	: Ağırlıkça % 42.6 C içeren karbon kaplanmış tozlardan 1700–1800 K aralığında elde edilen ürünlerin XRD paternleri	88
Şekil 4.44	: Ağırlıkça % 40 C içeren karbon kaplanmış tozlardan 1700–1800 K aralığında elde edilen ürünlerin XRD paternleri	89

Şekil 4.45	: Karbotermal reaksiyonlar sonrası sentezlenmiş ürünlerin FEG-SEM görüntüleri. Reaksiyon sıcaklığı ve süresi : (a) ve (b) 1800 K – 30 dk; (c) ve (d) 1750 K – 45 dk; (e) ve (f) 1700 K – 180 dk. (a), (c) ve (e) : % 40 C; (b), (d) ve (f) : % 42.6 C içeren kaplanmış tozlardan elde edilen ürünler.....	91
Şekil 5.1	: CH ₄ mol kesri ile bileşimdeki değişim (a) katı faz ve (b) gaz fazı (T = 900 K; n ^o _{H2} / n ^o _{CH4} = 9.25; n ^o _{MoO3} = 0.001 mol)	93
Şekil 5.2	: CH ₄ mol kesri ile (a) katı ve (b) gaz fazlarının bileşimlerindeki değişim (T = 1300 K; n ^o _{H2} / n ^o _{CH4} = 9.25; n ^o _{WO3} = 0.001 mol).....	98
Şekil 5.3	: Temel toz bileşenlerinin şematik gösterimi.....	101
Şekil 5.4	: Sıcaklık ve süre ile kafes sabitindeki değişim.....	106

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1	: Nanokristal malzemelerin üretim yöntemleri.....	7
Tablo 2.2	: Refrakter metal karbürlerin (arayer karbürlerinin) C / metal atomik yarıçap oranları.....	11
Tablo 2.3	: Deneysel olarak çalışılan karbürlerin özellikleri.....	14
Tablo 3.1	: Deneysel çalışmalarda kullanılan oksit tozlarının özellikleri.....	22
Tablo 3.2	: Deneysel çalışmalarda kullanılan gazlar	23
Tablo 4.1	: XRD paternlerinden hesaplanmış olan kristal büyüklükleri	42
Tablo 4.2	: SiO ₂ , C ve SiC fazlarına ait ana pik şiddetlerinin sıcaklık ve süreyle değişimi	90

SEMBOL LİSTESİ

a	: Kafes sabiti
b	: Sabit
d	: (hkl) indisli atom düzlemleri arasındaki mesafe
e	: Mikrodeformasyon
h,k,l	: Miller indisleri
K	: Doğrunun eğimi
L	: Kristal boyutu
m_i	: Deney öncesi kullanılan tozun ağırlığı
m_s	: Deney sonrası elde edilen ürünün ağırlığı
n⁰	: Başlangıç mol miktarı
β	: Yarı yükseklikteki pik genişliği
ΔG⁰_f	: İlgili bileşene ait standart serbest oluşum enerjisi
ΔG⁰_R	: İlgili reaksiyona ait standart Gibbs serbest enerji değişimi
θ	: (hkl) indisli atom düzlemlerine ait difraksiyon açısı
λ	: X-ışını dalga boyu

ÖZET

KİMYASAL BUHAR REAKSİYON YÖNTEMİ İLE NANOKRİSTAL MALZEMELERİN SENTEZİ

Son yıllarda, araştırmacılar nanokristal malzemelerin sentezi üzerinde yoğunlaşmaktadır. Nanokristal malzemelerden elde edilen ürünlerin gelişmiş özellikleri (daha iyi yoğunlaşma, yüksek sertlik, düşük aşınma oranı gibi) nedeniyle bu tür malzemeler ilgi çekmektedir. Nanokristal malzemeler arasında karbürler; aşındırıcılar, kesici takımlar, aşınma dirençli parçalar, varistörler, zırhlar ve katalist destekleri gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Ayrıca, karbon kabuk–oksit çekirdek yapısında nanoboyutlu kompozit tozlar, son zamanlarda tribolojik ve katalitik uygulamalarda büyük ilgi görmektedir.

Bu tez çalışmasında, oksit ve gaz reaktanlar kullanılarak kimyasal buhar reaksiyon yöntemiyle beş değişik nanokristal karbür (Mo_2C , WC , Fe_3C , TiC , SiC) ve karbon kaplanmış oksit (C-TiO_2 , C-SiO_2) toz sentezleri incelenmiştir. Kimyasal buhar reaksiyon yöntemi esas olarak başlangıç partikülleri ile gazların reaksiyonlarını içermektedir. Bu yöntem, partiküller ile gaz reaktanların yakın teması nedeniyle düşük sıcaklıklarda reaksiyon hızını arttırmak için etkili bir yoldur. Bu çalışmada, karbon kaynağı olarak nispeten ucuz, bol ve çevre dostu olan CH_4 (doğal gazın ana bileşeni) kullanılmıştır. Burada tanımlanan yöntemin sahip olduğu basit ve esnek sentez prosedürü, düşük maliyetli karbon kaynağı ve kısa reaksiyon süresi gibi doğal avantajlar, nanokristal tozların kitlesel üretimi için sağlam dayanak oluşturmaktadır.

Gibbs serbest enerji minimizasyon yöntemiyle yapılan termodinamik analiz sonuçları, karbür oluşumu için deneysel şartları tahmin etmede ve sentez prosesini anlamada kılavuz olarak kullanılmıştır. Bu çalışmanın amacı, nanokristal karbür ve C kaplanmış oksit tozlarını sentezlemek için uygun çalışma koşullarını saptamaktır. Proses parametreleri olarak sıcaklık, süre ve gaz bileşimleri seçilmiştir. Değişik reaksiyon kademelerindeki ürünlerin karakterizasyonu için ağırlık değişim grafikleri ile XRD, SEM ve HR-TEM teknikleri kullanılmıştır.

Süngerimsi Mo_2C sentezlemek için önce Ar akışında MoO_3 'ün buharlaştırılması, buhar fazından taşınması ve yoğunlaştırılması ile plakalı MoO_3 kristalleri büyütülmüştür. Artan merkez sıcaklığı (≥ 1200 K) ve sıcaklık gradyanı (≥ 100 K/cm) ile oksit buharının yüksek doygunluğa ulaşması sonucu ~ 900 K'de süngerimsi oluşum gözlenmiştir. İç içe geçmiş ince tabakalı (90–380 nm) kristaller içeren Mo_2C , yoğunlaşan MoO_3 'ün H_2 ($370 \text{ cm}^3/\text{dk}$) ve CH_4 (20 veya $40 \text{ cm}^3/\text{dk}$) ile 900 K'de yerinde karbürizasyonu yoluyla 60 dk içinde sentezlenmiştir. XRD faz analizleri, deneysel sonuçların termodinamik öngörü ile uyumlu olduğunu göstermiştir. Termodinamik analiz, Mo_2C oluşumunun artan reaktan gazları ile $\text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoO}_2 \rightarrow \text{Mo}_2\text{C}$ şeklinde olduğunu öngörmektedir. Ayrıca Mo_2C , MoO_3 'ün H_2 atmosferinde 900 – 1000 K'e ısıtılması

sırasında indirgenmesini takiben Mo ile saf CH₄'ın izotermal reaksiyonu yoluyla sentezlenmiştir. Bu şartlar altında, kalınlığı 50–100 nm olan tabakalı yapıda Mo₂C 900, 950 ve 1000 K'de sırasıyla 45, 5 ve 2.5 dk içinde elde edilmiştir. Mo₂C kristal boyutları 30–35 nm olarak ölçülmüştür.

WC tozları iki yolla sentezlenmiştir. Birinci yolda, WO₃ Ar atmosferinde ısıtılmış ve akabinde H₂+CH₄ gaz karışımı ile 900–1300 K'de reaksiyona sokulmuştur. Partikül boyutu 0.2–1.5 µm olan tek faz WC tozları, 1300 K'de 120 dk içinde elde edilmiştir. Ürünün kristal boyutu ~50 nm olarak belirlenmiştir. Termodinamik analiz, WC oluşumunun artan reaktan gazları ile WO₃ → WO₂ → W → WC şeklinde olduğunu öngörmektedir. WC'ün partikül boyutunu azaltmak için ikinci yol izlenmiştir. Bu yolda, WO₃'in H₂ atmosferinde ısıtılması sırasında elde edilen W nanopartiküller, 900–1100 K'de saf CH₄ ve Ar veya H₂ ile seyreltilmiş CH₄ atmosferlerinde karbürleşmiştir. 900 K'deki karbürizasyon, yavaş C difüzyonu nedeniyle W₂C oluşumu ile sınırlıdır. 1000 K'de, seyreltik gaz karışımları kullanılarak ~75 dk içinde WC elde edilmiştir. Saf CH₄ atmosferinde ise karbürizasyon reaksiyonu, elde edilen karbonun tüketimden daha fazla olması nedeniyle partikül yüzeyinde oluşan pirolitik karbon tabaka sonucu pratik olarak durmaktadır. Partikül boyutu 40–65 nm ve kristal (tane) boyutu 15–25 nm olan WC tozları, 1100 K'de çalışılan tüm gaz atmosferlerinde kısa bir süre (5 dk) içinde sentezlenmiştir.

Fe₃C, 800 K'de H₂ atmosferinde (5 veya 10 dk) Fe₂O₃'in izotermal indirgenmesini takiben indirgenmiş ürünün saf CH₄ (15 veya 30 dk) ile reaksiyonu yoluyla sentezlenmiştir. Fe₃C tozlarının partikül ve kristal boyutları sırasıyla 0.3–0.9 µm ve 40–130 nm olarak ölçülmüştür.

Nanokristal TiC ve SiC tozları, oksit (TiO₂ veya SiO₂) partiküllerinin CH₄ gazı kullanılarak kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle C kaplanması akabinde karbon kabuk / oksit çekirdek kompozit partiküllerinin karbotermal dönüşümü sonucu sentezlenmiştir. Oksit toz ağırlıklarının, 1300 K'de saf CH₄ atmosferinde artan C birikimi nedeniyle hızlı bir şekilde arttığı tespit edilmiştir. TiO₂ ve SiO₂ partikülleri yüzeyinde kalınlıkları sırasıyla 10–20 ve 5–8 nm aralığında olan pirolitik karbon tabakalar biriktirilmiştir. Ağırlıkça % ~33 C içeren C kabuk / oksit çekirdek kompozit tozlar, 1600–1800 K'de Ar atmosferinde TiC sentezi için kullanılmıştır. Artan sıcaklık ve süreyle elde edilen ürünlerin kafes sabiti ve ağırlık kaybı değerlerinin TiC seviyelerine yükseldiği bulunmuştur. Ortalama partikül boyutu ~125 nm olan saf TiC tozları, 1750 ve 1800 K'de 30 dk içinde elde edilmiştir. SiC sentezi için, C içerikleri ağırlıkça % 40 ve 42.6 olan kaplanmış tozlar seçilmiştir. Karbotermal redüksiyon deneyleri, Ar atmosferinde 1700–1800 K sıcaklık aralığında yapılmıştır. Yaklaşık 100 nm boyutlarında partikül ve visker karışımından oluşan saf SiC, ağırlıkça % 40 C içeren başlangıç tozlarından 1750 K – 45 dk ve 1800 K – 30 dk şartlarında elde edilmiştir. SiC viskerler, muhtemelen gaz-katı mekanizması sonucu oluşmaktadır. Termodinamik analiz sonuçlarından, karbür (TiC veya SiC) reaksiyon mekanizmaları ile oksit (TiO₂ veya SiO₂)–C–Ar sisteminde olası ürünler tespit edilmiştir. Bu çalışma, hem C kabuk / oksit çekirdek partiküllerinin hem de karbür tozlarının aynı reaktörde hızlı bir şekilde sentezlenebildiğini de göstermiştir.

SUMMARY

SYNTHESIS OF NANOCRYSTALLINE MATERIALS BY CHEMICAL VAPOR REACTION METHOD

In recent years, researchers have focused on the synthesis of nanocrystalline materials because demands for these materials increase owing to improved properties (such as better densification, higher hardness, lower wear rate) in the products produced from them. Among nanocrystalline materials, carbides have been exploited in many areas including abrasives, cutting tools, wear resistant parts, varistors, armors, catalyst supports. In addition, carbon shell / oxide core nanosized composite powders have recently received considerable attention for tribological and catalytical applications.

In this thesis study, syntheses of five different nanocrystalline carbide (Mo_2C , WC , Fe_3C , TiC , SiC) and carbon coated oxide (C-TiO_2 , C-SiO_2) powders were investigated by chemical vapor reaction method using oxide and gaseous reactants. Chemical vapor reaction method essentially involves reactions of gases with precursor particles. It is an efficient way to increase reaction rate at low temperatures owing to close contact of gaseous reactants with particles. In this study, CH_4 (main component of natural gas) was used as a carbon source because it is relatively cheap, abundant and environmentally favorable. The process described here has inherent advantages such as simple flexible synthesis procedure, low cost carbon source and short reaction time, providing a sound rationale for massive productions of nanocrystalline powders.

Equilibrium thermodynamic analysis by the method of minimization of Gibbs' free energy was used as a guide to predict the experimental conditions for the formation of carbides and to understand the synthesis processes. This study aimed to establish optimal conditions for the synthesis of nanocrystalline carbide and C coated oxide powders. The process parameters were selected to be temperature, time and gas compositions. Weight change graphics, XRD, SEM and HR-TEM were used to characterize the products at various stages of the reactions.

In order to synthesize spongy Mo_2C , MoO_3 platelet crystals were first grown by vaporization, vapor-phase transportation and condensation of MoO_3 in Ar flow. It was observed that increased source temperature (≥ 1200 K) and temperature gradient (≥ 100 K/cm) favor the formation of spongy deposits owing to high supersaturation of the oxide vapor at ~ 900 K. Mo_2C consisting of intermingled platelet crystals with thin walls (90–380 nm) was synthesized by in situ carburization of the condensed MoO_3 using H_2 (370 cm^3/min) and CH_4 (20 or 40 cm^3/min) at 900 K within 60 min. XRD phase analysis revealed that the experimental results were in agreement with the thermodynamic prediction. Thermodynamic analysis suggests that Mo_2C formation follows the path $\text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoO}_2 \rightarrow \text{Mo}_2\text{C}$ with increasing amount of reactant gases. Mo_2C was also synthesized by reduction of MoO_3 in H_2 atmosphere during heating to

900–1000 K followed by isothermal reaction of Mo with pure CH₄. Under these conditions, plate shaped Mo₂C with thickness of 50–100 nm were obtained at 900, 950 and 1000 K within 45, 5 and 2.5 min, respectively. Mo₂C crystallite sizes were measured to be 30–35 nm.

WC powders were synthesized by two routes. In the first route, WO₃ was heated in Ar atmosphere and was subsequently reacted with H₂+CH₄ gas mixtures at 900–1300 K. It was found that single phase WC powders with particle size of 0.2–1.5 μm were obtained at 1300 K within 120 min. The crystallite size of the product was determined to be ~50 nm. Thermodynamic analysis reveals that WC formation follows the path WO₃ → WO₂ → W → WC with increasing amount of reactant gases. In order to reduce the size of WC particles, the second route was followed. In this route, W nanoparticles derived from WO₃ during heating in H₂ were carburized at 900–1100 K in pure CH₄ and Ar or H₂ diluted CH₄ atmospheres. At 900 K, carburization was limited to the formation of W₂C owing to slow C diffusion. At 1000 K, WC was obtained within ~75 min using the diluted gas mixtures, while under pure CH₄ atmosphere carburization reaction practically stopped due to pyrolytic carbon skin formed on particle surfaces where C supply was more than consumed. WC powders with particle size 40–65 nm and crystallite (grain) size 15–25 nm were synthesized at 1100 K in a short time (5 min) under the gas atmospheres studied.

Fe₃C was synthesized by isothermal reduction of Fe₂O₃ in H₂ atmosphere (5 or 10 min) followed by reaction of reduced product with pure CH₄ (15 or 30 min) at 800 K. The particle and crystallite sizes of the Fe₃C powder were measured to be 0.3–0.9 μm and 40–130 nm, respectively.

Nanocrystalline TiC and SiC powders were synthesized by chemical vapor deposition of C from CH₄ on particulate oxides (TiO₂ or SiO₂) and subsequent carbothermal conversion of the resultant C shell–oxide core composite particles to carbides. It was found that oxide particles gained mass rapidly at 1300 K under CH₄ atmosphere owing to enhanced C uptake. Pyrolytic carbon layers with thicknesses of 10–20 and 5–8 nm were deposited on TiO₂ and SiO₂ particles, respectively. C shell / oxide core composite powders containing ~33 wt.% C were used for TiC synthesis at 1600–1800 K under Ar flow. It was found that lattice constant and mass loss of the samples increased to the levels of TiC with temperature and time. Nearly pure TiC powders with a mean particle size of ~125 nm were synthesized at 1750 and 1800 K within 30 min. For SiC synthesis, the coated powders with C contents of 40 and 42.6 wt.% were selected. The carbothermal reduction experiments were carried out under Ar flow in a temperature range of 1700–1800 K. Almost pure SiC powders containing a mixture of particles and whiskers of ~100 nm were obtained at 1750 K for 45 min and at 1800 K for 30 min using the starting powder with 40 wt.% C. It was proposed that SiC whiskers were grown by a vapor-solid mechanism. Equilibrium thermodynamic analysis predicted the reaction pathways to carbide (TiC or SiC) and to the product species in the oxide (TiO₂ or SiO₂)–C–Ar system. This study demonstrated that either C shell / oxide core particles or carbide powders could be synthesized rapidly in the same reactor.

1. GİRİŞ

Bu tez çalışmasının konusu, günümüzde gelişmiş ülkeler için stratejik önem taşıyan ve ülkemizde TÜBİTAK Vizyon 2023 Programı'nda öncelikli alanlardan biri olan nanoteknoloji ile ilişkilidir.

Nanoteknoloji, nanometre uzunluk skalasında maddenin kontrol edilmesi sonucu yararlı malzemelerin, aygıtların ve sistemlerin geliştirilmesi ile bu skalada eşsiz özelliklerin keşfedilmesidir. Nanometre seviyelerinde, kimyasal bileşimi değiştirmeden partikül (parçacık) veya kristal (tane) boyutunu küçülterek malzemelerin temel özelliklerini kontrol etmek mümkündür. Nanokristal malzemeler, yüksek yüzey alanı / hacim oranına sahip olmaları nedeniyle klasik mikrokristal malzemelere kıyasla üstün fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikler göstermektedir. Bu tür malzemelerin, optik, manyetik, kimya, metalurji, elektronik, malzeme gibi alanlarda yeni ve yüksek performanslı ürünlerin gelişimine yol açma potansiyeli bulunmaktadır [1].

Nanokristal malzemelerin (kristal boyutu yaklaşık 100 nm'den daha az) sentezi, son yıllarda araştırmacıların yoğunlaştığı bir alandır. Sentez metotları, esas itibarıyla üç ana grupta toplanabilir. Sıvı çözelti içinde kimyasal reaksiyonlar neticesinde nanokristal malzemeler (örneğin Co, Fe gibi manyetik nanokristaller) sentezlenmektedir. Başka bir yöntem, reaktanların yüksek sıcaklıkta reaksiyonları neticesinde gaz fazında homojen çekirdekleşme ile nanokristal malzeme üretimidir. Kimyasal reaksiyonlar; lazer, klasik ısıtma veya plazma gibi değişik ortamlarda gerçekleşmektedir. Bu bakımdan gaz fazından nanokristal malzeme üretim teknikleri çok çeşitlidir. Diğer bir yöntem ile nanokristal malzeme sentezi, yüksek enerjili değirmenlerde mekanik öğütme yoluyla yapılmaktadır [2–4].

Nanoboyutlu tozlar ile ilgili yapılan araştırmalar, malzeme biliminde önemli bir yere sahiptir. Nano ölçeekte tozlar, düşük sıcaklıkta bile sinterlenmekte, mükemmel mekanik özellikler ve süperplastisite göstermektedir. Ayrıca bu tür malzemeler, üstün optik, elektronik, termal, kimyasal ve fiziksel özelliklere sahiptir [5–8].

Nanoboyutlu malzemeler arasında karbürler, yüksek ergime sıcaklığı, yüksek mukavemet, düşük yoğunluk, yüksek kimyasal kararlılık, yüksek sıcaklıklarda mükemmel aşınma ve korozyon direnci özelliklerine sahiptir. Bu tür karbür tozlarının, ileri seramik malzemeler, ince film uygulamaları, mikroelektronik ve biyomedikal mühendislik uygulamaları, kompozit malzemeler, sermetler, kesici takımlar, aşınma dirençli malzemeler, katalist ve yüksek sıcaklıklarda yarı iletken malzemeler gibi çok fazla potansiyel kullanımı nedeniyle oldukça geniş bir endüstriyel uygulama alanı vardır [9–19].

Bu tez çalışmasında, nanokristal karbür (Mo_2C , WC , Fe_3C , TiC ve SiC) tozlarının ve karbon kabuk / oksit çekirdek (C-TiO_2 , C-SiO_2) nanokompozit partiküllerinin kimyasal buhar reaksiyon yöntemi ile oksit (MoO_3 , WO_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 ve SiO_2) ve gaz reaktanlar (CH_4 , H_2) kullanılarak sentezlenmesi için uygun proses koşullarının saptanması ve proseslerin termodinamik modellenmesi amaçlanmıştır. Kimyasal buhar reaksiyon yöntemi, reaktanların yakın teması nedeniyle düşük sıcaklıklarda reaksiyon hızını arttırmak için etkili bir yoldur. Bu çalışmada karbon kaynağı olarak hidrokarbonlar arasında ekonomik bir gaz olan CH_4 gazı kullanılmıştır.

Mo_2C sentezi, (i) MoO_3 'ün Ar atmosferinde ısıtma sırasında buharlaştırılması, gaz fazında taşınması ve 900 K'de yoğunlaştırılması akabinde H_2+CH_4 gaz karışımı ile reaksiyonu ve (ii) ön indirgenmiş Mo tozlarının 900–1000 K'deki saf CH_4 atmosferinde reaksiyonu sonucu iki farklı şekilde gerçekleştirilmiştir. WC de iki farklı yolla sentezlenmiştir. Bunlar; (i) WO_3 'ün 900–1300 K'deki H_2+CH_4 gaz karışımı ile reaksiyonu ve (ii) ön indirgenmiş W tozlarının 900–1100 K'de saf CH_4 ve seyreltik CH_4 (H_2 veya Ar gazı ile seyreltilmiş) atmosferlerinde reaksiyonu şeklinde özetlenebilir. Fe_3C sentezi, Fe_2O_3 tozlarının 800 K'de H_2 atmosferinde izotermal indirgenmesi akabinde saf CH_4 gazı ile reaksiyonu sonucu gerçekleştirilmiştir.

TiC ve SiC sentezleri için bu tozların üretiminde ekonomik olması nedeniyle en çok kullanılan yöntem olan karbotermal redüksiyon yolu tercih edilmiştir. Fakat bu tez çalışmasında, klasik yöntemden farklı olarak katı karbon tozu yerine, karbon-oksit temas yüzeyinin, dolayısıyla karbotermal reaksiyon hızının artırılması amacıyla karbon kaplanmış oksit tozları kullanılmıştır. TiC ve SiC sentezleri için önce oksit tozları (TiO_2 ve SiO_2) 1300 K'e ısıtma sırasında saf CH_4 gazı kullanılarak kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile karbür oluşumu için yeterli miktarda karbonla kaplanmıştır. Daha sonra ise karbon kaplanmış oksit tozlarının yüksek sıcaklıklarda (TiC sentezi için 1600–1800 K, SiC sentezi için 1700–1800 K) Ar atmosferindeki karbotermal redüksiyonları gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenen tozların karakterizasyonu için ağırlık değişim grafikleri ile X-ışınları difraksiyonu ve elektron mikroskobu (SEM ve HR-TEM) teknikleri kullanılmıştır. Ayrıca, Gibbs Serbest Enerji Minimizasyon yöntemi ile ilgili sistemlerde, proses termokimyasının daha iyi anlaşılması ve bahsi geçen malzemelerin sentezi için deney parametrelerinin öngörülmesi amacıyla termodinamik analizler yapılmıştır.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. NANOTEKNOLOJİ

Nano kelimesi, Yunanca nannos kelimesinden gelir ve “küçük yaşlı adam veya cüce” demektir. Günümüzde nano, teknik bir ölçü birimi olarak kullanılır ve herhangi bir birimin milyarda biri anlamını taşır. Nanometre, metrenin milyarda biri ölçüsünde bir uzunluğu temsil eder.

Teknoloji kelimesi ise yine Yunanca tekhné ve logia kelimelerinin bir araya gelmesiyle oluşur. Tekhné, el işi veya sanat; logia ise bir konunun çalışılması olarak tercüme edilebilir. Teknoloji genellikle çevre üzerinde kontrol sağlamak amacıyla araç yaratılması olarak tanımlanır. Başka bir anlamla ise teknoloji, bilimsel metotların ticari amaçlar için kullanılması olarak yorumlanabilir.

Nanoteknoloji, çok genel tanımıyla, istisnai şekilde küçük (yaklaşık atom boyutlarında) yapıların ticari bir amaca hizmet edebilecek şekilde düzenlenmesidir. Bir başka tanımla ise maddeler üzerinde yaklaşık 100 nanometre ölçeğinden küçük boyutlarda gerçekleştirilen işleme, ölçüm, modelleme ve düzenleme gibi çalışmalardır [20].

Nanoteknoloji, birçok alanı kapsayan bir bilim dalıdır. Aygıt fiziği, malzeme bilimi, elektronik, kimya, biyoloji gibi dallardan araştırmacılar, nanoteknoloji çalışmaları yapmaktadır [21].

2.1.1. Nanoteknolojinin Tarihçesi

Nanoteknoloji kelimesini ilk defa kullanan Tokyo Bilim Üniversitesi’nden Norio Taniguchi olmuştur. 1974 yılında yayınlanan bir makalede [22] Taniguchi’nin tanımı şöyledir: “Nanoteknoloji, genel olarak malzemelerin atom-atom ya da molekül-molekül işlenmesi, ayrılması, birleştirilmesi ve bozulmasıdır.” Nanoteknoloji kelimesinin ortaya çıkmasından önce, nanoteknoloji fikir olarak dile getirilmiştir. Bu fikirlerden ilki, Nobel

ödüllü Richard P. Feynman'ın 29 Aralık 1959'da Kaliforniya Teknoloji Enstitüsü'nde yapılan Amerikan Fizik Derneği'nin yıllık toplantısında "Aşağıda Daha Çok Yer Var" adlı konuşmasıdır. Feynman, bu konuşmasında atomları veya molekülleri kontrol etmeyi başarabileceğimizden, bunu yapabilmek için de yeni aletlere ihtiyacımız olduğundan bahsetmiştir. Atomik seviyede yer çekimi kuvvetinin öneminin azalacağına, Van der Waals gibi zayıf kuvvetlerin öneminin artacağını da belirtmiştir. Feynman'ın yanında bir başka fikir adamı ise Eric Drexler'dir. 1986'da yayınladığı "Yaratma Motorları: Nanoteknolojinin Yaklaşan Devri" ve "Nanosistemler: Moleküler Mekanizmalar, Üretim ve Hesaplama" kitaplarında istediğimiz maddeyi atom-atom dizerek oluşturan nanorobotların var olabileceğini ispat etmeye ve bu teknolojinin etkilerini ortaya çıkarmaya çalışmıştır. Ayrıca, "Yaratma Motorları: Nanoteknolojinin Yaklaşan Devri" kitabı yayınlanan ilk nanoteknoloji kitabıdır. Nanoteknolojinin gelişmesini sağlayan buluş ise Tarama Tünelleme Mikroskobu'nun keşfedilmesidir. Bu mikroskop sayesinde iletken bir yüzeydeki atomların yerleri değiştirilebiliyordu. Bu gelişmeyi 1986'da fullerenlerin ve karbon nanotüplerin keşfi izledi. 2000'de ABD'nin nanoteknolojiye yatırım yapması sonucu Dünya'nın birçok ülkesinde nanoteknoloji araştırmaları başlamış oldu [21, 23].

2.1.2. Nanoboyutun Farkı

Nanoteknolojiyi bu kadar ilginç kılan unsur, malzemelerin nanoboyutta makrodünyadan farklı davranmalarıdır. Külçe şeklindeki altın, başka maddelerle reaksiyona girmezken, nanoboyuttaki altında ise bu durumun tam tersi gözlemlenmektedir. Maddeler kuantum etkileri nedeniyle nanoboyutta farklı özellikler göstermektedir. Bu özellikler sebebiyle bilim adamları malzemelerin nanoboyuttaki hallerini araştırıp sorunlara çözüm bulmaya çalışmaktadır [21].

2.1.3. Türkiye'de Nanoteknoloji

Nanoteknolojinin 2025 yılı itibarıyla hayatımızı büyük ölçüde etkileyeceği düşünülmektedir. Türkiye de şimdiden nanoteknolojiyi üretir hale gelebilmek için uygun adımlar atmaya başlamıştır. Nanoteknoloji konusu, TÜBİTAK'ın Vizyon 2023 Programı'nda yer almış ve yol haritası oluşturulmuştur [24].

2.1.4. Nanoteknolojinin Kullanım Alanları

Nanoteknoloji, gündelik yaşantımıza girmeye başlamıştır. Şu an nanoteknolojinin 3. devresindeyiz ve 2020 yılı itibarıyla da 4. nesil nanoteknolojik ürünlerin çıkması beklenmektedir. ABD’de bulunan “Project On Emerging Nanotechnologies” adlı kurumun internette yayınladığı listede Aralık 2010 itibari ile 1013 nanoteknolojik ürün bulunmaktadır. Listede, sağlık, tekstil, elektronik, otomotiv, gıda, oyuncak, alet ve teçhizat ürünlerinden örnekler bulunmaktadır [21].

2.2. NANOYAPILI MALZEMELERİN SINIFLANDIRILMASI

Nanoyapılı malzemeler, tek veya çok fazlı polikristallerdir. Kristal boyutu, en az tek boyutta yaklaşık 1–100 nm arasındadır. Böylece uzunluk birimi nanometre olan boyutlara dayanarak, nanopartiküller, tabakalı veya lamelli yapılar, telsi yapılar ve kütsel nanoyapılı malzemeler şeklinde sınıflandırılabilir. Nanopartiküller aslında atom salkımları halindedir ve doğada sıfır-boyutlu (0-D) nanoyapılı malzemeler olarak adlandırılır. Tabakalı veya lamelli yapılar, bir-boyutlu (1-D) nanoyapılı malzemeler olup uzunluk ve genişlik büyüklükleri kalınlığından çok daha fazladır. İki-boyutlu (2-D) nanoyapılı malzemelerin (telsi yapılar olarak da adlandırılırlar) uzunlukları, genişlikleri ve çaplarına oranla çok daha büyüktür. Üç-boyutlu (3-D) nanoyapılı malzemeler ise nanoyapılı kristaller olarak da adlandırılan kütsel nanoyapılı malzemelerdir. Bu tür malzemeler, kristal veya amorf fazlar içerebilir ve metalik, seramik, polimerik veya kompozit olabilir. Eğer yapı kristallerden oluşmuş ise malzeme nanokristal olarak adlandırılır [25].

2.3. NANOKRİSTAL MALZEME ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Prensipte çok küçük taneli polikristal malzemeleri üretmek için kullanılan metotlar, nanokristal malzeme üretiminde de kullanılabilir. Nanokristal malzeme üretimi için gaz, sıvı ve katı fazdan başlayan farklı hazırlama metotları bulunmaktadır. Bu metotlar, Tablo 2.1’de özetlenmiştir.

Tablo 2.1 : Nanokristal malzemelerin üretim yöntemleri [25]

Başlangıç Fazı	Üretim Tekniği	Ürün Türü
Gaz	Asal Gaz Yoğunlaştırma	3-D
	Fiziksel Buhar Biriktirme	1-D
	Kimyasal Buhar Biriktirme	1-D, 2-D, 3-D
	Alev Sentezi	3-D
Sıvı	Hızlı Katılaştırma	3-D
	Sol-Jel	1-D, 3-D
	Elektrodepolama	1-D, 3-D
	Püskürtmeli Dönüşüm Prosesi	3-D
Katı	Mekanik Aşındırma	3-D
	Devitrifikasyon	3-D

2.3.1. Gaz Fazından Üretim Yöntemleri

2.3.1.1. Asal Gaz Yoğunlaştırma

Asal gaz yoğunlaştırma yöntemi, nanokristal metal ve alaşımlarının direkt olarak aşırı doymuş buhar fazından üretiminde kullanılan bir tekniktir. Yöntemde metalik, seramik ve kompozit nanopartiküller üretilbildiği gibi oksijen gibi reaktif bir gaz kullanılarak oksitler veya diğer bileşikler de üretilir.

Bu teknikte, buhar oluşumundan önce sistem vakuma alınıp 1–50 mbar asal gaz ile doldurulduktan sonra başlangıç malzemesi ısı, lazer veya elektron demeti gibi herhangi bir enerji kaynağı kullanılarak buharlaştırılmaktadır. Buharlaşma W, Ta veya Mo potalarda gerçekleştirilir. Buharlaşan atomlar veya moleküller, homojen olarak toplanarak ısı kaynağının hemen yakınlarında atom kümelerini oluştururlar. Buhar kaynağının üzerinde aşırı doymuşluğa ulaşılır ve başlangıç malzemesinin buharlaşan atomları ile sistem içinde var olan gaz moleküllerinin çarpışması sonucu enerjilerini kaybetmeleriyle çekirdeklenme ve partikül oluşumu sıvı metale yakın bölgede gerçekleşir. Bu sebepten yüksek gaz basıncının varlığı çarpışma sayısını arttıracığından daha hızlı soğuma ile çok küçük partiküllerin oluşmasını sağlamaktadır. Sentezlenen nanopartiküllerin boyutu sistemde kalma sürelerinden, başlangıç malzemesinin buharlaşma hızından, ortam sıcaklığından, gaz basıncından ve asal gazın cinsinden etkilenmektedir. Kullanılan asal gazın kütlesinin artması, partikül boyutunda da artışa sebep olmaktadır [26].

2.3.1.2. Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD)

Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD), katı veya sıvı kaynaktan malzemenin buhar taşınımını (genellikle vakum altında) kullanarak hedefin üzerine kaplama yapma yöntemidir. Bu yöntem, çok yönlü bir üretim yöntemidir ve proses şartlarının dikkatle kontrol altında tutulması koşuluyla atomik veya nanometre boyutunda ince filmler hazırlanabilir. PVD, buharlaşma, saçınım, lazer ısıtma veya iyon demeti gibi buhar fazı türlerinin oluşturulmasını içerir. Buharlaşmada atomlar kaynaktan termal yolla, saçınımında hedef yüzeyinden iyonların çarpması sonucu ayrılırlar. Oluşan buhar fazı çarpışma ve iyonlaşma evrelerini geçirdikten sonra numune üzerine yoğunlaşır ve bunu çekirdeklenme ve büyüme prosesleri takip eder. Ayrıca, saçınım, refrakter metaller ve seramikler gibi yüksek ergime noktasına sahip ve termal buharlaşma ile üretimi çok zor olan malzemelerin tabakalarının oluşmasında kullanılır. Saçınan atomlar buharlaşan atomlara göre daha fazla enerji taşıdıkları için, saçınım ile oluşturulan filmler genelde daha yüksek yoğunluğa sahiptir. PVD proseslerinin en büyük avantajları, yüksek film büyüme hızlarına sahip olması ve göreceli olarak daha düşük altlık sıcaklıklarında yoğun film oluşturma yeteneğidir [25].

2.3.1.3. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)

Kimyasal buhar biriktirme (CVD), sıklıkla kullanılan bir malzeme üretim teknolojisidir. Uygulamaları arasında en çok yüzeye ince film kaplama işlemi için kullanılır ama yüksek saflıkta kütleli malzeme ve toz üretiminde de kullanılmaktadır.

CVD prosesinde gaz veya buhar halindeki hammaddeler sıcak altlık üzerine taşınırken kimyasal reaksiyonlar gerçekleşir. Reaksiyonlar, sıcak yüzeylerin üzerinde veya yakınında meydana gelir ve katı ürünler, yüzey üzerine ince film olarak biriktirilir. Bu yöntemle çok fazla çeşitlikte malzeme sentezlemek mümkündür. CVD prosesinde kullanılan reaktörler çok çeşitlidir. Bunlar; sıcak duvarlı, soğuk duvarlı, düşük basınçlı / atmosferik basınçlı / yüksek basınçlı, taşıyıcı gazlı veya taşıyıcı gazsız reaktörler gibi gruplara ayrılırlar. Bu reaktörlerde, 473–1873 K sıcaklıklar arasında biriktirme işlemleri yapılabilir. Aynı zamanda, CVD işlemleri, kullanılan enerji kaynağı (plazma, foton, lazer, sıcak filaman) bakımından da değişik gruplara ayrılabilir.

CVD prosesinin birçok avantajı vardır. En önemli avantajlarından birisi genellikle karmaşık şekilli parçalar üzerinde homojen kalınlıkta film veya kaplama tabakası oluşturmaktır. CVD prosesinin bir diğer avantajı da çok yüksek saflıkta malzeme sentezine olanak sağlamasıdır. Diğer avantajları göreceli olarak yüksek biriktirme oranları ve genellikle PVD yöntemi kadar yüksek vakuma gerek duymamasıdır [25].

2.3.1.4. Alev Sentezi

Alev sentezi tekniği, düşük maliyetli bir üretim yöntemi olup kimyasal bileşim aralığı, partikül morfolojisi ve partikül boyut dağılımı kontrolü gibi avantajlara sahiptir. Alev ortamının yüksek oksitleyici etkisi nedeniyle bu yöntem, oksit esaslı nanokristal malzeme üretimi için de uygundur. Alev sentezi tekniğinde kolay uçuculuğa sahip metal halojenürler başlangıç malzemesi olarak kullanılır. Oluşan buhar fazının hava, hidrojen veya oksijen gibi bir gazla alev ortamına taşınmasıyla gaz fazında reaksiyonlar gerçekleşmektedir. Bu reaksiyonlar sonucu atom kümeleri oluşmakta ve bu atom kümelerinin birleşimiyle de nanokristal malzeme sentezlenmektedir [26].

2.3.2. Sıvı Fazdan Üretim Yöntemleri

2.3.2.1. Hızlı Katılaşırma

Metalik eriyiklerin hızlı katılaşması sırasında soğutma oranı yüksek değerlere çıkartılırsa, katı fazın çekirdeklenme oranını yükseltmek (büyüme oranını düşürmek) mümkündür ve sonuç olarak ürünün tane boyutu nanometre boyutunda olacaktır. Daha sık olarak nanokompozitler bu yöntemle, metalik eriyiklerin hızlı katılaştırılması sırasında veya hızlı katılaşırma ile üretilen metalik camların devitrifikasyonu ile üretilmektedir [25].

2.3.2.2. Elektrodepolama

Çok katmanlı metallerin elektrodepolanması, iki veya daha fazla elektrolit kullanılarak ve elektriksel şartları düzgün kontrol edilmesi sonucu elde edilebilir. Bu yöntem, saf metal, alaşım ve kompozitleri elde etmek için uygulanabilir. Aynı zamanda üç boyutlu nanoyapılı kristaller de bu metot kullanılarak sentezlenebilir [25].

2.3.2.3. Sol-Jel Tekniği

Sol-jel tekniği, koloidal solüsyon (sol) oluşumu için ağların gelişimi ve solun jelleşerek devamlı sıvı faz (jel) içerisinde ağ oluşturmalarını kapsar. Bu yöntemde, metal alkoksit bileşikler su ile hidroliz edilir ve hidroliz edilen bu türlerin kondenzasyonu sonucunda

metal alkoksit nanoparçacıklar oluşur. Elde edilen çökelek yıkanıp kurutulduktan sonra yüksek sıcaklıklarda kalsinasyonu sonucu kristal yapıdaki metal oksitlere dönüştürülür [25].

2.3.2.4. Püskürtmeli Dönüşüm Prosesi

WC-Co nanokristal kompozitlerinin bu metotla üretimi için önce amonyum metatungstat ve kobalt klorür veya kobalt nitrat içeren çözelti hazırlanır. Çözeltinin hızlıca püskürtülmesi suretiyle sıvı damlacıklar haline getirilmesi ve kurutulması sonucu tungsten ve kobaltın karmaşık bileşikler elde edilir. Toz halindeki bu bileşikler, hidrojen ile indirgenir ve akışkan-yatak reaktöründe karbon monoksit ile reaksiyonu sonucu nanokristal WC-Co tozları elde edilir [25].

2.3.3. Katı Fazdan Üretim Yöntemleri

2.3.3.1. Mekanik Aşındırma

Katı fazdan başlayarak nanokristal malzeme sentezi (mekanik aşındırma), büyük miktarlarda üretim olasılığı sağladığı için popüler bir metot olmuştur. Mekanik aşındırma, yüksek enerjili değirmenlerdeki toz partiküllerin tekrarlanan birleşme ve kırılma işlemlerini kapsar. Bu yöntem ile saf metallerde, intermetalik bileşenlerde ve karışmaz alaşım sistemlerinde nanokristal yapılar elde edilebilir [25]. Ancak, mekanik aşındırma işlemiyle toz üretimi çok uzun sürelerde gerçekleşmekte ve öğütücünden kaynaklanan empüriteler toza geçmektedir.

2.3.3.2. Devitrifikasyon

Hızlı katılaştırma, mekanik aşındırma, elektrodopolama ve buhar biriktirme gibi birçok yöntem ile amorf (camsı) alaşımlar oluşturulmaktadır. Amorf alaşımların kontrollü kristalizasyonu (çekirdeklenme oranını artırarak ve büyüme oranını azaltarak), nanoyapılı malzemelerin üretiminde kullanılmaktadır. Manyetik malzemelerin sentezinde en çok kullanılan bu metotla, ilk olarak eriyik kompozisyonunun hızlı katılaştırılması sonucu amorf faz elde edilir. Akabinde daha düşük sıcaklıklarda camsı fazdan nanoboyutta kristaller oluşturulur [25].

2.4. KARBÜRLER

Karbürler, ergime sıcaklığı, termal dayanıklılığı ve kimyasal direnci yüksek olan sert ve aşınmaya dirençli malzemelerdir. Karbürlerin bileşimleri geniş bir aralıkta değişmesi nedeniyle bu tür malzemelerin özellikleri de oldukça değişkendir. WC, TiC, SiC gibi karbür malzemeler sayısız uygulamaları nedeniyle sanayide yaygın olarak kullanılmaktadır. Karbürler genel olarak metalik ve metalik olmayan karbürler olmak üzere ikiye ayrılır [27].

2.4.1. Metalik Karbürler

2.4.1.1. Refrakter Metal Karbürler (Arayer Karbürleri)

Refrakter metal karbürler, periyodik cetvelin 4., 5. ve 6. periyotlarındaki 4., 5. ve 6. gruplarında bulunan 9 geçiş elementinin karbürlerini içermektedir. Refrakter metal karbürler, ana metal ve karbon arasında oluşan kristalin bileşiklerdir. Bu metallerin karbürlerinde C atomu (atomik yarıçap 0.076 nm) tetrahedral ya da oktahedral arayer boşluklara yerleştiğinden refrakter metal karbürler (krom karbür hariç) arayer karbürleri olarak da bilinmektedir. Arayer yapısının oluşması için arayer atom yarıçapının ana metal atomu yarıçapına oranının 0.59'dan düşük olması gerekmektedir. C/metal atomik yarıçap oranı 0.225'e kadar olan karbürlerde, C küçük arayer boşluklarına (tetrahedral boşluklara); C/metal atomik yarıçap oranı 0.59'a kadar olan metal karbürlerde ise C daha büyük arayer boşluklarına (oktahedral boşluklara) yerleşmektedir. Tablo 2.2'de refrakter metal karbürlerin C/metal atomik yarıçap oranları verilmiştir. Tablodan artan grup numarası ile C/metal atomik yarıçap oranlarının arttığı anlaşılmaktadır [27, 28].

Tablo 2.2 : Refrakter metal karbürlerin (arayer karbürlerinin)
C / metal atomik yarıçap oranları [28]

4. Grup	5. Grup	6. Grup
Ti-C (0.526)	V-C (0.576)	Cr-C (0.609)
Zr-C (0.483)	Nb-C (0.530)	Mo-C (0.556)
Hf-C (0.486)	Ta-C (0.529)	W-C (0.553)
*Arayer oluşumu için limit ≤ 0.59		

Ayrıca, artan grup numarası ile refrakter metal karbürlerin yapısal karmaşıklığı da artmaktadır. 4. grup karbürler, sadece kübik yapıdaki mono karbürlerden oluşurken; 5. grup karbürlerde mono karbürün yanında Me_2C (Me: V, Nb, Ta) fazı da oluşmaktadır. 6. grup karbürlerin kristal yapısı ise çok daha karmaşık olup birçok bileşimi mevcuttur.

Refrakter metal karbürlerin genel özellikleri aşağıda verilmektedir [27].

- Kovalent, metalik ve iyonik bileşenler nedeniyle karmaşık bir elektronik bağ yapısı vardır.
- Stokiyometrik olmayan fazları da mevcuttur.
- Yüksek sertlik ve mukavemete sahiptir.
- Metaller gibi yüksek elektrik ve ısı iletkenlikleri vardır.
- Kristal kafes içerisinde bulunan boşluklar metal olmayan bileşenlerin (ör: karbon) yapıya girmesine izin verirler.

2.4.1.2. Diğer Geçiş Metali Karbürleri

Bu grup karbürler, C/metal atomik yarıçap oranı 0.59'dan büyük olan diğer geçiş metali karbürlerini (ör: Mn, Fe, Co, Ni karbürler) içermektedir. Yapıları arayer karbürlere kıyasla daha karmaşık olup çok daha fazla reaktif özellik göstermektedir. Bu grup karbürlerin çok sayıda stokiyometrik bileşikleri vardır. Örneğin Fe için, Fe_3C , Fe_7C_3 ve Fe_2C fazları mevcuttur. Bunların arasında en yaygın olanı çeliklerde de görülen ve sementit olarak adlandırılan Fe_3C fazıdır [29].

Fe_3C , çelik ve demir alaşımlarının mekanik özelliklerini geliştirmesi ve CO_2/H_2 gazlarından hidrokarbon üretiminde katalizör olarak kullanılması nedeniyle büyük bir teknolojik öneme sahiptir. Genellikle çelik matriks içerisinde bulunduğu tek faz olarak elde edilmesi oldukça güçtür. Manyetik özellik gösterdiği için Fe_3C tozlarının manyetik uygulamaları da vardır. Son zamanlarda nanoboyutlu Fe_3C , karbon fiber, nanotüp ve nanopartiküllerin sentezinde katalizör olarak tercih edilmektedir [30].

2.4.2. Metalik Olmayan Karbürler (Kovalent Karbürler)

Metalik olmayan karbürlerin (SiC ve B_4C) atomik ve kristal yapısı, geçiş metali karbürlere göre daha az karmaşıktır. Bu karbürler, karbon atomuyla silisyum veya bor atomu arasında bir çift elektron paylaşımı sonucu kovalent bağ oluşturması nedeniyle

kovalent karbürler olarak da bilinmektedir. SiC ve B₄C, düşük yoğunluk, düşük atomik ağırlık ve yarı iletken özelliklere sahiptir. Ayrıca, bu tür seramikler yüksek sertlik ve mukavemet sergilemektedir [27].

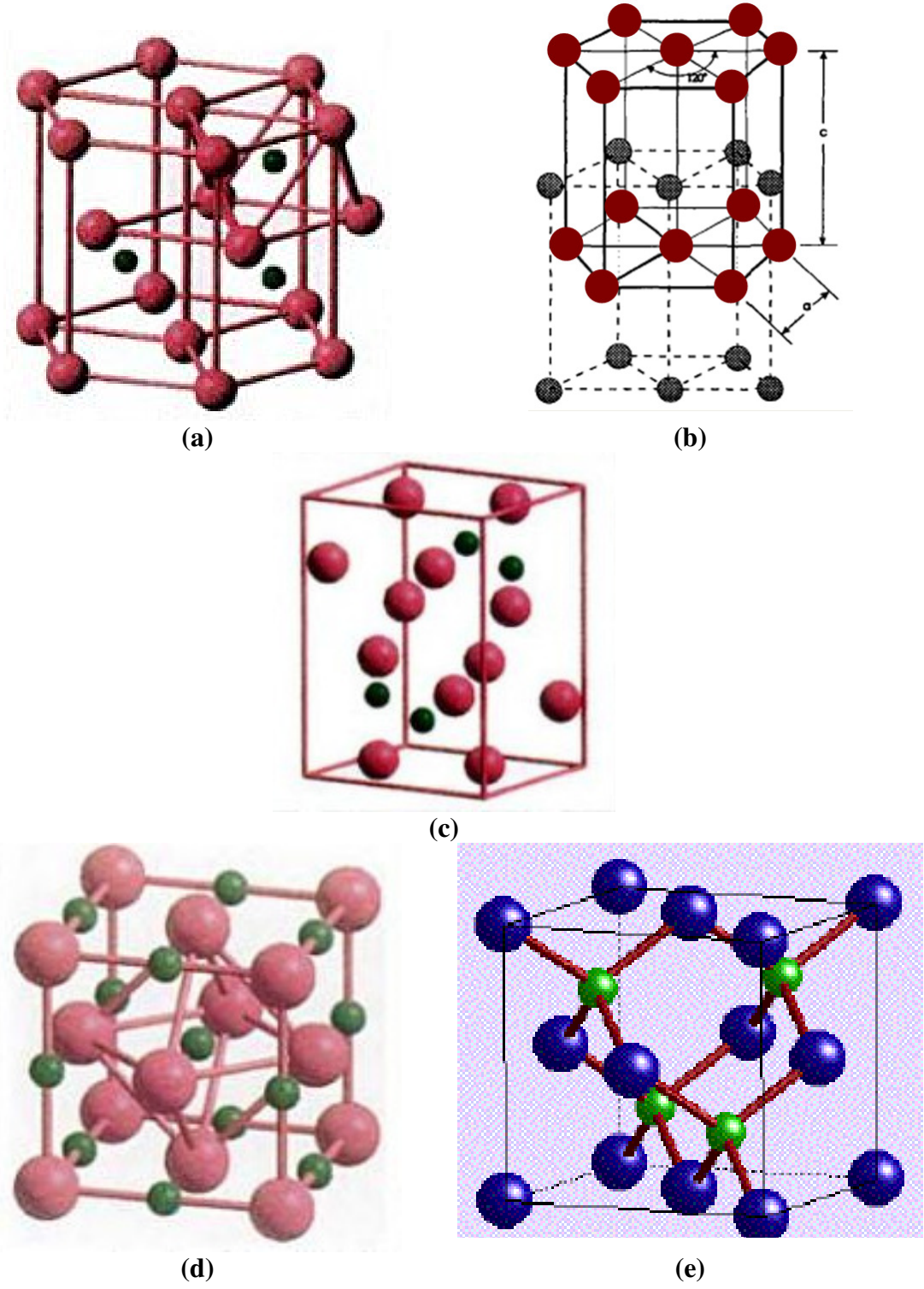
2.5. SENTEZ ÇALIŞMASI YAPILAN KARBÜRLERİN ÖZELLİKLERİ

Bu tez çalışmasında, refrakter metal karbürlerden TiC, Mo₂C, WC; diğer geçiş metali karbürlerinden Fe₃C ve metalik olmayan karbürlerden SiC sentezleri gerçekleştirilmiştir. Tablo 2.3'te bahsi geçen malzemelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri ile kristal yapıları özetlenmiştir. Diğer karbürler ile kıyaslandığında Fe₃C'ün en düşük ergime noktasına ve mekanik özelliklere sahip olduğu Tablo 2.3'ten anlaşılmaktadır. Ayrıca, WC'ün yoğunluğunun (15.8 g/cm³) oldukça yüksek, SiC'ün yoğunluğunun (3.214 g/cm³) ise çok daha düşük olduğu görülmektedir.

Bu çalışmada elde edilen karbürlerin (Mo₂C, WC, Fe₃C, TiC ve SiC) kristal yapıları ise Şekil 2.1'de şematik olarak verilmektedir. Mo₂C, sıkı paket hegzagonal yapıda (NiAs yapısı) olup birim hücrede 1 C atomuna karşılık 2 Mo atomu bulunmaktadır (Şekil 2.1a). WC, Şekil 2.1b'de görüldüğü üzere basit hegzagonal yapıdadır. Fe₃C'ün kristal yapısı, ortorombiktir (Şekil 2.1c). TiC, kübik yapıda (NaCl yapısı) olup yüzey merkezli kafesin arayerlerinde (oktahedral boşluklarda) C atomları bulunmaktadır (Şekil 2.1d). SiC ise, ZnS tipi kübik yapıda olup tetrahedral boşluklara 4 adet Si atomu yerleşmiştir (Şekil 2.1e).

Tablo 2.3 : Deneysel olarak çalışılan karbürlerin özellikleri [27, 31]

Malzeme Özellik	Molibden Karbür	Tungsten Karbür	Demir Karbür	Titanyum Karbür	Silisyum Karbür
Kimyasal Formülü	Mo ₂ C	WC	Fe ₃ C	TiC	SiC
Kristal Yapısı	Ortorombik (α -Mo ₂ C) Hegzagonal (β -Mo ₂ C)	Hegzagonal (α -WC) (Düşük sıcaklık formu) Kübik (β -WC) (Yüksek sıcaklık formu)	Ortorombik	Kübik	Kübik (β -SiC) (Düşük sıcaklık formu) Hegzagonal (α -SiC) (Yüksek sıcaklık formu)
Molekül Ağırlığı (g/mol)	203.89	195.86	179.55	59.91	40.097
Yoğunluk (g/cm³)	9.098	15.8	7.675	4.91	3.214
Ergime Sıcaklığı (K)	2965	3143	1923	3340	2818 * * Si, SiC, Si ₂ , SiC ₃ gazları oluşmaya başlıyor.
Vickers Sertliği (GPa)	14.7	22	8.2	28 – 35	24.5 – 28.2
Elastisite Modülü (GPa)	230	620 – 720	-	410 – 510	475



Şekil 2.1 : Deneysel olarak çalışılan karbürlerin kristal yapıları [28, 31]
 (a) $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$, (b) $\alpha\text{-WC}$, (c) Fe_3C , (d) TiC ve (e) $\beta\text{-SiC}$

2.6. KARBÜR SENTEZİ İLE İLGİLİ YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

2.6.1. Mo₂C Sentezi

Mo₂C'ün geleneksel üretimi, stokiometrik orandaki Mo tozu ile C siyahı karışımının Ar atmosferinde veya vakum altında 1673–1773 K aralığındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir [32]. Son yıllarda nanokristal veya mikron altı Mo₂C sentezi için, çeşitli alternatif yöntemler rapor edilmiştir. Bu yöntemlerden bazıları, molibden klorür veya karbonil ve C içeren gazlardan kimyasal buhar biriktirme (CVD) [8, 18], MoO₃'ün karbotermal indirgenmesi [33, 34], mekanik alaşımlama [35, 36], sonokimyasal sentez [19, 37], çözelti yolu ile sentez [38] ve hidrojen / hidrokarbon karışımıyla MoO₃'ün reaksiyonu [39–44] şeklinde sıralanabilir. En son belirtilen yöntem ile Mo₂C sentezi, katı-gaz reaksiyonları nedeniyle klasik yöntemle göre daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Bu yöntemle yapılan çalışmalardan örnekler aşağıda verilmiştir.

Hanif ve diğerleri [43], yüksek saflıktaki (% 99.999) MoO₃ tozunu CH₄ (% 20) / H₂ ve C₂H₆ (% 10) / H₂ gaz atmosferleri altında 2 K/dk'lık hızla 1023 K'e ısıtmışlar ve bu sıcaklıkta 2 saat bekleterek MoO₃'ün karbürizasyon davranışını sıcaklık programlı indirgeme yöntemiyle incelemişlerdir. Araştırmacılar, işlem sırasında çıkan gazı, gaz kromatografisi (GC-MS) yöntemi ile analiz ederek reaksiyon mekanizmasını anlamaya çalışmışlardır. CH₄ (% 20) / H₂ gaz karışımında 670–700 K aralığında oksidin H₂ ile reaksiyonu sonucu su buharı oluştuğunu ve CH₄'ın hala reaksiyona girmediğini saptamışlardır. Yüksek sıcaklıklarda (≥ 870 K) çıkan gazın CH₄ içeriğinde azalma, buna karşılık CO, CO₂ ve H₂O'da ise artma olduğu görülmüştür. Çalışmada, CH₄'ın bu sıcaklıktan itibaren hem indirgeyici hem de karbürleyici etki gösterdiği vurgulanmıştır. Daha yüksek sıcaklıklarda (≥ 1320 K) çıkan H₂ miktarının azaldığı, CH₄'ın C₂H₄'e ve az miktarda C₂H₆'a dönüştüğü tespit edilmiştir.

Patt ve diğerleri [44], MoO₃ tozunun karbürizasyon davranışını H₂/CH₄ oranı 1 olan gaz atmosferinde sıcaklık programlı indirgeme yöntemi ile incelemişlerdir. Bu amaçla ~1.5 g oksit tozunu 150 cm³/dk akış hızındaki reaktif gaz akışında ısıtmışlardır. Oksit tozunda yaklaşık 853 K'de gözlenen % 12.2'lik ağırlık kaybının MoO₃'ten MoO₂'e dönüşüm için gereken teorik değer (% 12.1) ile uyumlu olduğunu belirtmişlerdir.

Ağırlık değişiminin ~ 883 K'de sabitlendiğini ve buradaki ağırlık kaybının da Mo_2C dönüşümüne tekabül ettiğini rapor etmişlerdir. Ayrıca, ~ 923 K'den itibaren artan sıcaklıkla Mo_2C yüzeyinde serbest karbonun biriktiğini gözlemişlerdir.

2.6.2. WC Sentezi

WC tozları, değişik başlangıç malzemeleri kullanılarak birçok metotla üretilmektedir. Klasik yöntemle WC üretimi, W tozunun katı karbon siyahı ile yüksek sıcaklıklarda ($1600\text{--}2000$ K) karbürizasyonu sonucu gerçekleştirilmektedir [32]. Bu yöntem, katı reaktanlar arasındaki reaksiyon hızının düşük olması nedeniyle uzun karbürizasyon süreleri gerektirmektedir. Sentez sonrası elde edilen kaba partiküllerin boyutları mekanik öğütme yoluyla düşürülmektedir. Bu işlem, prosese ilave bir zaman ve külfet getirmektedir. Ayrıca nihai ürün, katı karbondan ve öğütücüden kaynaklanan Ca, Si, Fe, S, P gibi empüriteler ile kirlenmektedir [45].

Mikronaltı WC partikülleri sentezlemek için, hızlı karbotermal indirgeme [45], yüksek enerjili öğütme [46], kimyasal buhar biriktirme [47], termokimyasal proses [48–50], katı-gaz reaksiyonları [51–54] gibi çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerde karbürizasyon sıcaklığı ve/veya süresi klasik yöntemle göre daha düşüktür.

Katı-gaz reaksiyonu (gaz fazı karbürizasyonu), gaz fazındaki karbon moleküllerinin tungsten içeren partiküllerle yakın teması sonucu düşük sıcaklıklarda bile karbürizasyon hızını arttırmaktadır. Bu nedenle bahsi geçen yöntem büyük ilgi görmüştür.

Medeiros ve diğerleri [51, 52], öğütülmüş amonyum paratungstatın H_2 / CH_4 gaz karışımı ile 1123 K'de 1 saatlik karbürizasyonu sonrasında WC tozlarını sentezlediğini rapor etmişlerdir.

Giraudon ve diğerleri [54], WO_3 'ün H_2 / CH_4 gaz karışımı ile eş zamanlı indirgenmesi ve karbürizasyonunu incelemişlerdir. Oksit esaslı başlangıç malzemesi kullanıldığında, W_2C , W ve C gibi diğer fazlar olmadan WC sentezlemek için indirgeme ve karbürizasyon arasında hassas bir denge olduğunu ifade etmişlerdir.

Davidson ve diğerleri [55], mikrokristal W tozlarının H_2 / CH_4 gaz karışımı ile karbürizasyonunun 1073 K'de başladığını, fakat yüksek sıcaklıklarda (1173–1323 K) reaksiyonun çok daha etkili olduğunu belirtmişlerdir.

Reaksiyon sıcaklığı ve süresini, küçük partikül boyutuna sahip başlangıç malzemesi kullanarak daha da azaltmak mümkündür. Çünkü karbonun katı içerisindeki difüzyon mesafesi kısalmakta ve katı-gaz temas yüzey alanı artmaktadır.

2.6.3. Fe_3C Sentezi

Şimdiye kadar demir karbür (Fe_3C , sementit) sentezi için pek çok yöntem rapor edilmiştir. Nikitenko ve diğerleri [56], Fe- Fe_3C nanokristal partiküllerini sonokimyasal metotla üretmişlerdir. Nelson ve Wagner [57], alkali redüksiyon; Morjan ve diğerleri [30], lazer piroliz; Lee ve diğerleri [58] ise, kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemleriyle nanokristal Fe_3C tozu sentezlemişlerdir. Tüm bu sentez teknikleri yüksek sıcaklık, pahalı hammadde veya karmaşık teçhizat gerektirmektedir. Reaktan olarak nanopartikül Fe ve hidrokarbon gazlar kullanıldığında [59, 60] ise Fe_3C nispeten daha düşük sıcaklıklarda oluşmaktadır. Bu yöntemle ait bazı detaylar aşağıda verilmektedir.

Arabczyk ve diğerleri [59], az miktarda K_2O , Al_2O_3 ve CaO gibi oksitler içeren Fe_3O_4 'i H_2 içeren atmosferde 853 K'e ısıtma sırasında önce Fe'e redüklemişlerdir. Daha sonra nanokristal Fe katalist tozunun CH_4 , CH_4/N_2 veya CH_4/H_2 gazları ile 773–853 K aralığında karbürizasyon kinetiğini incelemişler ve Fe_3C oluşum şartlarını araştırmışlardır. Sentezlenen ürünlerin Fe_3C 'ün yanında karbürlenmemiş Fe ve serbest C içerdiğini rapor etmişlerdir. Karbürizasyon prosesinin parçalanmış CH_4 gazının demir yüzeyindeki adsorbsiyonu ile kontrol edildiğini vurgulamışlardır.

Narkiewicz ve diğerleri [60], yukarıda bahsedilen yöntemle [59] sentezlenen Fe_3C 'de ayrıntılı karakterizasyon çalışmaları yapmışlardır. Araştırmacılar, sentezlenen ürünlerin ortalama kristal (tane) boyutlarının 41–67 nm arasında olduğunu ve nihai ürünlerin ağırlıkça % 7.8–16.8 arasında serbest C içerdiğini rapor etmişlerdir.

2.6.4. TiC Sentezi

TiC toz sentezi için, karbotermal indirgeme [61], termal plazma [11], mekanik alaşımlama [62], gaz fazı reaksiyonu veya kimyasal buhar biriktirme [63] gibi çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Fakat bu yöntemler, yüksek maliyet, korozif başlangıç malzeme kullanımı, proses karmaşıklığı ve üründe yüksek safiyete ulaşamama gibi nedenlerle ticari üretim yöntemi olarak kullanılmamaktadır. Örneğin kimyasal buhar biriktirme yönteminde hidrojen ve hidrokarbonlar ile birlikte korozif ve pahalı olan TiCl_4 kullanılmaktadır.

TiC'ün ticari olarak üretimi, düşük maliyet ve işlem kolaylığı nedeniyle katı karbon ile TiO_2 toz karışımının karbotermal redüksiyonu ile gerçekleştirilmektedir [32, 64, 65]. Bu işlem, TiO_2 ile C partikülleri arasındaki düşük reaksiyon hızı nedeniyle yüksek sıcaklıklarda ($> 2000 \text{ K}$) ve çok uzun sürelerde (> 10 saat) gerçekleştiğinden düşük saflıktaki nihai üründe partikül kabalaşmasına neden olmaktadır. Tozların partikül boyutları ilave bir öğütme işlemi ile 150 nm boyutlarına kadar düşürülebilir. Fakat bu da prosese ek maliyet getirmekte ve aşındırıcı olarak kullanılan bilyelerden Ca, Si, Fe, S ve P gibi empüritelerin ürüne geçmesine sebep olmaktadır. Bu dezavantajlarına rağmen partikül boyutu küçük TiC tozlarının endüstriyel üretimi için klasik karbotermal indirgeme en umut verici yöntem olarak gözükmektedir. Bu prodesteki problemler, TiO_2 nanopartiküllerin kullanımı ve C ile TiO_2 arasındaki temas yüzeylerinin arttırılması ile çözülebilir. Böylece düşük difüzyon mesafesi ve reaktanlar arasındaki yüksek temas, karbotermal reaksiyonun daha düşük sıcaklık ve sürelerde gerçekleşmesini sağlayabilir. Oksit partiküllerinin gaz fazından karbonla kaplanması, TiO_2 ile C'un temas yüzeyinin arttırılması için en etkili yoldur. Böylece nihai ürünlerdeki saflık arttırılabilir ve partikül büyümesi azaltılabilir.

Koç ve Folmer [61], 873 K 'de yüksek basınçta C_3H_6 (propilen) gazının termal parçalanması sonucu TiO_2 nanopartiküllerini C ile kaplamışlardır. Bu çalışmada TiO_2 'ten TiC dönüşümü için gerekli karbon miktarına (ağırlıkça % 32–34) 20'şer dk'lık 18 döngü sonunda ulaşılmıştır. Karbon kaplama işleminin çok adımlı olması ve karbotermal redüksiyonun ayrı bir reaktörde gerçekleştirilmesi yöntemin endüstriyel

kullanımını sınırlamaktadır. Dolayısıyla, küçük taneli TiC tozu üretimi için daha hızlı ve ekonomik bir yöntem gerekmektedir.

Son zamanlarda, C kaplamalı TiO₂ tozların kullanım alanı ortaya çıkmaya başlamıştır. Örneğin, rutil tipi TiO₂ tozu ve polivinil alkol karışımının soy gaz atmosferi altında ısıtılmasıyla elde edilen karbon kaplanmış titanyum oksit partiküller, fotokatalitik uygulamalarda ilgi görmüştür [66].

2.6.5. SiC Sentezi

SiC üretim yöntemleri temel olarak 3 gruba ayrılır. Bunlar, silisyumun karbürizasyonu, silan bileşiklerinin pirolizi ve SiO₂'in karbotermal redüksiyonu şeklindedir. Bu yöntemlerden silisyumun karbürizasyonu ve silan bileşiklerinin pirolizi ile yüksek kimyasal saflıkta SiC üretimi mümkündür. Fakat bu iki yöntemin en büyük dezavantajı, silisyum kaynağı olarak kullanılan reaktanların oldukça pahalı olmasıdır. Ayrıca silan bileşiklerinin tehlikeli olduğu da bilinmektedir. Ticari olarak SiC üretimi ise Acheson prosesi olarak bilinen 1873–2373 K arasında SiO₂'in karbotermal redüksiyonu ile yapılmaktadır. Bu yöntem diğerlerine göre oldukça ekonomik bir yöntemdir [67]. Ancak, TiC'de olduğu gibi benzer problemler (yüksek sıcaklık, uzun süre, partikül kabalaşması) burada da söz konusudur. Problemleri azaltmak için SiO₂ partiküllerinin C ile kaplanması yoluna gidilmelidir.

Koç ve Cattamanchi [67], propilen (C₃H₆) gazı kullanarak 873 K'de basınç altında (~3.5 atm) yaklaşık 30 çevrimde karbon kaplanmış SiO₂ tozunun 1573–1873 K aralığında karbotermal redüksiyonunu incelemişlerdir. Karbon kaplanmış SiO₂'in 1873 K'de Ar atmosferindeki 2 saatlik karbotermal redüksiyonu sonucu partikül boyutu 100–300 nm arasında değişen β-SiC tozu sentezlemişlerdir.

SiC'ün visker şeklinde morfolojisi de olup bu tür tozlar, metalik, seramik veya polimerik matrislerde takviye malzemesi olarak kompozit malzeme üretiminde de kullanılmaktadır. SiO₂'in karbotermal redüksiyonuyla SiC visker sentezi için genellikle Fe, Ni, Cu, Au gibi metal katalistler kullanılmaktadır. Bu katalistler, karbotermal redüksiyon sırasında ergiyerek sıvı damlacıklar oluşturmaktadır. C ve Si içeren gazlar, bu damlacıklar üzerinde adsorbe olmakta, C ve Si sıvı içerisinde çözünmekte ve

sıvı-katı ara yüzeyinde çökmektedir. Böylece SiC visker büyümesi gerçekleşmektedir. Bu mekanizma, gaz-sıvı-katı (VLS) mekanizması olarak bilinmektedir [68, 69]. SiC visker sentezi, katalist kullanılmadan gerçekleştirildiğinde ise visker büyümesi gaz fazındaki reaksiyonlar sonucu ilk oluşan SiC çekirdeğinin üstünde gerçekleşmektedir. Bu tür büyüme şekli ise gaz-katı (VS) mekanizması olarak literatürde [69–72] yer almaktadır.

Dhage ve diğerleri [73], SiO₂ ve aktif karbon karışımını Ar atmosferinde 10 K/dk'lık hızla 1273 K'e ısıttıktan sonra 2 K/dk'lık hızla 1723 K'e çıkarıp 2 saat bekletmişlerdir. Fırın oda sıcaklığına soğutulduktan sonra yapıdaki serbest karbonu gidermek için hava atmosferinde 1073 K'de 2 saat ilave bir işlem yapmışlardır. Bu şekilde, çapları 20–150 nm arasında değişen <111> yönünde büyütülmüş SiC viskerler elde etmişlerdir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

Bu tez çalışmasında, beş farklı oksit (MoO_3 , WO_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 ve SiO_2) tozundan kimyasal buhar reaksiyon yöntemi ile nanokristal karbür (Mo_2C , WC , Fe_3C , TiC ve SiC) tozu sentezleri, sentezlenen tozların karakterizasyonları ve sentez proseslerinin termodinamik analizleri gerçekleştirilmiştir.

3.1. MALZEMELERİN ÖZELLİKLERİ

Deneysel çalışmalarda Sigma-Aldrich firması tarafından üretilmiş olan sertifikalı oksit tozları kullanılmıştır. Tozlara ait temel özellikler Tablo 3.1’de verilmektedir. MoO_3 tozu hariç tüm tozların partikül boyutları 100 nm’nin altındadır.

Tablo 3.1 : Deneysel çalışmalarda kullanılan oksit tozlarının özellikleri

Oksit Malzeme	Kimyasal Formülü	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Safiyeti (%)	Partikül Boyutu (nm)	Yoğunluğu (g/cm ³)
Molibden (VI) Oksit	MoO_3	143.94	99.99	*	4.69
Tungsten (VI) Oksit	WO_3	231.84	*	< 100	7.16
Demir (III) Oksit	Fe_2O_3	159.69	*	< 50	5.24
Titanyum (IV) Oksit	TiO_2	79.87	99.7	< 25	4.26
Silisyum (IV) Oksit	SiO_2	60.08	99.5	10–20	2.32
* : Sertifikada belirtilmemiştir.					

Bu çalışmada kullanılan yüksek saflıktaki Ar, H_2 ve CH_4 gazları ise Linde Gaz (BOS) firmasından temin edilmiştir. Firma tarafından rapor edilen safiyetler, Tablo 3.2’de sergilenmektedir.

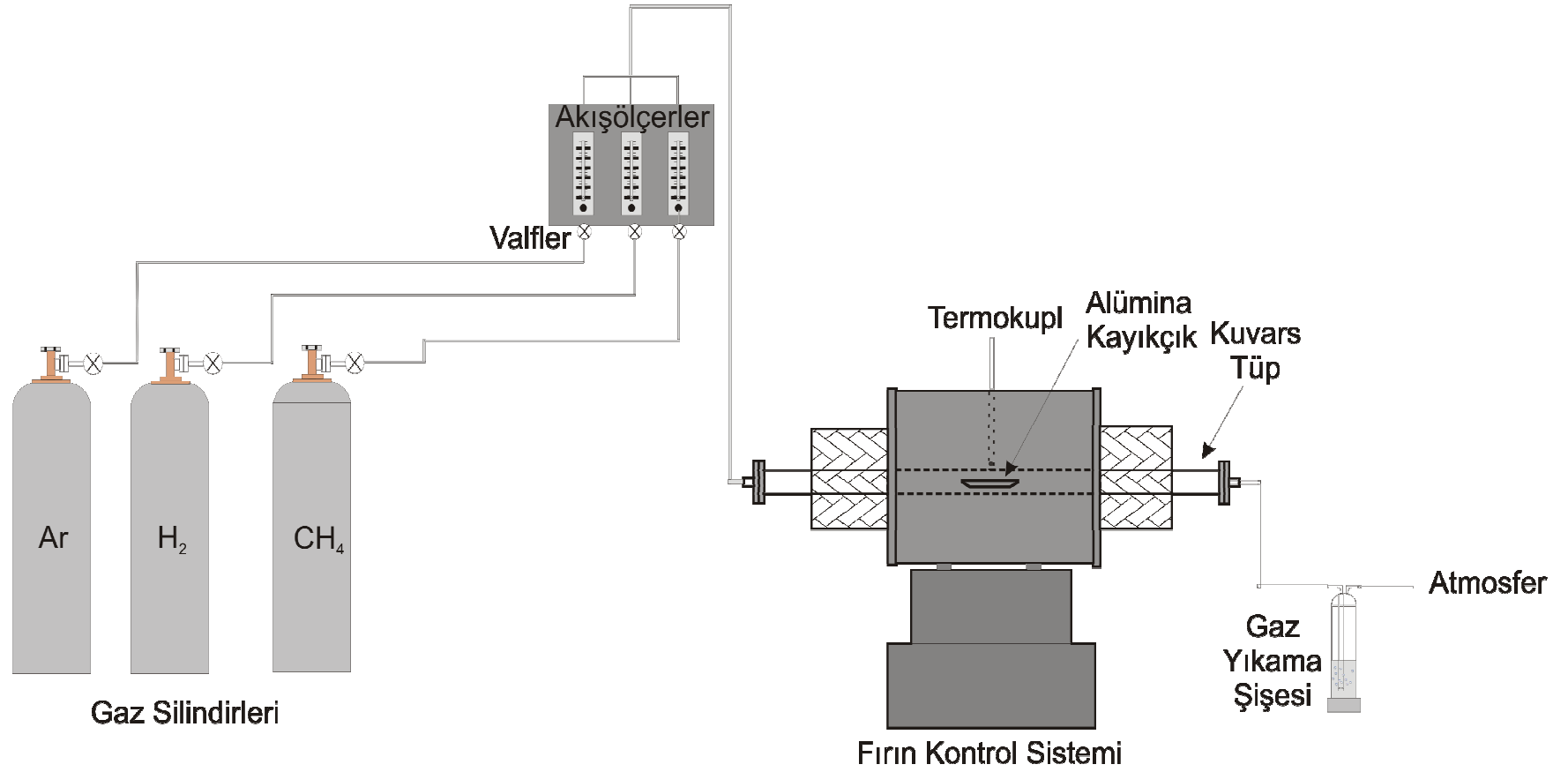
Tablo 3.2 : Deneysel çalışmalarda kullanılan gazlar

Gaz Malzeme	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Safiyeti (%)
Hidrojen (H ₂)	2.016	99.99
Metan (CH ₄)	16.043	99.5
Argon (Ar)	39.948	99.999

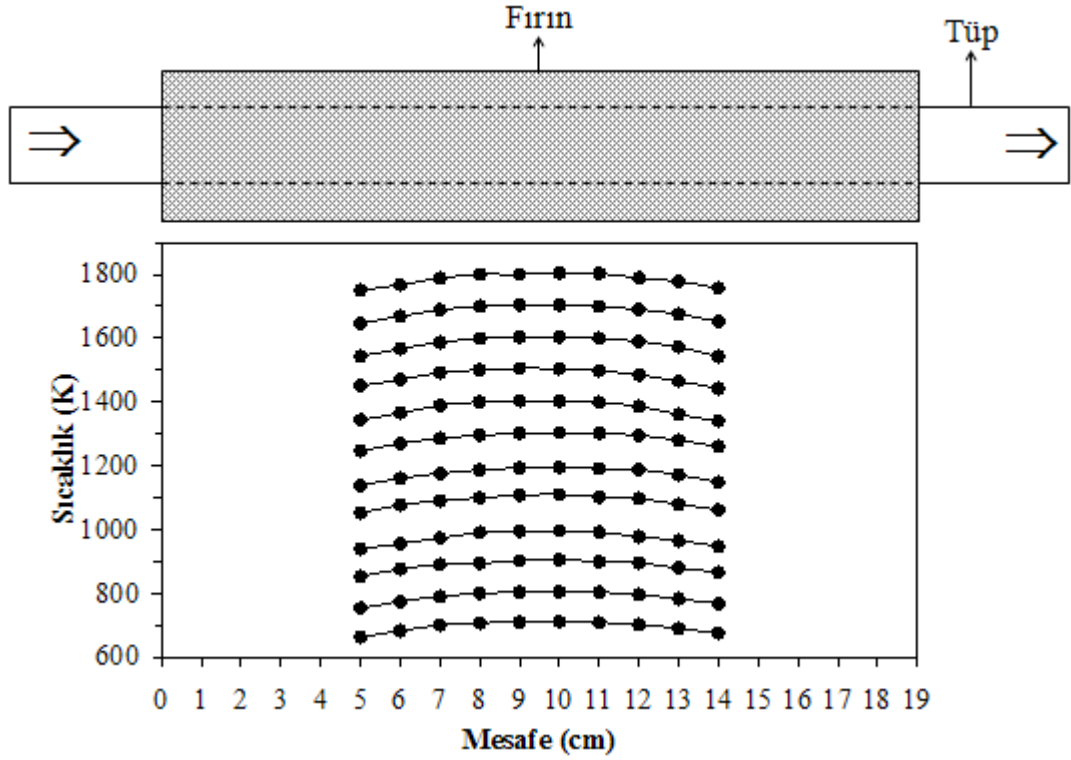
3.2. DENEY DÜZENEGİ

Kimyasal buhar reaksiyon yöntemi ile nanokristal malzeme sentezi amacıyla gaz akışı kontrol edilebilen ve yüksek sıcaklıklara erişen bir deney düzeneği inşa edilmiştir. Deney düzeneğinin şematik resmi Şekil 3.1’de görülmektedir. Düzenek temel olarak Ar, H₂ ve CH₄ gazlarını içeren gaz silindirlerinden, gazların akış hızlarını belirlemek için akış ölçerlerden (Dwyer) ve içerisinde kuvars veya alümina tüp (iç çap: 20 mm, uzunluk: 500 mm) bulunan SiC ısıtıcı elemanlara sahip fırın sisteminden (Ströhlein) oluşmaktadır.

Fırındaki sıcaklıklar, 700–1800 K merkez sıcaklıkları için R-tipi termokupl ile değişik mesafelerde ölçülmüştür. Sıcaklık profilleri, Şekil 3.2’de verilmektedir. Sıcaklık profillerinden, izoterm bölgenin fırın merkezinde ~3–4 cm olduğu anlaşılmaktadır. Deneysel çalışmalar için tozlar alümina kayıkçık içerisinde ilgili sıcaklıktaki izoterm bölgelere yerleştirilmiştir.



Şekil 3.1 : Sentez çalışmaları için inşa edilen deney düzeneğinin şematik resmi



Şekil 3.2 : Sentez çalışmalarının gerçekleştirildiği fırına ait mesafe-sıcaklık profilleri

3.3. KARBÜR SENTEZİ

Sentez çalışmalarına kılavuzluk etmesi ve deneysel sonuçların yorumlanması amacıyla öncelikle ilgili sistemlerde termodinamik analizler yapılmış akabinde deneysel çalışmalara geçilmiştir.

3.3.1. Termodinamik Analiz Yöntemi

Termodinamik analiz, istenilen fazların sentezlenmesi için gerekli proses parametrelerini tahmin etmek ve prosesin termokimyasını anlamak için kullanılan yararlı bir yöntemdir [74]. Bu amaçla yapılan termodinamik analizlerde, Gibbs Serbest Enerji Minimizasyon yönteminden [75] yararlanılmıştır. Termodinamik hesaplar için, Eriksson tarafından hazırlanan Solgas-Mix adlı bilgisayar programının Besmann tarafından geliştirilmiş versiyonu kullanılmıştır [76]. Bu yöntemle sabit sıcaklık ve basınçta, verilen girdi kompozisyonu için denge halindeki (sistemin enerjisinin minimum olduğu durumdaki) gaz ve yoğun faz bileşimleri hesaplanmaktadır. Hesapların yapılabilmesi için ilgili sıcaklık aralığındaki mevcut olan tüm element ve

bileşiklerin termodinamik verilerinin (ΔG_f° , bileşenlere ait standart serbest oluşum enerjilerinin) bilinmesi gerekmektedir. Bu çalışmada kullanılan termodinamik veriler, termokimyasal tablolardan [77, 78] temin edilmiştir.

Hesaplamalarda reaktan (girdi) bileşimi ve sıcaklık değiştirilmiş, basınç (1 atm) ise sabit tutulmuştur. Hesaplama sonuçları, sıcaklık ve girdi bileşimine bağlı olarak kararlı durumdaki katı fazları gösteren hal diyagramları şeklinde gösterilmiştir. Ayrıca, karmaşık sistemlerde proses termokimyasının açıklanması amacıyla katı faz ve gaz fazı bileşimindeki değişimler de grafik halinde gösterilmiştir.

3.3.2. Deneysel Çalışmalar

3.3.2.1. Mo_2C Sentez Çalışmaları

Mo_2C sentezi için (a) MoO_3 'ün buharlaştırılması, gaz fazında taşınması ve yoğunlaştırılması akabinde H_2+CH_4 gaz karışımı ile reaksiyonu ve (b) MoO_3 'ün ısıtma sırasında H_2 atmosferinde indirgenmesini takiben saf CH_4 atmosferindeki karbürizasyonu olmak üzere iki farklı yöntem takip edilmiştir. Bu yöntemler sırasıyla detaylı olarak aşağıda anlatılmıştır.

- a. Fırın merkezine yerleştirilmiş yaklaşık 10^{-3} mol (~ 0.144 g) MoO_3 tozu, $85\text{ cm}^3/\text{dk}$ akış hızındaki Ar atmosferinde $\sim 25\text{ K}/\text{dk}$ ısıtma hızıyla 1000, 1100, 1200 ve 1300 K'e ısıtılmıştır. Isıtma sırasında buharlaşan MoO_3 , Ar gazı ile taşınarak kuvars tüpün daha soğuk bölgesinde ($\sim 900\text{ K}$) yoğunlaşmıştır. Fırın merkez sıcaklığı, istenilen sıcaklığa ulaştıktan sonra 60 dk boyunca H_2 ($370\text{ cm}^3/\text{dk}$) + CH_4 (20 veya $40\text{ cm}^3/\text{dk}$) gaz karışımı ile sentez reaksiyonları gerçekleştirilmiştir.
- b. İkinci yöntemde de $\sim 10^{-3}$ mol MoO_3 tozu kullanılmıştır. Önce, oksit tozunun H_2 ($370\text{ cm}^3/\text{dk}$) atmosferinde ısıtma ($\sim 25\text{ K}/\text{dk}$) sırasındaki indirgenme davranışı 700–1000 K aralığında araştırılmıştır. Daha sonra, oksit tozunun H_2 gazı altında ısıtılması sonucu elde edilen Mo'nun 900, 950 ve 1000 K'de saf CH_4 ($40\text{ cm}^3/\text{dk}$) atmosferindeki karbürizasyon kinetiği incelenmiştir.

3.3.2.2. WC Sentez Çalışmaları

WC sentez çalışmaları; (a) WO_3 'in H_2+CH_4 gaz karışımı ile tek kademeli ve (b) WO_3 'in ısıtma sırasında H_2 atmosferinde indirgenmesini takiben saf veya seyreltik CH_4 atmosferlerinde reaksiyonlarıyla gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemler sırasıyla ayrıntılı olarak aşağıda açıklanmıştır.

- (a) Tek kademeli yöntemde yaklaşık 10^{-3} mol (~ 0.2319 g) WO_3 tozu, $85 \text{ cm}^3/\text{dk}$ akış hızındaki Ar atmosferinde $\sim 25 \text{ K/dk}$ ısıtma hızıyla 900, 1000, 1100, 1200 ve 1300 K'e ısıtılmıştır. İstenilen sıcaklığa ulaşıldıktan sonra Ar gaz akışı kesilerek 60 ve 120 dk'lık sürelerde H_2+CH_4 gaz karışımı ile reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. H_2 ve CH_4 gaz akış hızları sırasıyla reaksiyon süresi 60 dk için $370 \text{ cm}^3/\text{dk}$ ve $40 \text{ cm}^3/\text{dk}$; 120 dk için ise $185 \text{ cm}^3/\text{dk}$ ve $20 \text{ cm}^3/\text{dk}$ olacak şekilde sabit tutulmuştur. Bu şekilde sisteme verilen toplam reaktif gaz miktarının aynı olması sağlanmıştır.
- (b) Bu yöntemle yapılan deneysel çalışmalarda da $\sim 10^{-3}$ mol WO_3 tozu kullanılmıştır. Önce, WO_3 'in indirgenme davranışı H_2 gazı ($370 \text{ cm}^3/\text{dk}$) altında ısıtma (25 K/dk) sırasında 700–1100 K aralığında incelenmiştir. Daha sonra tam indirgenmenin sağlandığı sıcaklıklara erişildiğinde, ön indirgenmiş tozların 900, 1000 ve 1100 K'de, H_2+CH_4 , Ar+ CH_4 ve saf CH_4 atmosferlerinde karbürizasyon kinetiği araştırılmıştır. Bu deneylerde H_2 ve Ar akış hızları $370 \text{ cm}^3/\text{dk}$, CH_4 akışı ise $40 \text{ cm}^3/\text{dk}$ olacak şekilde sabit tutulmuştur.

3.3.2.3. Fe_3C Sentez Çalışmaları

Fe_3C sentez çalışmaları 800 K'de yapılmıştır. Önce, $\sim 10^{-3}$ mol Fe_2O_3 tozu (~ 0.1597 g), bu sıcaklığa $85 \text{ cm}^3/\text{dk}$ Ar gaz akışında 25 K/dk hızla ısıtılmıştır. Fırın istenilen sıcaklığa ulaştıktan sonra oksit tozunun H_2 gazıyla ($110 \text{ cm}^3/\text{dk}$) değişik süreler için indirgenmesi incelenmiştir. Daha sonra farklı indirgeme sürelerinin (2.5, 5 ve 10 dk) akabinde $40 \text{ cm}^3/\text{dk}$ akış hızındaki saf CH_4 gazı ile değişik sürelerde deneyler gerçekleştirilmiştir.

3.3.2.4. TiC Sentez Çalışmaları

TiC sentezi, düşük sıcaklıklarda (800–1300 K) TiO_2 tozunun yüzeyinin saf CH_4 gazı kullanılarak kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile karbon kaplanması ve karbon kaplanmış oksidin yüksek sıcaklıklarda (1600–1800 K) karbotermal redüksiyonu şeklinde birbirini takip eden iki kademedeyi gerçekleştirmiştir. Kaplama kademesinde $\sim 10^{-3}$ mol (~ 0.08 g) TiO_2 tozu, $40 \text{ cm}^3/\text{dk}$ CH_4 gaz akışında 800–1300 K'e $\sim 25 \text{ K/dk}$ hızla ısıtılmıştır. Ayrıca, 1300 K'de değişik sürelerde izotermal bekletmeler yapılmıştır. Karbotermal reaksiyon kademesi için karbon kaplanmış oksit tozu (~ 0.2 g), $250 \text{ cm}^3/\text{dk}$ Ar gaz akışında 40 K/dk hızla 1600–1800 K'e ısıtılmış ve bu sıcaklıklarda değişik izotermal bekletme sürelerinde çalışılmıştır.

3.3.2.5. SiC Sentez Çalışmaları

SiC sentez deneyleri de TiC sentez deneylerine benzer şekilde, düşük sıcaklıklarda (700–1300 K) SiO_2 partikül yüzeylerinin saf CH_4 gazı ($40 \text{ cm}^3/\text{dk}$) kullanılarak kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile karbon kaplanması ve yüksek sıcaklıklarda (1700–1800 K) karbon kaplanmış SiO_2 'in karbotermal redüksiyonu şeklinde birbirini takip eden iki kademedeyi gerçekleştirmiştir. Karbon kaplama kademesinde $\sim 10^{-3}$ mol (~ 0.06 g) SiO_2 , karbotermal reaksiyon kademesinde ise ~ 0.1 g karbon kaplanmış SiO_2 kullanılmıştır. Her iki kademedeyi kullanan ısıtma hızları ve gaz akış hızları TiC sentez şartlarıyla aynı tutulmuştur.

Hem SiC hem de TiC sentezi için karbon kaplanmış tozların bünyesindeki C içeriğinin belirlenmesi amacıyla 900 K'de hava atmosferinde değişik sürelerde karbon yakma deneyleri de gerçekleştirilmiştir.

3.4. KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI

Başlangıç tozları ile reaksiyon ürünlerini tanımlamak ve sentez proseslerini anlamak amacıyla ağırlık değişimleri incelenmiş, X-ışınları difraksiyon ve morfoloji analizleri yapılmıştır.

3.4.1. Ağırlık Değişimlerinin Belirlenmesi

Ağırlık ölçümleri, 10^{-4} g hassasiyete sahip analitik terazide (Sartorius BP110S) gerçekleştirilmiştir. Deney öncesi kullanılan tozun ağırlığı (m_i), etüvde (Heraeus) nem

giderme (~373 K, 10 dk) işleminden sonra ölçülmüştür. Deney sonrası elde edilen ürünün ağırlığı (m_s) ise reaksiyon sonrası fırının Ar gaz akışında ($85 \text{ cm}^3/\text{dk}$) oda sıcaklığına soğutulması akabinde belirlenmiştir. Ürünlerdeki yüzde ağırlık değişimleri, Eşitlik (3.1) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Ağırlık Değişimi (\%)} = \frac{m_s - m_i}{m_i} \times 100 \quad (3.1)$$

m_i : deney öncesi kullanılan tozun ağırlığı (g)

m_s : deney sonrası elde edilen ürünün ağırlığı (g)

3.4.2. XRD Analizleri

X-ışınları difraksiyon (XRD) analizleri, Rigaku D/Max-2200/PC marka XRD cihazında Cu radyasyonu ile $2^\circ/\text{dk}$ tarama hızında gerçekleştirilmiştir.

3.4.2.1. Faz Tanımlamaları

XRD paternlerindeki pikler, standart PDF kartları [79] ile karşılaştırılarak faz tanımlamaları yapılmıştır. Ayrıca, pik şiddetlerindeki değişimler incelenerek çok fazlı ürünlerde faz miktarları hakkında yorumlar yapılmıştır.

3.4.2.2. Kristal Boyutlarının Belirlenmesi

Reaksiyon ürünlerinin kristal büyüklükleri ise, (3.2) no'lu eşitlikte verilen formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{L} + \frac{4e \sin \theta}{\lambda} \quad (3.2)$$

β : yarı yükseklikteki pik genişliği (radyan)

θ : difraksiyon açısı ($^\circ$)

λ : Cu K_α radyasyonunun dalga boyu (0.15418 nm)

L : kristal boyutu (nm)

e : mikrodeformasyon

XRD paternlerinde cihazdan kaynaklanan pik genişlemesinin $\sim 0.2^\circ$ olduğu tespit edilmiştir. Ölçülen yarı yükseklikteki pik genişliğinden bu değer çıkarılmıştır. Kristal boyut hesaplarında düzeltilmiş değerler kullanılmıştır.

3.4.2.3. Kafes Sabitinin Tespiti

TiC sentezinde elde edilen ürünlerin kafes sabitini hassas bir şekilde hesaplamak ve ölçüm hatalarını en aza indirmek için XRD paternlerinde $2\theta = 100\text{--}140^\circ$ arasında bulunan yüksek açılardaki (331), (420), (422) ve (511,333) pikleri kullanılmıştır. Difraksiyon açıları, parabol yöntemiyle [80] hesaplanmıştır. Bunun için ilk olarak her bir pike uygun parabol fonksiyonu bulunmuş ve fonksiyonun türevi alınarak sıfıra eşitlenmiştir. Denklemin çözümüyle difraksiyon açısı hassas bir şekilde tespit edilmiştir. Daha sonra (3.3) no'lu eşitlikte verilen Bragg kanunundan düzlemler arası mesafe hesaplanmıştır.

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.3)$$

λ : X-ışını dalga boyu (nm)

θ : (hkl) düzleminin difraksiyon açısı ($^\circ$)

d : (hkl) indisli atom düzlemleri arasındaki mesafe (nm)

İlgili düzlemlere ait kafes sabitleri Eşitlik (3.4) kullanılarak tespit edilmiştir.

$$a = d \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (3.4)$$

a : kafes sabiti (nm)

Bragg kanunundaki d veya a 'nın hassasiyeti $\sin\theta$ 'ya bağlı olarak değişir. Bu değişim lineer olmadığından kafes sabitini hassas bir şekilde belirlemek için lineer bir ilişki veren bir fonksiyon gereklidir. Bunun için $\sin^2\theta - a$ ekstrapolasyon grafiği kullanılmaktadır. Bu grafikten en küçük kareler methoduyla verilere ait (3.5) no'lu eşitlikle gösterilen doğrunun denklemi bulunur.

$$a = K \sin^2 \theta + b \quad (3.5)$$

K : doğrunun eğimi

b : sabit

Bu denklemle $\sin^2\theta$ 'nın 1 olduğu ($\theta = 90^\circ$) değerinde gerçek kafes sabiti hesaplanır [80]. Bu çalışmada bahsedilen yöntemle TiC'ün gerçek kafes sabiti belirlenmiştir.

3.4.3. Morfoloji İncelemeleri

3.4.3.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizleri sırasında yüksek çözünürlüğe ve kontrasta sahip görüntüler elde etmek amacıyla tüm numuneler vakum altında 90 s süre ile altın kaplanmıştır. Numunelerin morfoloji incelemeleri, Jeol 5600 ve Jeol 6335 marka Taramalı Elektron Mikroskoplarında yapılmıştır. Ayrıca, SEM görüntüleri kullanılarak ürünlerin ortalama partikül boyutları tespit edilmiştir.

3.4.3.2. Yüksek Çözünürlüklü Geçirim Elektron Mikroskobu (HR-TEM) Analizi

Metan gazından kimyasal buhar biriktirme yoluyla karbon kaplanmış oksit tozları, etanol (C_2H_5OH) ile karıştırılmış ve daha sonra bu karışım TEM gridi üzerine damlatılarak analiz için numune hazırlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Numuneler, Jeol 2100 LaB₆ marka Yüksek Çözünürlüklü Geçirim Elektron Mikroskobu (HR-TEM) ile incelenmiştir.

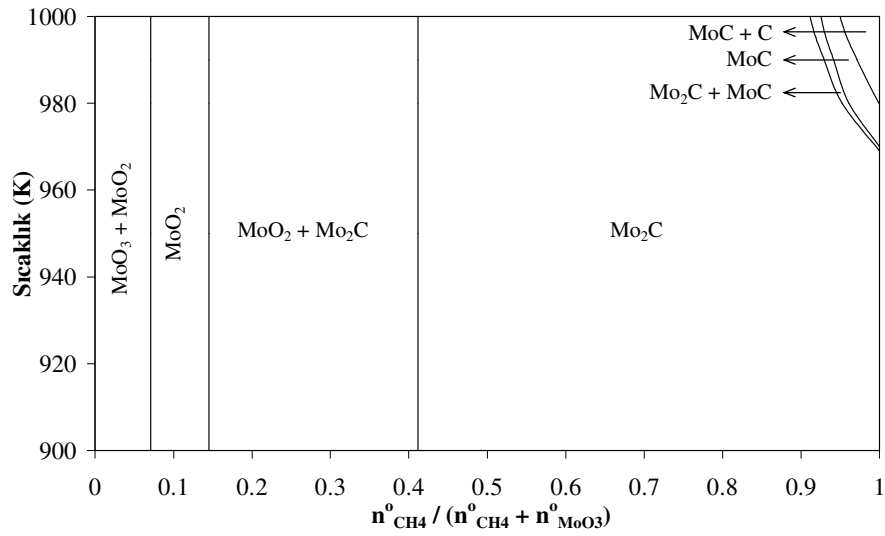
4. BULGULAR

4.1. Mo₂C SENTEZİ

4.1.1. MoO₃'ün Buhar Fazından Yoğunlaştırılması ve H₂+CH₄ Gazıyla Reaksiyonu

4.1.1.1. Termodinamik Analiz Sonuçları

Mo₂C sentezi amacıyla MoO₃–H₂–CH₄ sisteminde 900–1000 K aralığında yapılan termodinamik analizde gaz fazı için 72 bileşen dikkate alınmıştır. Bunlar arasında H₂, CH₄, CH₃, C₂H₄, C₂H₆, CH₂O, MoO, H₂O, CO, CO₂ ve H₂MoO₄ bulunmaktadır. Yoğun faz için MoO₃, MoO₂, Mo, Mo₂C, MoC ve C göz önüne alınmıştır. Tüm hesaplamalarda MoO₃ miktarı 0.001 mol ve H₂/CH₄ mol oranı ise 9.25 olarak sabit tutulmuştur. Kararlı durumdaki katı faz alanları, sıcaklık ve CH₄ mol kesrine [$n_{CH_4}^0 / (n_{CH_4}^0 + n_{MoO_3}^0)$] bağlı olarak Şekil 4.1'de gösterilmektedir.



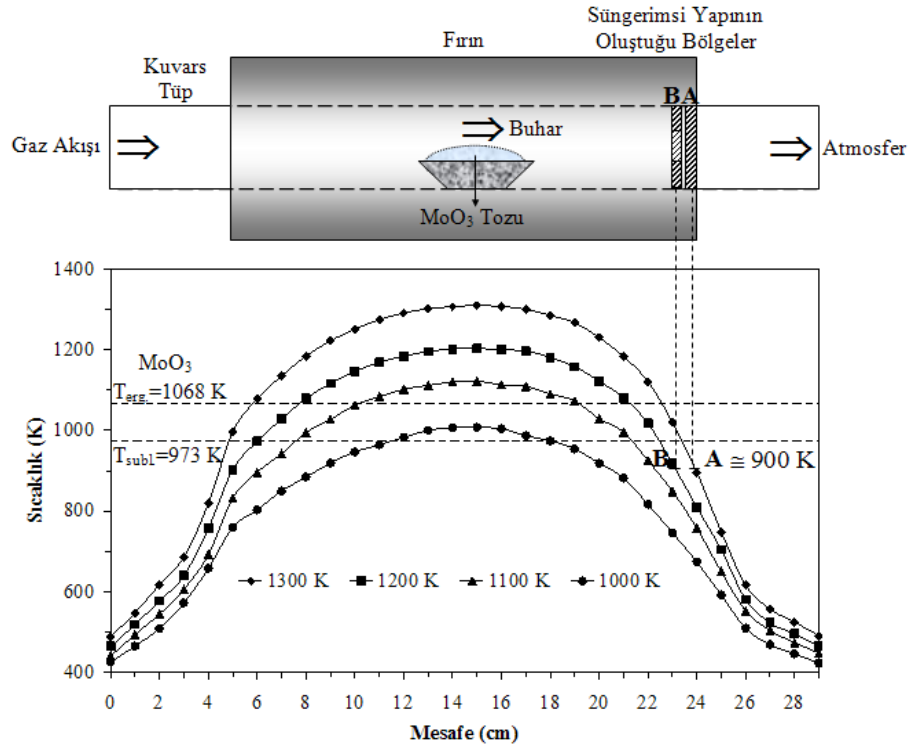
Şekil 4.1 : MoO₃ – H₂ – CH₄ sistemi için denge durumundaki kararlı katı faz alanlarının CH₄ mol kesri ve sıcaklıkla değişimi ($n_{MoO_3}^0 = 0.001$ mol, $n_{H_2}^0 / n_{CH_4}^0 = 9.25$)

Şekilden, 900–1000 K aralığındaki kararlı katı faz alanlarının MoO₃+MoO₂, MoO₂, MoO₂+Mo₂C, Mo₂C, Mo₂C+MoC, MoC ve MoC+C olduğu anlaşılmaktadır. Artan CH₄ mol kesri ile MoO₃, MoO₂'e indirgenmekte ve daha sonra Mo₂C oluşmaktadır. MoC ve serbest C içeren bölgeler, 970 K'in üstündeki sıcaklıklarda ve yüksek CH₄ mol

kesirlerinde ortaya çıkmaktadır. Bu sıcaklığın altında ise yüksek CH_4 mol kesirlerinde bile tek faz Mo_2C kararlı durumdadır. Böylece yapılan termodinamik analiz sonucunda ilgili sıcaklıklarda MoO_3 'ten H_2+CH_4 gaz karışımı ile Mo_2C sentezinin mümkün olduğu saptanmıştır.

4.1.1.2. Süblimasyon, Yoğunlaştırma, Karbürizasyon ve Morfolojik Analiz

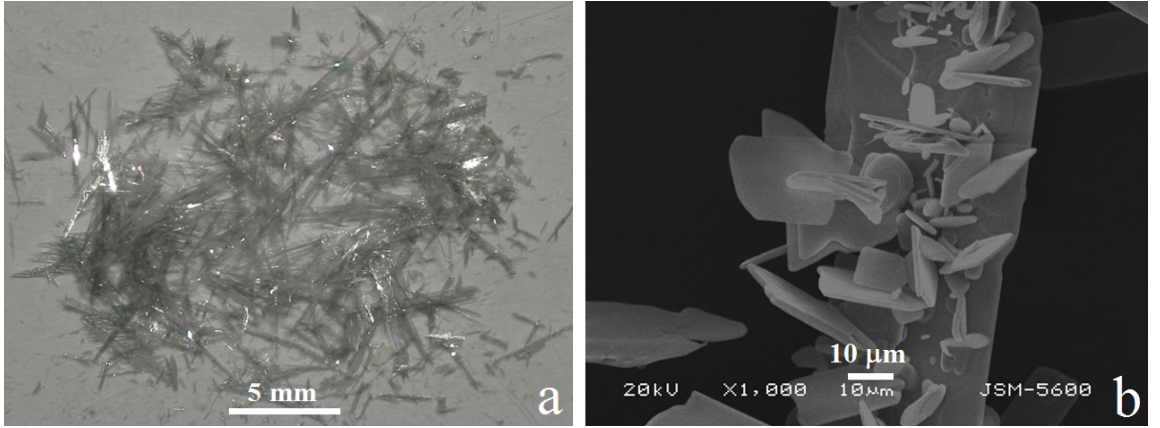
MoO_3 tozu, fırın merkez sıcaklığının 1000, 1100, 1200 ve 1300 K'e ısıtılması sırasında buharlaşmıştır. Oksit buharı, Ar gazı akışında kuvars tüpün soğuk tarafına doğru taşınarak yoğunlaşmış ve süngerimsi yapı oluşmuştur. Şekil 4.2'de bu yapının belirgin miktarda gözlemlendiği bölgeler (A ve B) ile sıcaklık profilleri verilmektedir.



Şekil 4.2 : 1000–1300 K için sıcaklık profilleri ve süngerimsi yapının gözlemlendiği bölgelerin şematik gösterimi

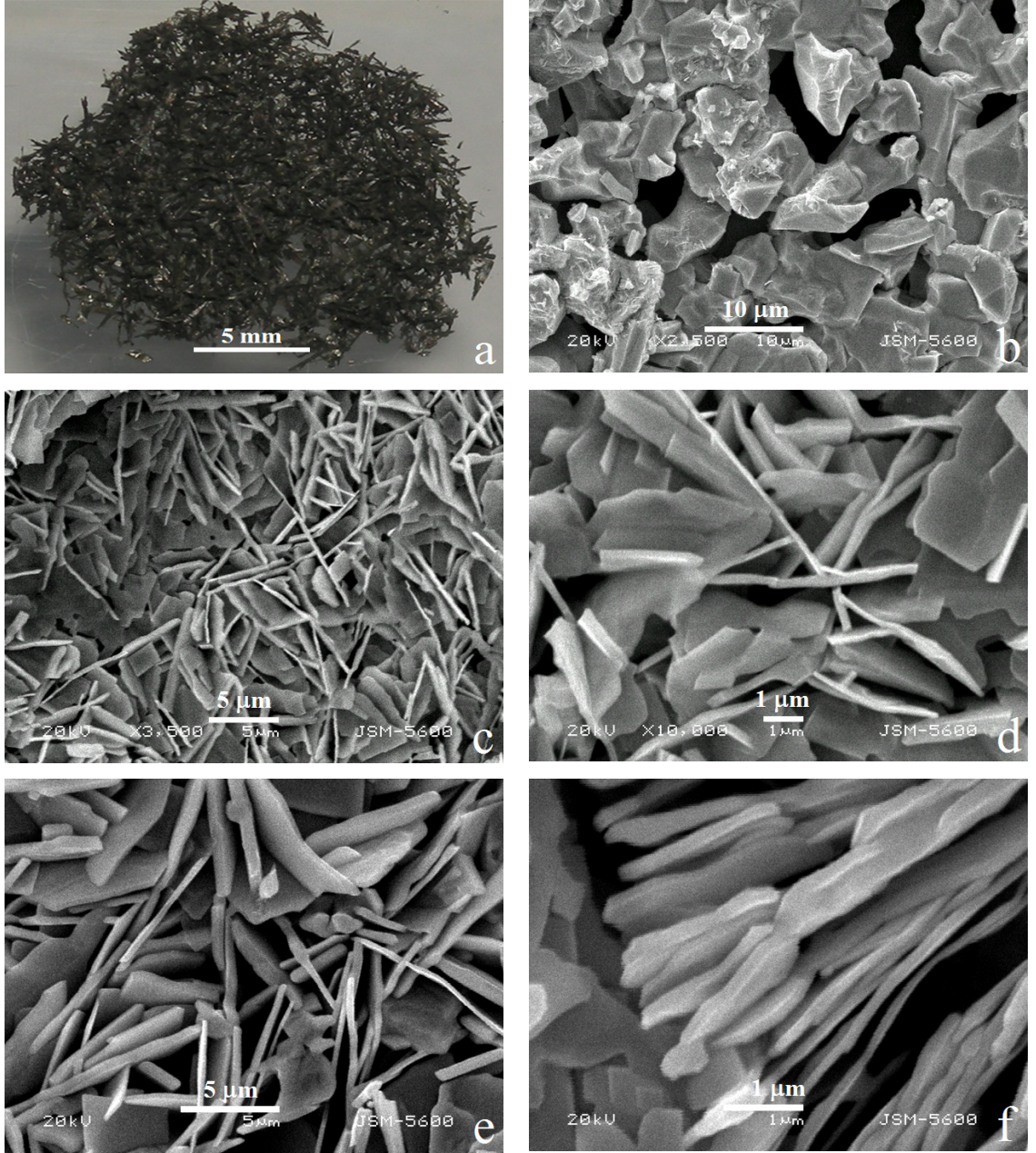
Isıtma sıcaklığı 1300 K iken süngerimsi yapının, kuvars tüpün çıkış kısmında ~900 K sıcaklık bölgesinde (A) tüp kesitini doldurduğu gözlemlenmiştir. 1200 K'e ısıtmada ise yoğunlaşan oksidin kesiti tam olarak doldurmadığı ve dairesel şerit şeklinde yapının B ile gösterilen bölgede ortaya çıktığı tespit edilmiştir. Isıtma sıcaklıklarının 1100 ve 1000 K olduğu durumda gaz fazındaki oksidin tüp eksenini boyunca yoğunlaştığı görülmüştür. Ayrıca 1000 K'e ısıtma sırasında alümina kayıkçık içinde buharlaşmamış MoO_3 kaldığı saptanmıştır.

Yoğunlaştırılan oksidin (Şekil 4.2’de A bölgesindeki) makro resmi ve SEM görüntüsü Şekil 4.3’te sergilenmektedir. Şekil 4.3a’da süngerimsi yapının parlak renkli ve geniş plaka şeklinde kristallerden oluştuğu anlaşılmaktadır. Deneysel çalışmalarda gaz fazındaki oksidin öncelikle kuvars tüpün cidarında yoğunlaştığı, daha sonra iç kısma doğru büyüyerek (radyal büyüme) tüp kesitini doldurduğu ve ağ oluşturduğu gözlenmiştir. Radyal büyüme gösteren kısmın SEM görüntüsünde (Şekil 4.3b) ise, çoklu çekirdekleşmenin oluştuğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.3 : Buhar fazından yoğunlaştırılan oksidin (a) makro resmi ve (b) SEM görüntüsü.
Sentez koşulları : 1300/900 K (Ar gaz akışı : 85 cm³/dk)

Buhar fazından molibden oksidin ~900 K’de biriktirilmesinden sonra H₂ ve CH₄ gazı 60 dk süreyle sisteme verilmiştir. Reaktif gazların biriktirilen oksit ağı içerisinde geçebildiği gözlenmiştir. Şekil 4.4’te reaksiyon ürünün makro fotoğrafı ve SEM görüntüleri verilmektedir. Şekil 4.4a’da koyu gri renkli süngerimsi kitlenin makro boyuttaki morfolojisi görülmektedir. Kalınlığı ~3 mm ve çapı ~20 mm olan ürünün reaksiyon sonrası mekanik olarak daha sağlam olduğu gözlenmiştir. Reaksiyon ürünlerine ait SEM görüntüleri, Şekil 4.4b-f’de sergilenmektedir. Morfolojilerden, öncelikle tüp cidarında çok yüzeyli kaba kristaller (Şekil 4.4b) oluştuktan sonra yapının ince kesitli plakalar halinde büyüme gösterdiği (Şekil 4.4c-f) anlaşılmıştır. Tabaka kalınlıklarının ise 90–380 nm arasında değiştiği belirlenmiştir. Ayrıca, fırın merkez sıcaklığının (1200 ve 1300 K) ve çalışılan reaktif gaz bileşimlerinin morfoloji üzerine belirgin bir etkisi olmadığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.4 : Reaksiyon ürününün (a) makro fotoğrafı ve (b-f) SEM görüntüleri.

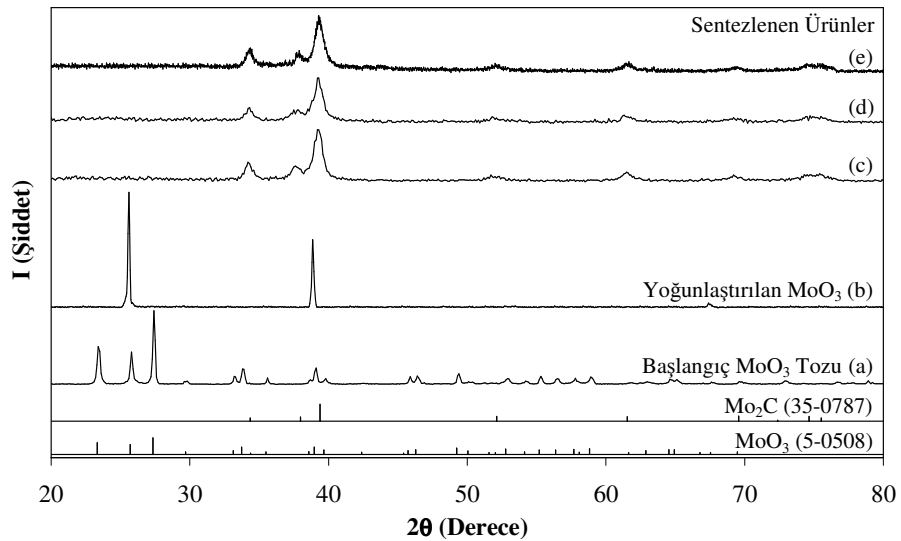
(b) tüp cidarındaki yapı, (c-f) iç kısımlardaki yapı (Reaksiyon süresi : 60 dk)

Sentez koşulları : (a-d) 1300/900 K, H_2 ($370 \text{ cm}^3/\text{dk}$) + CH_4 ($40 \text{ cm}^3/\text{dk}$); (e) 1300/900K, H_2 ($370 \text{ cm}^3/\text{dk}$) + CH_4 ($20 \text{ cm}^3/\text{dk}$) ve (f) 1200/900 K, H_2 ($370 \text{ cm}^3/\text{dk}$) + CH_4 ($40 \text{ cm}^3/\text{dk}$)

4.1.1.3. Faz Analizi

Başlangıç oksit tozuna, buhar fazından yoğunlaştırılan numuneye ve karbürizasyon sonrası sentezlenen ürünlere ait X-ışınları difraksiyon paternleri Şekil 4.5'te verilmektedir. Başlangıç tozu (Şekil 4.5a), literatürde [79] verilen ortorombik yapıdaki MoO_3 'in (PDF No: 5-0508) tüm piklerini sergilemektedir. Buhar fazından yoğunlaştırılan oksidin (Şekil 4.5b) ise ortorombik MoO_3 'in sadece $\{0 \text{ k } 0\}$

düzlemlerine ait difraksiyon piklerini verdiği saptanmıştır. Bu pikler 25.6° , 38.85° ve 67.40° difraksiyon açılarındaki olup sırasıyla (0 4 0), (0 6 0) ve (0 10 0) kristal düzlemlerine aittir. Hesaplanmış olan düzlemler arası mesafeler (0.348, 0.232 ve 0.139 nm) MoO_3 'ün literatürdeki [79] değerleriyle (0.346, 0.231 ve 0.139 nm) ile örtüşmektedir. Yoğunlaştırılmış oksit tozundaki {0 k 0} düzlemlerine ait pik şiddetlerinin de standart pik şiddetleri ile uyumlu olduğu Şekil 4.5'ten anlaşılmaktadır. Bu sonuçlar, buhar fazından yoğunlaştırılan MoO_3 'ün {0 k 0} kristal düzlemlerinde tercihli büyüdüğünü ifade etmektedir. Oksidin $\text{H}_2 + \text{CH}_4$ gaz karışımlarıyla reaksiyonu sonrasında elde edilen ürünlerin hegzagonal Mo_2C (PDF No: 35-0787) olduğu XRD paternlerinden (Şekil 4.5c-e) anlaşılmaktadır. XRD analiz sonuçları, ürünlerde serbest karbon ve molibden oksidin bulunmadığını göstermektedir. Karbürizasyon sonrası elde edilen ürünlerin XRD piklerinin geniş olması kristal boyutunun küçük ve/veya mikrodeformasyonun yüksek olduğuna işaret etmektedir. Eşitlik (3.2) kullanılarak yapılan hesaplar sonucunda sentezlenen ürünlerdeki mikrodeformasyonun yaklaşık % 0.5 ve kristal boyutlarının ~90 nm olduğu belirlenmiştir. Mikrodeformasyon, ortorombik MoO_3 'ün hegzagonal Mo_2C 'e dönüşümü sırasında gerçekleşmiştir.

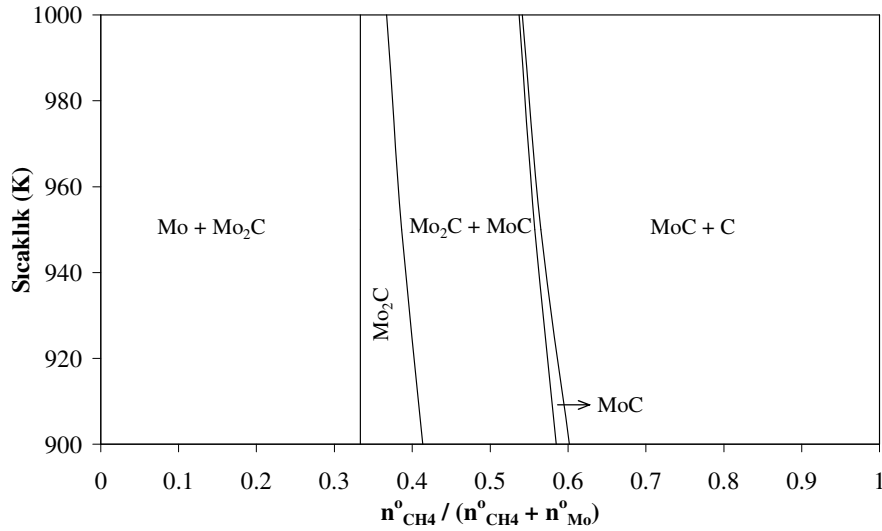


Şekil 4.5 : (a) Başlangıç oksit tozu, (b) buhar fazından yoğunlaştırılan oksit ve (c-e) 60 dk'lık karbürizasyon sonrası sentezlenen ürünlerin XRD paternleri.
Sentez koşulları : (b) 1300/900 K, (c) 1200/900 K, H_2 ($370 \text{ cm}^3/\text{dk}$) + CH_4 ($40 \text{ cm}^3/\text{dk}$),
(d) 1300/900K, H_2 ($370 \text{ cm}^3/\text{dk}$) + CH_4 ($20 \text{ cm}^3/\text{dk}$) ve
(e) 1300/900 K, H_2 ($370 \text{ cm}^3/\text{dk}$) + CH_4 ($40 \text{ cm}^3/\text{dk}$)

4.1.2. MoO₃'in Isıtma Sırasında H₂ Atmosferinde İndirgenmesi ve Mo'in Saf CH₄ Gazıyla Reaksiyonu

4.1.2.1. Termodinamik Analiz Sonuçları

Mo'den saf CH₄ gazıyla Mo₂C sentezi için Mo-CH₄ sisteminde 900–1000 K aralığında termodinamik analiz yapılmıştır. Bunun için gaz fazında 46 bileşen dikkate alınmıştır. Bunlar arasında H₂, CH₄, CH₃, C₂H₄ ve C₂H₆ gazları bulunmaktadır. Yoğun fazlar ise Mo, Mo₂C, MoC ve C'dan oluşmaktadır. Hesaplamalarda Mo miktarı 0.001 mol olarak sabit tutulmuştur. Hesap sonuçları, Şekil 4.6'da sıcaklık ve CH₄ mol kesri $[n_{CH_4}^0 / (n_{CH_4}^0 + n_{Mo}^0)]$ ile kararlı faz alanlarındaki değişimi gösteren katı hal denge diyagramı olarak gösterilmektedir.

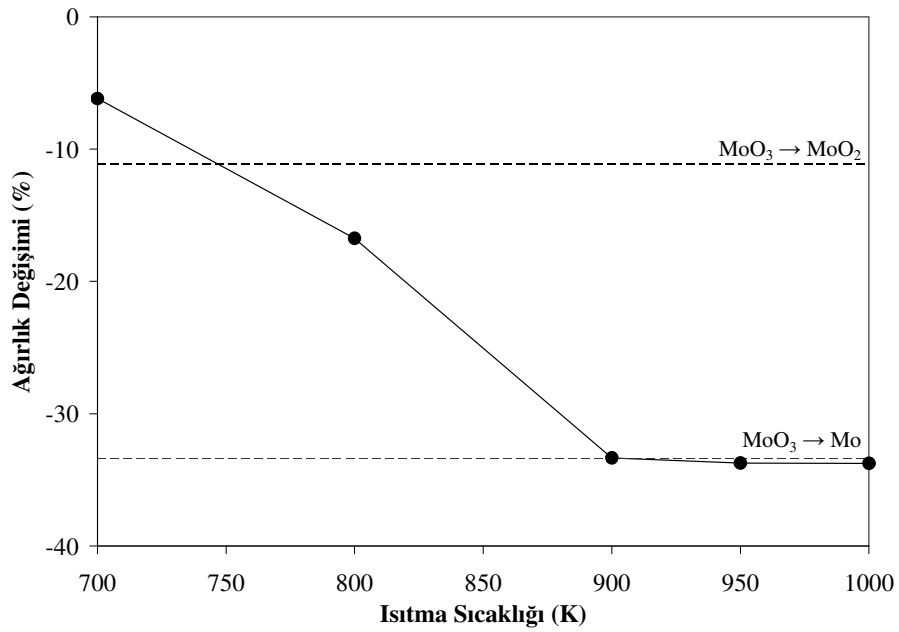


Şekil 4.6 : Mo-CH₄ sistemi için denge durumundaki kararlı katı faz alanlarının CH₄ mol kesri ve sıcaklıkla değişimi

Katı hal denge diyagramı, 900–1000 K aralığında CH₄ mol kesrinin artmasıyla sırasıyla Mo+Mo₂C, Mo₂C, Mo₂C+MoC, MoC ve MoC+C faz alanlarının oluşacağını göstermektedir. Sıcaklığın artması ile birlikte tek faz Mo₂C ve tek faz MoC faz bölgelerinin daraldığı, serbest C içeren bölgenin (MoC+C) ise genişlediği diyagramdan anlaşılmaktadır. Tek faz Mo₂C bölgesi 900 ve 1000 K'de 0.333 mol kesrinde (stokiyometrik oran) başlarken; 900 K'de 0.413 mol kesrinde, 1000 K'de 0.367 mol kesrinde son bulmaktadır. Mo-CH₄ sisteminde yapılan termodinamik analizden 900–1000 K aralığında Mo'den saf CH₄ gazı ile tek faz Mo₂C sentezinin mümkün olduğu anlaşılmıştır.

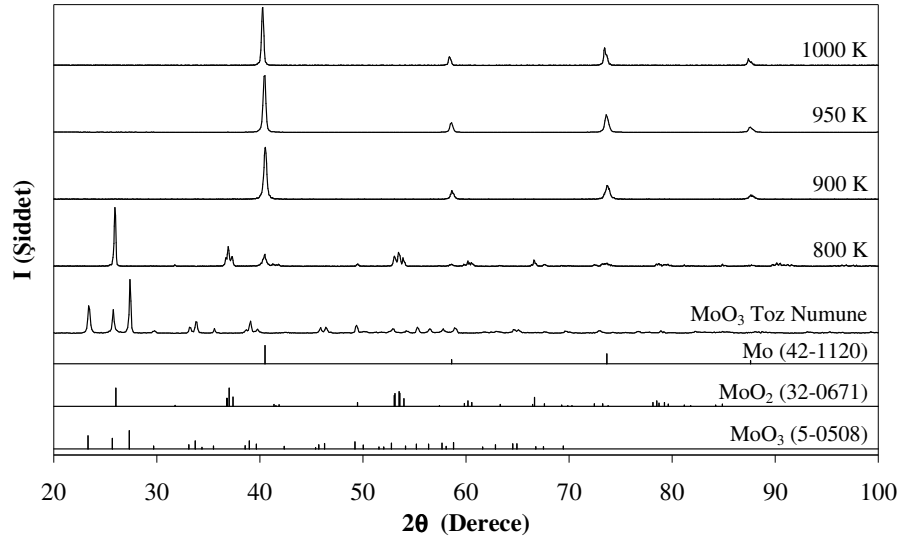
4.1.2.2. H_2 Atmosferinde Isıtma Sırasında MoO_3 Tozunun İndirgenmesi

H_2 atmosferinde ısıtma sırasında oksit tozundaki ağırlık değişimi, Şekil 4.7’de görülmektedir. Şekildeki yatay kesikli çizgiler, MoO_3 ’ten MoO_2 ’e ve MoO_3 ’ten Mo ’e dönüşüm için gerekli teorik ağırlık değişimlerini göstermektedir. Şekilden artan ısıtma sıcaklığı ile ürünlerdeki ağırlığın azaldığı, ~750 K’de MoO_3 ’ten MoO_2 ’e dönüşüm için hesaplanan değeri (% 11.12) geçtiği anlaşılmaktadır. Ayrıca 900 K’e H_2 atmosferinde ısıtma sonrasındaki ağırlık değişimi, MoO_3 ’in Mo ’e indirgenmesi için gereken teorik ağırlık kaybı (% 33.35) değerine ulaşmaktadır.



Şekil 4.7 : H_2 atmosferinde ısıtma sırasında MoO_3 tozundaki ağırlık değişimi

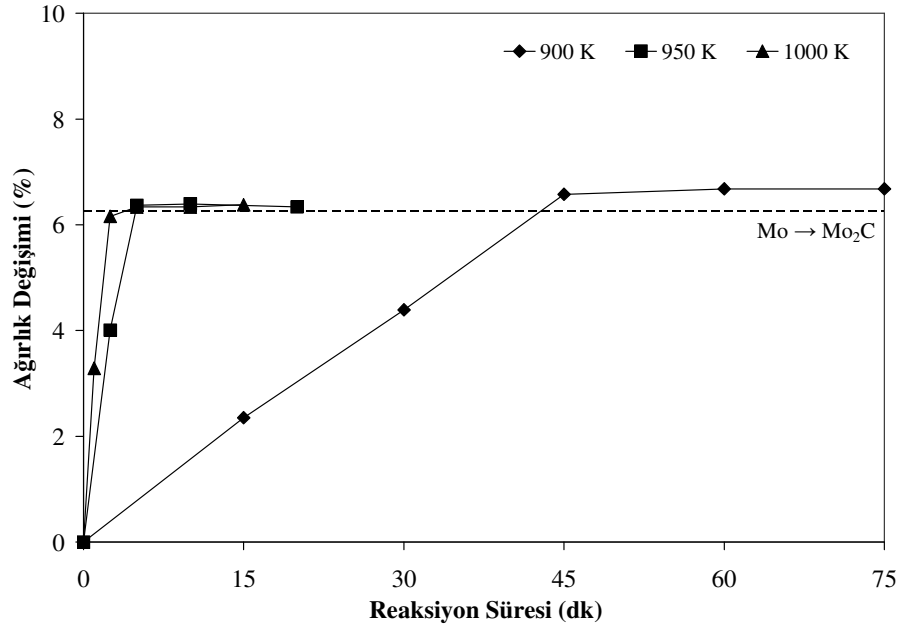
Başlangıç tozuna (MoO_3) ve H_2 atmosferinde ısıtma sırasında elde edilen ürünlere ait X-ışınları difraksiyon paternleri Şekil 4.8’de sergilenmektedir. MoO_3 ’in H_2 atmosferinde 800 K’e ısıtma sonrası Mo ve MoO_2 ’e dönüştüğü ilgili paternlerden anlaşılmıştır. Isıtma sıcaklığının ≥ 900 K olduğu durumlarda ise Mo ’e indirgenmenin tamamlandığı belirlenmiştir.



Şekil 4.8 : Başlangıç oksit (MoO₃) tozunun ve H₂ atmosferinde ısıtma sırasında elde edilen ürünlerin X-ışınları difraksiyon paternleri

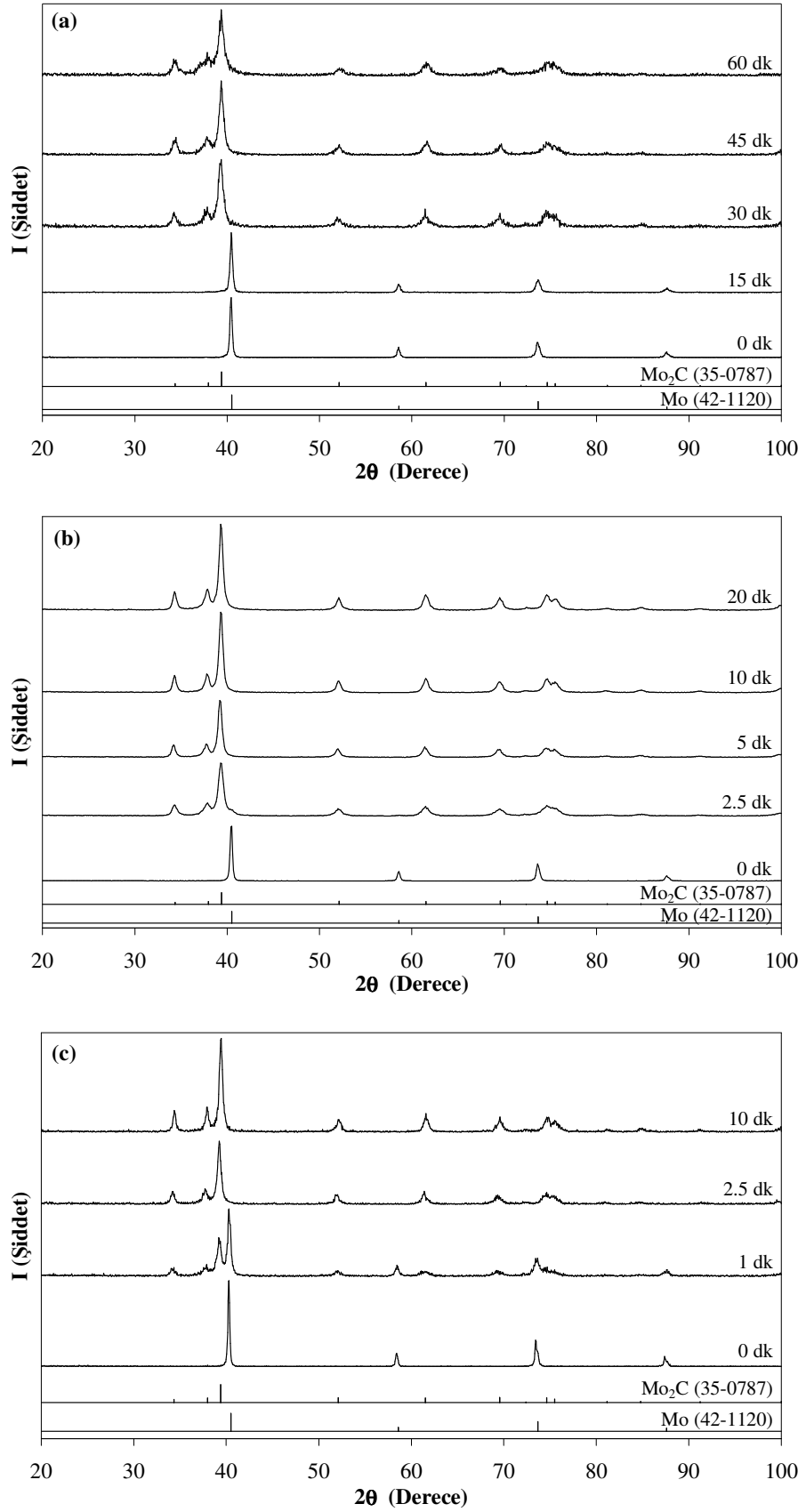
4.1.2.3. İndirgenmiş Ürünün Saf CH₄ Gazıyla İzotermal Reaksiyonu

H₂ atmosferinde ısıtma sırasında elde edilen ürünlerin ağırlık değişim grafiği (Şekil 4.7) ve XRD paternleri (Şekil 4.8), 900, 950 ve 1000 K'de saf Mo elde edildiğini ve bu sıcaklıklara çıkıldıktan sonra karbürizasyona başlanılabileceğini göstermiştir. Şekil 4.9'da 900, 950 ve 1000 K'de saf CH₄ atmosferinde değişik sürelerde sentezlenmiş olan ürünlerin ağırlık değişimleri verilmektedir. Şekilden, 900 K'de 45 dk, 950 K'de 5 dk ve 1000 K'de ise 2.5 dk'ya kadar artan reaksiyon süresi ile ürün ağırlığının hemen hemen lineer olarak arttığı görülmektedir. Ayrıca, ağırlıktaki değişim, Mo'in Mo₂C'e dönüşmesi için gereken teorik ağırlık değişimi (% 6.26) civarında sabitlenmiştir.



Şekil 4.9 : Mo'in saf CH₄ atmosferinde izotermal karbürizasyonu sırasında reaksiyon süresinin ağırlık değişimine etkisi

Mo'in saf CH₄ atmosferinde 900, 950 ve 1000 K'de değişik sürelerdeki reaksiyonları sonrası elde edilen ürünlere ait X-ışınları difraksiyon paternleri sırasıyla Şekil 4.10a-c'de sergilenmektedir. Şekil 4.10a'da verilen 900 K – 15 dk deneysel şartlı ürüne ait paternden, başlangıç anına göre belirgin bir değişim olmadığı ve ürünün hala Mo'den oluştuğu görülmektedir. Bu sıcaklıkta Mo'nin daha uzun sürelerde (≥ 30 dk) Mo₂C'e dönüştüğü ilgili paternlerden anlaşılmaktadır. Daha yüksek sıcaklıkta (950 K) ise 2.5 dk'lık reaksiyon sonrası hala düşük şiddetli Mo pikinin bulunduğu; 5 dk içinde tek faz Mo₂C'ün oluştuğu Şekil 4.10b'den görülmektedir. Çalışılan en yüksek sıcaklık olan 1000 K'de ise 2.5 dk gibi çok kısa sürede Mo₂C'e dönüşüm tamamlanmaktadır.



Şekil 4.10 : Mo'in saf CH₄ atmosferinde izotermal karbürizasyonu sonrası elde edilen ürünlerin X-ışınları difraksiyon paternleri (a: 900 K, b: 950 K, c: 1000 K)

Ağırlık değişimleri ile XRD sonuçları Mo'in saf CH₄ gazı ile karbürizasyonunun 900 K'de 45 dk, 950 K'de 5 dk, ve 1000 K'de ise 2.5 dk içinde tamamlandığını ortaya koymuştur.

Şekil 4.8 ve Şekil 4.10'daki XRD paternlerinden MoO₃'ten Mo'e ve Mo'den Mo₂C'e dönüşüm sonrası yarı yükseklikteki pik genişliklerinde artış olduğu görülmektedir. Bu sonuç, faz dönüşümleri sırasında kristal büyüklüklerinin azaldığını ifade etmektedir. Tablo 4.1'de başlangıç oksit tozuna ve 900–1000 K aralığında sentezlenen ürünlere ait hesaplanmış kristal büyüklükleri verilmiştir.

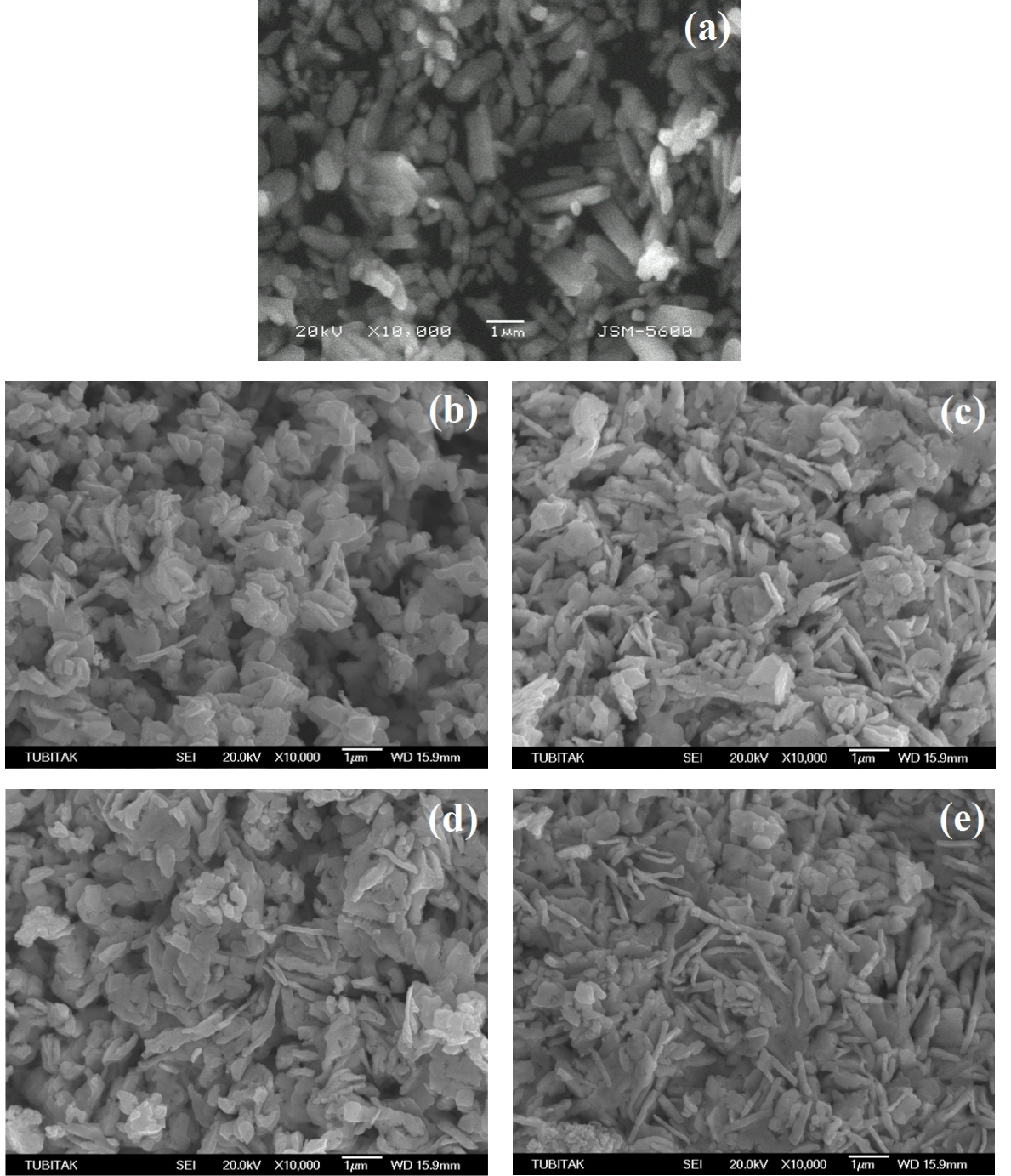
Tablo 4.1 : XRD paternlerinden hesaplanmış olan kristal büyüklükleri

Sıcaklık (K)	Süre (dk)	Faz	Kristal Boyutu (nm)
-	-	MoO ₃	>200
900	0	Mo	87.8
	15	Mo	75.8
	30	Mo ₂ C	26.1
	45	Mo ₂ C	28.0
	60	Mo ₂ C	34.5
950	0	Mo	78.4
	2.5	Mo ₂ C	26.7
	5	Mo ₂ C	28.6
	10	Mo ₂ C	30.3
	20	Mo ₂ C	29.7
1000	0	Mo	186.5
	1	Mo	47.4
	1	Mo ₂ C	36.1
	2.5	Mo ₂ C	34.3
	10	Mo ₂ C	36.8

Başlangıç tozu olan MoO₃'in kristal boyutu >200 nm iken, H₂ atmosferinde 900 ve 950 K'e ısıtma sonrası Mo'e indirgendiğinde kristal boyutunun 80–90 nm; 1000 K'e ısıtma sonrasında ise ~185 nm olduğu Tablo 4.1'den görülmektedir. İndirgeme sırasında yapıdaki oksijen kaybı nedeniyle kristal boyutu azalmaktadır. Artan ısıtma sıcaklığı ile sinterleşme sebebiyle Mo kristal boyutunda artış olmaktadır. Saf CH₄ atmosferinde sentezlenen Mo₂C tozlarının kristal boyutlarının ~30–35 nm aralığında ve Mo'e kıyasla daha küçük olduğu belirlenmiştir. Boyuttaki azalmanın karbürizasyon sırasında bir kristalden çoklu çekirdekleşme sonucu meydana geldiği tahmin edilmektedir. Ayrıca, Mo₂C dönüşümü tamamlandıktan sonra çalışılan şartlarda artan karbürizasyon sıcaklığı ve süresinin kristal boyutu üzerine kayda değer bir etkisinin olmadığı anlaşılmıştır.

4.1.2.4. Morfoloji İncelemeleri

Şekil 4.11’de başlangıç tozu MoO_3 ’in, 900 ve 1000 K’e H_2 atmosferinde ısıtma sırasında Mo’e indirgenmiş ürünlerin, 900 K’de 45 dk ve 1000 K’de 2.5 dk saf CH_4 atmosferinde sentezlenmiş Mo_2C ’ün SEM görüntüleri verilmektedir.



Şekil 4.11 : SEM görüntüleri. (a) MoO_3 tozu, (b) 900 K ve (c) 1000 K’e H_2 atmosferinde ısıtma sırasında indirgenmiş ürün, (d) 900 K’de 45 dk ve (e) 1000 K’de 2.5 dk saf CH_4 atmosferinde sentezlenmiş Mo_2C

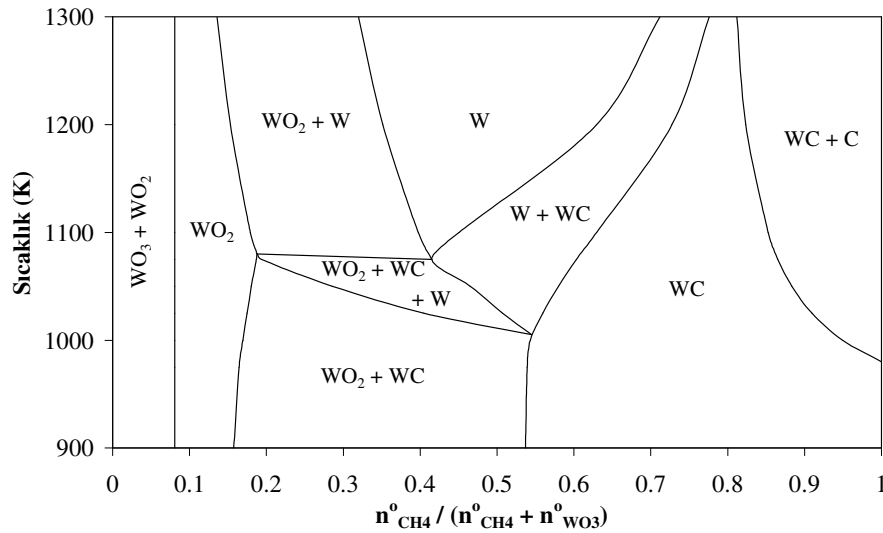
Görüntülerden, uzunluğu $\sim 0.8\text{--}2\ \mu\text{m}$, genişliği $\sim 0.2\text{--}0.65\ \mu\text{m}$ arasında değişen çubuk morfolojisine sahip MoO_3 'in, Mo 'e indirgendiğinde kalınlığı $\sim 60\text{--}150\ \text{nm}$ arasında değişen tabakalı şekle dönüştüğü tespit edilmiştir. Mo_2C dönüşümü sonrası ise tabaka kalınlıklarının $\sim 50\text{--}100\ \text{nm}$ 'ye düştüğü belirlenmiştir.

4.2. WC SENTEZİ

4.2.1. WO_3 'in Ar Atmosferinde Isıtma Sonrası H_2/CH_4 Gaz Karışımıyla Reaksiyonu Sonucu Tek Adımda WC Sentezi

4.2.1.1. Termodinamik Analiz Sonuçları

WC sentezi amacıyla $\text{WO}_3\text{--H}_2\text{--CH}_4$ sisteminde $900\text{--}1300\ \text{K}$ aralığında yapılan termodinamik analizde, gaz fazında $900\text{--}1000\ \text{K}$ için 76 bileşen; $1100\text{--}1300\ \text{K}$ için 46 bileşen dikkate alınmıştır. Bunlar arasında H_2 , CH_4 , CH_3 , C_2H_4 , C_3H_6 , CH_2O , H_2O , CO , CO_2 ve H_2WO_4 bulunmaktadır. Denge durumundaki yoğun fazlar ise WO_3 , WO_2 , H_2WO_4 (sadece $900\text{--}1000\ \text{K}$ için), W , W_2C , WC ve C 'dan oluşmaktadır. Tüm hesaplamalarda WO_3 miktarı $0.001\ \text{mol}$ ve H_2/CH_4 mol oranı 9.25 olarak sabit tutulmuştur. Hesaplama sonuçları, Şekil 4.12'de sıcaklık ve CH_4 mol kesri $[n_{\text{CH}_4}^0/(n_{\text{CH}_4}^0+n_{\text{WO}_3}^0)]$ ile kararlı katı faz alanlarındaki değişimi gösteren denge diyagramı olarak gösterilmektedir.

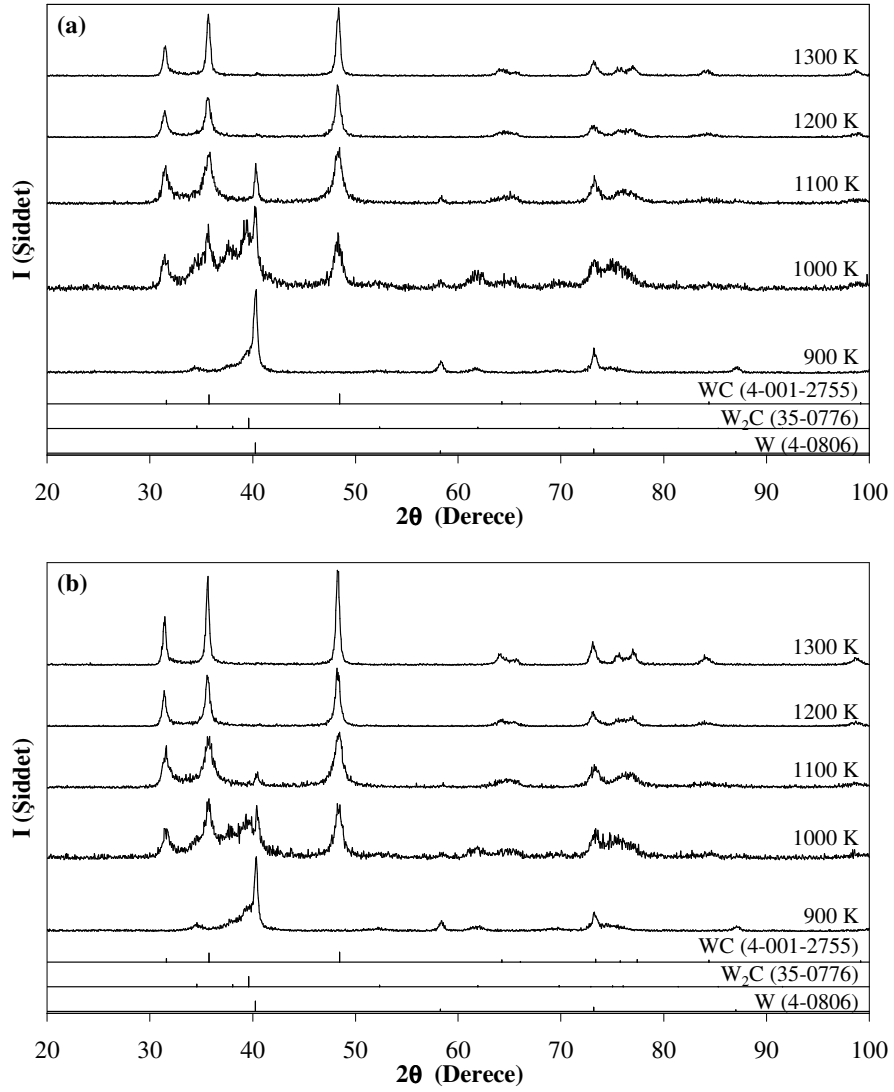


Şekil 4.12 : $\text{WO}_3\text{--H}_2\text{--CH}_4$ sistemi için denge durumundaki kararlı katı faz alanlarının CH_4 mol kesri ve sıcaklıkla değişimi ($n_{\text{WO}_3}^0 = 0.001\ \text{mol}$; $n_{\text{H}_2}^0 / n_{\text{CH}_4}^0 = 9.25$)

Şekil 4.12'den 900–1300 K aralığında kararlı durumdaki katı faz alanlarının WO_3+WO_2 , WO_2 , WO_2+WC , WO_2+W+WC , WO_2+W , W , $W+WC$, WC ve $WC+C$ olduğu görülmektedir. Düşük CH_4 mol kesirlerinde (≤ 0.08) WO_3 'ten WO_2 oluşmakta daha sonra tek faz WO_2 bölgesi kararlı faz alanı olarak göze çarpmaktadır. Düşük sıcaklıklarda (900–1000 K), artan CH_4 mol kesri ile WO_2 'ten WC fazı direkt olarak oluşmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda (1100–1300 K), artan CH_4 mol kesri ile WO_2 önce W 'e indirgenmekte ve daha sonra W 'in karbürizasyonu sonucunda WC oluşmaktadır. Daha da yüksek CH_4 mol kesirlerinde ise WC fazının yanında serbest C ortaya çıkmaktadır. Ara sıcaklık kademesinde (1000–1100 K) ise WC , hem WO_2 'ten hem de W 'den oluşmaktadır. Ayrıca, tek faz WC bölgesinin artan sıcaklıkla daraldığı görülmektedir. Örneğin tek faz WC bölgesi, 900 K'de ≥ 0.54 CH_4 mol kesirlerinde, 1300 K'de ise 0.78–0.81 CH_4 mol kesri aralığında oluşmaktadır. Yapılan termodinamik analiz sonucunda WO_3 'in H_2+CH_4 gaz karışımıyla reaksiyonu sonucu tek faz WC sentezinin mümkün olduğu belirlenmiştir.

4.2.1.2. XRD Analiz Sonuçları

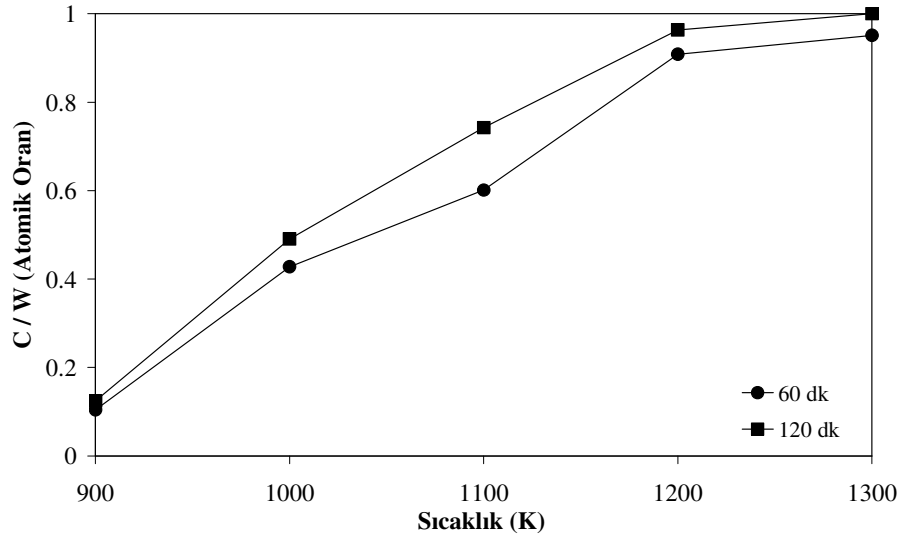
Şekil 4.13'te 900–1300 K aralığında yapılan 60 ve 120 dk'lık deneyler sonrası elde edilen ürünlerin XRD paternleri görülmektedir. Reaksiyon süresi 60 dk (Şekil 4.13a) için 900 K'deki üründe ana faz olarak W ve az miktarda W_2C saptanmıştır. Sıcaklık 1000 K'e çıkarıldığında, ürünün W , W_2C ve WC fazlarından oluştuğu anlaşılmıştır. 1100 K'deki üründe W_2C pikleri gözükmezken 1000 K'deki ürüne göre W 'e ait pik şiddetlerinin zayıfladığı ve WC pik şiddetlerinin arttığı tespit edilmiştir. 1200 ve 1300 K'deki ürünlerin ana faz WC 'ün yanında çok düşük miktarda W içerdiği saptanmıştır. Bu sonuçlar, 900–1300 K sıcaklık aralığında kullanılan reaktif gaz bileşiminde 60 dk reaksiyon süresinde saf WC elde edilemediği anlamına gelmektedir. Sisteme verilen toplam reaktif gaz miktarı aynı kalmak şartıyla 120 dk sürede yapılan deneyler sonrası elde edilen ürünlerin XRD paternleri de (Şekil 4.13b) benzer davranış sergilemektedir. Fakat, 60 dk'lık deneylere kıyasla 900–1200 K aralığında 120 dk'da sentezlenen ürünlerde W pik şiddetlerinin düştüğü (daha az miktarda W içerdiği) ve 1300 K'de tek faz WC elde edildiği ilgili paternlerden anlaşılmaktadır.



Şekil 4.13 : 900–1300 K aralığında sentezlenen ürünlerin XRD paternleri
(a: 60 dk, b: 120 dk)

Şekil 4.14'te XRD paternlerindeki her fazın ana pik şiddetinin, fazların ana pik şiddetlerinin toplamına oranlanması sonucu hesaplanmış faz bileşimlerinden tespit edilen tahmini karbürizasyon oranları (C/W) verilmektedir. Karbürizasyon oranı grafikleri, deney sonuçlarını genel olarak özetlemektedir. Şekilden, her iki sürede sentezlenen ürünlerde, yükselen sıcaklıkla karbürizasyonun arttığı anlaşılmaktadır. Toplam reaktif gaz miktarı her iki sürede yapılan deneyler için aynı olsa bile 60 dk'lık ürünlerin karbürizasyon oranlarının 120 dk'lık ürünlerden her zaman daha düşük olduğu ve tek faz WC sentezinin ancak 1300 K'de 120 dk'lık reaksiyon sonucu sağlanabildiği belirlenmiştir. Karbürizasyonun uzun süreli deneylerde daha etkili olması, reaktif gazların tüp içerisinde kalış süresinin daha fazla olması (daha yavaş gaz akışı) nedeniyle

daha fazla CH_4 gazının parçalanmasına, dolayısıyla daha fazla C oluşumuna işaret etmektedir.

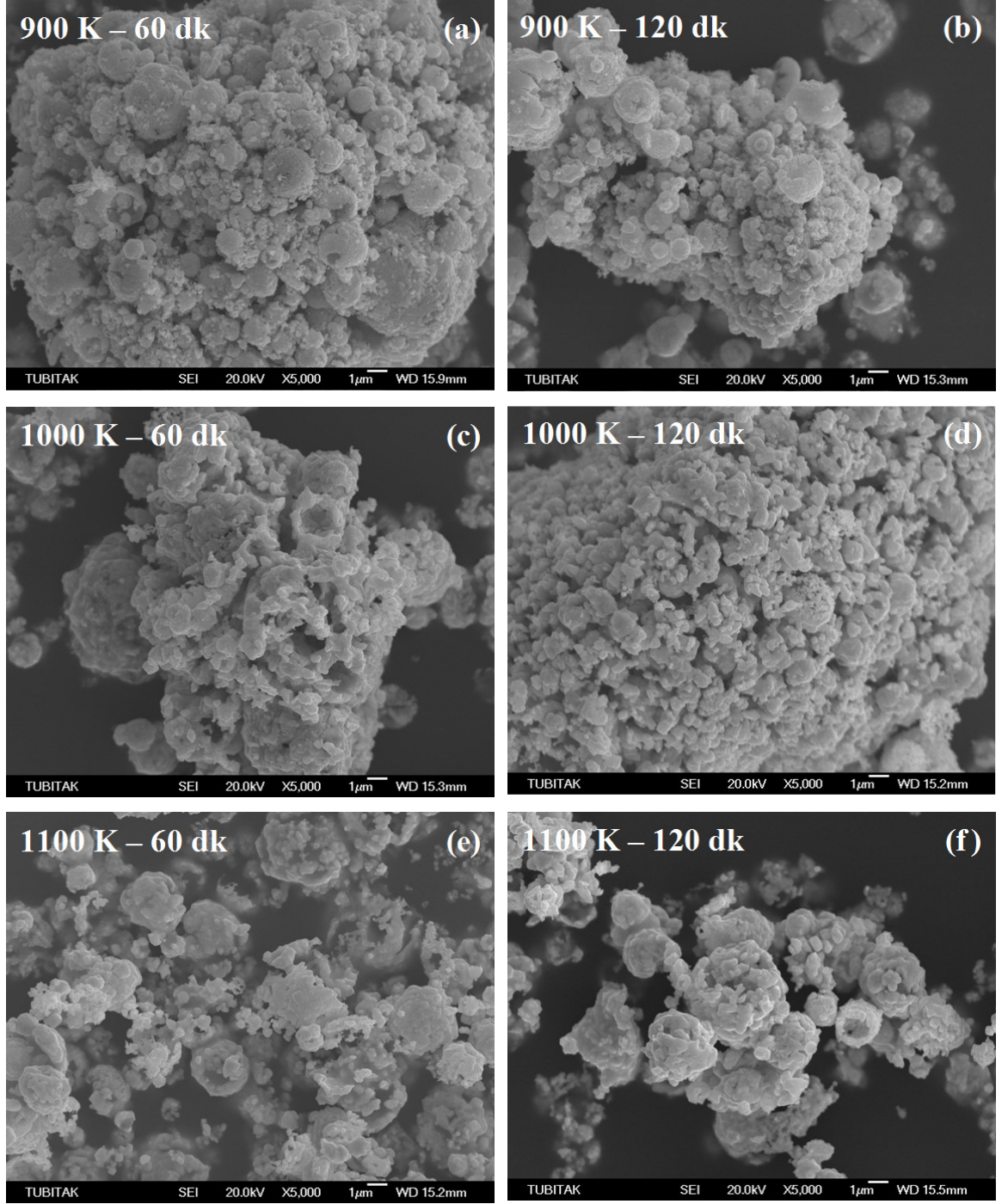


Şekil 4.14 : Sıcaklık ve süreye bağlı olarak tahmini karbürizasyon oranlarındaki (C / W) değişim

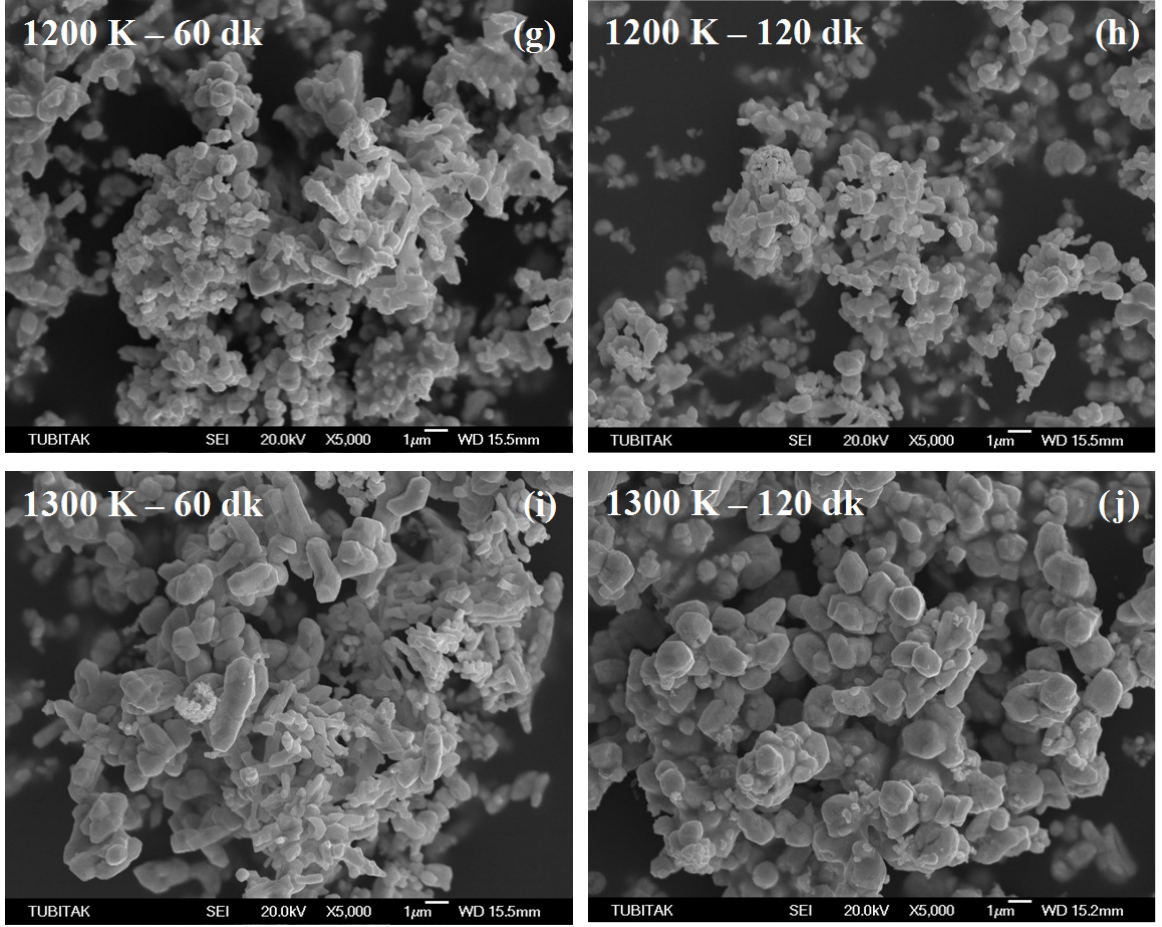
XRD paternlerindeki piklerin yarı yükseklikteki genişlikleri belirlenerek başlangıç tozu WO_3 'ün ve reaksiyon ürünlerinin kristal boyutları (3.2) no'lu eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır. Tüm ürünlerde mikrodeformasyon değerlerinin ihmal edilebilir düzeyde olduğu saptanmıştır. WO_3 tozunun kristal boyutu ~50 nm iken; 900 K'de 60 ve 120 dk sürelerde sentezlenen ürünlerdeki W'nin kristal boyutları sırasıyla 32 ve 40 nm olarak hesap edilmiştir. 1000, 1100 ve 1200 K'de sentezlenen WC'ün kristal boyutlarının ise 60 ve 120 dk'lık sürelerde sırasıyla 20–26 ve 30–34 nm aralığında olduğu bulunmuştur. 1300 K'de yapılan deneyler sonrası her iki süre için de sentezlenen ürünlerin kristal boyutlarının ~50 nm olduğu belirlenmiştir.

4.2.1.3. Morfoloji İncelemeleri

Şekil 4.15'te 900–1300 K aralığında 60 ve 120 dk'lık sürelerde sentezlenen ürünlerin morfolojileri görülmektedir. SEM görüntülerinden, artan sıcaklık ve süre ile partikül boyutlarında büyüme meydana geldiği anlaşılmaktadır. Tek faz WC'ün elde edildiği 1300 K – 120 dk deneysel şarttaki üründe partikül boyutunun 0.2–1.5 μm arasında olduğu saptanmıştır.



(Şekil devam ediyor)

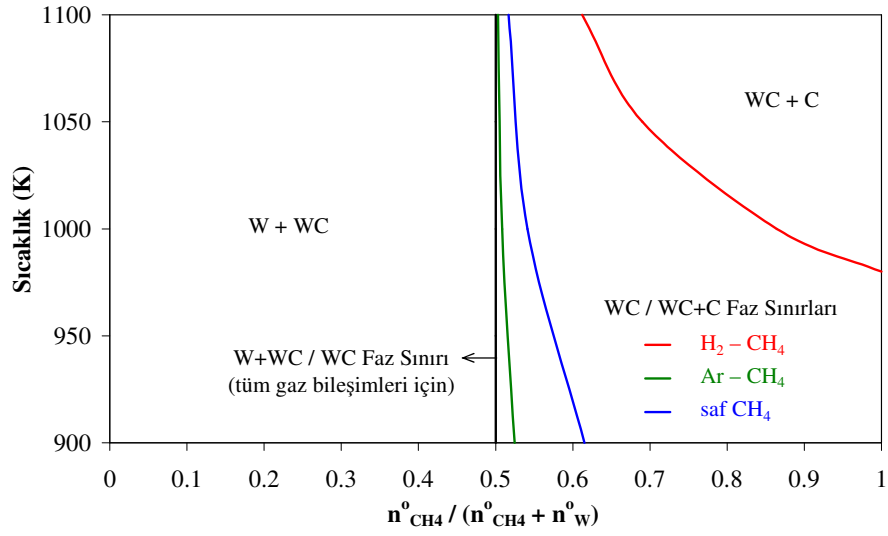


Şekil 4.15 : H_2+CH_4 gaz karışımıyla 900–1300 K’de sentezlenen ürünlerin SEM görüntüleri
 (a), (c), (e), (g), (i) için H_2 : 370 cm³/dk, CH_4 : 40 cm³/dk
 (b), (d), (f), (h), (j) için H_2 : 185 cm³/dk, CH_4 : 20 cm³/dk

4.2.2. H_2 Atmosferinde Isıtma Sırasında WO_3 ’in İndirgenmesi ve Önceden İndirgenmiş Ürünün Saf CH_4 ve Seyreltik CH_4 Gazlarıyla Reaksiyonu

4.2.2.1. Termodinamik Analiz Sonuçları

W’den saf CH_4 veya seyreltik (H_2 veya Ar ile seyreltilmiş) CH_4 gazıyla WC sentezi amacıyla W– CH_4 sisteminde 900–1100 K aralığında yapılan termodinamik analizde gaz fazında 900–1000 K için 47, 1100 K için ise 24 bileşen dikkate alınmıştır. Gaz fazında hesaplamaya katılan bileşenler arasında Ar, H_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 ve CH_3 bulunmaktadır. Hesaplamalarda kullanılan yoğun fazlar ise W, W_2C , WC ve C’den oluşmaktadır. Tüm hesaplamalarda W miktarı 0.001 mol olarak sabit tutulmuştur. Analiz sonuçları, Şekil 4.16’da CH_4 mol kesri [$n_{CH_4}^0/(n_{CH_4}^0+n_W^0)$] ile sıcaklık arasında çizilen katı hal diyagramı şeklinde gösterilmektedir.

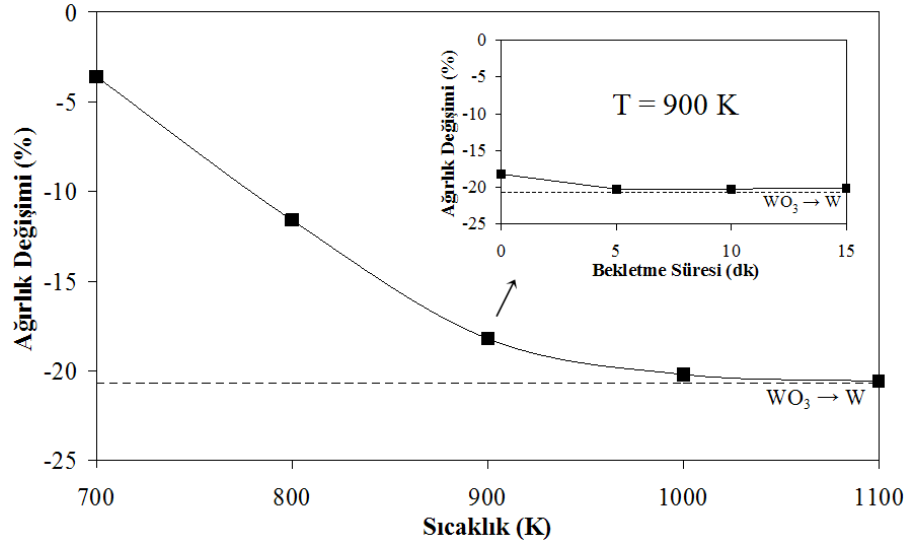


Şekil 4.16 : W-CH₄ sisteminde değişik gaz karışımları için denge durumundaki katı hal diyagramı ($n_W = 0.001$ mol, $n_{H_2} / n_{CH_4} = 9.25$, $n_{Ar} / n_{CH_4} = 9.25$)

Şekilden, 1000 ve 1100 K'de tüm gaz bileşimlerinde artan CH₄ mol kesri ile kararlı faz alanlarının W+WC, WC ve WC+C olduğu anlaşılmaktadır. H₂-CH₄ gaz karışımında 900 K'de ≥ 0.5 mol kesirlerinde tek faz WC bölgesi oluşmaktadır. Yapılan termodinamik analizle 900–1100 K aralığında W'den saf CH₄ ve H₂ veya Ar ile seyreltilmiş CH₄ gazlarıyla tek faz WC sentezinin mümkün olduğu görülmüştür.

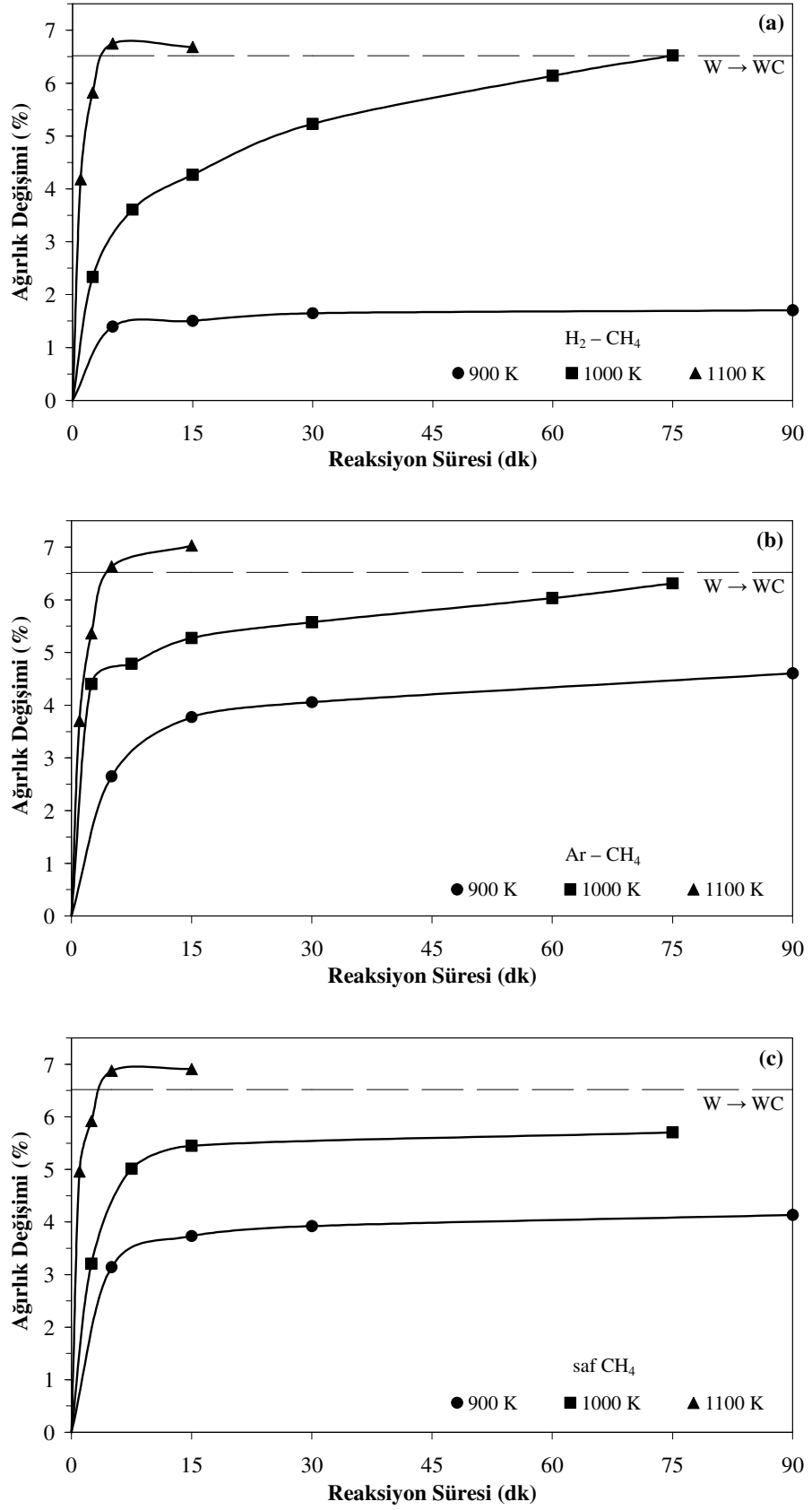
4.2.2.2. İndirgeme ve Karbürizasyon

Şekil 4.17, karbürizasyon işlemi yapılacak sıcaklıklara H₂ atmosferinde ısıtma sırasında oksit tozundaki ağırlık değişimlerini göstermektedir. Şekilden anlaşılabacağı üzere ağırlık kaybı, 900 K'e kadar hızlı bir şekilde artmakta ve bu sıcaklıktan sonra yavaşlamaktadır. 1000 ve 1100 K'e ısıtma sırasında deneysel ağırlık kaybının (% 20.58) teorik değere (% 20.7) yakın olması nedeniyle WO₃'ten W'e dönüşümün tamamlandığı kanaatine varılmıştır. 900 K'e ısıtma sırasında ise indirgemenin tamamlanmadığı ve yapıda az miktarda oksit kaldığı şekilden anlaşılmaktadır. Bu sıcaklığa ısıtma sonrası H₂ atmosferinde 5 dk'lık bekletme süresinin indirgemenin tamamlanması için yeterli olduğu Şekil 4.17'de içte yer alan grafikten görülmektedir.



Şekil 4.17 : H_2 atmosferinde ısıtma sırasında ısıtma sıcaklığının ve 900 K'deki bekletme süresinin (içteki şekil) oksit tozundaki ağırlık değişimine etkisi

Ön indirgenmiş W'in 900–1100 K aralığında H_2-CH_4 , Ar- CH_4 ve saf CH_4 gazları ile reaksiyonu sonrası elde edilen ürünlerdeki ağırlık artışları sırasıyla Şekil 4.18a-c'de sergilenmektedir. Şekillerdeki yatay kesikli çizgi, W'den WC'e dönüşüm için gerekli teorik artışı (% 6.53) ifade etmektedir. Karbürizasyonun iki kademedeki gerçekleştiği ağırlık değişimi grafiklerinden anlaşılmaktadır. İlk kademedeki hızlı olduğu ve artan sıcaklık ile reaksiyon hızının arttığı görülmektedir. İkinci kademedeki, özellikle 900 ve 1000 K'de yapılan karbürizasyonlar sırasında reaksiyon hızı yavaşlamaktadır. 900 K'de her üç gaz bileşiminde ilk kademedeki hızlı artış sonrası pratik olarak reaksiyonun durduğundan bahsedilebilir. Bu sıcaklıkta saf CH_4 veya Ar- CH_4 kullanıldığı durumlardaki ağırlık kazancının H_2-CH_4 atmosferine göre daha fazla olduğu ilgili eğrilerden anlaşılmaktadır. 1000 K'de H_2-CH_4 ve Ar- CH_4 gaz karışımları kullanıldığında ~75 dk'daki ağırlık artışlarının saf WC sentezi için gerekli olan teorik değerle uyumlu olduğu saptanmıştır. Fakat saf CH_4 atmosferinde 1000 K'de yapılan çalışmalarda ilginç olarak 15 dk'dan sonra ağırlık artışının esas itibarı ile sabitlendiği (% 5.45 civarında) görülmektedir. 1100 K'de ise gaz bileşimleri arasında dönüşüm açısından farkın ortadan kalktığı ve her üç gaz bileşiminde ~5 dk'lık reaksiyon sonrası teorik değerden biraz daha yüksek ağırlık kazancı ortaya çıkmaktadır.



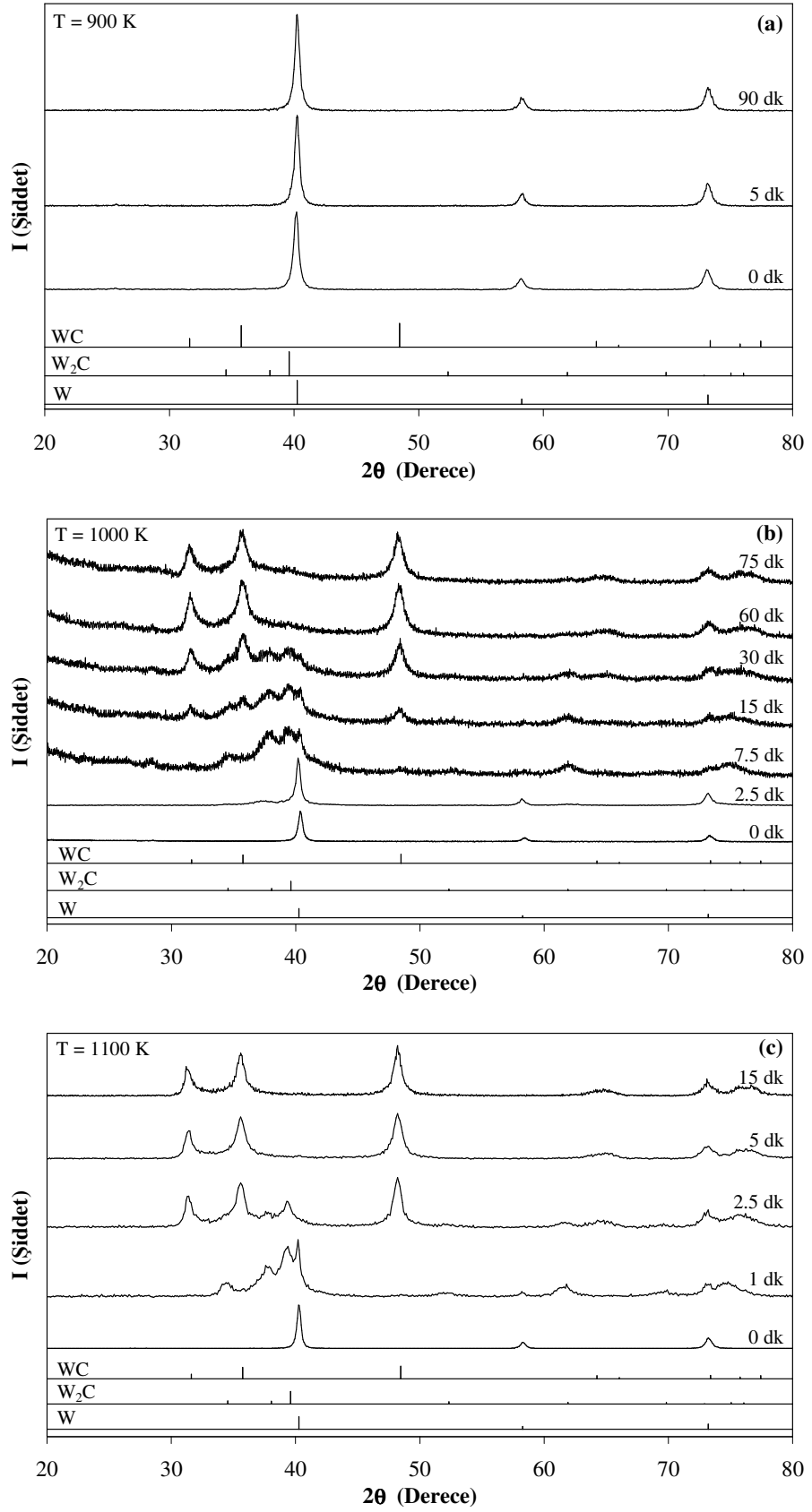
Şekil 4.18 : H_2 atmosferinde ısıtma sırasında ön indirgenmiş ürünün (a) H_2-CH_4 , (b) $Ar-CH_4$, (c) saf CH_4 gazları ile yapılan karbürizasyonunda sıcaklık ve sürenin ağırlık değişimine etkisi

4.2.2.3. XRD Analizi

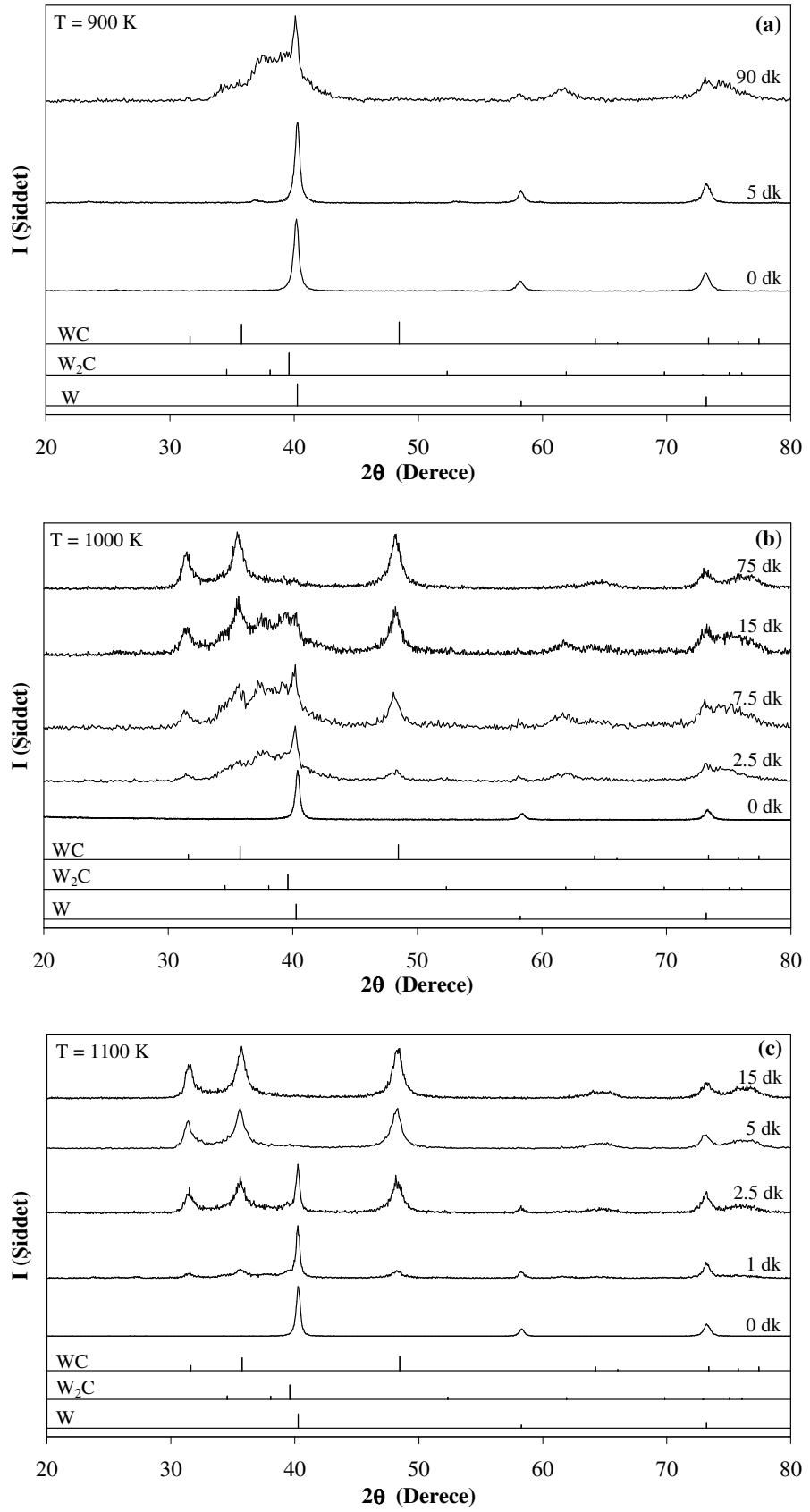
900–1100 K aralığında değişik sürelerde H_2-CH_4 , $Ar-CH_4$ ve saf CH_4 atmosferlerinde elde edilen ürünlere ait X-ışınları difraksiyon paternleri sırasıyla Şekil 4.19–4.21’de verilmektedir. Şekillerdeki çizgi paternleri, JCPDS [79] tarafından yayınlanmış olan W (PDF No: 4–0806), W_2C (PDF No: 35–0776) ve WC’e (PDF No: 4–001–2755) ait standart difraksiyon paternlerini temsil etmektedir.

H_2-CH_4 atmosferinde, 900 K’de 90 dk’lık reaksiyon sonrasında herhangi bir karbür fazına rastlanmadığı ve ürünün hala tek faz W’dan oluştuğı Şekil 4.19a’dan görülmektedir. Fakat ağırlık değişimleri (Şekil 4.18a), 900 K’deki reaksiyonlar sonrası yaklaşık % 1.70’lik ağırlık artışı olduğunu göstermektedir. Bu durum, yapıda az miktarda bulunan ve kristalleşmesi düşük karbür fazlarının XRD tarafından tespit edilememesinden kaynaklanabilir. Sıcaklık 1000 K’e çıkarıldığında W_2C fazı, ana faz W’in yanında 2.5 dk içinde görülmeye başlanmıştır (Şekil 4.19b). Pik şiddetlerinden, 7.5 dk’lık reaksiyon sonrasında belirgin bir şekilde W_2C ’ün oluştuğı, artan reaksiyon süresiyle W ile W_2C miktarları azalırken WC miktarının ise arttığı anlaşılmaktadır. 60 ve 75 dk’lık ürünlerin XRD paternleri, WC pikleri ile ihmal edilebilir şiddette W_2C piklerinden oluşmaktadır. Sıcaklık 1100 K’e çıkarıldığında ise reaksiyonun çok daha hızlı bir şekilde gerçekleştiğı ve WC’e dönüşümün yaklaşık 5 dk’da tamamlandığı Şekil 4.19c’den görülmektedir.

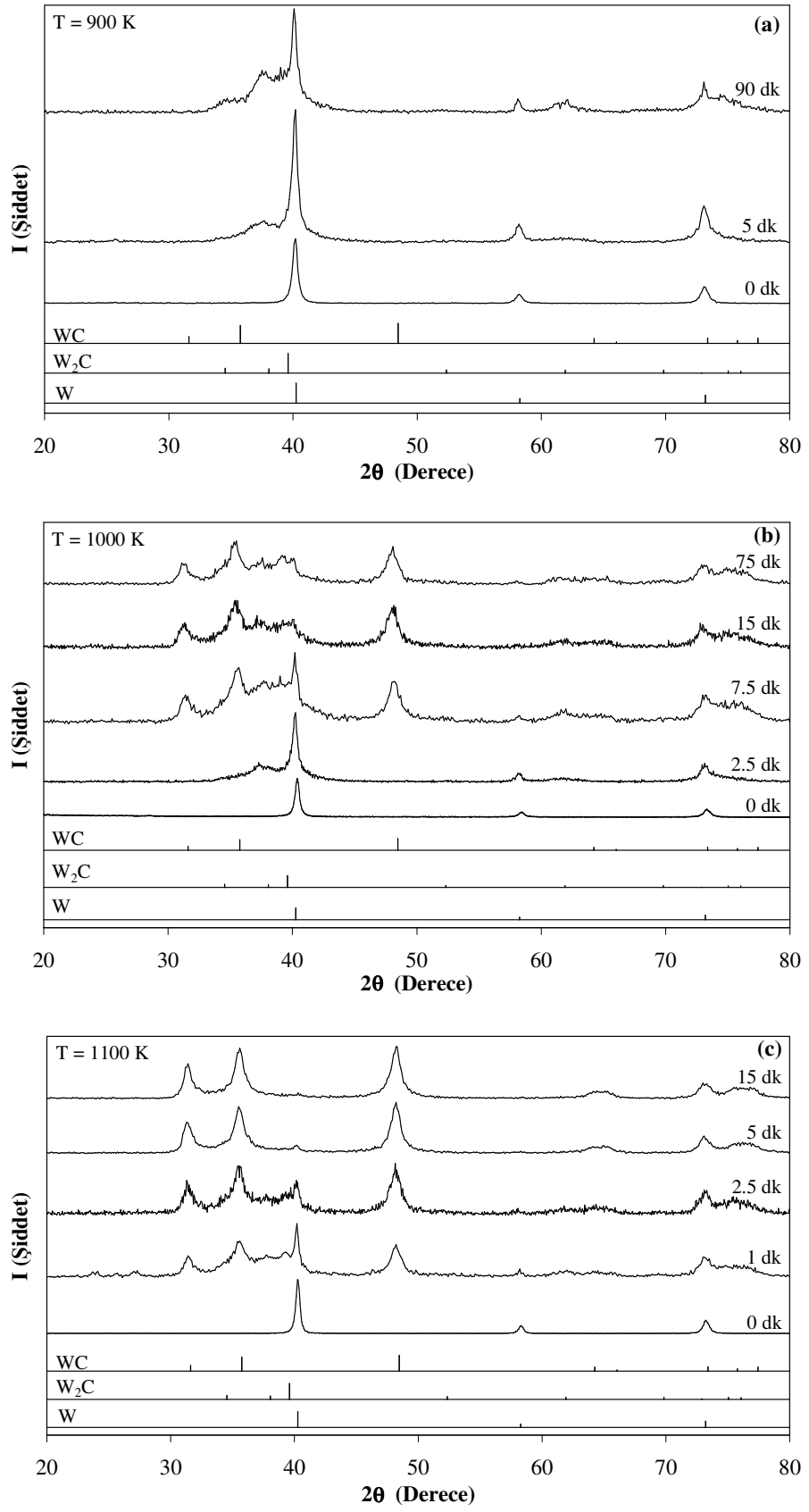
$Ar-CH_4$ atmosferinde 900 K için verilen XRD paternlerinden (Şekil 4.20a), 90 dk’lık reaksiyon sonrası üründe W fazı ile birlikte W_2C fazının da bulunduğı görülmektedir. Bu sonuç, $Ar-CH_4$ gaz karışımının H_2-CH_4 karışımına göre daha karbürleyici bir atmosfer olduğunu vurgulamakta ve ağırlık değişim grafiklerini (Şekil 4.18) doğrulamaktadır. 1000 K’de W, W_2C ve WC fazları, reaksiyon başlangıcında (2.5 dk) bir arada bulunmaktadır. Üründeki WC içeriğinin zamanla arttığı ve 75 dk’lık reaksiyon sonrası yaklaşık % 100’lük dönüşümün sağlandığı Şekil 4.20b’den görülmektedir. Daha yüksek sıcaklık olan 1100 K’de ise 2.5 dk’lık reaksiyon sonrasında, WC pikleri ortaya çıkmakta ve WC’e dönüşüm ~5 dk gibi kısa zaman içinde tamamlanmaktadır (Şekil 4.20c).



Şekil 4.19 : Önceden H₂ ile indirgenmiş W'in H₂-CH₄ gaz karışımıyla reaksiyonu sonucu elde edilen ürünlerin XRD paternleri (a) 900 K, (b) 1000 K, (c) 1100 K



Şekil 4.20 : Önceden H_2 ile indirgenmiş W'in Ar- CH_4 gaz karışımıyla reaksiyonu sonucu elde edilen ürünlerin XRD paternleri (a) 900 K, (b) 1000 K, (c) 1100 K



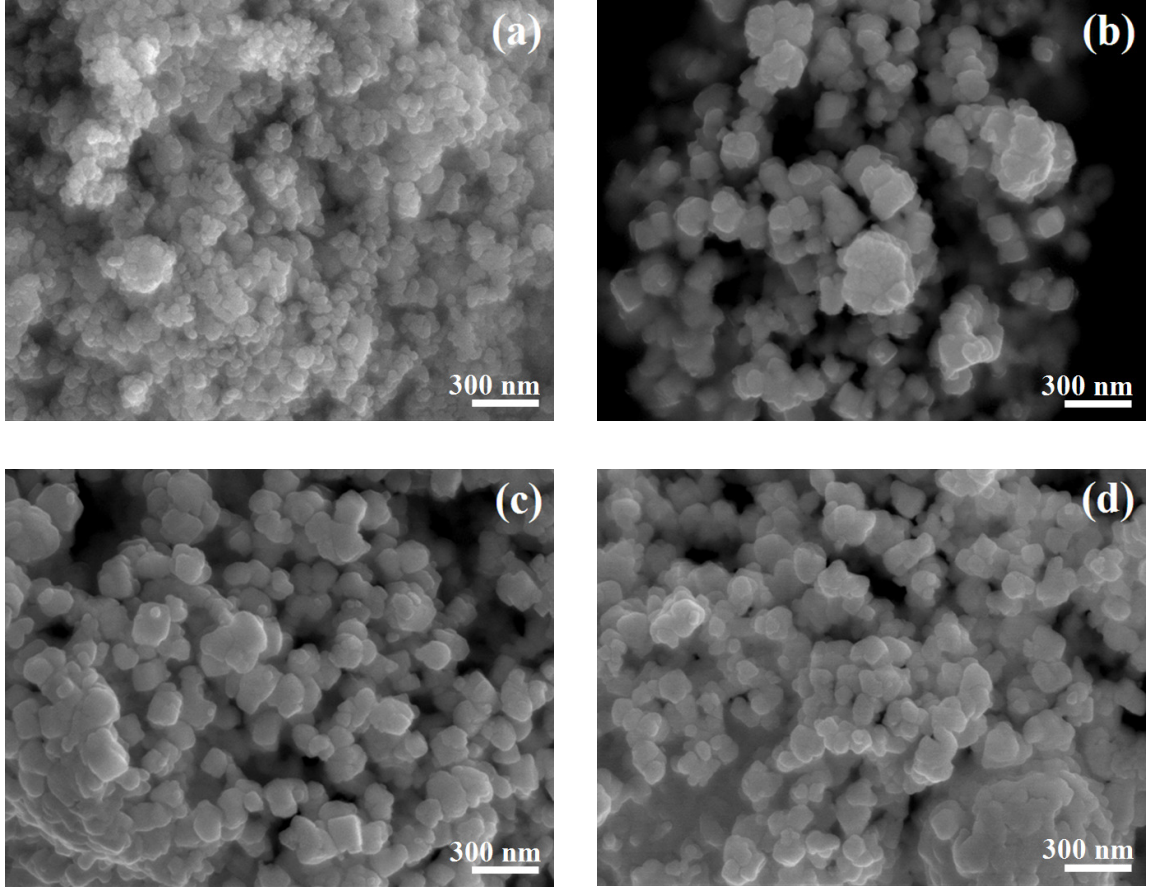
Şekil 4.21 : Önceden H_2 ile indirgenmiş W'in saf CH_4 gazıyla reaksiyonu sonucu elde edilen ürünlerin XRD paternleri (a) 900 K, (b) 1000 K, (c) 1100 K

Saf CH₄ atmosferinde 900 K'deki karbürizasyon davranışının Ar-CH₄ atmosferine benzerlik gösterdiği ilgili paternlerden (Şekil 4.21a) belirlenmiştir. 1000 K'de 15 dk'lık karbürizasyon sonrası elde edilen üründe, WC ana fazının yanında W₂C ve W fazlarının bulunduğu saptanmıştır (Şekil 4.21b). Karbürizasyon süresinin 15 dk'dan 75 dk'ya çıkarılması sonrası, faz bileşiminde (pik şiddetlerinde) belirgin bir değişim olmamıştır. Bu sonuç, ağırlık değişimi grafikleri (Şekil 4.18c'deki plato) ile uyumaktadır. 1100 K'de ise diğer gaz atmosferlerindeki benzer reaksiyon davranışı olduğu Şekil 4.21c'den anlaşılmaktadır.

XRD paternleri kullanılarak reaksiyon ürünlerine ait kristal (tane) boyutları, (3.2) no'lu denklem yardımıyla hesaplanmıştır. Ürünlerdeki mikrodeformasyon değerleri ihmal edilebilir (< % 0.05) düzeyde bulunmuştur. W'in kristal boyutunun, önceden indirgenmiş üründe 30–45 nm; karbürizasyonun çok erken safhalarında (ilk dakikalarında) ise 30–50 nm olduğu tespit edilmiştir. Düşük pik çözünürlüğü nedeniyle W₂C fazına ait kristal boyut hesaplaması yapılamamıştır. Karbürizasyon tamamlandıktan sonra elde edilen WC'nin kristal boyutunun tüm gaz bileşimlerinde 15–25 nm arasında değiştiği hesaplanmıştır. WC sentezi sonrası kristal boyutunda düşme olduğu XRD paternlerindeki pik genişlemesinden de açıkça belli olmaktadır. Bu sonuç, W'in WC'e dönüşümü sırasında karbür fazlarının çekirdeklenmesi ve büyümesiyle ilişkili olabilir. W'deki tane sınırlarında çekirdeklenme ve tercihli difüzyon sonucu daha küçük taneli WC oluşumu mümkün görünmektedir.

4.2.2.4. Morfolojik Analiz

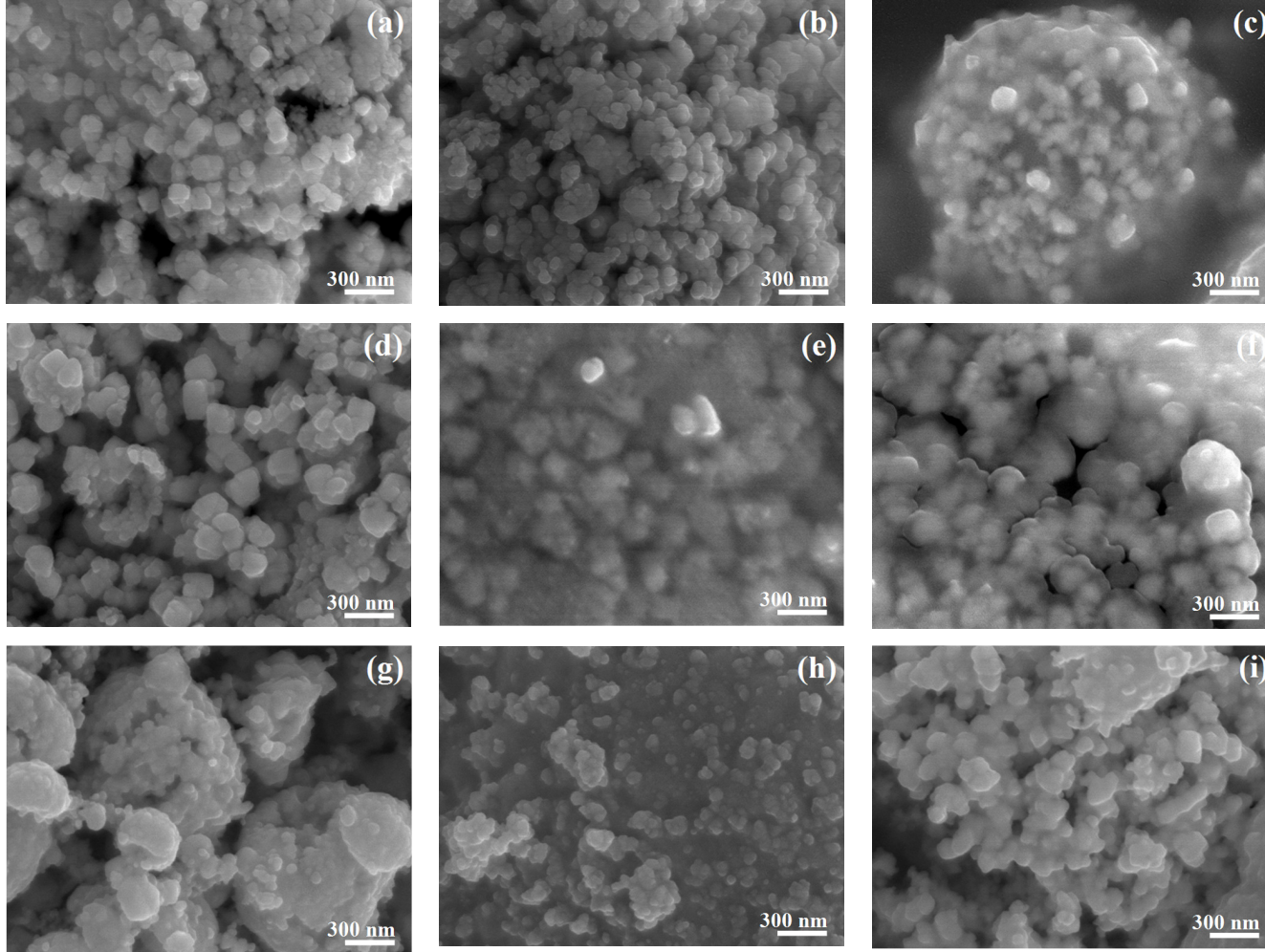
Şekil 4.22'de WO₃ ile 900–1100 K'e H₂ atmosferinde ısıtma sonrasında elde edilen W tozlarının morfolojileri görülmektedir. Şekil 4.22a'dan görüldüğü üzere WO₃ tozu 28±7 nm boyutlarında küresele yakın bir morfolojidedir. H₂ atmosferinde indirgenmiş ürünlerin SEM görüntülerinden (Şekil 4.22b-d) partiküllerin poligonal şekle sahip olduğu ve ortalama partikül boyutlarının 52±27 – 72±33 nm arasında değiştiği belirlenmiştir. H₂ atmosferinde ısıtma sıcaklığının artmasıyla partikül büyümesi meydana gelmiştir.



Şekil 4.22 : (a) Başlangıç tozu (WO_3) ile H_2 atmosferinde (b) 900 K, (c) 1000 K ve (d) 1100 K'e ısıtma sonrası elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri (900 K'e ısıtma sonrası indirgemenin tamamlanması için 5 dk bekletme de yapılmıştır.)

Şekil 4.23'te $\text{H}_2\text{-CH}_4$, Ar-CH_4 ve saf CH_4 atmosferlerinde 900, 1000 ve 1100 K'de sırasıyla 90, 75 ve 5 dk'lık karbürizasyon süreleri sonrası elde edilen ürünlerin morfolojileri verilmektedir. Sentezlenen tozların ortalama partikül boyutlarının 900 K'de $49\pm16 - 72\pm22$ nm, 1000 K'de $82\pm37 - 130\pm31$ nm (diğerlerine göre daha geniş bir aralıkta) ve 1100 K'de $42\pm18 - 66\pm24$ nm aralığında olduğu saptanmıştır. 900 K'deki 90 dk'lık reaksiyon ürünlerinin (Şekil 4.23a-c) partikül boyutlarında önceden indirgenmiş W tozlarına kıyasla belirgin bir değişimin olmadığı belirlenmiştir. 1000 K'de 75 dk'da sentezlenen tozlar, artan sıcaklık nedeniyle daha büyük partiküllere sahiptir (Şekil 4.23d-f). Bu sıcaklıkta gaz bileşiminin partikül boyutlarına etkisi diğer sıcaklıklara göre daha belirgin bir şekilde ortaya çıktığı ve ortalama partikül boyutlarının geniş bir aralıkta değiştiği ilgili morfolojilerden görülmektedir. $\text{H}_2\text{-CH}_4$ ve saf CH_4 atmosferlerinde elde edilen ürünlerin ortalama partikül boyutu sırasıyla 82 ± 37 nm ve 130 ± 31 nm olarak ölçülmüştür. 1000 K'de saf CH_4 atmosferinde

sentezlenen toza ait SEM görüntüsü Şekil 4.23f’de verilmektedir. Bu morfolojide açık renkli W içeren partiküllerin yüzeyinde kabuk şeklinde koyu bölgeler görülmektedir. Koyu bölgeler pirolitik karbon birikimine işaret etmektedir. Bu da partikül boyutunun artması anlamına gelmektedir. XRD paterninde (Şekil 4.21b) serbest C görülmemesi, C’un muhtemelen amorf yapıda olduğunu göstermektedir. Daha küçük partikül boyutuna sahip WC tozlarının (Şekil 4.23g-i) sentezi, 1100 K’de 5 dk gibi oldukça kısa bir sürede mümkün olmuştur. Ayrıca, indirgeme ve karbürizasyon sonrası elde edilen ürünlerin morfolojileri, başlangıç tozu (WO_3) ile benzerlik gösterdiği SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır.

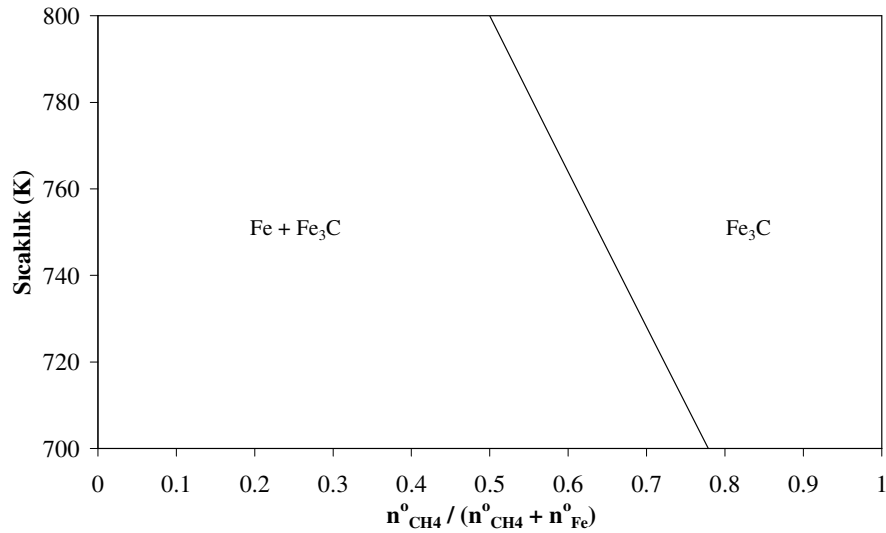


Şekil 4.23 : Önceden indirgenmiş ürünün H_2-CH_4 , $Ar-CH_4$ ve saf CH_4 atmosferlerinde değişik sıcaklık ve sürelerdeki reaksiyonu sonucu elde edilen tozların SEM görüntüleri. Sentez şartları : (a), (b), (c) 900 K – 90 dk; (d), (e), (f) 1000 K – 75 dk; (g), (h), (i) 1100 K – 5 dk
 (a), (d), (g) H_2-CH_4 ; (b), (e), (h) $Ar-CH_4$; (c), (f), (i) saf CH_4

4.3. Fe₃C SENTEZİ

4.3.1. Termodinamik Analiz Sonuçları

Fe–CH₄ sisteminde 700–800 K aralığında yapılan termodinamik analiz için gaz fazında 46 bileşen dikkate alınmıştır. Bunlar arasında H₂, CH₄, CH₃, C₂H₄ ve C₂H₆ gazları bulunmaktadır. Denge durumundaki yoğun fazlar ise Fe ve Fe₃C'den oluşmaktadır. 700–800 K gibi düşük sıcaklıklarda CH₄'ın parçalanması son derece yavaş olduğundan termodinamik analizde yoğun faz olarak serbest C dikkate alınmamıştır. Tüm hesaplamalarda Fe miktarı 0.002 mol olarak sabit tutulmuştur. Fe–CH₄ sisteminde 700–800 K aralığındaki kararlı katı faz alanları, CH₄ mol kesri [$n_{\text{CH}_4}^0 / (n_{\text{CH}_4}^0 + n_{\text{Fe}}^0)$] ile sıcaklık arasında çizilen hal diyagramında (Şekil 4.24) gösterilmektedir.



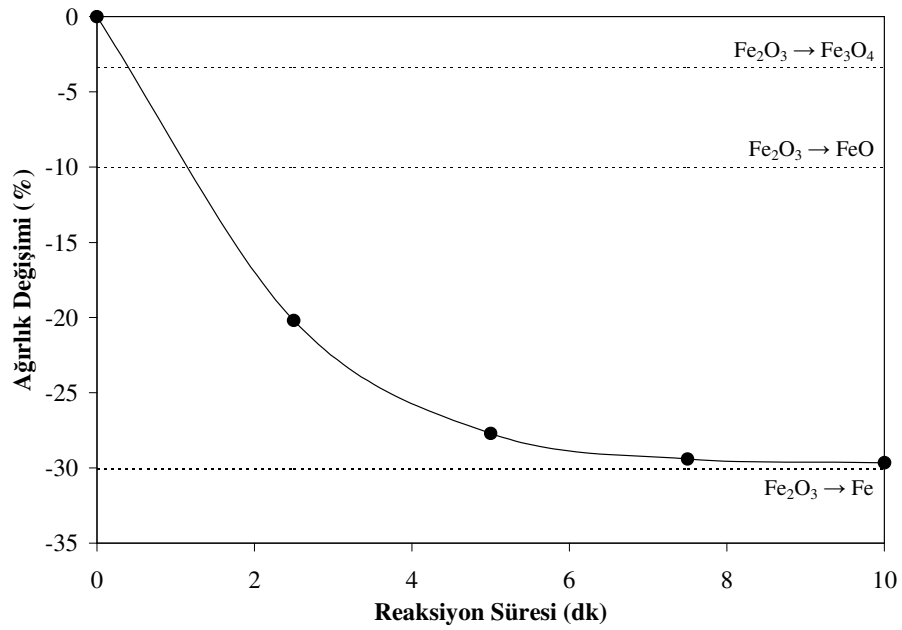
Şekil 4.24 : Fe–CH₄ sistemi için CH₄ mol kesri ile sıcaklık arasında denge durumundaki katı faz alanlarını gösteren hal diyagramı

Termodinamik analiz sonucu elde edilen katı hal denge diyagramı, 700–800 K aralığında CH₄ mol kesrinin artmasıyla Fe+Fe₃C ve Fe₃C faz alanlarının oluştuğunu göstermektedir. Sıcaklık yükseldikçe tek faz Fe₃C bölgesinin genişlediği şekilden anlaşılmaktadır. Tek faz Fe₃C bölgesi 700 K'de 0.78, 750 K'de 0.64 ve 800 K'de 0.5 CH₄ mol kesrinde başlamaktadır. Bu sonuç, yüksek sıcaklıktaki karbürizasyon reaksiyonlarının daha düşük mol kesirlerinde de tamamlanabileceği anlamına gelmektedir. Termodinamik analiz, düşük sıcaklıklarda (700–800 K) Fe'den saf CH₄ gazı ile Fe₃C sentezinin mümkün olduğunu göstermektedir.

4.3.2. Fe_2O_3 'in H_2 Atmosferinde İzotermal İndirgenmesi

4.3.2.1. Fe_2O_3 'in İndirgenme Kinetiği

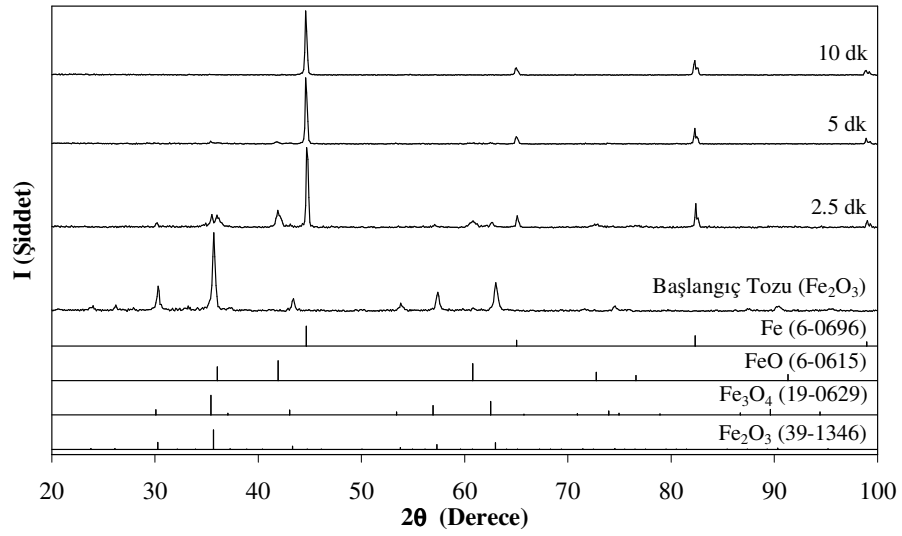
Şekil 4.25'te 800 K'de Fe_2O_3 'in H_2 atmosferinde indirgenmesi sırasında reaksiyon süresinin oksit tozundaki ağırlık değişimine etkisi görülmektedir. Şekildeki yatay kesikli çizgiler, Fe_2O_3 'ten Fe_3O_4 , FeO ve Fe dönüşümleri için hesaplanmış teorik ağırlık değişimlerini ifade etmektedir. Ağırlık değişimi grafiğinden, 800 K'de 10 dk içinde % 100'e yakın bir indirgemenin gerçekleştiği anlaşılmaktadır.



Şekil 4.25 : H_2 atmosferinde reaksiyon süresinin Fe_2O_3 'in ağırlık değişimine etkisi ($T = 800 \text{ K}$)

4.3.2.2. XRD Analiz Bulguları

Şekil 4.26'da başlangıç tozuna (Fe_2O_3) ve indirgeme çalışmaları sonrası elde edilen reaksiyon ürünlerine ait X-ışınları difraksiyon paternleri görülmektedir. XRD paternleri, 2.5 dk'lık indirgeme süresinin yeterli olmadığını ve oluşan Fe 'in yanında yapıda hala demir oksitler (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 ve FeO) bulunduğunu; 5 ve 10 dk'lık indirgeme sonrası ise ürünlerin sadece Fe içerdiğini göstermektedir. Bu bulgular, ağırlık değişimleri ile kalitatif olarak uyumaktadır.

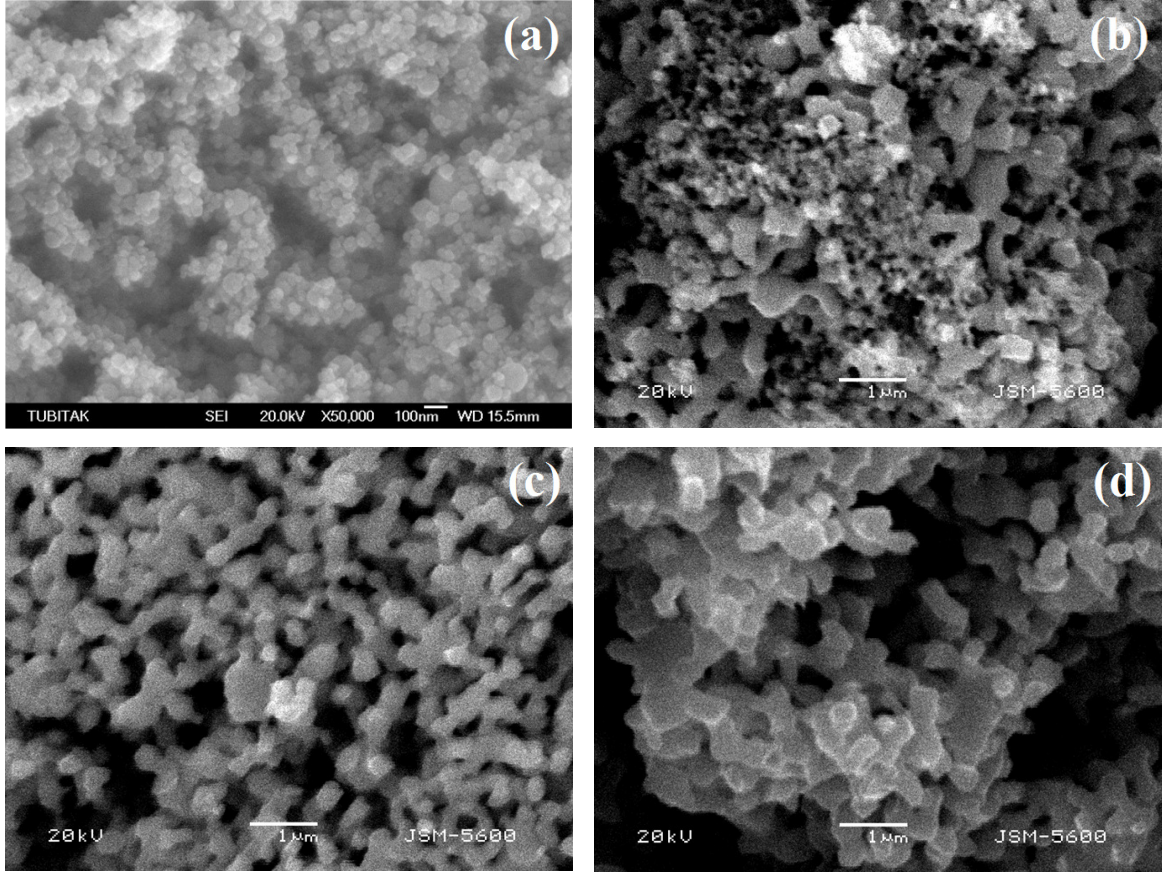


Şekil 4.26 : Başlangıç tozunun (Fe_2O_3) ve bu tozun 800 K’de H_2 atmosferinde değişik sürelerdeki indirgenme çalışmalarına ait X-ışınları difraksiyon paternleri

Kristal boyutları, yarı yükseklikteki pik genişliklerinden (3.2) no’lu formül kullanılarak belirlenmiştir. Başlangıç malzemesi olan Fe_2O_3 tozunun kristal boyutunun ~ 75 nm, 2.5, 5 ve 10 dk’lık indirgeme sonrası elde edilen ürünlerin kristal boyutlarının ise >200 nm olduğu hesaplanmıştır.

4.3.2.3. Morfoloji İncelemeleri

Fe_2O_3 tozunun ve 800 K’de H_2 atmosferinde indirgenmiş ürünlerin SEM görüntüleri Şekil 4.27’de verilmektedir. Fe_2O_3 tozu, küçük küresel partiküllerden (çap: 20–80 nm); ürünler ise kaba partiküllerden oluşmaktadır. Reaksiyon süresi 2.5 dk olan ürün morfolojisinin 5 ve 10 dk’lık numunelere kıyasla farklı olduğu (daha küçük partikül boyutuna sahip partikülleri de bünyesinde bulundurduğu) SEM görüntülerinden görülmektedir. XRD sonuçlarına göre bu üründe hala oksitler bulunduğundan, morfolojideki küçük partiküllerin demir oksitler olduğu anlaşılmaktadır. 5 ve 10 dk’lık indirgeme sonrası ürün morfolojilerin birbirine benzediği ve partikül boyutlarının 0.2–0.8 μm arasında değiştiği belirlenmiştir. Ayrıca, indirgeme sırasında oluşan ve birbirleri ile temas halindeki demir tozlarının sinterleştiği görülmektedir.

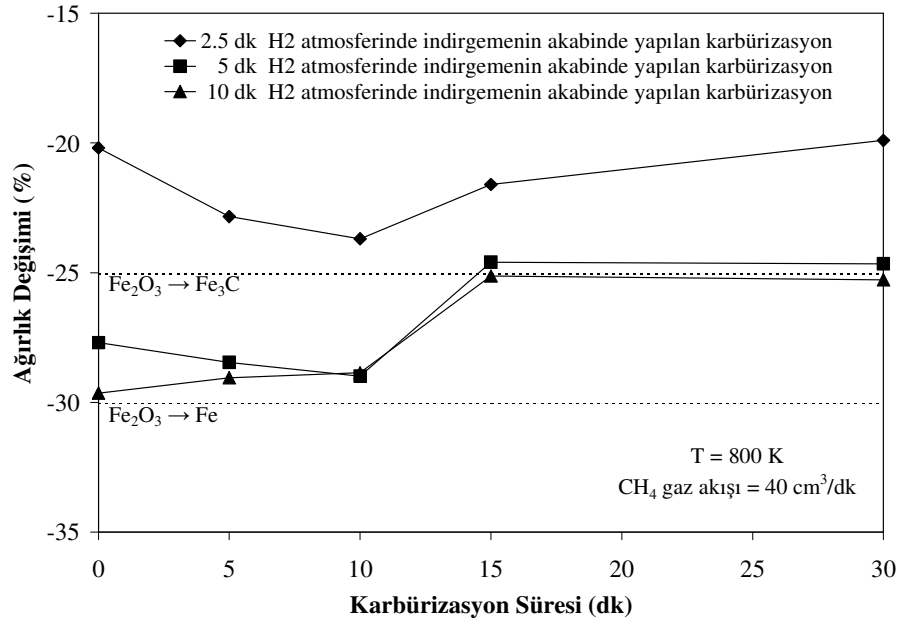


Şekil 4.27 : (a) Fe_2O_3 tozu ve 800 K'de H_2 atmosferinde (b) 2.5 dk, (c) 5 dk, (d) 10 dk indirgeme sonrası elde edilen reaksiyon ürünlerinin SEM görüntüleri

4.3.3. H_2 Atmosferinde Elde Edilmiş Ürünlerin Saf CH_4 Gazıyla İzotermal Reaksiyonu

4.3.3.1. Farklı Oranlarda İndirgenmiş Ürünlerin Karbürizasyon Kinetiği

Karbür sentezi çalışmaları sırasında sinterleşmeyi düşük tutabilmek için farklı indirgenme oranlarına sahip tozlarda karbürizasyon çalışmaları yapılmıştır. Şekil 4.28'de 800 K'de karbürizasyon süresinin ağırlık değişimine etkisi görülmektedir.

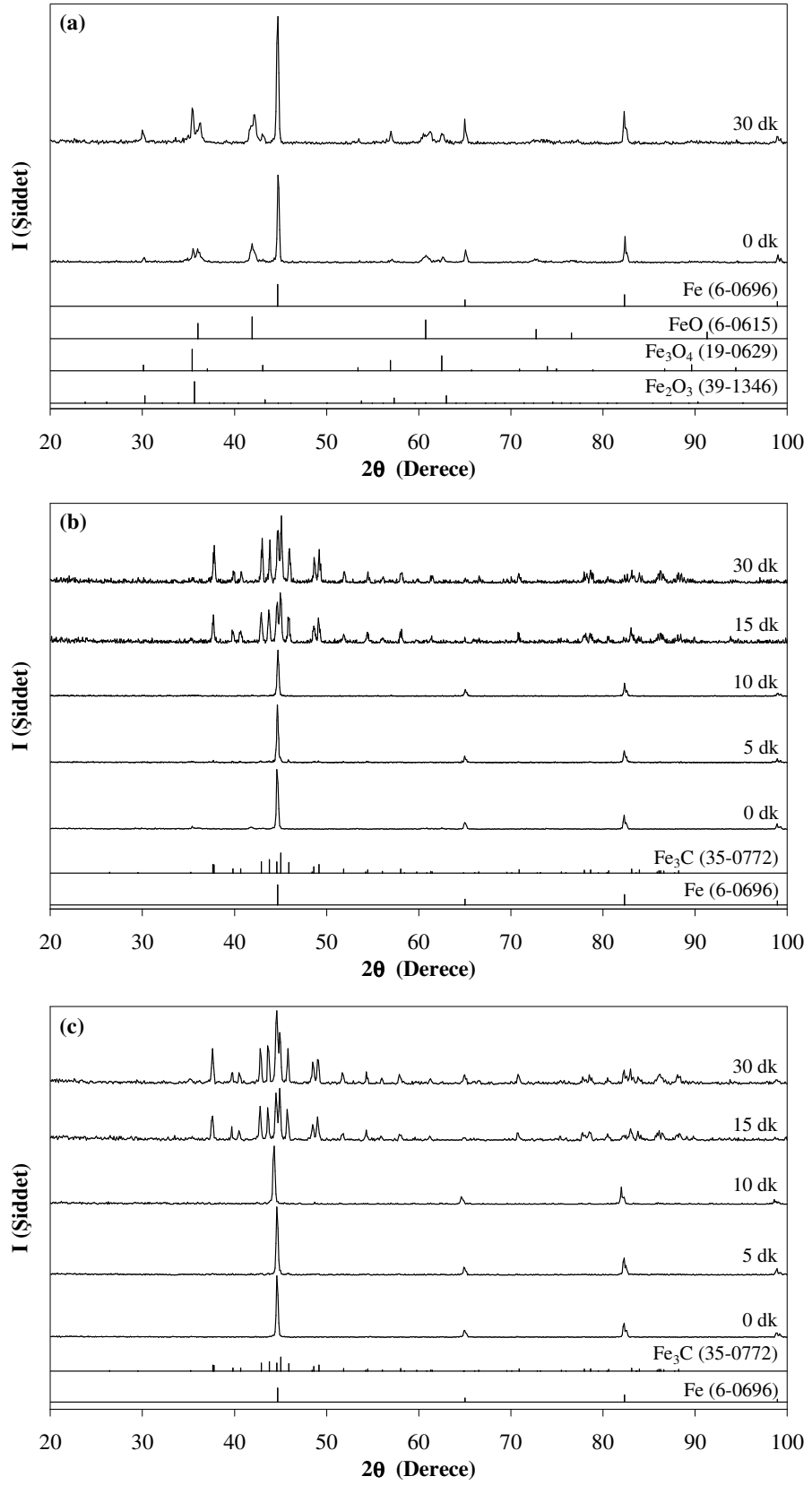


Şekil 4.28 : 800 K’de 2.5, 5 ve 10 dk indirgenmiş numunelerde karbürizasyon süresinin ağırlık değişimine etkisi

Ağırlık değişimlerinden, tam indirgeme sonrası (10 dk’lık indirgeme sonrası) yapılan karbürizasyon çalışmalarında, 15 dk’lık reaksiyon süresinin Fe_3C oluşumu için yeterli olduğu görülmektedir. 5 dk indirgenmiş numuneye ait eğriden, CH_4 gazının başlangıçta yapıda kalan az miktardaki oksitleri indirgediği ve 15 dk’da karbürizasyonun tamamlandığı anlaşılmaktadır. Daha düşük indirgeme oranında (2.5 dk’lık indirgeme sonrası) ise tek faz Fe_3C sentezinin çalışılan şartlarda mümkün olmadığı görülmektedir.

4.3.3.2. XRD Analiz Sonuçları

Şekil 4.29’da farklı indirgenme oranları için yapılan karbürizasyon çalışmaları sonrası elde edilen ürünlere ait X-ışınları difraksiyon paternleri verilmektedir.

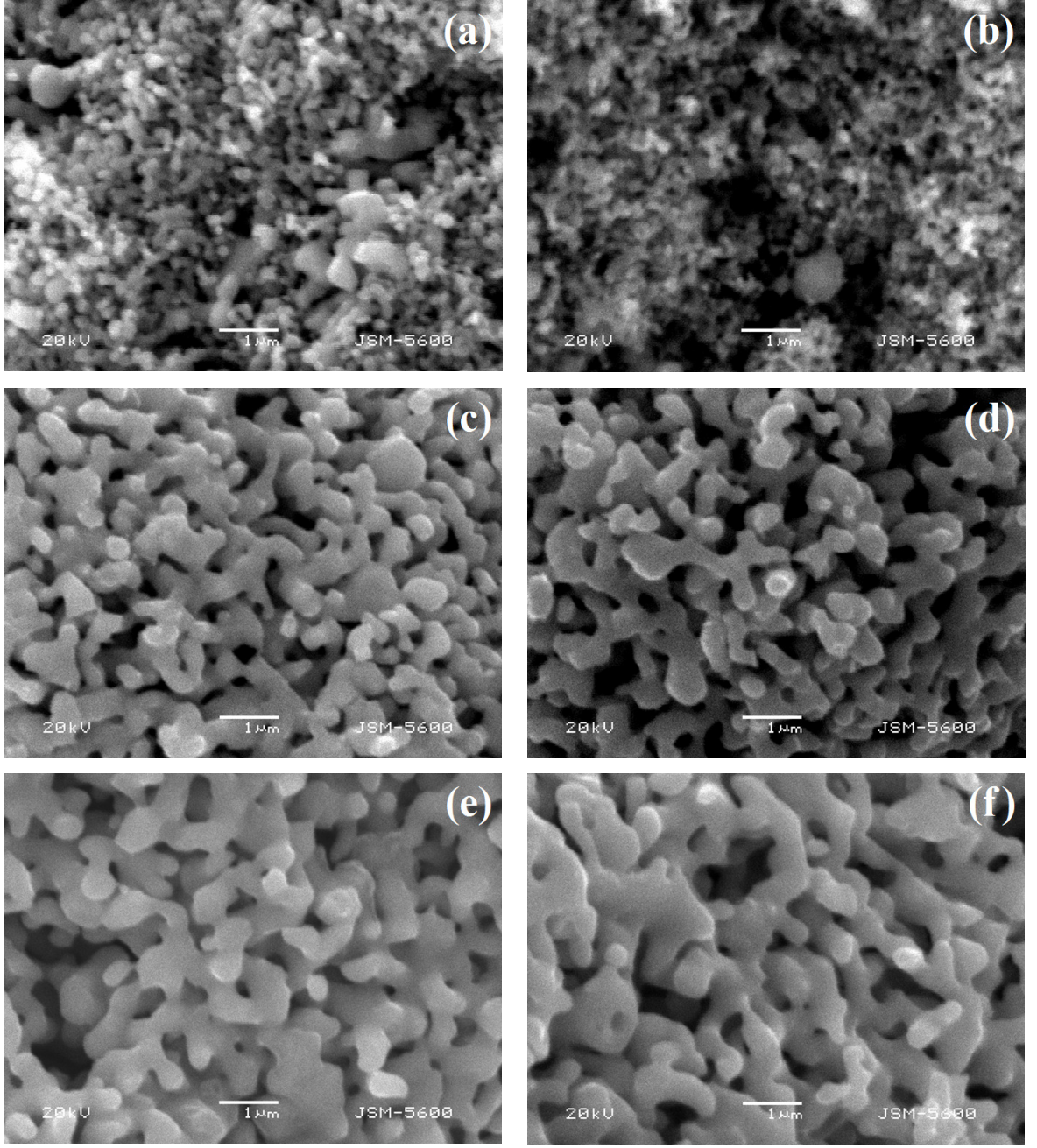


Şekil 4.29 : Fe₂O₃'in (a) 2.5 dk, (b) 5 dk ve (c) 10 dk H₂ atmosferinde indirgenmesi sonrası saf CH₄ gazı (40 cm³/dk) ile yapılan karbürizasyon çalışmalarına ait ürünlerin XRD paternleri

XRD paternlerinden, 2.5 dk'lık indirgeme sonrası yapılan karbürizasyon çalışmaları neticesinde CH_4 gazının hem indirgeme hem de karbürleme için yeterli olmadığı anlaşılmıştır. Bu üründe 30 dk CH_4 gazı ile reaksiyon sonrasında dahi fazların değişmediği (Fe , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 ve FeO) ilgili paternden görülmektedir. Ancak, ağırlık değişimleri az miktarda ağırlık kazanımı olduğunu göstermektedir. Ağırlıktaki artış, muhtemelen Fe_3C oluşumu nedeniyle olmaktadır. Bu faz, miktarının az veya kristalleşme derecesinin düşük olması nedeniyle XRD ile saptanamamıştır. H_2 atmosferinde 5 ve 10 dk indirgenmiş tozların 15 ve 30 dk'lık CH_4 gazı ile reaksiyonuyla elde edilen ürünlerin esas itibarıyla Fe_3C 'den oluştuğu ilgili paternlerden görülmektedir. Ayrıca, sentezlenen Fe_3C tozlarının kristal boyutlarının 40–130 nm arasında olduğu XRD paternlerindeki pik genişliklerinden tespit edilmiştir.

4.3.3.3. Morfoloji İncelemeleri

Şekil 4.30'da farklı indirgenme oranları için yapılan 15 ve 30 dk'lık karbürizasyon çalışmaları sonrası elde edilen ürünlere ait SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntülerden 2.5 dk indirgenmiş numunenin karbürizasyonu sonrası ürün morfolojisinde belirgin bir değişim olmadığı (küçük demir oksit partikülleri hala mevcut) görülmektedir. 5 ve 10 dk'lık H_2 atmosferinde indirgeme akabinde saf CH_4 gazıyla yapılan karbürizasyon çalışmaları sonrasında elde edilen Fe_3C 'ün morfolojilerinin indirgenmiş ürün morfolojileri (Şekil 4.27) ile benzerlik gösterdiği saptanmıştır. SEM görüntülerinden karbürizasyon sonrası elde edilen reaksiyon ürün partikül boyutlarının 0.3–0.9 μm arasında değiştiği belirlenmiştir.



Şekil 4.30 : KARBÜRİZASYON çalışmalarını sonrası elde edilen ürünlere ait SEM görüntüleri.

H₂ atmosferinde indirgeme süresi: (a), (b) 2,5 dk; (c), (d) 5 dk ve (e), (f) 10 dk

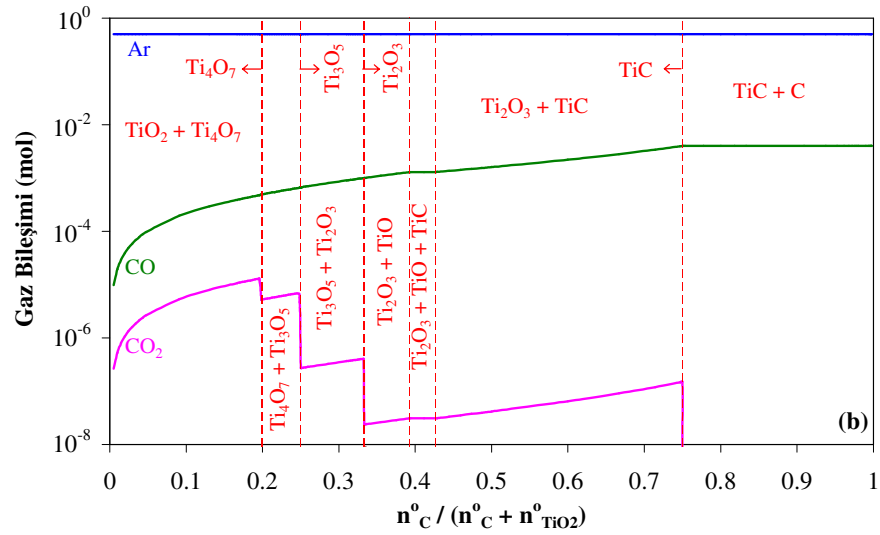
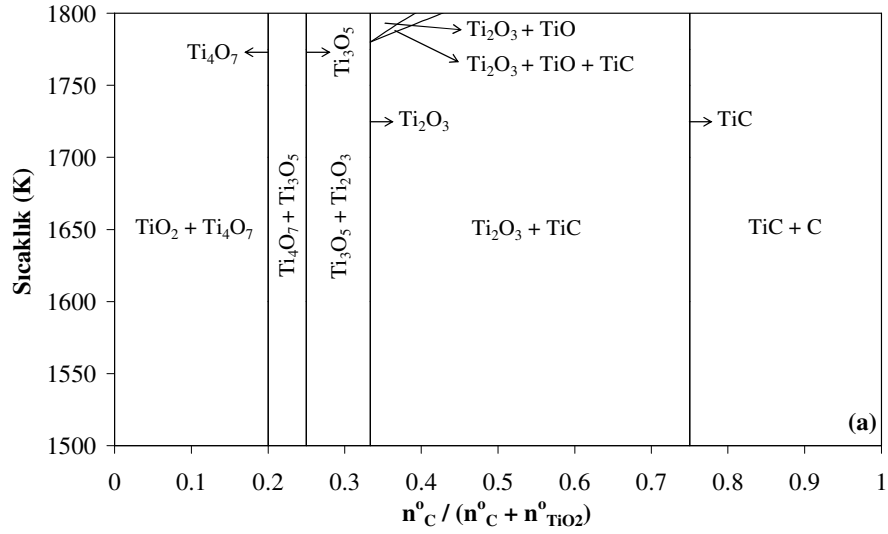
Saf CH₄ gazıyla reaksiyon süresi : (a), (c) ve (e) 15 dk; (b), (d) ve (f) 30 dk

4.4. GAZ FAZINDAN TİTANYUM OKSİT PARTİKÜLLERİNİN KARBONLA KAPLANMASI VE AKABİNDE KARBOTERMAL REDÜKSİYONUyla TiC SENTEZİ

4.4.1. Termodinamik Analiz Sonuçları

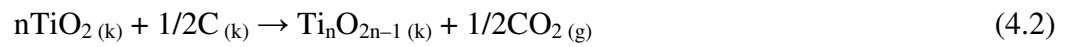
TiO₂'in Ar atmosferindeki karbotermal redüksiyonu için 1500–1800 K aralığında termodinamik analiz yapılmıştır. TiO₂–C–Ar sisteminde yapılan termodinamik analizde gaz fazında 16 bileşen dikkate alınmıştır. Bunlar arasında Ar, CO, CO₂, Ti, TiO, TiO₂, O ve O₂ bulunmaktadır. Hesaplamalarda kullanılan yoğun fazlar ise TiO₂, titanyum sub-oksitler (Ti₄O₇, Ti₃O₅, Ti₂O₃ ve TiO), Ti, TiC ve C'dan oluşmaktadır. 1500–1800 K'de atmosferik basınçta, 0.5 mol Ar varlığında yapılan hesaplama sonuçları Şekil 4.31'de sergilenmektedir. C mol kesri [$n^o_C/(n^o_C+n^o_{TiO_2})$] ile sıcaklık arasındaki katı hal denge diyagramı Şekil 4.31a'da gösterilmektedir. Diyagramdaki sınırlar, farklı faz alanlarını ayırmaktadır. Ti₄O₇, Ti₃O₅, Ti₂O₃ ve TiC çizgi bileşikleri sırasıyla 0.2, 0.25, 0.33 ve 0.75 C mol kesirlerinde oluşmaktadır. C mol kesri 0.33–0.75 aralığında olduğunda Ti₂O₃ ile birlikte TiC fazlarının oluştuğu öngörülmektedir. Mol kesrinin 0.75'in üstünde olduğu durumda, TiC'ün yanında serbest C bulunmaktadır. 1800 K civarında ve ~0.4 mol kesrinde Ti₂O₃+TiO ve Ti₂O₃+TiO+TiC faz alanları da ortaya çıkmaktadır.

Karbotermal redüksiyon prosesinin termokimyasının daha iyi anlaşılması için 1800 K'de C mol kesri ile gaz fazı bileşimlerindeki değişimler incelenmiştir. Böylece reaktanlar ve ürünlerdeki değişimler dikkate alınarak TiC oluşumu için kimyasal reaksiyon mekanizması açıklanabilir. Şekil 4.31b'de gaz fazındaki ürünler ve bileşimleri görülmektedir. Dikey çizgiler, Şekil 4.31a'daki kararlı katı fazların sınırlarını göstermektedir. Gaz fazında tüm C mol kesirleri için en yüksek içerikte olan CO, 0.75 mol kesrine kadar sürekli artmakta ve daha sonra ise sabit kalmaktadır. CO₂ içeriği, CO'ye göre çok düşük kalmaktadır.

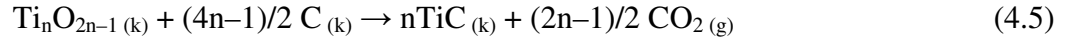
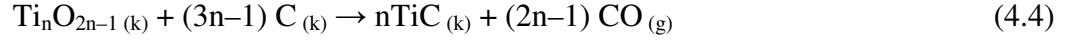


Şekil 4.31 : $\text{TiO}_2\text{--C}$ sisteminde 0.5 mol Ar için termodinamik analiz sonuçları
 (a) C mol kesri ile sıcaklık arasındaki değişimi gösteren katı hal diyagramı
 (b) 1800 K'de C mol kesri ile gaz fazı bileşimindeki değişim ($n_{\text{TiO}_2}^0 = 0.001$ mol)

Termodinamik incelemeler dikkate alındığında, düşük C mol kesirlerinde titanyum sub-oksitler ($\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($1 \leq n \leq 4$)) fazları ve gaz fazındaki ana bileşenler için (4.1), (4.2) ve (4.3)'te gösterilen reaksiyonlar yazılabilir.



Termodinamik inceleme, TiC'ün sıcaklığa bağımlı olarak TiO veya Ti₂O₃'ten oluştuğunu öngörmektedir. Muhtemel ara kademe reaksiyonları aşağıda verilmektedir. Burada n, 1 veya 2 şeklindedir.



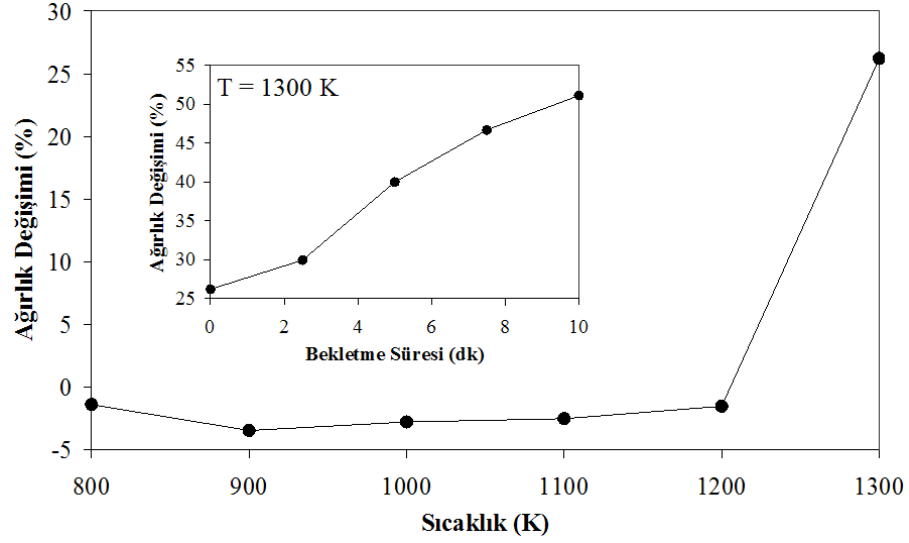
TiC oluşumu için net reaksiyon (4.1) ve (4.4) veya (4.2), (4.3) ve (4.5) reaksiyonlarının toplamı şeklinde ifade edilebilir.



Eşitlik (4.6) ile gösterilen reaksiyon, TiO₂'in C ile karbotermal redüksiyonu sonucu TiC oluşumu için çok bilinen genel bir reaksiyonu ifade etmektedir.

4.4.2. Titanyum Oksit Partiküllerinin Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemiyle Karbon Kaplanması

Şekil 4.32'de TiO₂ tozunun CH₄ atmosferinde 1300 K'e ısıtılması ve 1300 K'de bekletilmesi sırasındaki (içteki şekil) ağırlık değişimi verilmektedir. Şekilden görüldüğü üzere artan ısıtma sıcaklığı ile ağırlıkta ilk olarak azalma, daha sonra artma meydana gelmektedir. Örneğin, 900 K'de ağırlıkta yaklaşık % 3.45 düşüş olmaktadır. Bu azalma, CH₄ atmosferinde ısıtma sırasında TiO₂ tozundaki kısmi oksijen kaybı ile ilişkilidir. 900–1200 K aralığında ise artan ısıtma sıcaklığı ile karbon birikimi neticesinde ağırlıkta yavaş bir artış gerçekleşmektedir. Isıtma sıcaklığının 900 K'den 1200 K'e yükselmesi sonucu ürün rengi kademeli olarak beyazdan koyu griye dönüşmüştür. 1300 K'e ısıtma sonrası ise karbon birikiminin çok daha fazla olması sonucu ağırlıkta hızlı bir artış (% 26) olduğu ve ürün renginin siyaha dönüştüğü saptanmıştır. Şekil 4.32'de içte yer alan diyagrama göre, 1300 K'de izotermal bekletme sonucunda ağırlıktaki artışın hızlı bir şekilde devam ettiği ve 10 dk'lık bekletme sonrası ağırlıkta % 51 artış olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 4.32 : CH_4 atmosferinde ısıtma sırasında ısıtma sıcaklığının ve 1300 K'deki bekletme süresinin (içteki şekil) oksit tozundaki ağırlık değişimine etkisi

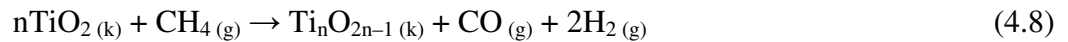
Karbotermal redüksiyon için karbon kaplanmış toz seçimi ise şu şekilde yapılmıştır. CH_4 atmosferinde ısıtma sırasında TiO_2 tozunda oksijen kaybı nedeniyle TiC sentezi için gereken C miktarı, (4.6) no'lu reaksiyona göre gerekli teorik C miktarından (ağırlıkça % 45'ten) biraz daha düşük olmalıdır. CH_4 atmosferinde 1300 K'e ısıtma ve 5 dk'lık izotermal bekletme sonucu ağırlığında % 40 artış olan karbon kaplanmış oksit tozu, karbotermal redüksiyon sonrası nihai üründe çok fazla serbest C olmadan TiC sentezi için iyi bir seçim gibi gözükmemektedir. Şekil 4.32'den karbon kaplama sonrası elde edilen tozdaki karbon içeriğini veya TiO_2 'teki oksijen kaybını net bir şekilde belirlemek mümkün değildir. Çünkü, 900 K'in üstündeki sıcaklıklarda karbon kazancı oksijen kaybı ile maskelenmiştir. Bu yüzden karbon kaplanmış toz, 900 K'de 10 dk hava atmosferinde yakıldıktan sonra ölçülen kütle kaybından tozun içerdiği karbon miktarı belirlenmiştir. 1300 K'de 0 ve 5 dk'lık bekletme sonrası elde edilen karbon kaplanmış tozlardaki yaklaşık karbon içerikleri sırasıyla % 26 ve % 33 olarak tespit edilmiştir. Aynı zamanda karbon kaplanmış oksit tozunun 900 K'de hava atmosferinde yakılması sonrası kalan tozun ağırlığı başlangıçtaki TiO_2 'in ağırlığına göre daha düşük bulunmuştur. Bu sonuç, karbon yakma işlemi sırasında titanyum sub-oksitlerin TiO_2 'e dönüşmediğine işaret etmektedir. Literatürde de [81] oksijen atmosferinde ve daha yüksek sıcaklıkta (1273 K) dahi titanyum sub-oksitlerin TiO_2 'e dönüşmesinin saatler sürdüğü rapor edilmektedir. Böylece karbon kaplama sırasındaki oksijen kaybı, karbon yakma işlemi sonrası kalan titanyum sub-oksidin ve başlangıçtaki TiO_2 tozunun

ağırlıkları kullanılarak hesaplanmıştır. Bu şekilde, 900 K'deki oksijen kaybı yaklaşık % 3.45 (Bu sıcaklıkta herhangi bir karbon birikimi gözlemlenmemiştir.) iken 1300 K'de yaklaşık % 6.65'e (başlangıç TiO_2 ağırlığına göre) çıktığı belirlenmiştir. TiO_2 'teki oksijen kaybı nedeniyle (4.6) no'lu reaksiyon aşağıdaki şekilde yeniden düzenlenebilir.

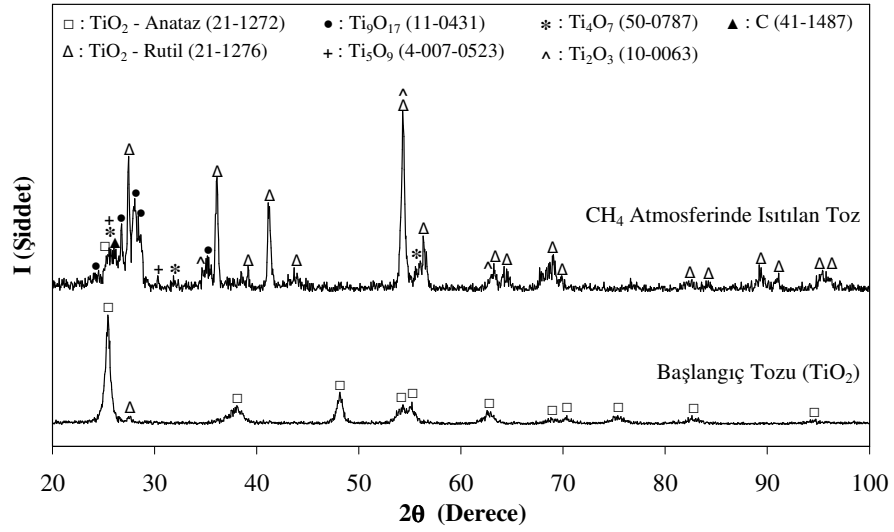


1300 K'de 5 dk bekletme sonrası elde edilen karbon kaplanmış toz için x değeri 0.332 olarak bulunmuştur. (4.7) no'lu reaksiyonda bu x değeri için TiC sentezi amacıyla gereken C miktarı ağırlıkça % 30 olarak belirlenmiştir. 1300 K'de 5 dk bekletme sonucu karbon kaplanmış tozun ortalama karbon içeriği ise % 33 ± 2 'dir. Bu da, karbotermal reaksiyon neticesinde TiC dönüşümü tamamlandıktan sonra sentezlenen ürünün az miktarda C içerebileceği anlamına gelmektedir.

Başlangıç tozu TiO_2 ile CH_4 atmosferinde (1300 K – 5 dk) karbon kaplanmış tozun XRD paternleri Şekil 4.33'te verilmektedir. TiO_2 'in pik şiddetlerinden hareketle yüksek oranda anataz ve düşük miktarda rutil ihtiva ettiği belirlenmiştir. Karbon kaplanmış oksit tozuna ait XRD paterni, rutil, anataz, C ve titanyum sub-oksit fazlarını göstermektedir. Titanyum sub-oksit piklerinin varlığı kaplama sırasında gözlenen ağırlık kaybını doğrulamaktadır. CH_4 atmosferinde ısıtma sırasında, beklendiği gibi anataz çoğunlukla yüksek sıcaklıkta kararlı olan rutile dönüşmüştür. Böylece anataz pik şiddetinde düşüş meydana gelmiştir. Titanyum sub-oksitlerin Ti_9O_{17} , Ti_5O_9 , Ti_4O_7 ve Ti_2O_3 fazlarından oluştuğu tespit edilmiştir. TiO_2 - CH_4 sisteminde 1300 K'de yapılan termodinamik analiz, kararlı durumdaki yoğun fazların TiO_2 , titanyum sub-oksitler, C ve ihmal edilebilir miktarda TiC olduğunu öngörmektedir. Titanyum sub-oksitler aşağıda belirtilen (4.8) no'lu reaksiyonla oluşabilir.

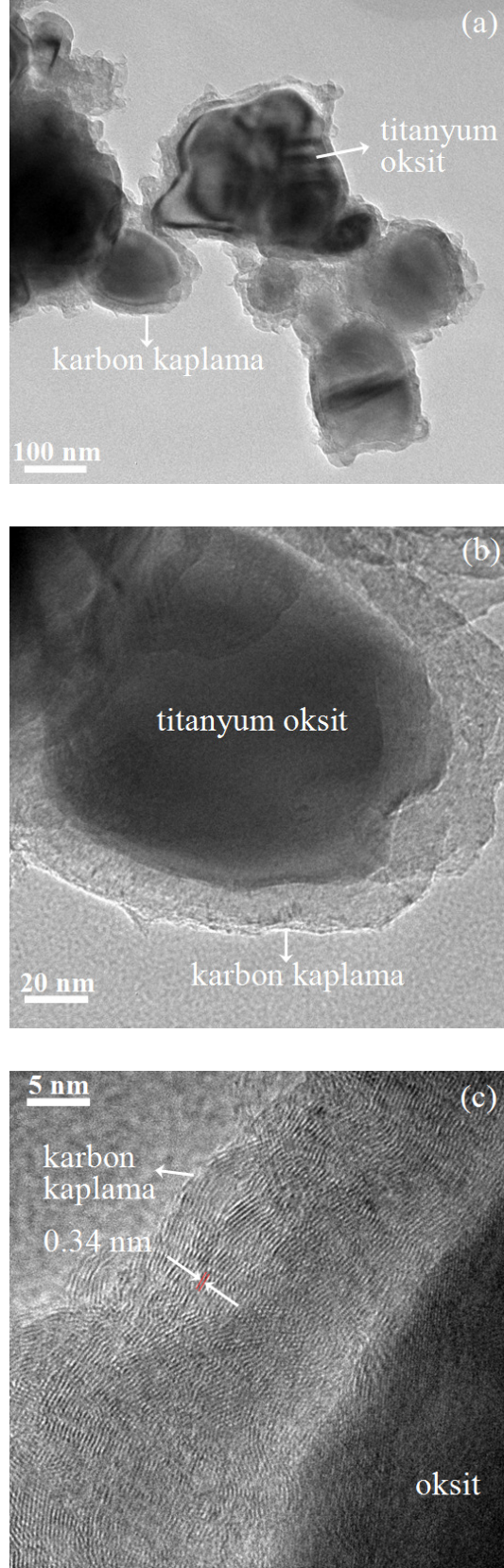


Bu reaksiyon uyarınca CH_4 atmosferinde TiO_2 'in kısmi indirgenmesi sonucu oksijen kaybı olması muhtemeldir.



Şekil 4.33 : Başlangıç tozu (TiO_2) ile CH_4 atmosferinde 1300 K'e ısıtma ve 5 dk bekleme sonrasında elde edilen karbon kaplanmış titanyum oksit tozunun XRD paternleri

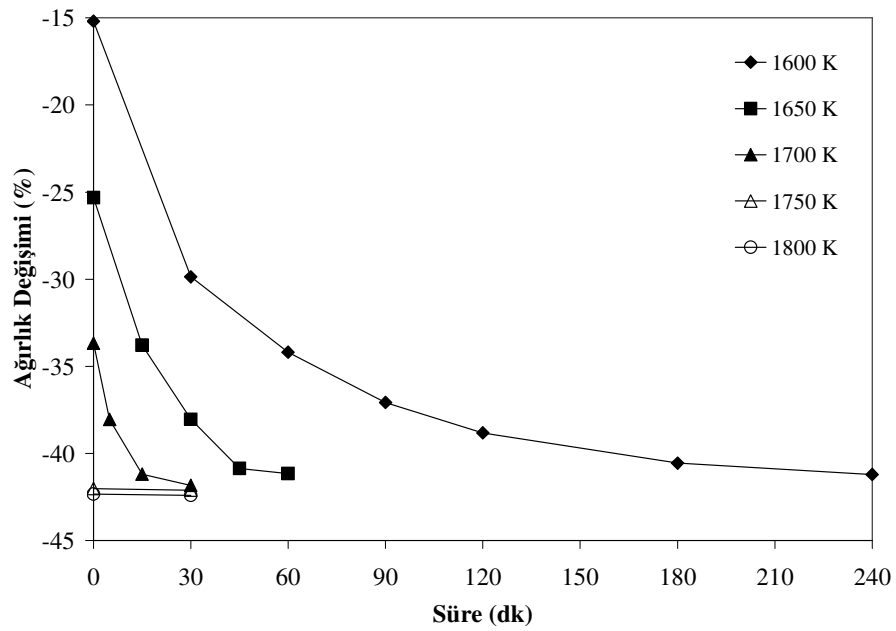
CH_4 atmosferinde (1300 K – 5 dk) karbon kaplanmış tozun değişik büyütmelelerdeki HR-TEM görüntüleri Şekil 4.34'te sergilenmektedir. Morfolojilerden oksit partiküllerinin kalınlığı 10–20 nm arasında değişen karbon tabaka ile homojen bir şekilde kaplandığı açıkça görülmektedir. Yüksek büyütmedeki HR-TEM görüntüsünde (Şekil 4.34c) karbon kaplamanın düzlemler arası mesafesi ~0.34 nm olan (002) bazal düzlemlerinden oluştuğu tespit edilmiştir. Bu değer, kristalin grafitin (002) bazal düzlemine ait mesafe (0.3375 nm) [79] ile uyumludur. Oksidin partikül boyutu 85 ± 35 nm olarak tespit edilmiştir. Bu değerden ısıtma sırasında partikül büyümesi olduğu anlaşılmıştır. Rutil fazının kristal boyutu, (3.2) no'lu eşitlik kullanılarak ~75 nm olarak hesaplanmış olup partiküllerin büyük kısmı monokristal yapıdadır.



Şekil 4.34 : CH_4 atmosferinde (1300 K – 5 dk) karbon kaplanmış titanyum oksit tozunun değişik büyütmelelerdeki HR-TEM görüntüleri

4.4.3. Karbon Kaplanmış Titanyum Oksit Tozunun Karbotermal Redüksiyonu

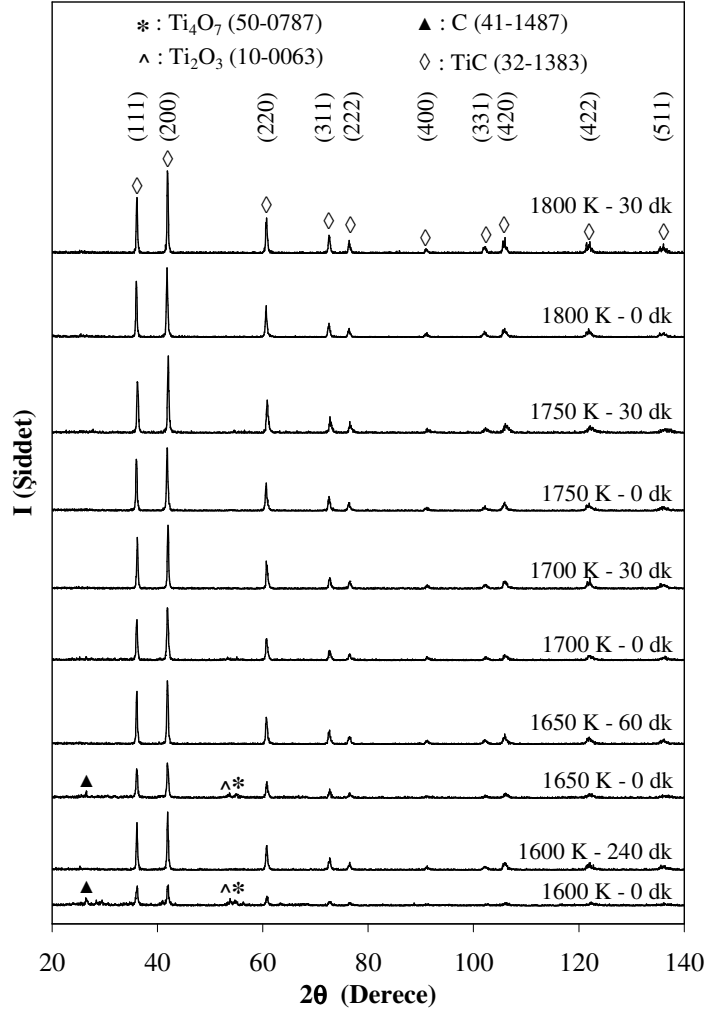
Şekil 4.35'te karbon kaplanmış titanyum oksit tozundaki ağırlık değişimine karbotermal reaksiyon sıcaklığı ve süresinin etkisi görülmektedir. Şekilden, artan reaksiyon sıcaklığı ve bekletme süresi ile sentezlenen ürünün ağırlığının azaldığı anlaşılmaktadır. Bu da karbotermal reaksiyonun devam ettiği anlamına gelmektedir. İzotermal bekletme olmaksızın yapılan ısıtmalarda, ısıtma sıcaklığının artırılması sonucunda ortaya çıkan ağırlık kayıplarında karbotermal redüksiyonun etkisi belirgin bir şekilde ortaya çıkmıştır. Örneğin, ağırlık kaybı 1600 K'de % 15.2 iken 1800 K'de % 42.3 olarak bulunmuştur. Ayrıca, Şekil 4.35'ten ısıtma sıcaklığı 1750 K'den 1800 K'e çıkarıldığında ağırlık kaybının çok az arttığı görülmektedir. Bu sıcaklıklarda 30 dk'lık izotermal bekletme sonrası ağırlık kayıplarının 1750 K'de % 42.1 ve 1800 K'de % 42.4 olduğu tespit edilmiştir. Bu değerlerin (4.7) no'lu reaksiyon için fazla karbon da göz önünde bulundurularak hesaplanan teorik değere (% 41.77) yakın olması karbotermal redüksiyonun tamamlandığını göstermektedir.



Şekil 4.35 : Karbon kaplanmış titanyum oksit tozlarında karbotermal reaksiyon sıcaklığı ve süresinin ağırlık değişimine etkisi

Şekil 4.36'da izotermal bekletme olmaksızın ve maksimum bekletme sürelerindeki karbotermal reaksiyonlar sonrası ürünlerin XRD paternleri sergilenmektedir. Düşük sıcaklıklarda (1600 ve 1650 K) izotermal bekletmenin olmadığı durumlarda elde edilen

ürünlerin ana faz olarak titanyum karbür, az miktarda C ve titanyum sub-oksitleri (Ti_4O_7 , Ti_2O_3) içerdiği belirlenmiştir. Sıcaklık ve sürenin artırılması sonucu düşük miktarda bulunan bu fazların yok olduğu ve karbür fazı içeriğinin (pik şiddetinin) giderek arttığı paternlerden anlaşılmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda (1750 ve 1800 K) sentezlenen ürünlerin XRD paternleri ise sadece TiC piklerinden oluşmaktadır.

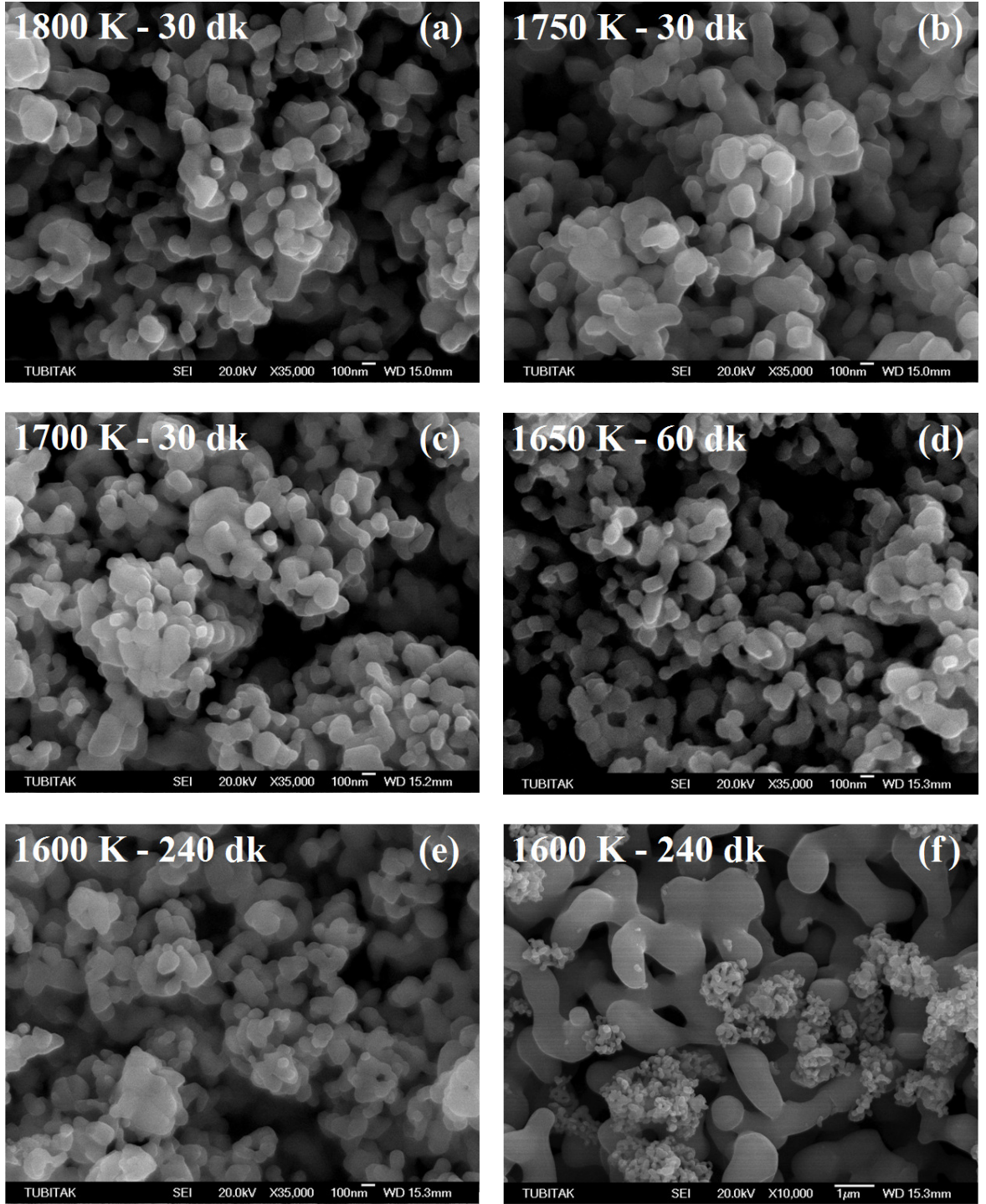


Şekil 4.36 : 1600–1800 K aralığında izotermal bekleme olmaksızın ve maksimum izotermal bekleme sürelerindeki karbotermal reaksiyonlar sonrası elde edilen ürünlerin XRD paternleri

Ürünlerin kristal boyutları, (3.2) no'lu denklem kullanılarak XRD paternlerinden belirlenmiştir. İzotermal bekleme olmaksızın yapılan deneylerde sıcaklığın 1600 K'den 1800 K'e çıkarıldığı durumda ürünün kristal boyutunun 68 nm'den 95 nm'ye çıktığı hesaplanmıştır. 1600 K – 240 dk ve 1650 K – 60 dk şartları için kristal boyutlarının sırasıyla 117 nm ve 84 nm olduğu tespit edilmiştir. 1700–1800 K aralığında 30 dk süreli reaksiyonlar sonrası elde edilen ürünlerin kristal boyutlarının, sıcaklığın artmasıyla

100 nm'den 128 nm'ye yükseldiği belirlenmiştir. Bu sonuçlar, karbotermal redüksiyon sırasında tane büyümesi olduğuna işaret etmektedir.

Şekil 4.37'de karbotermal reaksiyonlar sonrası sentezlenen ürünlerin morfolojileri görülmektedir. Morfolojilerin genellikle küçük ve küresel partiküllere sahip gevşek aglomere kümelerden oluştuğu görülmektedir. 1600 K – 240 dk şartında sentezlenen ürünün morfolojisinde diğerlerine göre ilginç bir durum söz konusudur. Çünkü bu ürün, hem küçük hem de kaba partiküllerden oluşmaktadır (Şekil 4.37e-f). Karbotermal reaksiyonlar sonrası elde edilen ürünlerin ortalama partikül boyutları, 30 dk reaksiyon süreli ürünlerde sıcaklığın 1700 K'den 1800 K'e çıkarılması sonucu 109 ± 30 nm'den 124 ± 45 nm'ye çıktığı (Şekil 4.37a-c) saptanmıştır. 1650 K – 60 dk şartında sentezlenen ürünün ortalama partikül boyutunun 101 ± 29 nm olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.37d). 1600 K – 240 dk şartında sentezlenen ürünün ise küçük ve kaba olmak üzere iki farklı boyutta morfolojiye sahip olduğu ve bu partiküllerin ortalama boyutlarının sırasıyla 128 ± 44 nm ve 916 ± 192 nm olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.37e-f). Kaba partiküllerin uzun reaksiyon süresi nedeniyle sinterleşme sonucu ortaya çıktığı düşünülmektedir.

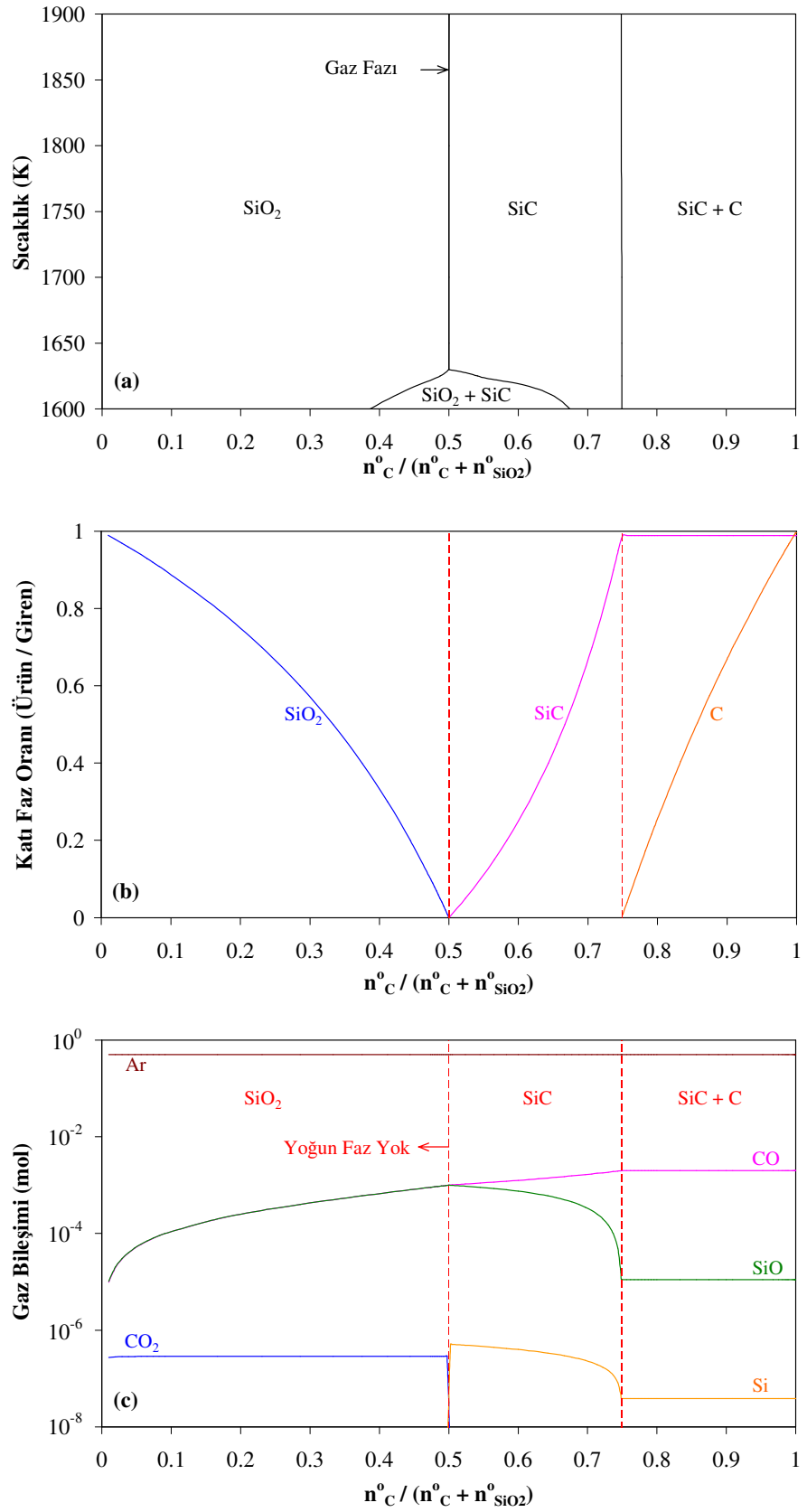


Şekil 4.37 : 1600–1800 K aralığında değişik sürelerde sentezlenen ürünlerin SEM görüntüleri
 Karbotermal reaksiyon sıcaklığı ve süresi : (a) 1800 K – 30 dk, (b) 1750 K – 30 dk,
 (c) 1700 K – 30 dk, (d) 1650 K – 60 dk, (e) ve (f) 1600 K – 240 dk

4.5. GAZ FAZINDAN SiO₂ PARTİKÜLLERİNİN KARBONLA KAPLANMASI VE AKABİNDE KARBOTERMAL REDÜKSİYONU YOLUYLA SiC SENTEZİ

4.5.1. Termodinamik Analiz Sonuçları

SiO₂'in Ar atmosferindeki karbotermal redüksiyonu için 1600–1900 K aralığında yapılan termodinamik analizde, gaz fazında SiO₂–C–Ar sistemi için 21 bileşen dikkate alınmış olup bunlar arasında Ar, SiO, SiO₂, CO, CO₂, Si, Si₂, O, O₂, SiC₂ ve Si₂C gazları bulunmaktadır. Hesaplamalarda göz önüne alınan yoğun fazlar ise, SiO₂, Si, α-SiC, β-SiC ve C'dan oluşmaktadır. 1600–1900 K'de atmosferik basınçta, 0.5 mol Ar için elde edilen sonuçlar Şekil 4.38'de sergilenmektedir. Karbon mol kesri [$n^{\circ}_C/(n^{\circ}_C+n^{\circ}_{SiO_2})$] ile sıcaklık arasında çizilen katı hal denge diyagramı Şekil 4.38a'da gösterilmektedir. Şekilden karalı katı faz alanlarının SiO₂, SiO₂+β-SiC, β-SiC ve β-SiC+C olduğu görülmektedir. Ayrıca, ~1630 K'in üstündeki sıcaklıklarda, 0.5 C mol kesrinde dikey bir çizgi halinde katı fazın olmadığı sadece gaz fazında bileşenlerin bulunduğu bir bölge bulunmaktadır. 0.5 C mol kesrine kadar artan değerlerde katı faz olarak sadece tek faz SiO₂ yer almaktadır. 0.5–0.75 C mol kesri aralığında ise tek faz β-SiC görülmektedir. 0.75'in üstündeki değerlerde ise β-SiC'ün yanında serbest C oluşmaktadır. Yaklaşık 1630 K'in altındaki sıcaklıklarda ise bu fazlara ilave olarak SiO₂+β-SiC faz alanı da görülmektedir.



Şekil 4.38 : $SiO_2 - C - Ar$ sistemi için termodinamik analiz sonuçları ($n_{Ar}^0 = 0.5$ mol)
 (a) katı hal denge diyagramı, 1800 K'de C mol kesri ile (b) katı ve (c) gaz fazlarının
 bileşimlerindeki değişim ($n_{SiO_2}^0 = 0.001$ mol)

Karbotermal redüksiyon prosesinin termokimyasını açıklığa kavuşturmak amacıyla katı ve gaz fazlarındaki değişimler C mol kesrine bağlı olarak çalışılmıştır. Bu şekilde reaktanların ve ürünlerin denge durumu içerikleri kullanılarak prosesin kimyasal reaksiyon mekanizması açıklanabilir. 1800 K’de 0–1 aralığındaki C mol kesrinde katı ve gaz fazlarının bileşimlerindeki değişimler Şekil 4.38b-c’de görülmektedir. Şekil 4.38b’de <0.5 C mol kesrinde katı faz olarak sadece SiO₂ gözükrken artan mol kesri ile SiO₂ içeriğinin azaldığı dikkat çekmektedir. Katı fazdaki SiO₂ içeriği ~0.5 C mol kesrinde tamamen yok olmakta ve bu bölgede reaksiyon ürünlerinin sadece gaz fazından oluştuğu (Şekil 4.38c) anlaşılmaktadır. Şekil 4.38c’de gaz fazındaki ana bileşenlerin SiO ve CO, tali bileşenlerin ise CO₂ ve Si gazlarından oluştuğu, mol kesrinin 0.5’ten az olduğu durumda artan C mol kesri ile gaz fazındaki SiO ve CO içeriklerinin arttığı görülmektedir. Gaz fazında SiO ve CO oluşumu (4.9) no’lu reaksiyon ile açıklanabilir.



Tek faz β-SiC faz bölgesinde (C mol kesri: 0.5–0.75) artan mol kesri ile katı fazdaki β-SiC faz içeriğinin arttığı Şekil 4.38b’den anlaşılmaktadır. Bu bölgede gaz fazındaki değişimden (Şekil 4.38c) ise artan C mol kesri ile gaz fazındaki ana bileşenlerden SiO içeriği azalırken CO içeriğinin hala arttığı görülmektedir. Bu durum (4.10) no’lu reaksiyon ile ifade edilebilir.



0.75 mol kesrinde oluşan SiO₂’in β-SiC’e dönüşüm oranı (0.99) maksimum olmakta ve bu mol kesrinden sonra oran sabit kalmaktadır. SiO₂’in karbotermal redüksiyonu sonucu β-SiC oluşumu için net reaksiyon (4.9) ve (4.10) no’lu reaksiyonların toplamı olan (4.11) no’lu reaksiyon ile gösterilebilir.

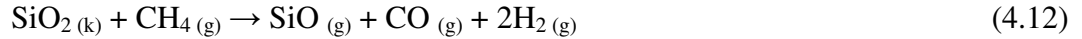


C mol kesrinin 0.75’in (stokiyometrik oran) üstünde olduğu durumda katı fazda β-SiC’ün yanında reaksiyona girmemiş serbest C yer almaktadır ve artan mol kesri ile birlikte serbest C içeriği de artmaktadır.

4.5.2. SiO₂ Tozlarının Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemiyle Karbon Kaplanması

SiO₂ partiküllerinin CH₄ atmosferinde karbon kaplanması çalışmalarına başlamadan önce ≤1300 K sıcaklıklarında SiO₂–CH₄ sisteminde de termodinamik inceleme yapılmıştır. Termodinamik hesaplamalar, denge durumunda katı fazdaki ürünlerin SiO₂, C ve ihmal edilebilir düzeyde SiC'den oluştuğunu göstermiştir. Örneğin 1300 K'de 0.9 gibi yüksek bir CH₄ mol kesrinde [$n_{CH_4}^0 / (n_{CH_4}^0 + n_{SiO_2}^0)$] katı fazın, molce % 89.922 C, % 10.05 SiO₂ ve % 0.028 SiC'den oluştuğu hesaplanmıştır. Bu sonuç, düşük sıcaklıklarda (≤ 1300 K) SiO₂ ile CH₄ arasında SiC sentezi için kayda değer bir reaksiyon olmadığını göstermektedir.

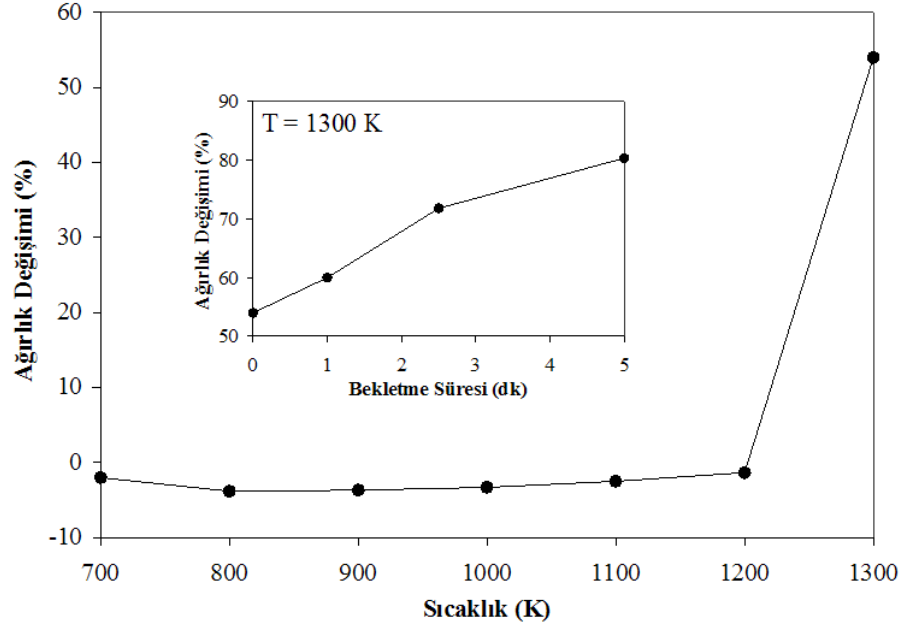
Şekil 4.39'da SiO₂ tozlarının CH₄ atmosferinde 1300 K'e ısıtılması ve 1300 K'de bekletilmesi sırasındaki ağırlık değişimleri görülmektedir. Şekilden artan ısıtma sıcaklığı ile ağırlıkta önce azalma, daha sonra artma olduğu anlaşılmaktadır. Örneğin, 800 K'de ağırlıkta yaklaşık % 3.8 kayıp meydana gelmektedir. Bu kayıp, ısıtma sırasında SiO₂ ile CH₄ arasında aşağıdaki reaksiyon neticesinde oluşabilir.



Bu reaksiyon uyarınca gaz fazında SiO meydana gelmektedir. Böylece oksit kaybı SiO oluşumu ile açıklanabilir [82].

800–1200 K aralığında ise artan ısıtma sıcaklığı ile karbon birikimi neticesinde ağırlıkta yavaş bir artış gerçekleşmiştir. Isıtma sıcaklığının 800 K'den 1200 K'e arttırılması sonucu ürün rengi kademeli olarak beyazdan koyu griye dönüşmüştür. Bu sonuç artan sıcaklık ile CH₄'ın daha fazla parçalanarak oksit partiküllerinde C kaplama oluştuğu anlamına gelmektedir. 1300 K'e ısıtma sonrası ise karbon birikiminin çok daha fazla olması nedeniyle ağırlıkta hızlı bir artış (yaklaşık % 54) olduğu ve ürün renginin siyaha dönüştüğü saptanmıştır. Şekil 4.39'daki içte yer alan diyagramdan, 1300 K'de izotermal bekletme sırasında ağırlıktaki artışın hızlı bir şekilde devam ettiği ve 5 dk içinde ağırlıkta % 80.3 artış olduğu anlaşılmıştır. SiC sentezi için kritik olan husus oksit tozlarının karbon kaplanması kademesinde uygun sıcaklığın seçimidir. Yüksek sıcaklık çok fazla C birikimine ve nanoboyutlu SiO₂'in sinterleşmesine neden olmaktadır. Düşük sıcaklık ise, C birikiminin olmaması veya çok az olması anlamına gelmektedir.

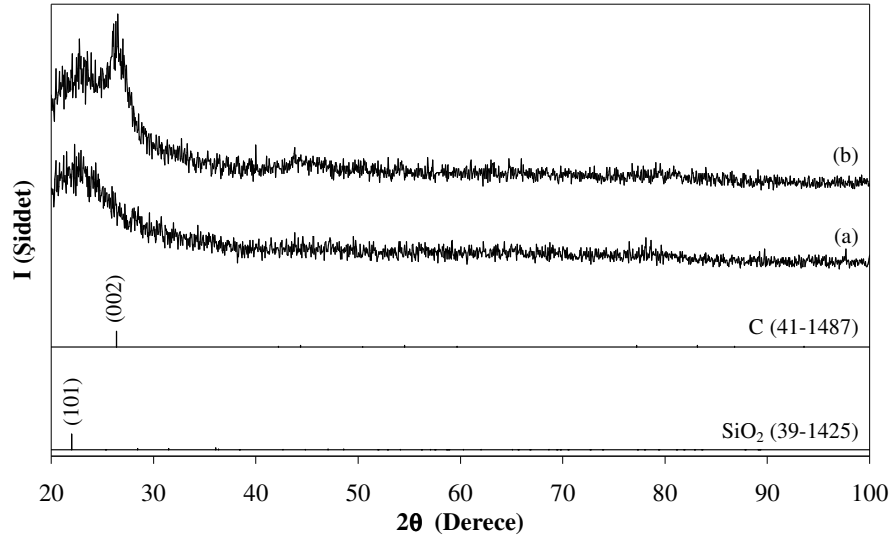
Bu yüzden oksit tozlarının karbon kaplanması kademesinde sıcaklık olarak 1300 K seçilmiştir.



Şekil 4.39 : CH₄ atmosferinde ısıtma sırasında sıcaklığın ve 1300 K’de bekletme süresinin (içteki şekil) SiO₂ tozundaki ağırlık değişimine etkisi

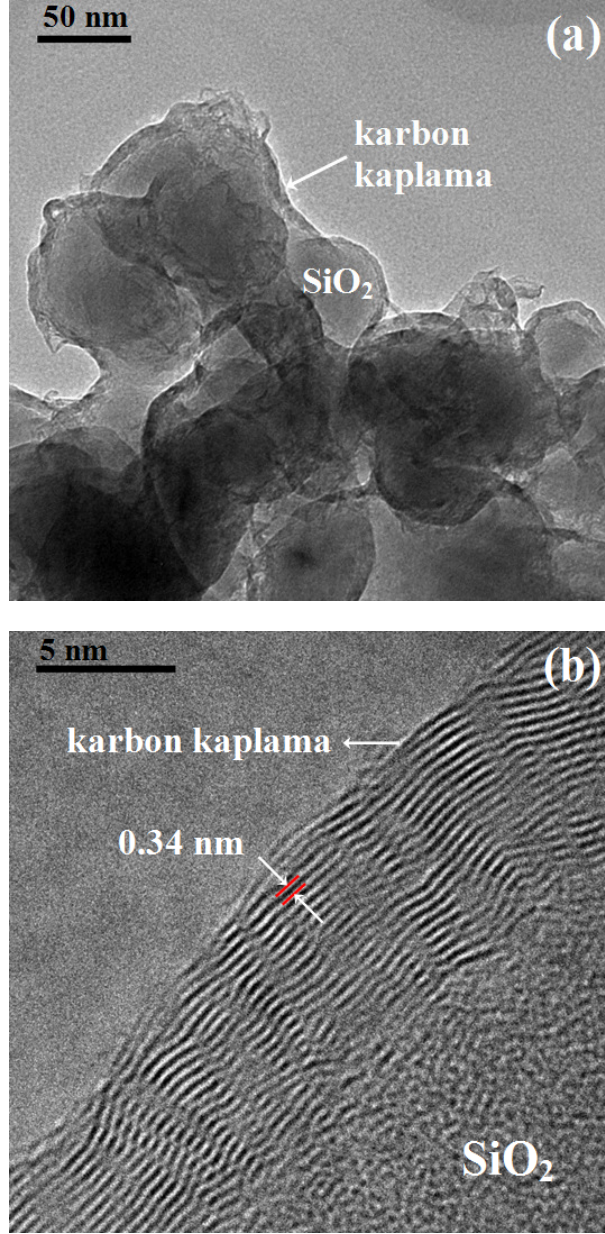
Şekil 4.39’a bakarak karbon kaplama sonrası elde edilen tozdaki karbon içeriğini veya SiO₂ kaybını net bir şekilde belirlemek mümkün değildir. Çünkü 800 K’in üstündeki sıcaklıklarda hem karbon kazancı, hem de oksit kaybı olmaktadır. Bu yüzden karbon kaplanmış tozlar 900 K’de 10 dk hava atmosferinde yakıldıktan sonra ölçülen kütle kaybından tozun içerdiği karbon miktarı belirlenmiştir. 1300 K’de 0, 1, 2.5 ve 5 dk’lık bekletme sonrası elde edilen karbon kaplanmış tozlardaki karbon içerikleri sırasıyla ağırlıkça % 40, % 42.6, % 47.7 ve % 50.6 olarak tespit edilmiştir. Aynı zamanda karbon kaplanmış oksit tozunun 900 K’de hava atmosferinde yakılması sonrası kalan tozun ağırlığı başlangıçtaki SiO₂’in ağırlığına göre daha düşük bulunmuştur. Bu sonuç da kaplama sırasında oksit kaybı olduğunu doğrulamaktadır. (4.11) no’lu reaksiyona göre SiC sentezi için karbon kaplanmış oksit tozunun ağırlıkça % 37.5 karbon içermesi gerekmektedir. Sentez çalışmalarında, karbotermal reaksiyonların tamamlanmasını garantiye almak için karbon içeriği bu değer biraz üstünde olan (% 42.6 ve % 40 C içeren) tozlar kullanılmıştır.

Şekil 4.40'ta başlangıç tozu olan SiO_2 'in ve 1300 K'e CH_4 atmosferinde ısıtma sonrası elde ürünün (% 42.6 C) X-ışınları difraksiyon paternleri verilmektedir. Patern a'dan 23.3° 'deki difraksiyon pikinin ($d = 0.399 \text{ nm}$) düzlemler arası mesafesi 0.404 nm olan kristobalit SiO_2 (PDF No: 39-1425) ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Patern b, CH_4 atmosferinde ısıtma sonrası elde edilen ürünün, SiO_2 ve C fazlarından oluştuğunu göstermektedir. Paternde 26.31° 'de görülen geniş $\text{C}_{(002)}$ pikine ait düzlemler arası mesafe 0.339 nm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.40 : X-ışınları difraksiyon paternleri
(a) başlangıç SiO_2 tozu ve (b) karbon kaplanmış SiO_2 tozu (% 42.6 C)

Şekil 4.41'de karbon kaplama kademesinde elde edilen ürünün düşük ve yüksek büyütmelerdeki HR-TEM görüntüleri verilmektedir. Şekil 4.41a'dan 50–80 nm partikül boyutuna sahip oksit partiküllerinin yüzeyinde kalınlığı 5–8 nm olan kaplama görülmektedir. Yüksek büyütmedeki HR-TEM görüntüsünden (Şekil 4.41b), kaplamadaki bazal düzlemler arası mesafe $\sim 0.34 \text{ nm}$ olarak ölçülmüştür. Bu değer grafitin (002) düzlemine ait mesafe (0.3375 nm) [79] ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir.

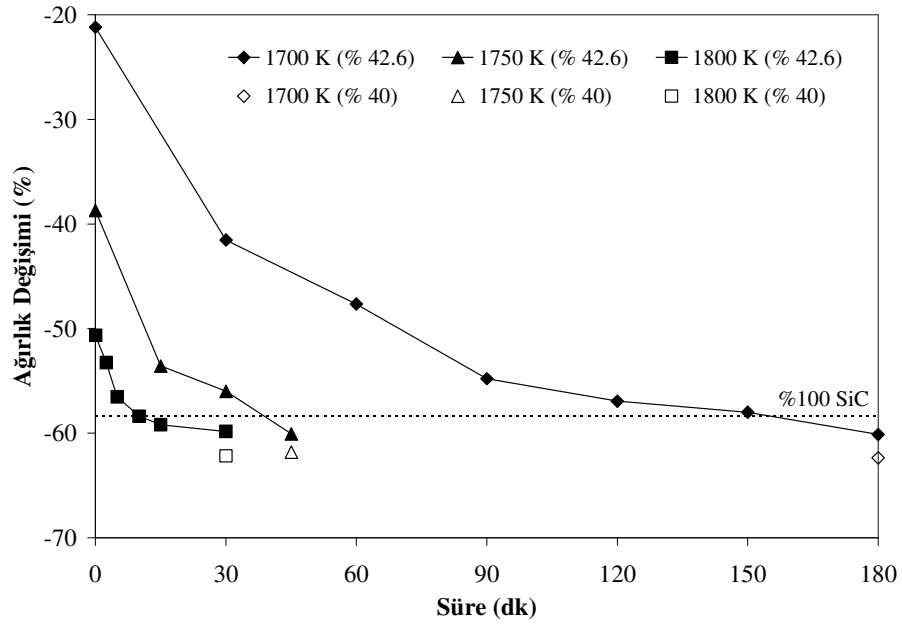


Şekil 4.41 : Karbon kaplanmış SiO_2 tozunun (% 42.6 C)
(a) düşük ve (b) yüksek büyütmedeki HR-TEM görüntüleri

4.5.3. Karbon Kaplanmış SiO_2 Tozunun Karbotermal Redüksiyonu

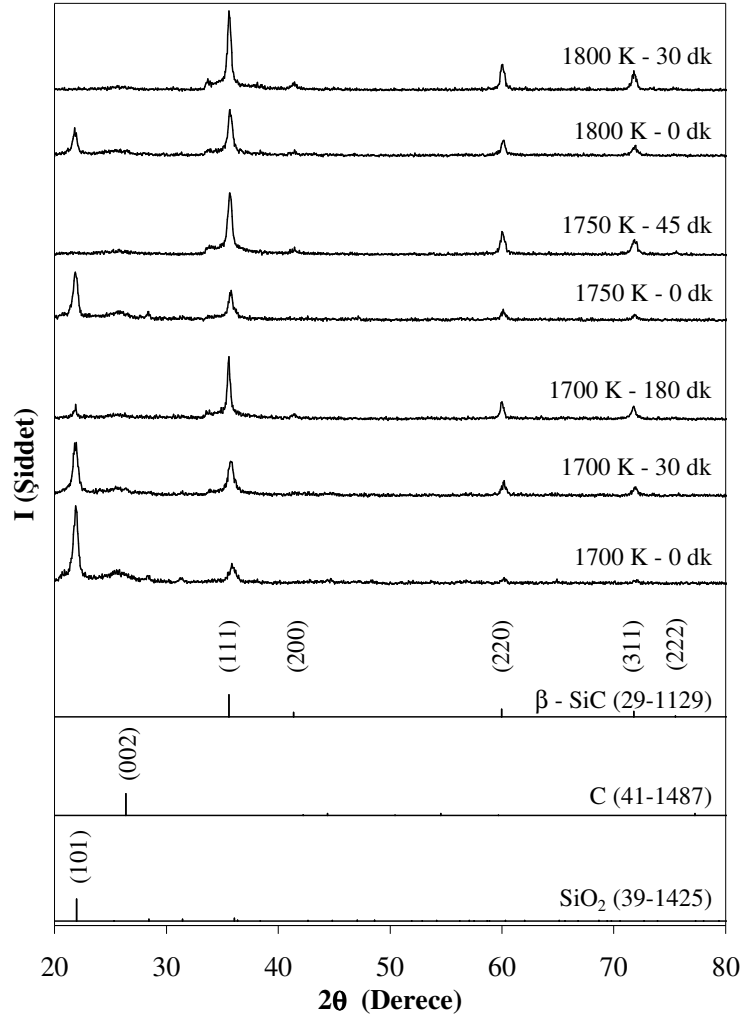
SiC sentezi için Ar atmosferinde 1700–1800 K aralığında farklı izotermal bekletme sürelerinde karbotermal reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Ağırlıkça % 42.6 C içeren tozların karbotermal redüksiyonu sırasında sıcaklık ve bekletme süresine bağlı ağırlıklarında meydana gelen değişimler Şekil 4.42’de gösterilmektedir. Şekilden artan sıcaklık ve reaksiyon süresi ile birlikte ağırlıkta düşüş olduğu görülmektedir. Ağırlık kayıpları, 1700, 1750 ve 1800 K’e ısıtma sonrası sırasıyla % 21.2, % 38.7 ve

% 50.7'dir. İlgili sıcaklıklarda çalışılan en yüksek sürelerde (1700 K – 180 dk, 1750 K – 45 dk ve 1800 K – 30 dk) ise ağırlık kaybı % 60 civarındadır. Bu değerin (4.11) no'lu denklem uyarınca hesaplanan teorik değerden (% 58.3) biraz fazla olması, karbotermal reaksiyon sırasında oluşan SiO gazının reaksiyona girmeden sistemden uzaklaşmış olabileceğine işaret etmektedir.



Şekil 4.42 : İzotermal bekletme süresinin karbon kaplanmış SiO₂ tozlarındaki ağırlık değişimine etkisi

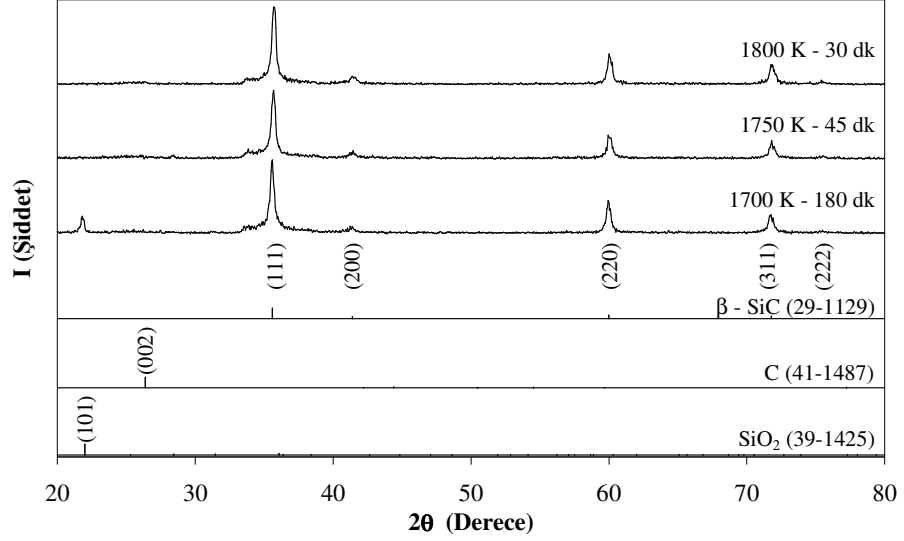
Şekil 4.43'te 1700–1800 K'de değişik sürelerde sentezlenen ürünlerin XRD paternleri verilmektedir. Paternlerden, esas itibari ile artan sıcaklık ve reaksiyon süresi ile birlikte C ve SiO₂ pik şiddetlerinin azaldığı, SiC pik şiddetlerinin ise arttığı görülmektedir. 1700 K – 180 dk şartında sentezlenen üründe, ana faz SiC'ün yanında düşük şiddetli SiO₂ ve C pikleri de olduğundan karbotermal redüksiyonun tamamlanmadığı anlaşılmıştır. 1750 K – 45 dk ve 1800 K – 30 dk şartlarındaki ürünlere ait paternlerden SiO₂ pikinin bulunmadığı fakat ana faz SiC'ün yanında düşük şiddette serbest C pikinin bulunduğu görülmektedir. Bu durum, karbotermal reaksiyon sırasında (4.9) no'lu reaksiyon uyarınca oluşan SiO gazının sistemden uzaklaşması sonucu ortaya çıkan oksit kaybı ile açıklanabilir.



Şekil 4.43 : Ağırlıkça % 42.6 C içeren karbon kaplanmış tozlardan 1700–1800 K aralığında elde edilen ürünlerin XRD paternleri

Karbotermal redüksiyon sırasında oluşan oksit kaybı, karbon kaplanmış SiO_2 'teki karbon oranının başlangıçtakine göre daha yüksek olması anlamına gelmektedir. Bu nedenle karbon içeriği daha düşük (% 40 C) olan kaplanmış tozla SiC sentez çalışmalarına devam edilmiştir. Bu amaçla en yüksek dönüşümlerin sağlandığı 1700 K – 180 dk, 1750 K – 45 dk ve 1800 K – 30 dk şartlarında deneyler yapılmış olup ağırlık değişim sonuçları Şekil 4.42'de içi boş semboller ile gösterilmiştir. Şekilden % 40 C içeren tozlardan elde edilen ürünlerin ağırlık kayıplarının (yaklaşık % 62) aynı şartlarda % 42.6 karbon içeren tozlardan sentezlenen ürünlere kıyasla biraz daha yüksek olduğu anlaşılmaktadır.

Ağırlıkça % 40 C içeren kaplanmış tozlardan elde edilen ürünlerin X-ışınları difraksiyon paternleri Şekil 4.44'te verilmektedir. Paternler, aynı şartlarda % 42.6 C içeren tozlardan sentezlenen ürünlerinkine benzerlik göstermektedir.



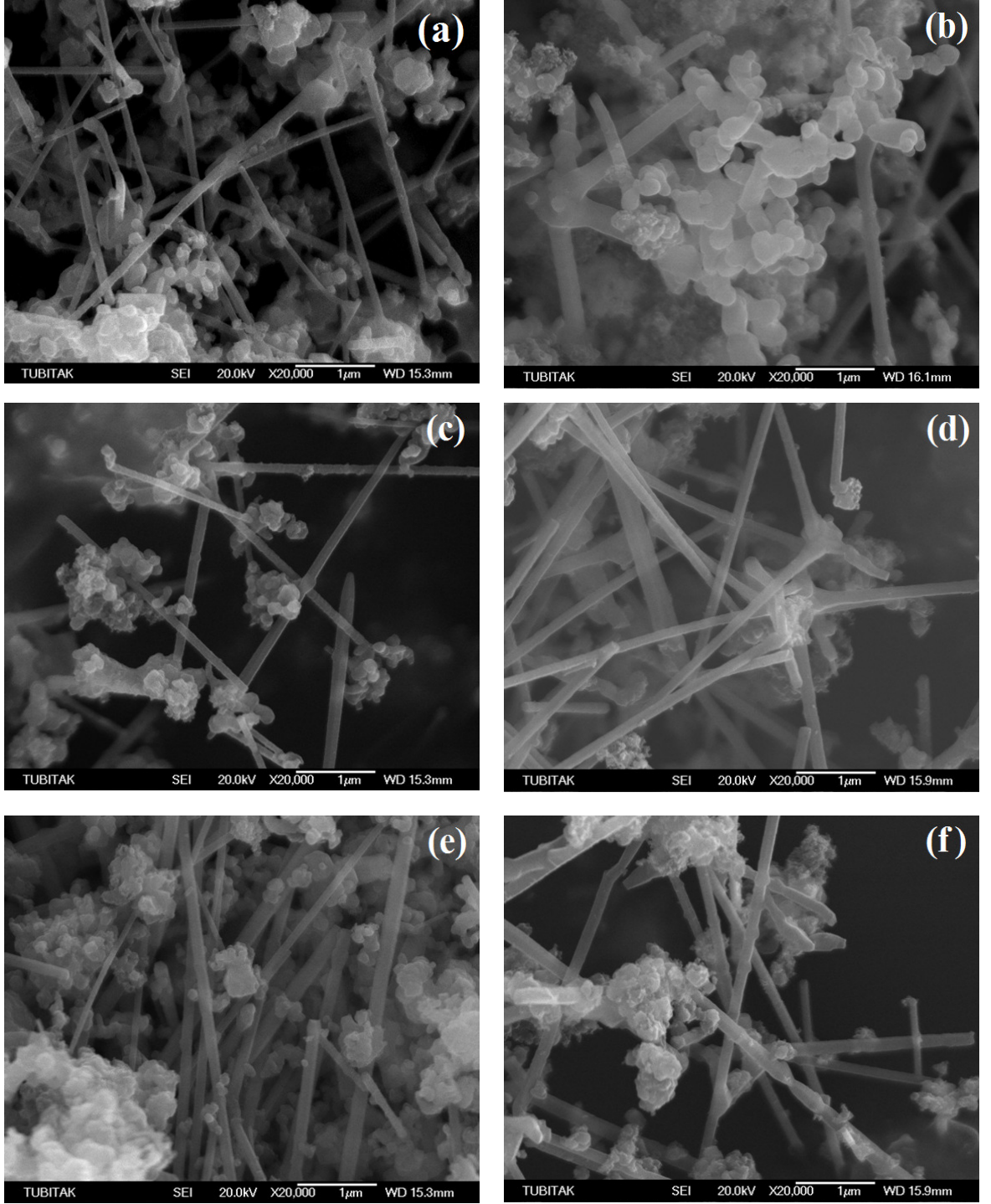
Şekil 4.44 : Ağırlıkça % 40 C içeren karbon kaplanmış tozlardan 1700–1800 K aralığında elde edilen ürünlerin XRD paternleri

Şekil 4.43 ve 4.44'teki XRD paternlerinde pik şiddetleri ile ilgili detaylı analiz yapılarak reaksiyon ürünlerindeki faz bileşimleri tahmin edilebilir. Bu amaçla SiO₂, C ve SiC fazlarının sırasıyla (101), (002) ve (111) düzlemlerine ait ana pik şiddetleri kullanılmıştır. Sonuçlar Tablo 4.2'de görülmektedir. SiO₂ ve C faz miktarları artan sıcaklık ve reaksiyon süresi ile azalırken SiC faz oranı ise artmaktadır. Ağırlıkça % 42.6 yerine % 40 C içeren kaplanmış tozlar kullanıldığında, maksimum sürelerde sentezlenen ürünlerin daha yüksek miktarda SiC içerdiği tablodan anlaşılmaktadır. Bu tozdan 1750 K – 45 dk ve 1800 K – 30 dk şartlarında elde edilen numuneler, hemen hemen saf SiC'den oluşmaktadır.

Tablo 4.2 : SiO₂, C ve SiC fazlarına ait ana pik şiddetlerinin sıcaklık ve süreyle değişimi

Karbon kaplanmış SiO ₂ tozundaki C içeriği (ağırlıkça %)	Sıcaklık (K)	Süre (dk)	I _i / (I _{SiO2} + I _C + I _{SiC})		
			SiO ₂ (101)	C (002)	SiC (111)
42.6	1700	0	0.68	0.13	0.19
	1700	30	0.55	0.10	0.35
	1700	180	0.16	0.08	0.76
	1750	0	0.54	0.12	0.34
	1750	45	0.00	0.08	0.92
	1800	0	0.35	0.08	0.57
	1800	30	0.00	0.05	0.95
40.0	1700	180	0.16	0.03	0.81
	1750	45	0.00	0.04	0.96
	1800	30	0.00	0.03	0.97

Şekil 4.45'ten görüldüğü üzere 1700–1800 K'de maksimum sürelerde elde edilen ürünlerin morfolojileri, hem visker hem de partikül geometrisine sahiptir. Kaplanmış tozdaki karbon içeriği düştükçe partikül boyutlarında belirgin bir değişim olmazken, visker çaplarında azalma gerçekleşmektedir. % 42.6 ve % 40 C için ortalama visker çaplarının sırasıyla 140–150 nm ve 100–115 nm; ortalama partikül boyutlarının ise sırasıyla 85–110 nm ve 80–100 nm olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca XRD paternlerinden % 42.6 C içeren kaplanmış tozlardan elde edilen ürünlerin kristal büyüklüklerinin 40–80 nm, % 40 C için ise 45–55 nm olduğu hesaplanmıştır.



Şekil 4.45 : Karbotermal reaksiyonlar sonrası sentezlenmiş ürünlerin FEG-SEM görüntüleri
 Reaksiyon sıcaklığı ve süresi : (a) ve (b) 1800 K – 30 dk;
 (c) ve (d) 1750 K – 45 dk; (e) ve (f) 1700 K – 180 dk
 (a), (c) ve (e) : % 40 C ; (b), (d) ve (f) : % 42.6 C içeren kaplanmış tozlardan elde edilen ürünler

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

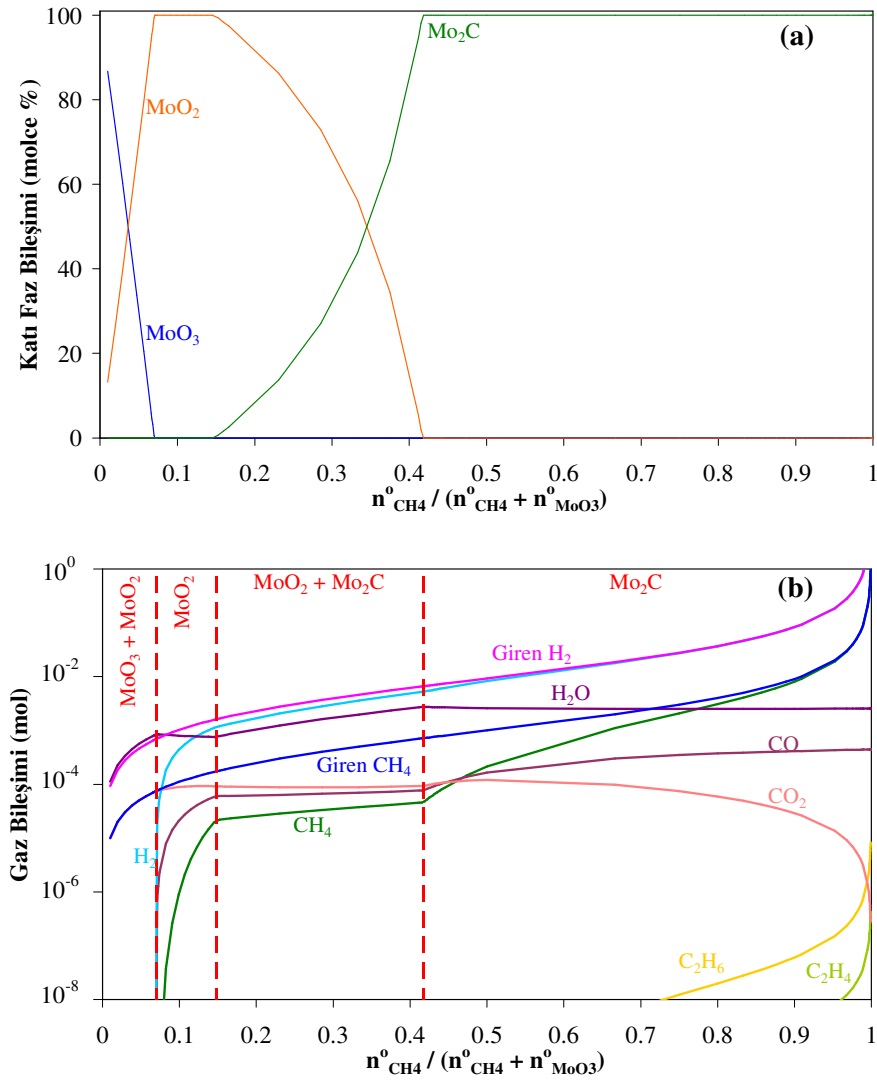
5.1. Mo₂C SENTEZİ

5.1.1. MoO₃'in Gaz Fazından Yoğunlaştırılması ve H₂+CH₄ Gazıyla Reaksiyonu

MoO₃'in 973 K'de süblimleşmeye başladığı, 1068 K'de ergidiği ve buhar basıncının sıcaklıkla arttığı bilinmektedir [83, 84]. Örneğin, MoO₃'in denge buhar basıncı 900, 1000, 1100, 1200 ve 1300 K' de sırasıyla 0.001, 1, 10, 100 ve 300 torr seviyelerindedir [84]. Buhar basıncı (p), denge veya doymuş buhar basıncından (p_e) yüksekse oksit kristallerinin büyüyeceği açıktır. Gaz fazından kristal büyümesi için itici güç, aşırı doymuşluk (p/p_e) oranıdır. Bu oran arttıkça yoğunlaşma daha hızlı gerçekleşecektir. Fırın merkez sıcaklığı 1300 K ve yoğunlaşma sıcaklığı 900 K olduğu durumda itici güç (p/p_e ≈ 300/0.001) en yüksektir. Yoğunlaşmanın belli bir kesitte olması, sıcaklık gradyanın büyüklüğü ile de ilişkilidir. Nitekim 1300 K'e ısıtma sırasında ~900 K'lik bölgedeki yoğunlaşma, yüksek itici güç ve sıcaklık gradyanı (135 K/cm) nedeniyle hızlı gerçekleşmiştir. Bu nedenle süngerimsi yapı tüp kesitini tamamen doldurmuştur. Benzer şekilde 1200 K'e ısıtma sırasında da ~900 K'deki yoğunlaşmanın 100 K/cm'lik sıcaklık gradyanında olduğu görülmüştür. Fakat sıcaklık gradyanı ve buhar basıncı daha düşük olduğu için yoğunlaşma dairesel şerit şeklinde olmuştur. 1100 ve 1000 K'e ısıtma sırasında ise azalan sıcaklık gradyanı (70 ve 50 K/cm) ve düşen buhar basıncı nedeniyle belli bir kesitte yoğun birikim meydana gelmemiştir.

Deneyssel çalışmalar, süngerimsi MoO₃'in 900 K'de H₂ (370 cm³/dk) + CH₄ (40 veya 20 cm³/dk) gaz karışımı ile 60 dk'lık reaksiyonu sonucu termodinamik analiz sonuçlarının öngördüğü gibi tek faz Mo₂C sentezlendiğini göstermektedir. Reaksiyon mekanizmasının termokimyasının anlaşılması için değişik CH₄ mol kesirlerinde denge durumundaki katı ve gaz bileşimlerindeki değişimler 900 K'de incelenmiş ve sonuçlar Şekil 5.1a-b'de gösterilmiştir. Şekil 5.1a'dan, 0.071 CH₄ mol kesrine kadar MoO₃ %'sinin azaldığı ve MoO₂ %'sinin arttığı anlaşılmaktadır. 0.071–0.148 CH₄ mol kesirleri arasında ise katı faz tamamen MoO₂'ten oluşmaktadır. 0.148–0.417 CH₄ mol

kesirlerinde artan mol kesri ile MoO_2 azalırken ve Mo_2C 'e dönüşüm artmaktadır. 0.417 CH_4 mol kesrinin üstündeki mol kesirlerinde ise katı fazın tamamen Mo_2C 'den oluştuğu görülmektedir. Böylece 900 K'de katı/gaz reaksiyonları sonucunda MoO_3 'ten Mo_2C dönüşümünün sırasıyla $\text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoO}_2 \rightarrow \text{Mo}_2\text{C}$ şeklinde olduğu saptanmıştır. Artan CH_4 mol kesri ile birlikte metalik Mo veya serbest C oluşmadığı tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, $\text{MoO}_3\text{--H}_2\text{--CH}_4$ sisteminde Mo_2C toz sentezi üzerine yapılan literatürdeki deneysel çalışmalarla [43, 44] da uyumludur.

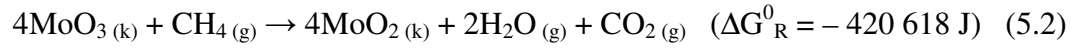


Şekil 5.1 : CH_4 mol kesri ile bileşimdeki değişim (a) katı faz ve (b) gaz fazı
($T = 900 \text{ K}$; $n_{\text{H}_2}^0 / n_{\text{CH}_4}^0 = 9.25$; $n_{\text{MoO}_3}^0 = 0.001 \text{ mol}$)

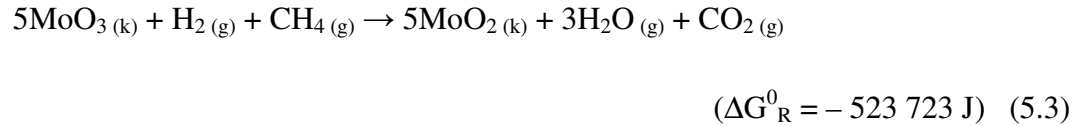
Şekil 5.1b'den gaz fazındaki ürünlerin ana bileşenlerinin H_2O , CO ve CO_2 olduğu anlaşılmaktadır. Tüm CH_4 mol kesirlerinde H_2O içeriğinin en yüksek olduğu ve 0.417 CH_4 mol kesrine kadar CO_2 içeriğinin CO 'ten daha yüksekken bu mol kesrinden

sonra CO içeriğinin CO₂'ten daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Yüksek CH₄ mol kesirlerinde ise gaz fazındaki bileşenlerde az miktarda C₂H₆ ve C₂H₄ bulunduğu da şekilden görülmektedir. Bu sonuçlar, MoO₃-H₂-CH₄ sisteminde Mo₂C toz sentezi için yapılan diğer çalışmalarda [43, 85, 86] deneysel olarak tespit edilmiş gaz türleri ile de uyum içerisinde dir.

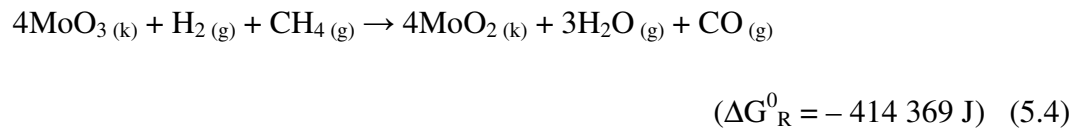
Şekil 5.1b'den MoO₃+MoO₂ faz bölgesinde gaz fazındaki ana bileşenlerin H₂O ve CO₂ olduğu ve bu gazların miktarlarının MoO₃'ten MoO₂'e dönüşümün tamamlandığı mol kesri olan 0.071 CH₄ mol kesrine kadar arttığı anlaşılmaktadır. 0.071 CH₄ mol kesrinin altında, H₂ ve CH₄ gazlarının ortaya çıkmaması, H₂O ve CO₂ oluşumu sırasında bu gazların tamamen tükendiğine işaret etmektedir. Bu sonuçlar aşağıdaki reaksiyonlar ile ifade edilebilir.



MoO₂ oluşumu için net reaksiyon (5.1) ve (5.2)'deki reaksiyonların toplamı şeklinde de ifade edilebilir.

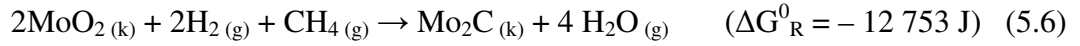


Tek faz MoO₂ bölgesinde H₂O miktarında az bir düşüş, CO₂ içeriğinde ise biraz artış gözlenmektedir. Sisteme verilen H₂ ve CH₄ miktarlarının fazla olması nedeniyle bu gazların içerikleri artan CH₄ mol kesri ile birlikte artmaktadır. Ayrıca, tek faz MoO₂ bölgesinde, CO miktarında belirgin bir artış görülmektedir. Muhtemel CO oluşum reaksiyonları aşağıda verilmektedir.

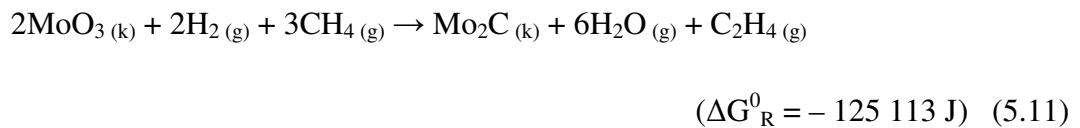
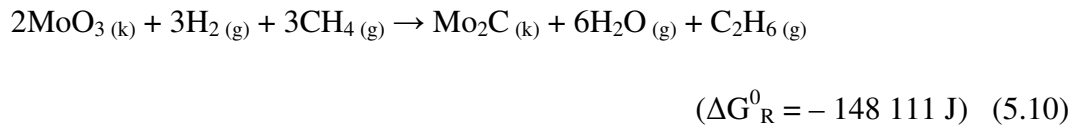
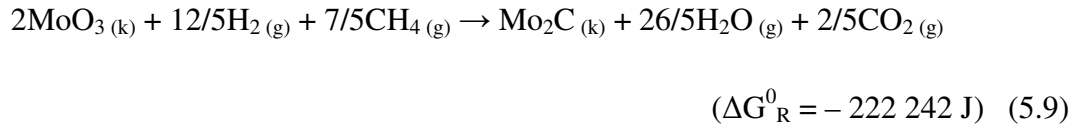
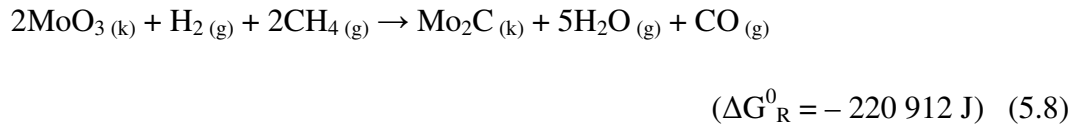
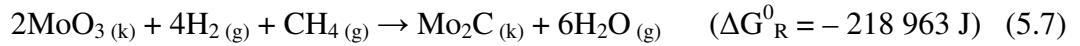


(5.4) no'lu reaksiyon uyarınca MoO_3 'ün H_2 ve CH_4 ile reaksiyonu sonucunda MoO_2 'e indirgenmesinin gerçekleştiği ve bunun yanında H_2O ile CO gazı çıkışının olması gerektiği anlaşılmaktadır. Aynı zamanda (5.5) no'lu eşitlikte belirtilen gaz fazındaki reaksiyon sonucunda da CO oluşumu mümkün görünmektedir.

$\text{MoO}_2 + \text{Mo}_2\text{C}$ bölgesinde ise CO_2 içeriğinin hemen hemen sabit kaldığı H_2O içeriğinin ise arttığı görülmektedir. CO içeriğinde de biraz artış olmaktadır. Şekil 5.1a'dan artan CH_4 mol kesri ile birlikte MoO_2 içeriği azalırken Mo_2C miktarının ise arttığı anlaşılmaktadır. Bu sonuçlar ışığında MoO_2 'ten Mo_2C oluşumu için aşağıdaki reaksiyon yazılabilir.



Tek faz Mo_2C bölgesinde, artan CH_4 mol kesri ile H_2O sabit kalmakta, C ihtiva eden gazlardan CO en yüksek seviyesine ulaşmakta, CO_2 miktarı ise azalmaktadır. Bu bilgiler ışığında MoO_3 'ün H_2 varlığında CH_4 gazı ile karbürizasyonunun iki temel kademedен geçtiği ifade edilebilir. Bunlar; $\text{H}_2 + \text{CH}_4$ gaz karışımı ile (a) MoO_3 'ün MoO_2 'e indirgenmesi ve (b) kısmi indirgenmiş ürünün karbürizasyonudur. MoO_3 'ten Mo_2C oluşumu için önerilen net reaksiyonlar aşağıda gösterilmektedir.



Burada, (5.7), (5.8) ve (5.9) no'lu eşitliklerde belirtilen reaksiyonların $\text{MoO}_3\text{--H}_2\text{--CH}_4$ sisteminde Mo_2C oluşumu için önemli reaksiyonlar olduğu kanaatine varılmıştır.

5.1.2. MoO_3 'ün H_2 Atmosferinde Önceden İndirgenmesi ve Saf CH_4 Gazıyla Mo_2C Sentezi

Deneysel çalışmalarda, H_2 atmosferinde ısıtma sırasında indirgenen MoO_3 tozundan elde edilen Mo'nun 900, 950 ve 1000 K'de sırasıyla 45, 5 ve 2.5 dk reaksiyon sürelerinde saf CH_4 gazı ($40 \text{ cm}^3/\text{dk}$) ile karbürizasyonu sonucu tek faz Mo_2C elde edilmiştir. Bu şartlarda (kullanılan CH_4 mol kesirlerinde) katı hal denge diyagramına (Şekil 4.6) göre $\text{MoC}+\text{C}$ fazları ortaya çıkarken deneysel olarak tek faz Mo_2C sentezi mümkün olmuştur. Termodinamik analiz sonuçları ile deneysel çalışmalar arasındaki bu farklılık, sentez reaksiyonlarının gerçekleştirildiği reaktörün şekli ve kinetik faktörler ile açıklanabilir. Deneysel çalışmalarda kullanılan reaktör, açık tüp olduğundan reaktif gazın büyük bir kısmı toz yatağı ile temas etmeden sistemden uzaklaşmaktadır. Kinetik faktörler ise CH_4 gazının parçalanma reaksiyonlarını ve oluşan C atomlarının partikül içerisine difüzyonunu ile ilişkilidir. Karbürizasyon için gerekli karbon kaynağı metanın parçalanması sonucu elde edilmektedir. Metanın parçalanması ise gaz fazında C içeren karmaşık hidrokarbon gaz bileşenlerinin homojen reaksiyonları ile başlamaktadır. Bu adımı, gaz bileşenlerinin partikül yüzeyinde adsorbsiyonu ve heterojen reaksiyonu sonucu C oluşumu takip etmektedir [87]. Metanın parçalanması ise özellikle reaksiyon sıcaklığına bağlıdır. TiO_2 ve SiO_2 partiküllerinin karbon kaplanması (Şekil 4.32 ve Şekil 4.39) sırasında saf metanın 1300 K'de yüksek oranda parçalanmaya başladığı tespit edilmiştir. Mo_2C sentez sıcaklıklarında (900–1000 K) kuvars tüpün iç cidarında herhangi bir kaplama veya kararma (is oluşumu) şeklinde serbest C oluşumu saptanmamıştır. Dolayısıyla 900–1000 K aralığında yüksek kararlılıkta olan metanın parçalanması çok yavaş gerçekleşmektedir. Açık tüp sistemi ve kinetik faktörler sebebiyle C oluşumu daha az olduğundan termodinamik analizin öngördüğü $\text{MoC}+\text{C}$ fazları yerine tek fazlı Mo_2C ürün elde edilmiştir.

Şekil 4.6'daki katı hal denge diyagramına göre 900–1000 K aralığında tek faz Mo_2C fazı stokiometrik CH_4 mol kesrinde (0.333) oluşmakta, artan CH_4 mol kesirlerinde (900 K'de 0.413'e kadar, 950 K'de 0.387'ye kadar, 1000 K'de 0.367'ye kadar) kararlı faz durumunu korumakta ve ürün hala tek faz Mo_2C olmaktadır. Deneysel çalışmalarda

Mo₂C dönüşümü tamamlandıktan sonra üründe belirgin bir ağırlık değişiminin olmaması (Şekil 4.9) ve reaksiyon ürünlerinin XRD piklerinin değişmemesi (Şekil 4.10), bu sonucu desteklemektedir.

5.2. WC SENTEZİ

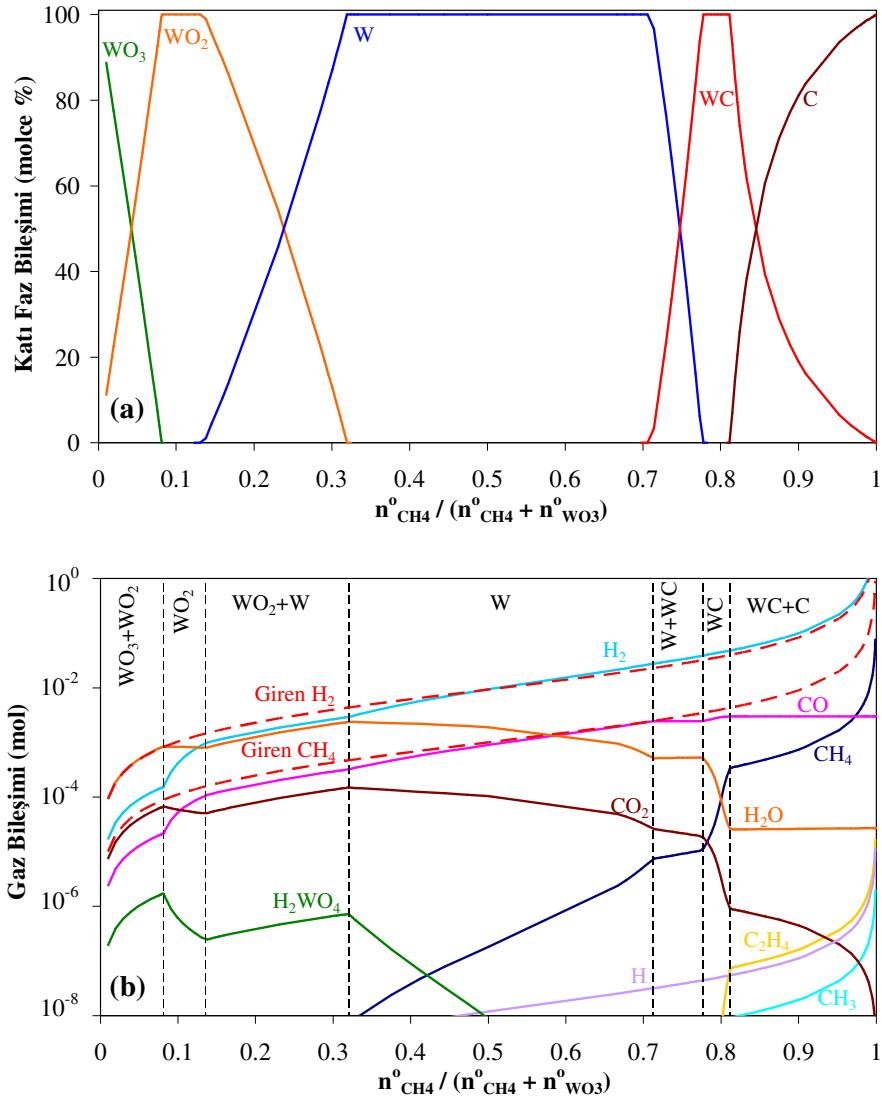
5.2.1. H₂/CH₄ Gaz Karışımı Kullanılarak WO₃'ten Tek Adımda WC Sentezi

5.2.1.1. Reaksiyon Mekanizmaları

WO₃-H₂-CH₄ sisteminde yapılan termodinamik analiz (Şekil 4.12), 900–1300 K'de tek faz WC sentezinin mümkün olduğunu göstermiştir. Deneysel çalışmalarda ise, WO₃'in sadece 1300 K'de H₂+CH₄ gaz karışımı ile 120 dk'lık reaksiyonu sonrasında saf WC sentezlendiği tespit edilmiştir. Çalışılan şartlarda daha düşük sıcaklıklarda CH₄ gazının parçalanma kinetiğinin ve C difüzyonunun yavaş olması nedeniyle tek faz WC sentezi mümkün olmamıştır.

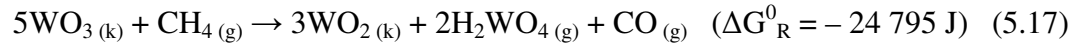
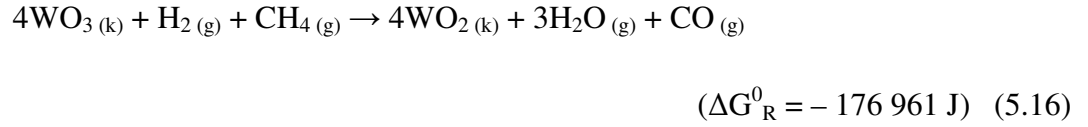
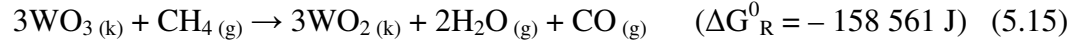
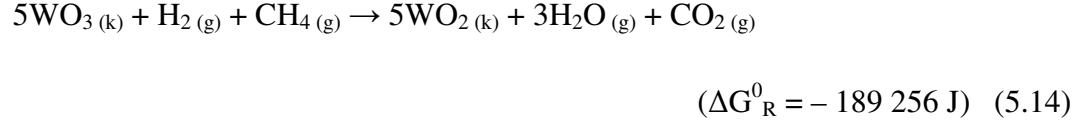
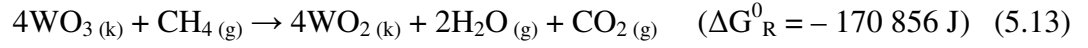
Şekil 4.12'den 1300 K'de artan CH₄ mol kesriyle WO₃+WO₂, WO₂, WO₂+W, W, W+WC, WC ve WC+C faz alanlarının oluştuğu görülmüştür. 1300 K'deki WC sentezinin kimyasal reaksiyon mekanizmasının anlaşılması için CH₄ mol kesri ile denge durumundaki katı ve gaz bileşimlerinin değişimi incelenmiş ve sonuçlar Şekil 5.2a-b'de grafikler halinde verilmiştir. Şekil 5.2a'dan artan mol kesriyle ikili faz alanlarında ortaya çıkan yeni fazın miktarının arttığı anlaşılmaktadır. Örneğin, W+WC faz alanında (0.712–0.776 mol kesir aralığında) artan CH₄ miktarı ile W %'si azalırken WC %'si artmaktadır. 1300 K'de H₂+CH₄ atmosferinde WO₃'ten WC sentezinin sırasıyla WO₃ → WO₂ → W → WC adımlarından geçtiği Şekil 5.2a'dan belirlenmiştir. Bu sonuçlar, WO₃-H₂-CH₄ sisteminde WC sentezi üzerine yapılan literatürdeki deneysel çalışmalar [54, 88–90] ile de uyum içerisindedir.

Şekil 5.2b'den görüleceği üzere tüm CH₄ mol kesirlerinde gaz fazındaki ürünlerin ana bileşenlerinin H₂O, CO ve CO₂ olduğu anlaşılmaktadır. Bu sonuçlar da literatürdeki WC sentezi için WO₃-H₂-CH₄ sisteminde yapılmış deneysel çalışmalarda tespit edilen gaz türleri [54, 88–90] ile de uyumludur. Ayrıca termodinamik analiz sonucunda gaz fazında düşük mol kesirlerinde az miktarda H₂WO₄, yüksek mol kesirlerinde de düşük miktarda C₂H₄, CH₃ ve H gazları tespit edilmiştir.

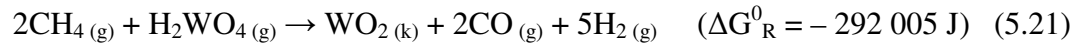


Şekil 5.2 : CH_4 mol kesri ile (a) katı ve (b) gaz fazlarının bileşimlerdeki değişim ($T = 1300 \text{ K}$; $n_{\text{H}_2}^0 / n_{\text{CH}_4}^0 = 9.25$; $n_{\text{WO}_3}^0 = 0.001 \text{ mol}$)

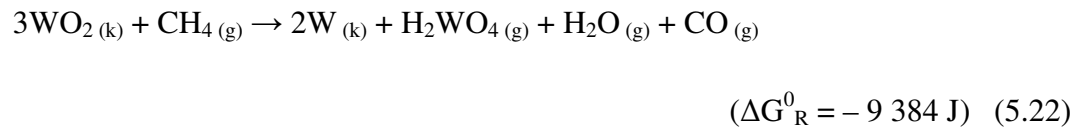
Şekil 5.2b'den WO_3+WO_2 faz bölgesinde gaz fazındaki ana bileşenlerin H_2O , CO_2 , CO ve H_2WO_4 olduğu ve bu gazların miktarlarının WO_3 'ten WO_2 'e dönüşümün tamamlandığı mol kesri olan 0.081 mol kesrine kadar arttığı anlaşılmaktadır. 0.081 mol kesrinin altında H_2 ve CH_4 gazlarının giren miktardan daha az çıktığı görülmektedir. Bu da H_2 ve CH_4 gazlarının reaksiyona girdiğine işaret etmektedir. Bu sonuçlar, (5.12) – (5.17) no'lu reaksiyonlar ile ifade edilebilir.

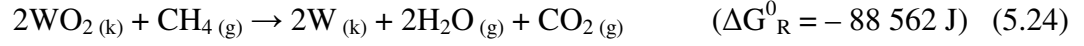
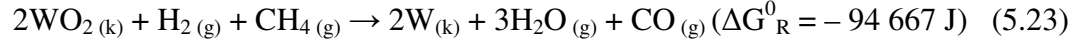


Tek faz WO_2 bölgesinde H_2O , CO_2 ve H_2WO_4 miktarlarında hafif bir azalma gözlenirken CO içeriğinde ise belirgin bir artış gözlenmektedir. Sisteme verilen H_2 ve CH_4 miktarlarının fazla olması nedeniyle bu gazların miktarları artan CH_4 mol kesri ile birlikte artış göstermektedir. Muhtemel CO oluşum reaksiyonları aşağıdaki gibi olabilir.

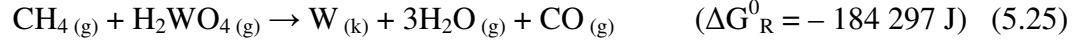


WO_2+W bölgesinde ise H_2O , CO , CO_2 ve H_2WO_4 içeriklerinde artış olduğu görülmektedir. Şekil 5.2a'dan artan CH_4 mol kesri ile birlikte WO_2 içeriği azalırken W içeriğinin arttığı anlaşılmaktadır. Bu sonuçlar ışığında WO_2 'ten W oluşumu için aşağıdaki reaksiyonlar yazılabilir.

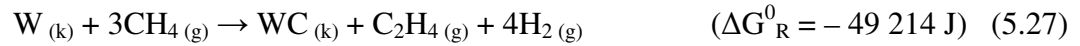




Tek faz W bölgesinde gaz fazındaki ürünlerden H_2O , CO_2 ve H_2WO_4 azalmakta iken CO miktarı ise belirgin bir şekilde artmaktadır. Bu sonuçlar ise (5.18), (5.19) ve (5.25) no'lu reaksiyonlar ile ifade edilebilir.



W+WC bölgesinde ise H_2O ve CO değerlerinde belirgin bir değişim olmazken CO_2 miktarında ise azalma olduğu görülmektedir. Şekil 5.2a'dan görüleceği üzere artan CH_4 mol kesri ile birlikte W içeriği azalırken WC içeriği artmaktadır. Bu sonuçlar ışığında W'den WC oluşumu sırasında gerçekleşmesi muhtemel reaksiyonlar, (5.19), (5.20), (5.26) ve (5.27) no'lu reaksiyonlardır.

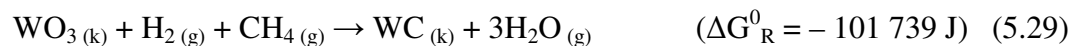


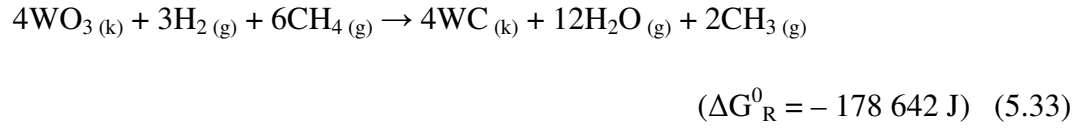
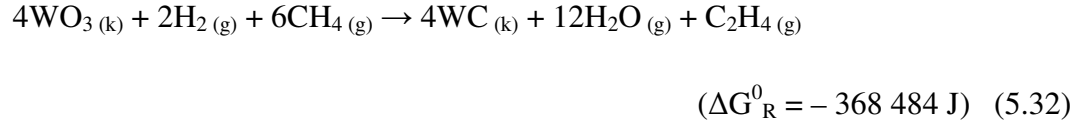
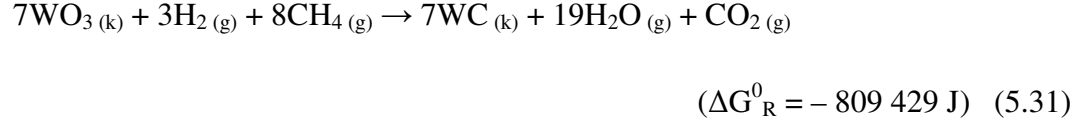
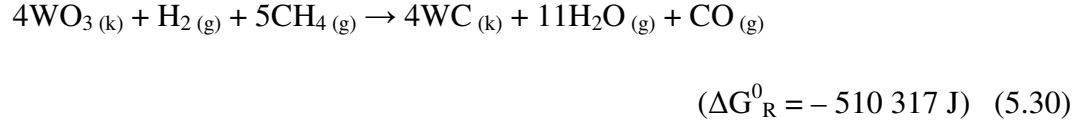
Tek faz WC bölgesinde gaz fazındaki ürünlerden H_2O ve CO_2 azalmakta iken CO miktarı ise artmaktadır. Bu sonuçlar ise (5.18) ve (5.19) no'lu reaksiyonlar ile ifade edilebilir.

WC dönüşümü tamamlandıktan sonra serbest C açığa çıkmaktadır. Bu bölgedeki muhtemel reaksiyonlar ise (5.19) ve (5.28) no'lu reaksiyonlar ile gösterilebilir.



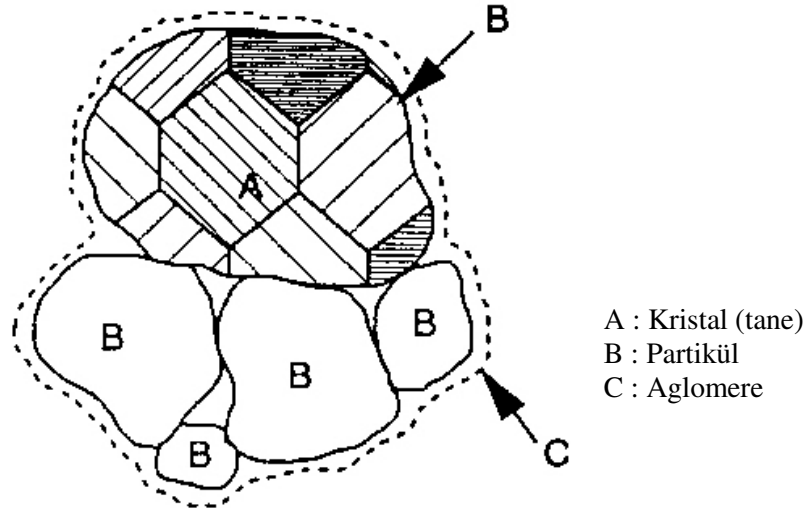
Bu bilgiler ışığında WO_3 'ün H_2+CH_4 gaz karışımı ile 1300 K'deki karbürizasyonu üç temel kademe içermektedir. Bunlar; (a) WO_3 'ün H_2+CH_4 gaz karışımı ile WO_2 'e indirgenmesi, (b) kısmi indirgenmiş ürünün H_2+CH_4 gaz karışımı ile redüksiyonun devamı neticesinde W eldesi ve (c) W'den WC sentezi şeklindedir. Bu sonuçlar, WO_3 'ten WC oluşumu için birçok toplam reaksiyona işaret etmektedir. Önerilen net reaksiyonlar ise aşağıda gösterilmektedir.





5.2.1.2. Morfoloji İncelemeleri

Deneysel çalışmalar sonrasında, WO_3 'ün 1300 K'de H_2 ($185 \text{ cm}^3/\text{dk}$) + CH_4 ($20 \text{ cm}^3/\text{dk}$) gaz karışımı ile 120 dk'lık reaksiyonu sonucunda sentezlenen WC'ün partikül boyutunun 0.2–1.5 μm arasında değiştiği, kristal boyutunun ise ~50 nm olduğu tespit edilmiştir. Partikül ile kristal büyüklükleri arasındaki bu farkı anlamak için öncelikle bu terimleri açıklamak gerekmektedir. Şekil 5.3'te temel toz bileşenlerinin (kristal, partikül, aglomere) şematik gösterimi verilmektedir.



Şekil 5.3 : Temel toz bileşenlerinin şematik gösterimi [91]

Şekil 5.3'te B ile gösterilen toz partikülleri, amorf veya kristalin olabilir. Kristalin partiküller, tek veya çok sayıda kristalden (Şekil 5.3'te A ile gösterilmiş) oluşabilmektedir. Bunlar da tek kristalli veya çok kristalli (polikristal) partiküller olarak adlandırılmaktadır. Toz partiküllerinin bir araya gelip topaklaşması sonucu oluşan yapılar, aglomere (Şekil 5.3'te C ile gösterilmiş) olarak isimlendirilmektedir [91]. Dolayısıyla sentezlenen ürünlerin XRD piklerinden hesaplanmış olan kristal (tane) boyutlarının SEM ölçümlerinden elde edilmiş olan partikül boyutlarından daha düşük olması WC partiküllerinin polikristal yapıda olduğuna işaret etmektedir.

5.2.2. WO₃'ün Önceden H₂ Atmosferinde İndirgenmesiyle Elde Edilen W'in Saf CH₄ veya Seyreltik CH₄ Gazlarıyla Reaksiyonları Sonucu WC Sentezi

W'den saf veya seyreltik (H₂ veya Ar ile seyreltilmiş) CH₄ gazıyla 900–1100 K aralığında reaksiyonu sonrası tek faz WC sentezinin mümkün olduğu W–CH₄ sisteminde yapılan termodinamik analizde (Şekil 4.16) anlaşılmıştır. W₂C fazı, 900–1100 K aralığındaki düşük sıcaklıklarda kararsız bir faz olup termodinamik incelemelerdeki tüm gaz bileşimlerinde oluşmadığı öngörülmüştür. Fakat bu faz, karbürizasyonun başlarında reaksiyon ürünlerinde saptanmış ve karbürizasyonun devamında kararlı durumda olan WC'e dönüşmüştür. Deneysel çalışmalarda kullanılan CH₄ miktarı 900 K'de >0.9, 1000 K'de >0.82 ve 1100 K'de >0.64 mol kesirlerine tekabül etmektedir. Denge diyagramlarından (Şekil 4.16) 900 K'de, H₂–CH₄ atmosferi hariç, bu oranlardaki tüm şartlarda WC'ün yanında fazla miktarda serbest C olduğu anlaşılmaktadır. Örneğin, 1100 K'de hesaplanan serbest C miktarı, H₂–CH₄, Ar–CH₄ ve saf CH₄ atmosferleri için sırasıyla >0.9, >4.77 ve >4.22 (ağırlıkça %) şeklinde belirlenmiştir. Bu çalışmada, fırının sıcak bölgesinde dahi kuvars tüpün iç cidarında serbest C oluşumuna işaret eden bir kararın gözlenmemiştir. Ağırlık değişimi grafiklerinden (Şekil 4.18) 1100 K'de 5 ve 15 dk'lık karbürizasyon sürelerinde ağırlık artışının WC dönüşümü için olması gereken teorik değerden biraz daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum, şu şekilde açıklanabilir. Nanoboyutlu partiküllerin güçlü piroforik özellik göstermesi beklenmektedir. XRD paternlerinde oksit fazlarının görülmemesi, ürünlerin yüzeyinde XRD limitleri içerisinde olmayan oksit tabakasının bulunduğu veya serbest C içerdiğine işaret etmektedir. Ancak sentezlenen ürünlerde piroforik davranış gözlenmemiştir. Bu da muhtemelen ürün yüzeyindeki fazla karbonun karbür fazının oksitlenmesini engellemesinden kaynaklanmaktadır. 1100 K'deki

5 dk'lık karbürizasyon sonrası elde edilen ürünlerdeki ağırlık artışının teorik olarak hesaplanan WC dönüşümü çizgisinin hemen üstünde olması, bu ürünlerin az miktarda serbest C içerdiği anlamına gelmektedir. Ağırlık değişimi grafiklerinden numunelerde ağırlıkça % 0.10–0.32 serbest C olduğu hesaplanmıştır. Hesaplanan değerler, termodinamik analizler sonucu öngörülen serbest C miktarına göre oldukça düşük kalmaktadır. Termodinamik analiz sonuçları ile deneysel çalışmalar arasındaki bu farklılık, sentez reaksiyonlarının gerçekleştirildiği reaktörün açık tüp olması ve CH₄ gazının parçalanma kinetiği gibi faktörler ile açıklanabilir. CH₄ gazının parçalanması sonucunda oluşan C atomlarının W partiküllerinin yüzeyinden içeri doğru difüzyonu sonucu WC oluşumu gerçekleşmektedir. Yüzeyde karbür fazı oluşuktan sonra WC oluşumunun tamamlanması için yüzeydeki karbon atomlarının karbür içerisinden difüzyonu sonrası reaksiyona girmemiş W çekirdeğine ulaşması gerekmektedir. Schmid ve Roth [92], W içerisinde C'un etkin difüzyon katsayısının 1000–1100 K'de 10^{-19} m²/s ve <1000 K'de $<10^{-22}$ m²/s mertebelerinde olduğunu rapor etmişlerdir. Bu değerleri kullanarak karakteristik difüzyon mesafeleri $l = 2(D.t)^{1/2}$ formülüyle kolaylıkla hesaplanabilir. 1000 ve 1100 K'de en uzun reaksiyon süreleri için yapılan hesaplama sonuçları, sentezlenen ürünlerin partikül boyutları civarında çıkmıştır. Fakat 900 K'de en uzun reaksiyon süresi için yapılan hesaplamada difüzyon mesafesinin (~1.5 nm) partikül boyutundan çok daha düşük olduğu bulunmuştur. Bu sonuç, 900 K'de 90 dk'lık reaksiyon sonrası yeteri kadar C olsa bile karbürizasyonun tamamlanamayacağını göstermektedir.

Bu bilgiler ışığında, tek faz WC oluşumu için gerekli uygun durumlardan söz edilebilir. Bu bağlamda, W partiküllerinin WC fazına dönüşmesi için iki şartın sağlanması gereklidir. Bunlar; (a) gaz fazından kâfi miktarda C desteğinin olması ve (b) partikül içerisine yeterli C difüzyonunun gerçekleşmesidir. Saf WC fazı oluşumu için bu iki değerlerin yeterli ve eşdeğer olması gerekmektedir. 900 K'de yapılan deneylerden de anlaşılacağı üzere az C oluşumu veya düşük C difüzyonu, karbürizasyon reaksiyonunun tamamlanmamasına yol açmaktadır. Bu durum özellikle H₂–CH₄ gaz karışımı için doğrudur. Karbürizasyon atmosferinde H₂ bulunması, H₂'in C ile bağ oluşturma eğilimi nedeniyle metanın parçalanmasını azaltmaktadır. Bu da sentezlenen ürünlerdeki C içeriğinin düşmesine neden olmaktadır. 900 K'de yapılan deneylerde Ar–CH₄ ve saf CH₄ kullanıldığında, H₂–CH₄ gaz karışımına göre daha fazla C oluşumu nedeniyle daha

yüksek derecede dönüşüm sağlanmıştır. Ancak, düşük C difüzyonu nedeniyle WC dönüşümü tamamlanamamıştır. 1000 ve 1100 K'de daha fazla CH_4 parçalanması (daha fazla C oluşumu) ve daha hızlı difüzyon sonucu W'den WC'e dönüşüm, saf CH_4 ile 1000 K'de yapılan deneyler hariç tüm şartlarda tamamlanmıştır. Saf CH_4 ile 1000 K'de yapılan deneylerdeki ağırlık değişimlerinde (Şekil 4.18c), ilk anlardaki hızlı dönüşümden sonra plato oluşmaktadır. Bu da, WC oluşumu için tüketilen karbondan daha fazla karbonun gaz fazından gelmesiyle partikül yüzeyinde pirolitik C tabakasının (Şekil 4.23f'de görüldüğü gibi) birikmesi sonucudur. Bu yüzden pratik olarak karbürizasyon durmaktadır. Çünkü karbürizasyonun devamı için C'un bu pirolitik tabakadan yayılması gerekmektedir. Bunun gerçekleşmesi ise, söz konusu durumun katı-katı reaksiyonu olması nedeniyle çok yavaş olmaktadır. 1000 K'deki Ar- CH_4 gaz karışımında, saf CH_4 'a göre toplam gaz hızının daha yüksek olması sonucu gazın kalış süresi daha kısa olmakta ve CH_4 'ın parçalanması daha az gerçekleşmektedir. Bu yüzden Ar- CH_4 gaz karışımında 1000 K'de yapılan deneylerde C kaynağının, WC dönüşümü için gerekli olan C miktarı ile dengeli olduğu ifade edilebilir.

1100 K'de her üç gaz bileşiminde 5 dk gibi kısa bir reaksiyon sonrası 40–65 nm aralığında partikül boyutuna, 15–25 nm aralığında kristal (tane) boyutuna sahip WC tozları sentezlenmiştir. Dolayısıyla sentezlenen WC tozlarının polikristal yapıda olduğu anlaşılmaktadır.

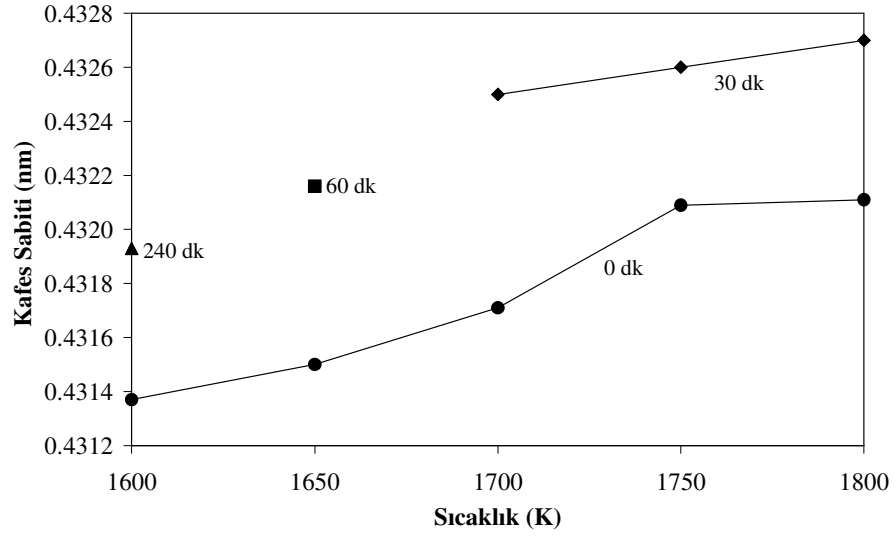
5.3. Fe_3C SENTEZİ

Fe- CH_4 sisteminde 800 K'de yapılan termodinamik analiz (Şekil 4.24), Fe'den saf CH_4 gazıyla 0.5'in üstündeki CH_4 mol kesirlerinde tek faz Fe_3C sentezinin mümkün olduğunu göstermiştir. Deneysel olarak bu faz, 800 K'de H_2 atmosferinde yüksek oranda indirgenmiş Fe_2O_3 tozunun (5 veya 10 dk indirgeme sonrası) saf CH_4 atmosferiyle ≥ 15 dk sürelerinde (≥ 0.964 CH_4 mol kesirlerinde) reaksiyonları sonucu elde edilmiştir. Dolayısıyla tek faz Fe_3C sentezi için CH_4 gazı miktarının termodinamik analizin öngördüğü minimum değerden çok daha fazla olması gerekmektedir.

Literatürde [59, 60] nanokristal Fe'in 773–853 K'de saf CH₄ gazı ile reaksiyonu sonucu elde edilen ürünlerin Fe₃C, Fe ve C [59] veya Fe₃C ve C [60] içerdiği rapor edilmiştir. Bu çalışmalarda [59, 60] ürünlerde serbest karbon görülmesi, başlangıç Fe₃O₄ tozunda bulunan K₂O, Al₂O₃ ve CaO gibi yapısal oksitlerle ilişkilidir. Bu oksitler, H₂ atmosferinde indirgeme sırasında sinterleşmeyi büyük oranda engelleyerek nanoboyutlu Fe oluşmasını sağlamaktadır. Nanoboyutlu partiküller karbürizasyon sırasında katalitik etki göstermekte ve CH₄'ın daha fazla parçalanmasını sağlamaktadır. Dolayısıyla literatürde [59, 60] rapor edilen nihai ürünlerde serbest C bulunmaktadır. Mevcut çalışmada ise Fe partiküllerinin indirgenme sırasında sinterleşmesi nedeniyle CH₄'ın katalitik olarak parçalanması mümkün görülmemiştir.

5.4. TiC SENTEZİ

Saf CH₄ gazından 1300 K'de 5 dk bekletme sonucunda kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile titanyum oksit partikülleri belirgin miktarda karbonla (ağırlıkça % 33) kaplanmıştır. HR-TEM incelemeleri (Şekil 4.34), titanyum oksit partiküllerinin homojen bir şekilde 10–20 nm kalınlığında pirolitik karbon tabaka ile kaplandığını göstermiştir. TiO₂'in Ar atmosferindeki karbotermal redüksiyonu için TiO₂–C–Ar sisteminde 1500–1800 K aralığında yapılan termodinamik analiz (Şekil 4.31), TiC'ün TiO veya Ti₂O₃ ara fazlarından oluştuğunu öngörmektedir. 1600–1800 K aralığında yapılan karbotermal redüksiyon çalışmaları sonrası sentezlenen çoğu ürünün XRD paterninde (Şekil 4.36) sadece TiC pikleri görülmektedir. Fakat XRD paternlerindeki pikler ayrıntılı bir şekilde incelendiğinde, artan sıcaklık ve süre ile difraksiyon açılarında daha düşük açılara doğru biraz kayma olduğu saptanmıştır. Bu durum, artan sıcaklık ve süre ile kafes sabitinin arttığına işaret etmektedir. TiC'ün, TiO ile katı çözelti oluşturduğu (titanyum oksikarbür) ve bu katı çözeltinin kafes sabitinin azalan oksijen içeriği ile arttığı bilinmektedir [32, 61, 93]. Bu nedenle piklerin düşük açılara doğru kayması (kafes sabitinin artması), sentezlenen ürünün saflığının arttığı anlamına gelmektedir. XRD paternlerinden hesaplanmış kafes sabitlerinin sıcaklık ve süreye bağlı değişimi Şekil 5.4'te sergilenmektedir.



Şekil 5.4 : Sıcaklık ve süre ile kafes sabitindeki değişim

Şekilden artan sıcaklık ve süre ile kafes sabitinin arttığı görülmektedir. Örneğin; 1600 K – 0 dk ve 1800 K – 0 dk koşullarında sentezlenen ürünlerin kafes sabitleri sırasıyla 0.4314 ve 0.4321 nm olarak hesaplanmıştır. 1800 K – 30 dk şartında elde edilen ürünün kafes sabiti ise 0.4327 nm'dir. Ürünlerin kafes sabitleri, literatürde [79, 94] saf TiC için yayınlanmış olan değerler (0.4328–0.4327 nm) ile karşılaştırıldığında 1750 K – 30 dk ve 1800 K – 30 dk deneysel şartlarında oldukça saf TiC'ün sentezlendiği anlaşılmıştır. Bu şartlarda elde edilen TiC tozlarının kristal boyutları ile partikül boyutlarının aynı olması (~125 nm) partiküllerin çoğunlukla monokristal yapıda olduğuna işaret etmektedir.

5.5. SiC SENTEZİ

Kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle saf CH₄ atmosferinde karbon kaplanmış SiO₂ (ağırlıkça % 42.6 ve % 40 C içeren) tozlarının karbotermal redüksiyonları 1700–1800 K'de yapılmıştır. Saf SiC'ün sentezi, ağırlıkça % 40 C içeren karbon kaplanmış SiO₂ tozunun 1750 K – 45 dk ve 1800 K – 30 dk şartlarında mümkün olmuştur. Sentezlenen ürünlerin hem visker hem de partikül morfolojisine sahip olduğu görülmüştür.

SiO₂'in Ar atmosferindeki karbotermal redüksiyonu için SiO₂-C-Ar sisteminde yapılan termodinamik analiz sonuçları (Şekil 4.38) ve literatür taraması [67, 69–72, 95] SiO₂'in karbotermal reaksiyonu sırasında (4.9) no'lu reaksiyon uyarınca SiO gazının ortaya çıktığını göstermektedir. Ayrıca, SiO gazının katı C ile (4.10) no'lu reaksiyon uyarınca SiC oluşmaktadır. Fakat (4.10) no'lu bu reaksiyon tek kademede olabileceği gibi birden fazla reaksiyonun toplamı şeklinde de gerçekleşebilmektedir. Literatürde [67, 69–72, 82, 95] SiC oluşumu, katı-gaz reaksiyonu sonucu olursa partikül geometrisinde; SiC çekirdeği üzerinde (5.34) no'lu gaz-gaz reaksiyonu uyarınca olursa visker geometrisinde ürün elde edileceği belirtilmektedir.



Eşitlik (5.34) sonucu oluşan CO₂ ise, (5.35) no'lu reaksiyon (Bouduard reaksiyonu) uyarınca CO'e dönüşmektedir.



(5.34) ve (5.35) no'lu reaksiyonların toplamı ise SiO₂'in karbotermal redüksiyonu sırasında gerçekleşmesi beklenen (4.10) no'lu katı-gaz reaksiyonunu vermektedir.

Karbon kaplanmış SiO₂'in karbotermal redüksiyonu sırasında ilk reaksiyonların SiO₂ ve C kaplama ara yüzeyinde olması muhtemeldir. Ara yüzeyde gerçekleşecek olan ilk reaksiyonlar sonrası SiO ve CO gazları oluşabilmektedir ((4.9) no'lu reaksiyon). Bu gazlar da (5.36) ve (5.35) no'lu reaksiyonlar uyarınca reaktanlar ile reaksiyona girip SiO ve CO gazlarının miktarlarının artışına sebep olabilir.



(4.9), (5.35) ve (5.36) no'lu reaksiyonlar sonrası oluşması beklenen SiO ve CO gazları, karbon kaplamanın zayıf olduğu veya reaksiyonlar sonrası incelmış karbon kaplanmış bölgelerden uzaklaşabilir. Viskerlerin zayıf noktalar üzerinde oluşan katı SiC çekirdeği üzerinde büyümesi muhtemeldir. Bunun için öncelikle SiO gazının kaplama üzerinde katı C ile (4.10) no'lu reaksiyon uyarınca SiC çekirdeğini oluşturması gerekmektedir. Bu adımı gaz (SiO) – gaz (CO) reaksiyonları takip ettiğinde, SiC çekirdeği üzerinde tercihen <111> yönünde SiC visker büyümesi gerçekleşecektir [70, 73].

Bu çalışmada oluşan partikül geometrisindeki SiC'ün ise SiO ve C arasındaki (4.10) no'lu veya reaksiyona girmemiş SiO₂ ile CO arasındaki (5.37) no'lu katı-gaz reaksiyonları sonucunda oluştuğu tahmin edilmektedir.



Oluşan CO₂ gazının katı C ile (5.35) no'lu reaksiyonu sonrası CO oluşumu söz konusudur. (5.35) ve (5.37) no'lu reaksiyonların toplamı ise SiO₂'in karbotermal redüksiyonu için net reaksiyon olan (4.11) no'lu reaksiyonu vermektedir.

5.6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında beş değişik nanokristal karbür (Mo₂C, WC, Fe₃C, TiC ve SiC) ile birlikte nanokristal metal (Mo ve W) ve nanoboyutta C kaplanmış oksit (TiO₂ ve SiO₂) tozları sentezlenmiştir. Sonuçlar, özet olarak aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- MoO₃'ün buharlaştırılması, Ar gazı ile taşınması ve 900 K'de yoğunlaştırılıp {0 k 0} kristal düzlemlerinde tercihli büyümesi sonucunda elde edilen tabakalı yapıdaki MoO₃'ün H₂+CH₄ gaz karışımı ile 60 dk'lık karbürizasyonu sonucunda 90–380 nm arasında tabaka kalınlıklarına ve ~90 nm kristal boyutuna sahip süngerimsi Mo₂C sentezlenmiştir. XRD faz analizleri, deneysel sonuçların termodinamik öngörü ile uyumlu olduğunu göstermiştir. Termodinamik analizden, Mo₂C oluşumunun artan reaktan gazları ile MoO₃ → MoO₂ → Mo₂C şeklinde olduğu öngörülmüş ve muhtemel reaksiyonlar tespit edilmiştir.
- MoO₃'ün H₂ atmosferinde 900–1000 K'e ısıtılması sırasında indirgenmesi sonucu kalınlığı ~60–150 nm, kristal boyutu ~80–185 nm olan tabakalı yapıda Mo tozu elde edilmiştir. Bu işlemi takiben saf CH₄ gazı ile 900, 950 ve 1000 K'de sırasıyla 45, 5 ve 2.5 dk'lık reaksiyonlar sonrası, tabaka kalınlığı ~50–100 nm ve kristal boyutu ~30–35 nm olan Mo₂C tozu sentezlenmiştir.

- WO_3 'in 1300 K'e Ar atmosferinde ısıtılması sonrası H_2+CH_4 gaz karışımı ile 120 dk'lık reaksiyonu sonucunda 0.2–1.5 μm partikül ve ~50 nm kristal boyutlarına sahip WC tozu elde edilmiştir. Termodinamik analiz, WC oluşumunun artan reaktan gazları ile $\text{WO}_3 \rightarrow \text{WO}_2 \rightarrow \text{W} \rightarrow \text{WC}$ şeklinde olduğunu öngörmektedir. Ayrıca, bu dönüşümler için muhtemel reaksiyonlar saptanmıştır.
- WO_3 'in H_2 atmosferinde 900–1100 K'e ısıtılması sırasında indirgenmesi sonucu partikül boyutu 50–70 nm, kristal boyutu 30–45 nm olan W tozu sentezlenmiştir. Bu işlemin akabinde 900, 1000 ve 1100 K'de saf CH_4 veya seyreltik (H_2 veya Ar gazı ile seyreltilmiş) CH_4 gazı ile karbürizasyon çalışmaları yapılmıştır. 900 K'deki karbürizasyon, yavaş C difüzyonu nedeniyle W_2C oluşumu ile sınırlı kalmış ve çalışılan tüm gaz bileşimlerinde tek faz WC sentezlenememiştir. 1000 K'de, seyreltik gaz karışımları kullanılarak ~75 dk içinde saf WC elde edilmiştir. Bu sıcaklıkta saf CH_4 atmosferinde ise tek faz WC sentezlenememiştir. Karbürizasyon reaksiyonu, elde edilen karbonun tüketilenden daha fazla olması nedeniyle partikül yüzeyinde oluşan pirolitik karbon tabaka sonucu pratik olarak durmuştur. 1100 K'de ise her üç gaz bileşiminde 5 dk içinde 40–65 nm partikül ve 15–25 nm kristal boyutlarına sahip tek faz WC tozları sentezlenmiştir.
- WC'ün oksit tozlarından H_2+CH_4 gaz karışımıyla tek kademede sentezi yerine, oksitin ısıtma sırasında indirgenmesi akabinde ön indirgenmiş tozların saf CH_4 veya seyreltik CH_4 gazları ile karbürizasyonu, proses karmaşıklığını azaltmakta ve sentez prosesinin daha düşük sıcaklık ve sürelerde tamamlanmasını sağlamaktadır. Böylece, bu yöntemle daha düşük partikül ve kristal boyutlarında WC tozları sentezlenmiştir.
- Fe_2O_3 'in Ar atmosferinde ısıtıldıktan sonra 800 K'de H_2 gazıyla 5 veya 10 dk'lık izotermal indirgenmesi sonucu 0.2–0.8 μm aralığında değişen partikül boyutuna ve >200 nm kristal boyutuna sahip Fe tozu elde edilmiştir. Bu işlemin akabinde yapılan 15 veya 30 dk'lık saf CH_4 gazı ile reaksiyonlar sonrası,

partikül boyutu 0.3–0.9 μm , kristal boyutu 40–130 nm arasında değişen Fe_3C tozları sentezlenmiştir.

- TiO_2 'in saf CH_4 gazı altında 1300 K'e ısıtılması ve 5 dk bekletilmesi sonucunda kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle ağırlıkça % 33 C ihtiva eden ve 10–20 nm kaplama kalınlığına sahip karbon kaplanmış titanyum oksit nanokompozit tozlar elde edilmiştir. Kompozit tozların Ar atmosferinde 1750 ve 1800 K'de 30 dk'lık karbotermal redüksiyonları sonrası ~125 nm partikül ve kristal boyutlarına sahip TiC tozlar sentezlenmiştir.
- Nanokristal SiC tozları, SiO_2 partiküllerinin CH_4 gazı kullanılarak kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle C kaplanması (5–8 nm kalınlıkta) akabinde karbon kabuk / oksit çekirdek kompozit (ağırlıkça % 42.6 ve 40 C içeren) partiküllerinin karbotermal dönüşümü sonucu elde edilmiştir. Ağırlıkça % 40 C içeren kompozit tozdan 1750 K – 45 dk ve 1800 K – 30 dk şartlarında hem visker hem de partikül morfolojisine sahip SiC toz sentezi gerçekleştirilmiştir. FEG-SEM görüntülerinden visker çaplarının 100–115 nm, partikül boyutlarının ise 80–100 nm olduğu belirlenmiştir. SiC viskerler, muhtemelen gaz-katı mekanizması sonucu oluşmaktadır.
- Oksit (TiO_2 veya SiO_2)–C–Ar sisteminde yapılan termodinamik analizden, olası ürünler ve karbür (TiC veya SiC) oluşumu için reaksiyon mekanizmaları tespit edilmiştir.
- TiO_2 ve SiO_2 'in karbotermal redüksiyonu için karbon kaplanmış oksit tozu kullanımının, reaktanların yüksek temas alanı nedeniyle klasik karbotermal redüksiyon prosesine göre daha avantajlı (daha düşük sıcaklık ve süre) olduğu görülmüştür.
- Bu çalışma hem C kabuk / oksit çekirdek kompozit partiküllerinin hem de karbür tozlarının aynı reaktörde hızlı bir şekilde sentezlenebildiğini de göstermiştir.

- Gibbs Serbest Enerji Minimizasyon yöntemiyle yapılan termodinamik analizlerin sentez proseslerinin termokimyasını açıklamada yararlı olduğu anlaşılmıştır. Bu yöntem, çok daha karmaşık sistemlere de başarı ile uygulanabilir.
- Sonuçlar, ekonomik ve çevre dostu olarak bilinen ve ana bileşeni CH_4 olan doğal gazın da karbürizasyon sürecinde ve oksit tozlarının (TiO_2 ve SiO_2) karbon kaplama kademesinde tek başına kullanılabileceğine işaret etmektedir.
- Bu çalışmadaki yöntemin sahip olduğu basit ve esnek sentez prosedürü, düşük maliyetli karbon kaynağı ve kısa reaksiyon süresi gibi doğal avantajlar, nanokristal tozların kitlesel üretimi için sağlam dayanak oluşturmaktadır.

KAYNAKLAR

1. KEAR, B.H., COLAIZZI, J., MAYO, W.E., LIAO, S.C., 2001, On the processing of nanocrystalline and nanocomposite ceramics, *Scripta Materialia*, 44 (8–9), 2065–2068.
2. TRUDEAU, M.L., YING, J.Y., 1996, Characterization of nanostructured materials by mössbauer spectrometry, *Nanostructured Materials*, 7 (1–2), 245–258.
3. SWIHART, M.T., 2003, Vapor phase synthesis of nanoparticles, *Current Opinion in Colloidal and Interface Science*, 8 (1), 127–133.
4. HAHN, H., 1997, Gas phase synthesis of nanocrystalline materials, *Nanostructured Materials*, 9 (1–8), 3–12.
5. LIN, M.H., 2005, Synthesis of nanophase tungsten carbide by electrical discharge machining, *Ceramics International*, 31 (8), 1109–1115.
6. KAVECKY, S., JANEKOVA, B., MADEJOVA, J., SAJGALIK, P., 2000, Silicon carbide powder synthesis by chemical vapour deposition from silane/acetylene reaction system, *Journal of the European Ceramic Society*, 20 (12), 1939–1946.
7. LINES, M.G., 2008, Nanomaterials for practical functional uses, *Journal of Alloys and Compounds*, 449 (1–2), 242–245.
8. CHEN, H.Y., CHEN, L., LU, Y., HONG, Q., CHUA, H.C., TANG, S.B., LIN, J., 2004, Synthesis, characterization and application of nano-structured Mo₂C thin films, *Catalysis Today*, 96 (3), 161–164.
9. GOTOH, Y., FUJIMURA, K., KOIKE, M., OHKOSHI, Y., NAGURA, M., AKAMATSU, K., DEKI, S., 2001, Synthesis of titanium carbide from a composite of TiO₂ nanoparticles / methyl cellulose by carbotermal reduction, *Materials Research Bulletin*, 36 (13–14), 2263–2275.
10. LEE, D.W., KIM, B.K., 2003, Synthesis of nano-structured titanium carbide by Mg-thermal reduction, *Scripta Materialia*, 48 (11), 1513–1518.
11. TONG, L., REDDY, R.G., 2005, Synthesis of titanium carbide nano-powders by thermal plasma, *Scripta Materialia*, 52 (12), 1253–1258.
12. QI, S.R., HUANG, X.T., GAN, Z.W., DING, X.X., CHENG, Y., 2000, Synthesis of titanium carbide nanowires, *Journal of Crystal Growth*, 219 (4), 485–488.

13. TONG, L., REDDY, R.G., 2006, Thermal plasma synthesis of SiC nano-powders / nano-fibers, *Materials Research Bulletin*, 41 (12), 2303–2310.
14. LARPKIATTAWORN, S., NGERNCHUKLIN, P., KHONGWONG, W., PANKURDDEE, N., WADA, S., 2006, The influence of reaction parameters on the free Si and C contents in the synthesis of nano-sized SiC, *Ceramic International*, 32 (8), 899–904.
15. DENG, S.Z., WU, Z.S., ZHOU, J., XU, N.S., CHEN, J., CHEN, J., 2002, Synthesis of silicon carbide nano-junctions in a catalyst-assisted process, *Chemical Physics Letters*, 364 (5–6), 608–611.
16. INTARASIRI, S., DANGTIP, S., HALLEN, A., JENSEN, J., YU, L.D., POSSNERT, G., SINGKARAT, S., 2007, Activation energy of the growth of ion-beam-synthesized nano-crystalline 3C-SiC, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B in Physics Research B*, 257, 195–198.
17. LIU, Y.Y., YU, J., HUANG, H., XU, B.H., LIU, X.L., GAO, Y., DONG, X.L., 2007, Synthesis and tribological behavior of electroless Ni-P-WC nanocomposite coatings, *Surface & Coatings Technology*, 201 (16–17), 7246–7251.
18. LU, J., HUGOSSON, H., ERIKSSON, O., NORDSTROM, L., JANSSON, U., 2000, Chemical vapour deposition of molybdenum carbides: aspects of phase stability, *Thin Solid Films*, 370 (1–2), 203–212.
19. HYEON, T., FANG, M., SUSLICK, K.S., 1996, Nanostructured molybdenum carbide: sonochemical synthesis and catalytic properties, *Journal of American Chemical Society*, 118 (23), 5492–5493.
20. <http://www.nanoturk.com/index.html> [Ziyaret Tarihi: 3 Ekim 2010]
21. <http://tr.wikipedia.org/wiki/Nanoteknoloji> [Ziyaret Tarihi: 5 Aralık 2010]
22. TANIGUCHI, N., 1974, On the basic concept of “NanoTechnology”, *Proc. ICPE Tokyo, Part 2*, Japan Society of Precision Engineering, 18–23.
23. BHUSHAN, B., 2004, *Springer handbook of nanotechnology*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 3–540–01218–4.
24. VİZYON 2023 PROJESİ NANOTEKNOLOJİ STRATEJİ GRUBU, 2004, *Nanobilim ve nanoteknoloji stratejileri*, TÜBİTAK, Ankara.
25. ÖZKAN, İ., 2006, *Nanoteknolojik yöntemler ile malzemenin yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi*, Y. Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
26. GÜRMEN, S., EBİN, B., 2008, Nanopartiküller ve üretim yöntemleri-1, *Metallurji*, 150, 31–38.

27. PIERSON, H.O., 1999, *Handbook of chemical vapor deposition (CVD): principles, technology and applications*, 2nd ed., Noyes Publications / William Andrew Publishing, New Jersey, New York, 0-8155-1432-8.
28. PIERSON, H.O., 1996, *Handbook of refractory carbides and nitrides: properties, characteristics, processing and applications*, Noyes Publications, New Jersey, 0-8155-1392-5.
29. GREENWOOD, N.N., EARNSHAW, A., 1997, *Chemistry of the elements*, 2nd ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, 0-7506-3365-4.
30. MORJAN, I., ALEXANDRESCU, R., SCARISOREANU, M., FLEACA, C., DUMITRACHE, F., SOARE, I., POPOVICI, E., GAVRIL, L., VASILE, E., CIUPINA, V., POPA, N.C., 2009, Controlled manufacturing of nanoparticles by the laser pyrolysis: application to cementite iron carbide, *Applied Surface Science*, 255 (24), 9638–9642.
31. OYAMA, S.T., 1996, *The chemistry of transitions metal carbides and nitrides*, Blackie Academic & Professional, Glasgow, 0-7514-0365-2.
32. SCHWARZKOPF, P., KIEFFER, R., 1953, *Refractory hard metals*, The Macmillan Company, New York.
33. YAO, Z.W., 2009, Exploration on synthesis of activated carbon supported molybdenum carbide, nitride and phosphide via carbothermal reduction route, *Journal of Alloys and Compounds*, 475 (1–2), L38–L41.
34. LI, X., MA, D., CHEN, L., BAO X., 2007, Fabrication of molybdenum carbide catalysts over multi-walled carbon nanotubes by carbothermal hydrogen reduction *Catalysis Letters*, 116 (1–2) 63–69.
35. BOKHONOV, B., BORISOVA, Y., KORCHAGIN, M., 2004, Formation of encapsulated molybdenum carbide particles by annealing mechanically activated mixtures of amorphous carbon with molybdenum, *Carbon*, 42 (10), 2067–2071.
36. YANG, R., CUI, L., ZHENG, Y., CAI, X., 2007, Molten salt synthesis of Mo₂C powder using a mechanically milled powder, *Materials Letters*, 61 (26), 4815–4817.
37. OXLEY, J.D., MDLELENI, M.M., SUSLICK, K.S., 2004, Hydrodehalogenation with sonochemically prepared Mo₂C and W₂C, *Catalysis Today*, 88 (3–4), 139–151.
38. PATEL, M., SUBRAHMANYAM, J., 2008, Synthesis of nanocrystalline molybdenum carbide (Mo₂C) by solution route, *Materials Research Bulletin*, 43 (8–9), 2036–2041.
39. XIAO, T., YORK, A.P.E., COLEMAN, K.S., CLARIDGE, J.B., SLOAN, J., CHARNOCK, J., GREN, M.L.H., 2001, Effect of carburising agent on the structure of molybdenum carbides, *Journal of Materials Chemistry*, 11 (12), 3094–3098.

40. XIAO, T., WANG, H., DA, J., COLEMAN, K.S., GREN, M.L.H., 2002, Study of the preparation and catalytic performance of molybdenum carbide catalysts prepared with $C_2H_2-H_2$ carburizing mixture, *Journal of Catalysis*, 211 (1), 183–191.
41. WANG, X.H., HAO, H.L., ZHANG, M.H., LI, W., TAO, K.Y., 2006, Synthesis and characterization of molybdenum carbides using propane as carbon source, *Journal of Solid State Chemistry*, 179 (2), 538–543.
42. BRUNGS, A.J., YORK, A.P.E., GREN, M.L.H., 1999, Comparison of the group V and VI transition metal carbides for methane dry reforming and thermodynamic prediction of their relative stabilities, *Catalysis Letters*, 57 (1–2), 65–69.
43. HANIF, A., XIAO, T., YORK, A.P.E., SLOAN, J., GREN, M.L.H., 2002, Study on the structure and formation mechanism of molybdenum carbides, *Chemistry of Materials*, 14 (3), 1009–1015.
44. PATT, J., MOON, D.J., PHILLIPS, C., THOMPSON, L., 2000, Molybdenum carbide catalysts for water-gas shift, *Catalysis Letters*, 65 (4), 193–195.
45. LASSNER, E., SCHUBERT, W.D., 1998, *Tungsten: properties, chemistry, technology of the elements, alloys, and compounds*, Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, 0–306–45053–4.
46. BOLOKANG, S., BANGANAYI, C., PHASHA, M., 2010, Effect of C and milling parameters on the synthesis of WC powders by mechanical alloying, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 28 (2), 211–216.
47. TANG, X., HAUBNER, R., LUX, B., KIEFFER, B., 1995, Preparation of ultrafine CVD WC powders deposited from WCl_6 gas-mixtures, *Journal de Physique IV*, 5 (C5), 1013–1020.
48. KOC, R., KODAMBAKA, S.K., 2000, Tungsten carbide (WC) synthesis from novel precursors, *Journal of the European Ceramic Society*, 20 (11), 1859–1869.
49. REDDY, K.M., RAO, T.N., RADHA, K., JOARDAR, J., 2010, Nanostructured tungsten carbides by thermochemical processing, *Journal of Alloys and Compounds*, 494 (1–2), 404–409.
50. LEI, M., ZHAO, H.Z., YANG, H., SONG, B., TANG, W.H., 2008, Synthesis of transition metal carbide nanoparticles through melamine and metal oxides, *Journal of the European Ceramic Society*, 28 (8), 1671–1677.
51. DE MEDEIROS, F.F.P., DE OLIVEIRA, S.A., DE SOUZA, C.P., DA SILVA, A.G.P., GOMES, U.U., DE SOUZA, J.F., 2001, Synthesis of tungsten carbide through gas-solid reaction at low temperatures, *Materials Science and Engineering A*, 315 (1–2), 58–62.

52. DE MEDEIROS, F.F.P., DA SILVA, A.G.P., DE SOUZA, C.P., GOMES, U.U., 2009, Carburization of ammonium paratungstate by methane: the influence of reaction parameters, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 27 (1), 43–47.
53. MCCANDLISH, L.E., KEAR, B.H., KIM, B.K., 1990, Chemical processing of nanophase WC-Co composite powders, *Materials Science and Technology*, 6 (10), 953–957.
54. GIRAUDON, J.M., DEVASSINE, P., LAMONIER, J.F., DELANNOY, L., LECLERCQ, L., LECLERCQ, G., 2000, Synthesis of tungsten carbides by temperature-programmed reaction with CH₄-H₂ mixtures: influence of the CH₄ and hydrogen content in the carburizing mixture, *Journal of Solid State Chemistry*, 154 (2), 412–426.
55. DAVIDSON, C.F., ALEXANDER, G.B., WADSWORTH, M.E., 1978, Initial kinetics of tungsten carburization by methane, *Metallurgic Transactions B*, 9, 553–557.
56. NIKITENKO, S.I., KOLTYPIN, Y., FELNER, L., YESHURUN, I., SHAMES, A.I., JIANG, J.Z., MARKOVICH, V., GORODETSKY, G., GEDANKEN, A., 2004, Tailoring the properties of Fe-Fe₃C nanocrystalline particles prepared by sonochemistry, *Journal of Physical Chemistry B*, 108 (23), 7620–7626.
57. NELSON, J.A., WAGNER, M.J., 2002, High surface area nanoparticulate transition metal carbides prepared by alkalide reduction, *Chemistry of Materials*, 14 (10), 4460–4463.
58. LEE, D.W., YU, J.H., KIM, B.K., JANG, T.S., 2008, Fabrication of ferromagnetic iron carbide nanoparticles by a chemical vapor condensation process, *Journal of Alloys and Compounds*, 449 (1–2), 60–64.
59. ARABczyk W., KONICKI W., NARKIEWICZ U., JASINSKA I., KALUCKI K., 2004, Kinetics of the iron carbide formation in the reaction of methane with nanocrystalline iron catalyst, *Applied Catalysis A: General*, 266 (2), 135–145.
60. NARKIEWCZ, U., GUSKOS, N., ARABczyk, W., TYPEK, J., BODZION, T., KONICKI, W., GASIOREK, G., KUCHARCZ, I., ANAGNOSTAKIS, E.A., 2004, XRD, TEM and magnetic resonance studies of iron carbide nanoparticle agglomerates in a carbon matrix, *Carbon*, 42 (5–6), 1127–1132.
61. KOC, R., FOLMER, J.S., 1997, Carbothermal synthesis of titanium carbide using ultrafine titania powders, *Journal of Materials Science*, 32 (12), 3101–3111.
62. LOHSE, B.H., CALKA, A., WEXLER, D., 2007, Synthesis of TiC by controlled ball milling of titanium and carbon, *Journal of Materials Science*, 42 (2), 669–675.
63. OKABE, Y., HOJO, J., KATO, A., 1978, Formation of fine titanium carbide powders by a vapor phase reaction, *Yogyo-Kyokai-Shi*, 88, 518–526.

64. BERGER, L.M., 1992, Titanium carbide synthesis from titanium dioxide and carbon black, *Journal of Hard Materials*, 3, 3–15.
65. MAITRE, A., TETARD, D., LEFORT, P., 2000, Role of some technological parameters during carburizing titanium dioxide, *Journal of the European Ceramic Society*, 20 (1), 15–22.
66. KIM, T.W., LEE, M.J., MOON, H., 2009, Preparation and characterization of carbon-coated TiO₂ for photocatalytic degradation of organic compounds, *Journal of Future Fusion Technology*, 1 (1), 13–18.
67. KOC, R., CATTAMANCHI, S.V., 1998, Synthesis of beta silicon carbide powders using carbon coated fumed silica, *Journal of Materials Science*, 33 (10), 2537–2549.
68. LEE, J.S., LEE, S.H., CHOI, S.C., 2009, Improvement of porous silicon carbide filters by growth of silicon carbide nanowires using a modified carbothermal reduction process, *Journal of Alloys and Compounds*, 467 (1–2), 543–549.
69. HUANG, F.P., LI, H.J., LI, K.Z., WANG, C.H., 2006, Prefabrication of SiC whiskers through induction of carbon fiber, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 16 (1), 483–487.
70. LUO, X., MA, W., ZHOU, Y., LIU, D., YANG, B., DAI, Y., 2010, Synthesis and photoluminescence property of silicon carbide nanowires via carbothermic reduction of silica, *Nanoscale Research Letters*, 5 (1), 252–256.
71. MENG, G.W., CUI, Z., ZHANG, L.D., PHILLIPP, F., 2000, Growth and characterization of nanostructured β -SiC via carbothermal reduction of SiO₂ xerogels containing carbon nanoparticles, *Journal of Crystal Growth*, 209 (4), 801–806.
72. WANG, F.L., ZHANG, L.Y., ZHANG, Y.F., 2009, SiC nanowires synthesized by rapidly heating a mixture of SiO and arc-discharge plasma pretreated carbon black, *Nanoscale Research Letters*, 4 (2), 153–156.
73. DHAGE, S., LEE, H.C., HASSAN, M.S., AKHTAR, M.S., KIM, C.Y., SOHN, J.M., KIM, K.J., SHIN, H.S., YANG, O.B., 2009, Formation of SiC nanowhiskers by carbothermic reduction of silica with activated carbon, *Materials Letters*, 63 (2), 174–176.
74. EROGLU, S., ZHANG, S.C., MESSING, G.L., 1996, Synthesis of nanocrystalline Ni-Fe alloy powders by spray pyrolysis, *Journal of Materials Research*, 11 (9), 2131–2134.
75. ERIKSSON, G., 1975, Thermodynamic studies of high temperature equilibria, *Chemica Scripta*, 8, 100–103.

76. BESMANN, T.M., 1977, *SOLGASMIX-PV, a computer program to calculate equilibrium relationships in complex chemical systems*, Report No: ORNL/TM-5775, Oak Ridge National Laboratory.
77. CHASE, M.W., DAVIES, C.A., DOWNEY, J.R., FRURIP, D.J., MCDONALD, R.A., SYVERUD A.N., 1985, *JANAF thermochemical tables*, 3rd ed., J. Phys. Chem. Ref. Data 14 (Suppl. 1).
78. BARIN, I., 1993, *Thermochemical data of pure substances*, VCH Verlagsgesellschaft, WeinHeim, 1560817178.
79. JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), 2008, International Center for Diffraction Data. Swartmore PA.
80. CULLITY, B.D., 1978, *Elements of X-ray diffraction*, 2nd ed., Addison-Wesley Publishing Company, Reading, 0-201-01174-3.
81. ANDERSSON, S., COLLEN, B., KUYLENSTIERNA, U., MAGNELI, A., 1957, Phase analysis in the titanium-oxygen system, *Acta Chemica Scandinavica*, 11, 1641-1652.
82. SEMCHENKO, G.D., STAROLAT, E.E., D'YAKONENKO, N.L., 1997, Synthesis of β -SiC and α -Si₃N₄ whiskers by the sol-gel process, *Glass and Ceramics*, 54 (5-6), 186-189.
83. GUPTA, C.K., 1992, *Extractive Metallurgy of Molybdenum*, Library of Congress Cataloging-in-Publication Data, 1. Molybdenum-Metallurgy I. Title, TN799.M7G82, 0-8493-4758-0.
84. KOHL, W.H., 1995, *Handbook of materials and techniques for vacuum devices*, American Institute of Physics, New York, 1-56396-387-6.
85. JUNG, K.T., KIM, W.B., RHEE, C.H., LEE, J.S., 2004, Effects of transition metal addition on the solid-state transformation of molybdenum trioxide to molybdenum carbides, *Chemistry of Materials*, 16 (2), 307-314.
86. LI, S., KIM, W.B., LEE, J.S., 1998, Effect of the reactive gas on the solid-state transformation of molybdenum trioxide to carbides and nitrides, *Chemistry of Materials*, 10 (7), 1853-1862.
87. BOKROS, J.C., 1969, Deposition, structure and properties of pyrolytic carbon, *Chemistry and Physics of Carbon*, 5, 1-118.
88. LÖFBERG, A., FRENNET, A., LECLERCQ, G., LECLERCQ, L., GIRAUDON, J.M., 2000, Mechanism of WO₃ reduction and carburization in CH₄/H₂ mixtures leading to bulk tungsten carbide powder catalysts, *Journal of Catalysis*, 189 (1), 170-183.

89. LECLERCQ, G., KAMAL, M., GIRAUDON, J.M., DEVASSINE, P., FEIGENBAUM, L., LECLERCQ, L., FRENNET, A., BASTIN, J.M., LÖFBERG, A., DECKER, S., DUFOUR, M., 1996, Study of the preparation of bulk powder tungsten carbides by temperature programmed reaction with $\text{CH}_4 + \text{H}_2$ mixtures, *Journal of Catalysis*, 158 (1), 142–169.
90. DECKER, S., LÖFBERG, A., BASTIN, J.M., FRENNET A., 1997, Study of the preparation of bulk tungsten carbide catalysts with $\text{C}_2\text{H}_6/\text{H}_2$ and $\text{C}_2\text{H}_4/\text{H}_2$ carburizing mixtures, *Catalysis Letters*, 44 (3–4), 229–239.
91. THÜMMLER, F., OBERACKER, R., 1993, *An introduction to powder metallurgy*, The University Press, Cambridge, 0–901716–26–X.
92. SCHMID, K., ROTH, J., 2002, Concentration dependent diffusion of carbon in tungsten, *Journal of Nuclear Materials*, 302 (2–3), 96–103.
93. WOO, Y.C., KANG, H.J., KIM, D.J., 2007, Formation of TiC particle during carbothermal reduction of TiO_2 , *Journal of the European Ceramic Society*, 27 (2–3), 719–722.
94. EROGLU, S., GALLOIS, B., 1995, Growth and structure of TiC coatings chemically vapor deposited on graphite substrates, *Journal of Materials Science*, 30 (7), 1754–1759.
95. SILVA, P.C., FIGUEIREDO, J.L., 2001, Production of SiC and Si_3N_4 whiskers in C+ SiO_2 solid mixtures, *Materials Chemistry and Physics*, 72 (3), 326–331.

ÖZGEÇMİŞ

Şenol Çetinkaya, 1982 yılında İnebolu’da doğdu. İlk ve orta öğrenimini İstanbul’da tamamladıktan sonra 1997 yılında İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji Mühendisliği Bölümü’nde lisans eğitimine başladı. 2001 yılında tamamladığı lisans eğitimi sonrası, aynı yıl İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı’nda lisansüstü eğitimine başladı. 2005 yılında tamamladığı yüksek lisans eğitiminin akabinde doktora öğrenimine başladı. 2002 yılından itibaren de aynı anabilim dalında araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır. Şenol Çetinkaya, evli ve bir çocuk babasıdır.

TEZDEN KAYNAKLANAN YAYINLAR

SCI Kapsamındaki Dergilerde Yayımlanmış Makaleler

Şenol ÇETİNKAYA, Şerafettin EROĞLU

Thermodynamic analysis and synthesis of porous Mo₂C sponge by vapor-phase condensation and in situ carburization of MoO₃

Journal of Alloys and Compounds, 489, (2010), 36–41.

Şenol ÇETİNKAYA, Şerafettin EROĞLU

Comparative kinetic and structural analyses of nanocrystalline WC powder synthesis from pre-reduced W under pure and diluted CH₄ atmospheres

International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 29, (2011), 214–220.

Şenol ÇETİNKAYA, Şerafettin EROĞLU

Chemical vapor deposition of carbon on particulate TiO₂ from CH₄ and subsequent carbothermal reduction for the synthesis of nanocrystalline TiC powders

Journal of the European Ceramic Society, 31, (2011), 869–876.

Uluslararası Kongrede Sunulmuş Bildiriler

Şenol ÇETİNKAYA, Şerafettin EROĞLU

MoO₃’in İndirgenmesi ve Karbürizasyonu Yoluyla İnce Mo₂C Toz Sentezi

15. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, TÜYAP Fuar ve Kongre Merkezi, İSTANBUL, (11 – 13 Kasım 2010), Bildiriler e-Kitabı Sayfa No: 82–91.

Şenol ÇETİNKAYA, Şerafettin EROĞLU

Karbon Kaplanmış SiO₂’de Karbotermal Redüksiyonla

Nanokristal SiC Toz / Whisker Sentezi

15. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, TÜYAP Fuar ve Kongre Merkezi, İSTANBUL, (11 – 13 Kasım 2010), Bildiriler e-Kitabı Sayfa No: 136–147.