

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KENDİLİĞİNDEN İLERLEYEN YÜKSEK
SICAKLIK SENTEZİ YÖNTEMİ İLE
MAGNEZYUM BOR BİLEŞİKLERİNİN ÜRETİM
OLANAKLARININ ARAŞTIRILMASI

Şükrü KAYA

Eylül, 2019

İZMİR

**KENDİLİĞİNDEN İLERLEYEN YÜKSEK
SICAKLIK SENTEZİ YÖNTEMİ İLE
MAGNEZYUM BOR BİLEŞİKLERİNİN
ÜRETİM OLANAKLARININ ARAŞTIRILMASI**

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Şükrü KAYA

Eylül, 2019

İZMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

ŞÜKRÜ KAYA, tarafından DR. ÖĞR. ÜYESİ MURAT ALKAN yönetiminde hazırlanan “KENDİLİĞİNDEN İLERLEYEN YÜKSEK SICAKLIK SENTEZİ YÖNTEMİ İLE MAGNEZYUM BOR BİLEŞİKLERİNİN ÜRETİM OLANAKLARININ ARAŞTIRILMASI” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.



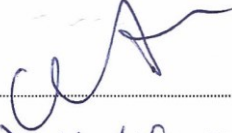
Dr. öğr. Üyesi Murat ALKAN

Yönetici



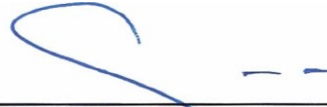
Dr. Öğr. Ü. Ahmet TURAN

Jüri Üyesi



Doç. Dr. Mustafa EROK

Jüri Üyesi



Prof. Dr. Kadriye ERTEKİN

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarımnda, tüm süreç boyunca engin bilgi ve tecrübeleri ile tez yönetimimi üstlenen sayın hocam Dr. Öğr. Üyesi Murat ALKAN'a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Çalışmalarımnda bilgi ve tecrübeleri ile ufkumu açan ve desteklerini esirgemeyen sayın Dr. Orkut SANCAKOĞLU'na teşekkür ederim.

ICP-MS analizlerinin yapılmasında destek veren, Maden Tetkik Arama Kurumu çalışanı sayın Dr. Aydın Mert AKGÜN'e, tez çalışmalarımnda kullandığım bazı yazılımlar konusunda destek veren, yüksek lisans öğrencisi sayın Metalurji Malzeme Mühendisi Haydar Güneş'e teşekkürlerimi sunarım.

Lisansüstü eğitimim boyunca, bilgi birikimleri ile bana akademik anlamda çok şey katan Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü hocalarıma teşekkür ederim.

Hayata geldiğim andan itibaren, maddi ve manevi tüm desteklerini bir an bile olsun eksik etmeyen KAYA ailesi fertleri; babam Lütfi KAYA'ya, annem Meral KAYA'ya ve kardeşlerim Elif KAYA ve Samet Kerem KAYA'ya teşekkür ederim.

Şükrü KAYA

KENDİLİĞİNDEN İLERLEYEN YÜKSEK SICAKLIK SENTEZİ YÖNTEMİ İLE MAGNEZYUM BOR BİLEŞİKLERİNİN ÜRETİM OLANAKLARININ ARAŞTIRILMASI

ÖZ

Bu tez çalışmasında, magnezyum-bor bileşiklerinin, kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi yöntemi (Self-propagating High-temperature Synthesis: SHS) ile üretimi ve üretim parametrelerinin etkileri araştırılmıştır.

DeneySEL çalışmalar iki aşamada gerçekleştirilmiştir: İndirgeme ve çözündürme. Bor kaynağı olarak bor oksit tercih edilmiş olup, magnezyum kaynağı olarak yüksek saflıkta ve farklı partikül boyutlarına sahip magnezyum metal tozları kullanılmıştır. İndirgeme aşamasında, indirgeyici olarak magnezyum ve alüminyum metal tozları kullanılmıştır. İndirgeme işlemleri SHS yöntemi ile gerçekleştirilmiş, bor oksit ve metal tozu miktarının değişen oranlarda kullanımının etkileri incelenmiştir. Ham karışımdaki Mg tozu miktarı arttıkça, SHS ürünlerindeki yan ürün olan MgO fazında artışa rastlanmıştır. Ayrıca ham karışımdaki B_2O_3 oranı azaldıkça, SHS reaksiyon verimi düşmüş veya reaksiyon gerçekleşmemiştir. Çözündürme işleminde SHS ürünleri kullanılmış olup, farklı asit çözeltilerinde (hidroklorik asit, sülfürik asit, nitrik asit) değişen süre ve sıcaklıklarda işlemler gerçekleştirilmiştir. Hammaddeler, ara ürün ve ürünlerin karakterizasyonları ICP-MS, XRD, DTA teknikleri ile incelenmiştir.

Çözündürme işlemlerinde, SHS ürünü her asit içinde 20 derece santigrat, 40 derece santigrat ve 60 derece santigrat sıcaklıklarda dakikada 400 devirde çözündürme işlemleri yapılarak, sıcaklığın yan ürün olan magnezyum oksiti gidermedeki etkisi incelenmiştir.

SHS ve çözündürme işlemlerinin ardından ürünler, X-ışını difraktometrisi ile karakterize edilmiştir. Ayrıca ICP-MS ile, çözültiye alınan magnezyum ve bor miktarları tespit edilmiştir. ICP-MS sonuçları ve çözünmede kalan madde miktarı

analizi yapıldığında, nitrik asit çözeltilerinde ortalama bor oksit magnezyum oksit çözümlenme oranı en yüksek, sülfürik asitte ise en düşük olduğundan sülfürik asitin magnezyum oksit çözündürmesi için daha verimli olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Shs, süperiletken, magnezyum bor bileşikler, kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi yöntemi, asitle çözündürme, toz sentezi



**INVESTIGATION OF PRODUCTION OPPORTUNITIES MAGNESIUM
BORON COMPOUNDS
BY SELF PROPAGATING HIGH TEMPERATURE SYNTHESIS METHOD**

ABSTRACT

In this thesis, production conditions of magnesium boron compounds by self-propagated high temperature synthesis method (SHS), are investigated.

Experimental studies are carried out in two steps: Reduction and leaching. Boron oxide is preferred as boron source, high purity and various particle sized magnesium metal powders are used as magnesium source. In reduction step, magnesium and aluminum metal powders are used as reductant. Reduction processes are carried out by SHS method, effects of using various amount of boron oxide and metal powders was investigated. Increase in Mg powder ratio in green mixture is resulted increase in MgO phase as by-product. Also decrease in B₂O₃ phase in green mixture is caused decreased reaction yield or failed SHS reactions. In leaching process, SHS products were used, processes were made in different acid solutions and various time and temperature. Raw materials midproducts and products are characterized by AAS, ICP-MS and XRD techniques.

In first step, aluminum and magnesium powders are used as reductant in SHS reactions. Various particle sized magnesium powders are reacted with boron oxide powder and particle size effect on magnesium diboride powder production by shs method is analyzed. DTA (Differential Thermal Analysis) device is used for if reactions exothermic and reaction temperature increases proportionally with particle size of magnesium powder. In second step, effects of various stoichiometries magnesium and boron oxide powder mixtures on SHS reactions. Afterwards, SHS products are dissolved in hydrochloric acid, nitric acid and sulphuric acid for removal of by products of SHS reactions.

In dissolving processes, SHS products are dissolved in each acids, at 20 degree celcius, 40 degree celcius and 60 degree celcius at 400 round per minute

seperately to analyze effects for removing by products. The highest boron oxide to magnesium oxide solubility was reached by using nitric acid solutions and the lowest one was reached by sulphuric acid solutions. Leaching by using a sulphuric acid solution is assumed the most efficient process.

After SHS and dissolving process, products are characterized by XRD (X-Ray Diffractometer). Afterwards, amount of dissolved magnesium and boron are determined by ICP-MS (Atomic Absorption Spectroscopy).

Keywords: Shs, superconductor, magnesium boron compounds, self propagating high temperature synthesis method, acid dissolving, powder synthesis

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜR.....	ii
ÖZ	iv
ABSTRACT	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	x
TABLolar LİSTESİ.....	xiii
BÖLÜM BİR - GİRİŞ VE AMAÇ	1
BÖLÜM İKİ - TEORİK İNCELEME	3
2.1 Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi Yöntemi.....	3
2.1.1 Reaksiyon Entalpisi ve Spesifik Isı Değeri	9
2.1.6 Gaz Basıncının Etkisi	13
2.1.7 Ateşleme	14
2.2 Borürler	15
2.2.1 Metal Borürlerin Özellikleri ve Potansiyel Uygulamaları.....	17
2.2.2 Magnezyum Diborür ve Özellikleri.....	25
2.2.3 Diğer Magnezyum Bor Bileşikleri	27
2.3 MgB ₂ Üretim Yöntemleri.....	28
2.3.1 Katı-Hal Reaksiyonu Yöntemiyle MgB ₂ Üretimi.....	29
2.3.2 SHS Yöntemi ile MgB ₂ Üretimi	30
BÖLÜM ÜÇ - DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	32
3.1 SHS Deney Hammaddeleri, Ekipmanlar ve Deneylerin Yapılışı.....	32
3.2 Çözündürme Deneyi Ekipmanları, Hammaddeleri ve Deneylerin Yapılışı	36

3.3 Karakterizasyon Çalışmaları	38
BÖLÜM DÖRT - DENEYSEL SONUÇLAR VE SONUÇLARIN İRDELENMESİ	39
4.1 Termodinamik İnceleme.....	39
4.2 SHS Deney Sonuçları ve İrdelenmesi	42
4.3 Çözündürme Deneylerinin İrdelenmesi.....	47
BÖLÜM BEŞ - GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	63
KAYNAKLAR	66

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1	SHS tarihinin şematik gösterimi.....	4
Şekil 2.2	Yanma sentezi tipleri: (A) SHS, (B) VCS etkisi	9
Şekil 2.3	Ti partikül boyutunun (r_0) Ti + C karışımının yanma hızına etkisi	12
Şekil 2.4	TiC sentezinde seyreltici ilavesinin etkisi	13
Şekil 2.5	3SiO ₂ /4Al/3C %4 Teflon sisteminde, gaz basıncının yanma sıcaklığı ve hızına etkisi.	14
Şekil 2.6	Nd ₂ Fe ₁₄ B'nin kristal yapısı	15
Şekil 2.7	Bor atomlarının metal borürlerde oluşturduğu farklı yapısal elemanlar .	17
Şekil 2.8	Nd ₂ Fe ₁₄ B'nin kristal yapısı	19
Şekil 2.9	Mg-B ikili faz denge diyagramı	21
Şekil 2.10	MgB ₂ yapısında, Mg (açık renk) ve B (koyu renk) c eksen (üst) boyunca ve a eksen (alt) boyunca	26
Şekil 3.1	SHS deney düzeneğinin şematik görünümü (1. Güç kaynağı, 2. Elektrik kablosu, 3. Güvenlik kabini, 4. Bakır pota, 5. Şarj karışımı, 6. W direnç teli, 7. Bakır soğutma borusu 8. Soğutma suyu regülatörü, 9. Soğutma suyu tahliye borusu).....	35
Şekil 3.2	Çözündürme deney düzeneği (1. Kontak termometre, 2. Manyetik karıştırıcı, 3. Isıtıcı 4. Magnet, 5. Cam beher, 6. Deney çözeltisi).....	37
Şekil 4.1	Ellingham Diyagramı	41
Şekil 4.2	Metal oksitlerin alüminyum ile redüksiyonu sonucu oluşan serbest enerji değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimleri.....	41
Şekil 4.3	Farklı stokiometrilere hazırlanan karışımlardan elde edilen SHS ürünleri.....	44
Şekil 4.4	Farklı tane boyutlarındaki Mg tozları ile hazırlanan karışımların karşılaştırmalı DTA'ları.....	46
Şekil 4.5	Reaktan tane boyutunun yanma sıcaklığı ve süresi üzerine etkisi	47
Şekil 4.6	Reaktan tane boyut değişiminin, reaksiyon sıcaklığı üzerine etkisi.....	47
Şekil 4.7	Ticari MgB ₂ 'nin asitle çözündürülmesi sonrası X-ışını analizi	50

Şekil 4.8 Alüminotermik SHS ürünlerinin HCl ile çözündürülmesi sonrası X-ışını analizi	51
Şekil 4.9 İlk seri Magnezyotermik SHS ürünlerinin HCl ile çözündürülmesi sonrası X-ışını analizi.....	52
Şekil 4.10 2/4 B ₂ O ₃ /Mg stokiyometrisinde elde edilen SHS ürününün, HCl içerisinde, 20°, 40° ve 60° C çözündürülmesi sonucu elde edilen tozların XRD analizleri	53
Şekil 4.11 1,5/4,5 B ₂ O ₃ /Mg stokiyometrisinde elde edilen SHS ürününün, HNO ₃ içerisinde, 20°, 40° ve 60° C çözündürülmesi sonucu elde edilen tozların XRD analizleri.....	54
Şekil 4.12 1,5/4,5 B ₂ O ₃ /Mg stokiyometrisinde elde edilen SHS ürününün, HCl içerisinde, 20°, 40° ve 60° C çözündürülmesi sonucu elde edilen tozların XRD analizleri	55
Şekil 4.13 1,5/4,5 B ₂ O ₃ /Mg stokiyometrisinde elde edilen SHS ürününün, HNO ₃ içerisinde, 20°, 40° ve 60° C çözündürülmesi sonucu elde edilen tozların XRD analizleri	56
Şekil 4.14 1,5/4,5 B ₂ O ₃ /Mg stokiyometrisinde elde edilen SHS ürününün, H ₂ SO ₄ içerisinde, 20°, 40° ve 60° C çözündürülmesi sonucu elde edilen tozların XRD analizleri	57
Şekil 4.15 1,5/5 B ₂ O ₃ /Mg stokiyometrisinde elde edilen SHS ürününün, HCl içerisinde, 20°, 40° ve 60° C çözündürülmesi sonucu elde edilen tozların XRD analizleri	58
Şekil 4.16 1,5/5 B ₂ O ₃ /Mg stokiyometrisinde elde edilen SHS ürününün, HNO ₃ içerisinde, 20°, 40° ve 60° C çözündürülmesi sonucu elde edilen tozların XRD analizleri.....	59
Şekil 4.17 1,5/5 B ₂ O ₃ /Mg stokiyometrisinde elde edilen SHS ürününün, H ₂ SO ₄ içerisinde, 20°, 40° ve 60° C çözündürülmesi sonucu elde edilen tozların XRD analizleri	59

TABLÖLAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 2.1 SHS Yönteminde Tarihsel Gelişmeler.....	6
Tablo 2.2 SHS ile üretilen bazı bileşikler.....	8
Tablo 2.3 Bazı metal borürlerin kristal yapısı ve yoğunluğu.....	24
Tablo 2.4 MgB_2 'nin Fiziksel Özellikleri.....	25
Tablo 3.1 SHS deneylerinde kullanılan Al tozunda bulunan safsızlıklar.....	33
Tablo 3.2 SHS deneylerinde kullanılan Mg tozundaki safsızlıklar.....	33
Tablo 3.3 B_2O_3 tozlarının elek analizi.....	33
Tablo 3.4 Mg tozlarının elek analizi.....	33
Tablo 3.5 Al tozlarının elek analizi.....	33
Tablo 3.6 İlk seri SHS deneylerinde kullanılan hammadde ağırlıkları ve mol oranları.....	34
Tablo 3.7 İkinci seri SHS deneylerinde kullanılan hammadde ve mol oranları.....	35
Tablo 3.8 İkinci seri SHS deneylerinde kullanılan hammadde ve mol oranları.....	36
Tablo 4.1 SHS reaksiyonlarının HSC Chemistry 6 ile yapılmış enerji hesaplamaları.	40
Tablo 4.2 Metal oksitlerin Gibbs standart oluşum enerjileri	40
Tablo 4.3 İlk seri SHS deneylerinde kullanılan hammaddelerin tane boyutları ve oluşan ürün miktarları.....	42
Tablo 4.4 Ana SHS deneylerinde kullanılan hammadde ve ürün miktarları.....	42
Tablo 4.5 Ticari MgB_2 'nin asit içerisinde çözündürülmesi sonucunda kalan MgB_2 miktarları	46
Tablo 4.6 Asitle çözündürme sonrasında süzülen tozların filtre kağıdında kalan miktarları.....	41
Tablo 4.7 SHS ürün çözeltilerinin ICP-MS analiz sonuçları.....	54

BÖLÜM BİR

GİRİŞ VE AMAÇ

Günümüzde teknolojinin artan bir hızla gelişmesi, buna bağlı olarak, ileri teknoloji seramiklerin ve üretim yöntemlerinin de gelişmesi gereksinimini beraberinde getirmektedir. Bu gereksinim, ileri teknoloji seramiklerin kullanım alanlarının genişlemesinde ve daha üstün özellikli ileri seramiklerin ihtiyacının doğmasından ileri gelmektedir (Bansal, 2017).

MgB₂, elektronik uygulamalar gibi ileri teknoloji gerektiren uygulama alanlarında kullanılan bor bileşenlerinden bir tanesi olup, AgB₂, ZrB₂, Mo₂Re₃B gibi süperiletken özellikleri bilinen önemli borür bileşiklerinden birkaçıdır (Schlachter, Goldacker, Frank, Ringsdorf, ve Orschulko, 2006).

Mg – B ikili sisteminde, yapılan ilk çalışmalarda dört ayrı borür bileşiğinin olduğu varsayılmıştır: MgB₂, MgB₄, MgB₆ ve MgB₁₂. Daha sonraki yıllarda yapılan çalışmalarda sadece üç bileşiğin (MgB₂, MgB₄, MgB₇) kararlı olduğu tespit edilmiştir. Bu bileşiklerden MgB₇ ergime sıcaklığı en yüksek olan (2150 °C) bileşik olup, MgB₄ ve MgB₂ sırasıyla 1735 ve 1545 °C ergime sıcaklığına sahiptir (Esfahani ve diğer., 2017).

Çalışmanın amacı; yaygın olarak saf Mg ve B'nin başlangıç malzemesi olarak kullanıldığı magnezyum ve bor bileşiklerinin üretim yöntemlerine alternatif olarak, bor elementinin oksit formu olan B₂O₃, Mg ve Al'u başlangıç malzemesi olarak kullanılıp, SHS yöntemi ile magnezyum ve bor bileşiklerinin üretim olanaklarını araştırmaktır.

Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi yönteminin (SHS) düşük enerji tüketimi (başlangıçta, reaksiyonu tetiklemek için gerekli olan ısı sağlanması için verilen enerji), saniyeler içerisinde tamamlanan reaksiyonlar ile görece olarak hızlı bir yöntemdir. Başlangıç malzemelerinden bir tanesi olarak, milli yeraltı

kaynaklarımızdan edinilen borik asitten elde edilen bor oksit kullanılması, ısıtıl işlem gerektirmemesi, gibi farklı özellikleri nedenlerle SHS yöntemi seçilmiştir.



BÖLÜM İKİ

TEORİK İNCELEME

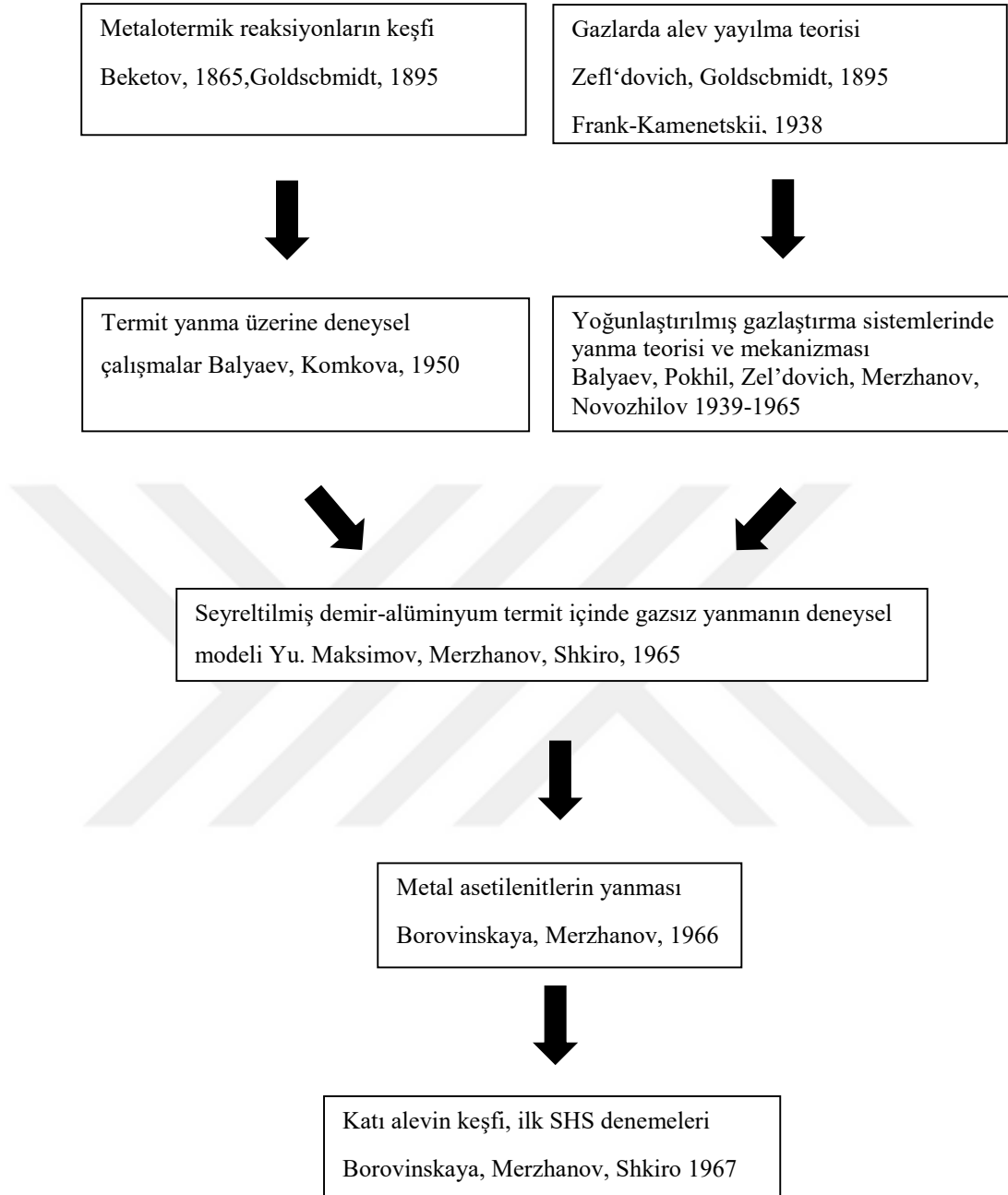
2.1 Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi Yöntemi

Gerçekleşirken ısı açığa çıkaran reaksiyonlar ekzotermik reaksiyonlar olarak adlandırılır. Bazı durumlarda açığa çıkan ısı, tüm reaktanların reaksiyonları tamamlanıncaya kadar sürdürmeye yeterlidir. Yanan bir odun bu duruma tipik bir örnektir. Kendiliğinden ilerleyen reaksiyonlar üzerinde yapılan çalışmalar neredeyse yanma mühendisliği ve pirokimya teknolojileri kadar eskidir. Sovyet Rusya dağılmadan önce yapılan kendiliğinden ilerleyen ekzotermik reaksiyonlar ile malzeme teknolojileri üzerine yoğun çalışmalar, Amerika Birleşik Devletleri ve Japonya’da bu konuda geniş çapta programların başlatılmasında etkili olmuştur (McCauley, 1990).

Kendiliğinden ilerleyen ekzotermik reaksiyonların, malzeme teknolojileri ile bir araya gelmesinin çok öncesinde, Çin toplumunun keşfettiği “kara toz” ($\text{KNO}_3 + \text{S} + \text{C}$) tüm toplumlarda önemli etkiler yaratmıştır. Çünkü bu buluşun zaman içerisindeki gelişmesi, kara tozdan nitrogliserine, dinamite, TNT’ye ve sonuna nükleer reaksiyonlara kadar devam etmiştir (McCauley, 1990).

Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi Yöntemi’nin (SHS) bilimsel ve pratikteki önemi fark edildikten sonra, bu yönetime artan bir ilgi gösterildi. SHS’nin gerçek tarihi, katı alev kavramının keşfi ile yakından ilişkilidir. 1960’larda, barut ve patlayıcılar gibi yoğunlaşmış gazlaştırma sistemlerinde yanma mekanizmaları üzerine Moskova yakınlarında (Chernogolovka), Sovyet Rusya Bilimler Akademisi’nde çalışmalar yapılmıştır. Yanma işleminde gazlaşmanın önemine dair yapılan tartışmalarda, hipotezlerin birini doğrulamak üzere, gazsız demir-alüminyum termit alümina ile inceltildi. Yanma sonrası, başlangıç malzemeleri yanma esnasında başlangıçtaki yoğun durumlarında kaldığı için, numune ilk baştaki ağırlığında kaldı. Gazlaşan sistemlerin aksine, gazsız yanma sistemleri en basit yanma teorileri ile yapılan tahminlerle daha tutarlıdır (Merzhanov, 1995).

Gazsız sistemler üzerine yapılan bir diğer araştırmanın sonucu olarak gözlemlenen yanma olayının farklı bir formu (Merzhanov, Shkiro, ve Borovinskaya, 1967), daha sonra katı-alev terimini ortaya çıkardı. Katı alev kavramı, çok yüksek sıcaklıkta gerçekleşen yanma reaksiyonu esnasında bile, reaktanların katı halde kaldığını ifade eder. Kimyasal olarak inert refrakter metaller (Nb, Ta, Mo, W, vb.) ve ametaller (B, C) reaksiyona sokulup, refrakter bileşikler elde edildi. Daha sonrasında katı alevin refrakter malzeme elde etmede etkili bir yöntem olduğu anlaşıldı ve bu metot sonraki süreçte, Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi Yöntemi (SHS) olarak adlandırıldı. 1967'den bu yana SHS yöntemi artan bir hızla gelişmiş ve Ar-Ge çalışmaları için önemli bir yöntem olmuştur. SHS'nin tarihinin şematik diyagramı Şekil 2.1'de gösterilmiştir. Tablo 2.1'de, SHS üzerine yapılan çalışmalar ve bulgular (sol sütun) ve çalışma ve bulguların ilerleyen yıllardaki araştırmalara etkisi (sağ sütun) gösterilmiştir (Merzhanov, 1995).



Şekil 2.1 SHS tarihinin şematik gösterimi (Merzhanov, 1995)

Tablo 2.1 SHS Yönteminde tarihsel gelişmeler (Merzhanov, 1995)

SHS Üzerine Yapılan Çalışmalar ve Bulgular	Çalışma ve Bulguların İlerleyen Yıllardaki Araştırmalara Etkisi, Yeni Çalışmalar Gerçekleştiren Araştırmacılar
SHS sistemlerinde yanmanın temel kavramları, Merzhanov, Borovinskaya, Khaikin, 1968-72.	SHS'nin temelleri: yanma mekanizması ve teorisi, matematiksel modelleme, kinetik ve termodinamik, yapısal makrokinetik. Aldushin, Barzykin, Borovinskaya, Holt, Grigor'ev, Kharatyan, Mal'tsev, Matkowsky, Merzhanov, Munir, Novozhilov, Shkadinskii, Shkiro, Shteinberg, Zenin
SHS ürünlerinin ilk sentez ve belgelendirmesi (nitritler, karbürler, borürler, silikalar). Borovinskaya, 1969-77.	SHS ve SHS ürünleri sınıfları için hammadde temelinin genişletilmesi. Boldyrev, Borovinska ya, Dolukhan yan, / kalay, Kaieda, Yu. Maksimov, Mam Yan. Moore, Naiborodenko, Nersesyan, Pampuch, Puszynsky, Yukhvid, Varma ve ark.
SHS tozlarının üretimi için Pilot ölçekli ilk kurulum, Borovinskaya, Ratnikov, Prokudina, Merzhanov, 1972.	SHS tozlarının teknolojisinin geliştirilmesi. Avakyan, Borovinska ya, Dolukhanyan, Yu. Maksimov, Mam, Makhonin, Nersesyan, Prokudina, Ratnikov, Yukhvid ve ark.
Aşındırıcı macunlar ve tozlarda SHS ürünlerinin ilk uygulamaları. Karyuk, Borovinska ya, 1973.	Yeni SHS malzemelerinin geliştirilmesi. Borovinskaya, Bunin, Kvanin, Koizumi, Ksandopulo, Levashov, Yu. Maksimov, Miyamoto, Moore, Ordan'yan, Pampuch, Pityulin, Sata, Sokolovsky, Wojcicki ve ark.
SHS üzerine ilk deneyler malzeme ve akademik çalışma üretimi. Merzhanov, Borovinskaya, Ratnikov, 1975.	SHS teknolojisinin temelleri: zorlanmış SHS sıkıştırma, SHS sinterleme, SHS Yüzey kaplaması, SHS kaynağı. Bloshenko, Borovinskaya, Gordopolov, Kvanin, Koizumi, Meyers, Miyamoto, Odawara, Rabin, Pirinç, Stolin, Shteinberg, Shtessel, Yukhvid ve diğer.
ABD ve Japonya'da SHS araştırmalarının başlatılması Holt, McCauley, Odawara, 1979 -1980.	SHS'nin dünya çapında gelişimi • ABD (Hlavghek, Ho / t, Logan, Matkowsky, Meyers, Munir, Moore, Niiler, Rabin, Rice, Spriggs, Thadhani, Wojcicki ve diğerleri.) • Japonya (Kaieda, Koizumi, Miyamoto, Odawara, Sata ve diğerleri) • Çin (Lai, Yuan ve diğer.), Diğer ülkeler (Maya, Pampuch, Patil ve diğer.)
SHS'nin ilk defa ticarileştirilmesi. Kirovakana Yüksek Sıcaklık Isıtıcılar Tesisi. Pogosyan, Sarkisyan, Dolukhanyan, Borovinskaya, Merzhanov, 1979.	Ticari SHS üretiminin başlaması: • Eski SSCB ülkeleri (Ksandopulo, Kuliev, Lebedev, Prozorov, Tarakhchan ve diğer.) • ABD (Blakely, Hida, Logan) • Japonya (Kaieda)
Uluslararası toplantılar Int. Sempo. Amer. Ceram. Sot., San Francisco, 1988. Holt, Munir.	SHS Uluslararası Sempozyumları. Alma-Ata, 1991; Honolulu, 1993. Ksandopulo, Merzhanov, Spriggs ve diğer.
Atmosfer dışında gerçekleştirilen ilk çalışma. Merzhanov, 1997.	Mikrogravite etkisinin faz dağılımı ve ürün özellikleri üzerine etkisi.

SHS yöntemi, tetiklendiğinde kendiliğinden ilerleyen bir yanma dalgası oluşturan ekzotermik reaksiyonlara dayanan bir sistemdir. Yanma sıcaklığı çok yüksek (5000 K'e kadar) olabilir ve dalga yayılım hızı 25 cm/s'ye kadar çıkabilir. Tipik yanma sentezinde reaktanlar genellikle karıştırılmış ince tozlardan meydana gelmektedir. Karışım bir potaya yerleştirilir ve güç kaynağı aracılığı ile tetikleme yapılır. Partikül malzemelerin reaksiyonları; sürecin oldukça basit olması, nispeten düşük enerji gereksinimi, elde edilen ürünlerin yüksek saflığı, eş zamanlı sentez olasılığı nedenleriyle pek çok farklı tür malzemenin üretilmesi için alternatif bir yöntemdir (Mossino, 2004).

SHS yönteminde elde edilen ürünlerin yüksek saflığı, yanma ile ilişkili yüksek sıcaklığın, uçucu safsızlıkların bir dalga boyunca sistemden atılmasının bir sonucudur. Kararlı fazların oluşma olasılığı, reaksiyonun termal gradyanı ve yüksek soğuma hızı ile ilişkilidir (Mossino, 2004).

SHS teknolojisinde iki yaklaşım kullanılmaktadır; Bunların birincisi, daha sonra hammadde olarak kullanmak üzere ara ürünlerin üretilmesidir. İkinci yaklaşım ise doğrudan üretime dayanmaktadır. Bu yöntem ile 500'den fazla bileşik sentezlenebilmektedir. Bu malzemelerin bir kısmı Tablo 2.2'de listelenmiştir. Bu malzemelerin kullanım alanları şu şekilde listelenebilir (Mossino, 2004):

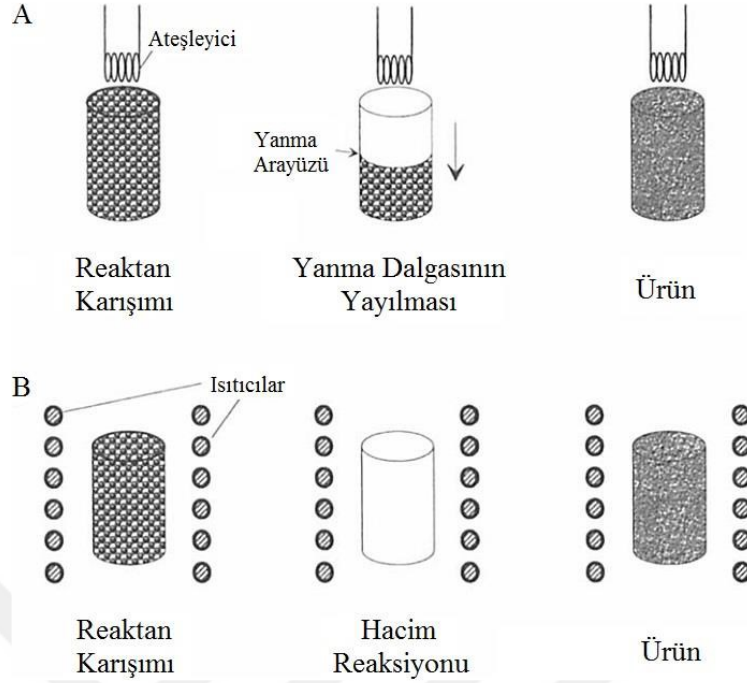
- Aşındırıcılar, kesme aletleri ve parlatma tozları.
- Rezistif ısıtma elemanları.
- Şekil hafızalı alaşımlar.
- Yüksek sıcaklık geçiş metali bileşikleri.
- Çelik işleme katkıları (nitrürlenmiş ferro alaşımlar).
- Korozyon ortam elektrolizi için elektrotlar.
- Sıvı metalleri kaplamak için kaplamalar.
- Aşındırıcı maddeler (demir oksit ve Alüminyum termit reaksiyonu).
- Seramik tozları.
- İnce film ve kaplamalar.

Tablo 2.2 SHS ile üretilen bazı bileşikler (Mossino, 2004)

Borürler	CrB, HfB, NbB, NbB ₂ , TaB ₂ , TiB, LaB ₆ , MoB, MoB ₂ , MgB ₂ , MgB ₄ , MgB ₇ MoB ₄ , Mo ₂ B, WB, W ₂ B ₅ , WB ₄ , ZrB ₂ , VB, V ₃ B ₂ , VB ₂
Karbürler	TiC, ZrC, HfC, NbC, SiC, Cr ₃ C ₂ , B ₄ C, WC, TaC, Ta ₂ C, VC, Al ₄ C, Mo ₂ C
Nitrürler	Mg ₃ N ₂ , BN, AlN, SiN, Si ₃ N ₄ , TiN, ZrN, HfN, VN, NbN, Ta ₂ N, TaN
Alüminatlar	NiAl, CoAl, NbAl ₃
Silikatlar	TiSi ₃ , Ti ₅ Si ₃ , ZrSi, Zr ₅ Si ₃ , MoSi ₂ , TaSi ₂ , Nb ₅ Si ₃ , NbSi ₂ , WSi ₂ , V ₅ Si ₃
Hidratlar	TiH ₂ , ZrH ₂ , NbH ₂ , CsH ₂ , PrH ₂ , IH ₂
İntermetalikler	NiAl, FeAl, NbGe, NbGe ₂ , TiNi, CoTi, CuAl
Karbonitritler	TiC–TiN, NbC–NbN, TaC–Ta ₂ N, ZrC–ZrN
Kalcojenitler	MgS, NbSe ₂ , TaSe ₂ , MoS ₂ , MoSe ₂ , WS ₂ , WSe ₂
İkili Bileşikler	TiB ₂ –MoB ₂ , TiB ₂ –CrB ₂ , ZrB ₂ –CrB ₂ , TiC–WC, TiN–ZrN, MoS ₂ –NbS ₂ , WS ₂ –NbS ₂
Kompozitler	TiB ₂ –Al ₂ O ₃ , TiC–Al ₂ O ₃ , B ₄ C–Al ₂ O ₃ , TiN–Al ₂ O ₃ , TiC–TiB ₂ , MoSi ₂ –Al ₂ O ₃ , MoB–Al ₂ O ₃ , Cr ₂ C ₃ –Al ₂ O ₃ , 6VN–5Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ –Al ₂ O ₃ –2Nb

Günümüzde enerji tasarruflu ve verimli teknolojilerin geliştirilmesi büyük önem arz etmektedir. Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi yöntemi (SHS) nispeten yeni bir yöntemdir. Pek çok ileri seramikler, kompozit ve intermetalik bileşiklerin üretilmesinde geleneksel fırın teknolojilerine alternatif bir yöntem olarak oldukça ilgi görmüştür (Mossino, 2004).

Yanma sentezi (Combustion Synthesis) kavramı farklı iki alt tipe sahiptir. Birincisi, Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi (SHS, Self-Propagating High Temperature Synthesis), ikicisiyse Hacim Yanma Sentezi (VCS, Volume Combustion Synthesis)'dir. VCS ve SHS yöntemleri arasındaki temel farklılık, SHS yönteminde reaktanların reaksiyona sokulması işlemi, reaktan-toz karışımının reaksiyonu karışımın bir bölgesinden başlatılıp (lazer, varyak, vb.) reaksiyonun karışım boyunca kendiliğinden ilerlemesi şeklinde gerçekleşmektedir. VCS yöntemi ise, reaktan karışımının tümünün fırın vb. dış kaynak ile reaksiyona sokulması şeklinde gerçekleştirilmektedir. Bu iki yöntem (VCS-SHS) arasındaki ana farklılık Şekil 2.2'de gösterilmektedir (Turan, 2014).



Şekil 2.2 Yanma sentezi tipleri: (A) SHS, (B) VCS

SHS’de bir dizi reaksiyon parametresi vardır: Adyabatik sıcaklık, spesifik ısı, partikül büyüklüğü, reaktantların stokiometrisi, başlangıç karışımının yoğunluğu, gaz basıncı, peletlerin boyutu, ateşleme modu. Tüm bu parametrelerin yanma üzerinde etkisi vardır. Bu parametrelerden bir veya birkaçını değiştirmek, reaksiyonun ilerleyip ilerlemeyeceği durumunu değiştirebilir (Mossino, 2004).

2.1.1 Reaksiyon Entalpisi ve Spesifik Isı Değeri

Reaksiyon entalpisi, bir SHS reaksiyonunda açığa çıkan ısıdır. Bu ısı değeri belirlenerek yanma dalgasının ilerleyebilmesi için gerekli olan sıcaklığın oluşup oluşmadığının belirlenmesinde kullanılan önemli bir parametredir (Alkan, 2008).

Spesifik ısı reaksiyon sonucu oluşan ürünlerin gram başına düşen enerji miktarıdır. Eğer bu değer 2250 J/g değerinden daha düşük değerlerde ise SHS reaksiyonunun kendiliğinden ilerlemesi mümkün olmamakta, 4500 J/g değerinden daha yüksekse reaksiyon kontrolü sağlanamaz ve reaksiyon patlayıcı etkisi yaratacak kadar güçlü gerçekleşir. Kendiliğinden ilerleyen ve kontrollü bir seyir gösteren SHS reaksiyonu

için gereken spesifik ısı değerinin 2250 ile 4500 J/g arasında olması gerekmektedir. Spesifik ısı değerini hesaplamada kullanılan formül Denklem (2.1)'de gösterilmiştir (Alkan, 2008).

$$\text{Spesifik Isı} = \frac{\Delta H_{298K}}{\sum MW_{\text{ürün}}} \quad (2.1)$$

2.1.2 Adyabatik Sıcaklık Değeri

Adyabatik sıcaklık (T_{ad}): Adyabatik şartlar altında reaksiyon esnasında ulaşılabilen azami sıcaklık değeridir. Bu değer, reaksiyonun başlangıçtaki sıcaklığı ve termodinamik özellikleri ile ilişkilidir. Adyabatik sıcaklık denklem (2.2)'deki gibi ifade edilir (Akkaş, 2010):

$$\Delta H_T = H_T - H_{T1} = \int_{T1}^{T(298)} \Delta C_p^1 \cdot dT \quad (2.2)$$

T:Sıcaklık, ΔC_p^1 : ürünlerin spesifik ısılarının toplamını, ΔH_T :bir T sıcaklığındaki reaksiyon ısısını temsil eder.

SHS reaksiyonlarının, kendiliğinden ilerleyebilmesi için, Adyabatik sıcaklığının (T_{ad}) 1527 °C'nin üzerinde olması gerekmektedir. Bu değer, yapılan deneylerde amprik olarak kanıtlanmıştır (Akkaş, 2010).

2.1.3 Partikül Boyutu Etkisi

Reaktan tozunun parçacık büyüklüğü güçlü bir etkiye sahiptir. SHS reaksiyonunda reaktanların parçacık büyüklüğü, reaksiyonun tamamlanma derecesini, yanma bölgesi ve yanma dalgası karakteristiğini etkiler. Yanma hızı- reaktan parçacık büyüklüğü ilişkisi Denklem (2.3)'te ifade edilmiştir.:

$$v^2 = (2K/d^2 c_p p S) D_0 \exp(-E^*/RT_c) \quad (2.3)$$

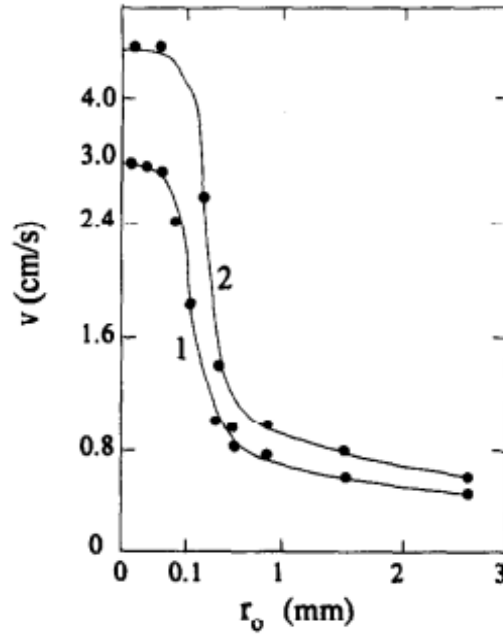
Denklem (2.3)'te sırasıyla; v, yanma hızını, d reaktanlardan bir tanesinin parçacık büyüklüğünü, S reaktanların stokiometrik oranını, D_0 difüzyon katsayısını, K bir

sabitini, R gaz sabitini, E* reaksiyonun aktivasyon enerjisini temsil etmektedir (Munir ve Anselmi-Tamburini, 1989).

2.1.4 Başlangıç Karışımının Sıkıştırılması

Başlangıç karışımının sıkıştırılması, yanma sentezi reaksiyonunda önemli bir rol oynar. Tozların sıkıştırılma yeteneği, karışım malzemesinin sertlik ve mukavemet gibi özelliklerine doğrudan bağlıdır. Başlangıç karışımının toz partiküllerinin sertliği ile sıkışma yeteneği arasında ters bir orantı vardır. Genellikle büyük partikül boyutundaki karışımlarla daha yoğun paketlenme sağlamak mümkündür. Küçük partikülleri sıkıştırmak daha zordur. Geniş aralıktaki partikül boyutu dağılımı, yoğunluğu daha çok artırır. Çok yüksek veya çok düşük yoğunluktaki paketlenmiş karışımın ateşlenmesi oldukça zorlaşır. Karışım yoğunluğunun reaksiyonun başlaması ve yayılması üzerindeki bu etkisi, iyi bir parçacık teması dengesine dayanır. Fakat termal iletkenliğin artmasına bağlı olarak, reaksiyon bölgesinden aşırı ısı kaybına neden olacak kadar aşırı yoğun bir paketlenme olmamalıdır (Mossino, 2004).

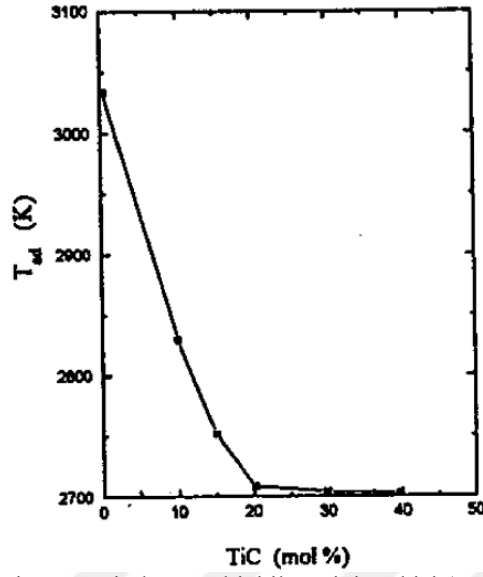
Şekil 2.3’de Ti ve C tozlarının karışımından oluşan karışımların, 20 µm’den 1650 µm ye değişen aralıktaki Ti toz boyutlarının (ham karışım yoğunluğu yakaşık olarak 0,35 - 0,7 aralığında değişmektedir.) iki farklı başlangıç sıcaklığındaki başlatılan reaksiyonlarda yanma hızına etkisi gösterilmiştir (Moore ve Feng, 1995).



Şekil 2.3 Ti partikül boyutunun (r_0) Ti + C karışımının yanma hızına etkisi: (1) $T_0 = 20^\circ\text{C}$; (2) $T_0 = 200^\circ\text{C}$ (Moore ve Feng, 1995)

2.1.5 Reaktanların Stokiyometrisi

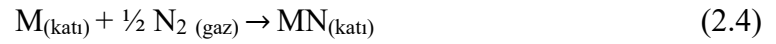
Reaktanların stokiyometrisi SHS sürecindeki önemli bir diğer parametredir. Genel olarak, stokiyometriden sapma arttıkça, adyabatik şartlar altında reaksiyon esnasında ulaşılabilen azami sıcaklık değeri olan, adyabatik sıcaklık azalır. Reaktanların veya ürünlerin fazlalığı durumu, adyabatik sıcaklığın azalmasının bir sonucu olarak, reaksiyonun açığa çıkardığı ısının azalmasına neden olur. Reaksiyon stokiyometrisinin üzerinde bir miktarda inceltici ilavesi, adyabatik sıcaklığı azaltıp reaksiyon şiddetini azaltarak, SHS deneyini daha kontrollü gerçekleştirilmesine imkan sağlar. Örneğin; TiC sentezinde seyreltici olarak TiC ilave edilmesinin sonucu adyabatik sıcaklığın düşüşü Şekil 2.4'te gösterilmiştir (Mossino, 2004).



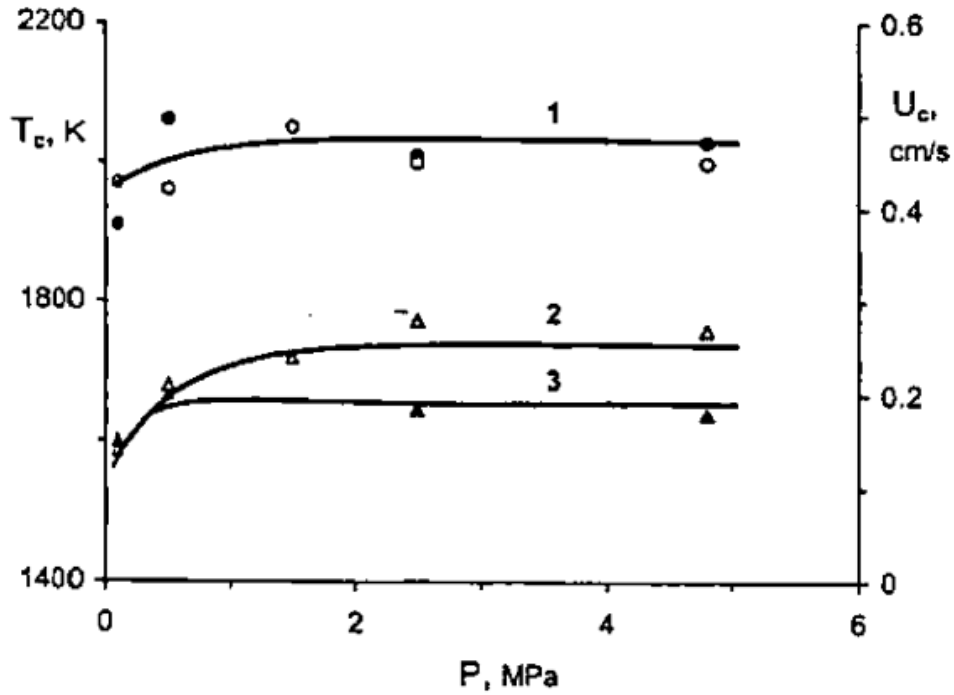
Şekil 2.4 TiC sentezinde seyreltici ilavesinin etkisi (Mossino, 2004)

2.1.6 Gaz Basıncının Etkisi

SHS gaz-katı reaksiyonlarında, reaksiyona katılan N₂, H₂, O₂ gazlarının yanı sıra, reaksiyona katılmayan gazların basıncı da önem arz eder. Katı bir element ile reaksiyonu göz önüne alırsak, termodinamik analiz kararlı bir nitrür fazının oluşması için gerekli azot basıncının alt limitini bilmemizi sağlar. Bir M metali ve azot arasındaki reaksiyon için denklem (2.4)'te ifade edilmiştir (Mossino, 2004).



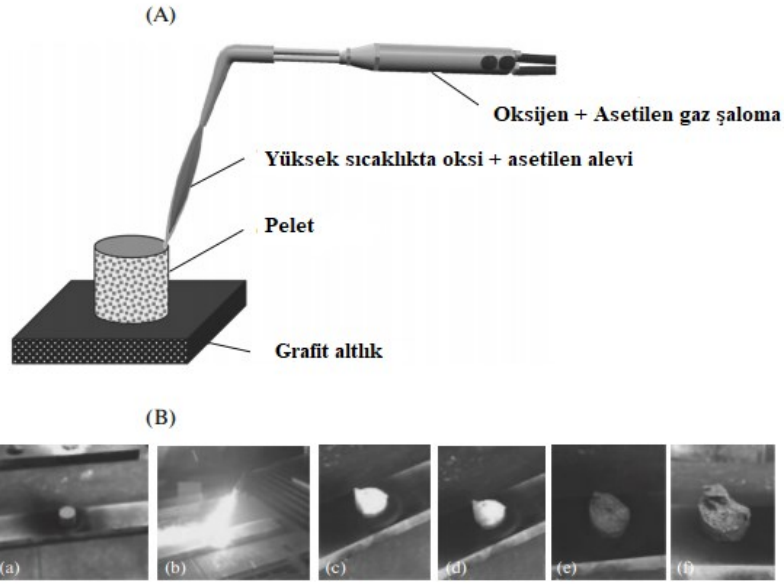
Şekil 2.5'te bir 3SiO₂/4Al/3C %4 Teflon sisteminde, gaz basıncı arttıkça yanma hızının bir noktaya kadar arttığı ve sonrasında sabit bir değere ulaştığı gösterilmiştir (Moore ve Feng, 1995).



Şekil 2.5 3SiO₂/4Al/3C %4 Teflon sisteminde, gaz basıncının yanma sıcaklığı ve hızına etkisi. 1) Yanma sıcaklığı 2 ve 3) Yanma hızı: (o ve Δ: azot atmosferi; • ve ▲: argon atmosferi), (Moore ve Feng, 1995)

2.1.7 Ateşleme

SHS yönteminde, hammadde karışımını ateşleyip reaksiyonu başlatmak için birçok farklı teknik vardır. Genellikle ateşleyici direnç elemanı tungsten telden oluşur. Elektrik deşarjı ile ısınan direnç teli karışımı doğrudan ateşler. Ayrıca numuneyi ateşlemek için ekzotermik reaksiyon üretebilecek bir karışım eklenip ateşleme yapılabilir. Toz karışımını ateşlemenin bir diğer yolu da lazer kullanmaktır. Bu yöntemle çok yüksek ısı akış yoğunluğu elde etmek mümkündür. Yanma sentezinin mikrodalga enerjisi ile de başlatılması mümkündür. Bu yöntemde, ateşlenme karışımın merkezinden başlayarak, kütlenin dışına doğru ilerler. Son olarak da karışımı sabit bir hızda ısıtarak ateşleme yapıp, tüm karışımda eş zamanlı yanma sağlamak mümkündür. (Mossino, 2004). Isıtma yapmak ve reaksiyonu tetiklemek amacıyla oksitasetilen yakıtlı şaloma da yaygın kullanılan yöntemlerden bir tanesidir. Şaloma ile reaksiyon başlatılması Şekil 2.6'da gösterilmiştir (Chanadee, 2017).



Şekil 2.6 Şaloma ile reaksiyon başlatma . (A) Ni-ferrit için İn-situ yanma sentezi deney düzeneği (B) Yanma sentezi sürecinde çeşitli basamaklar (a) pelet, (b) oks-asetilen şaloma ile reaksiyonun başlatılması, (c) termal patlama, (d, e) soğuma, (f) sentezlenmiş ürün (Chanadee, 2017)

2.2 Borürler

Bor bileşiklerini oluşturan elementlerin sayısı oldukça fazladır, hatta günümüzde bor bileşiklerinin tamamının henüz tespit edilemediği düşünülmektedir. Yüksek ergime sıcaklıkları dolayısı ile, periyodik tablodaki IV-V-VI. grup geçiş elementleri ile bor elementinin yaptığı bileşikler borürler içerisindeki en geniş uygulama alanına sahiptirler. Ayrıca VIII. grup elementleri demir ve platin, borür oluşturabilen diğer geçiş metalleridir. IV.-V.-VI. grup metalleri (Hausner, 2015):

IV. Grup: Titanyum, zirkonyum, hafniyum

V. Grup: Vanadyum, niyobyum, tantal

VI. Grup: Krom, molibden, tungsten

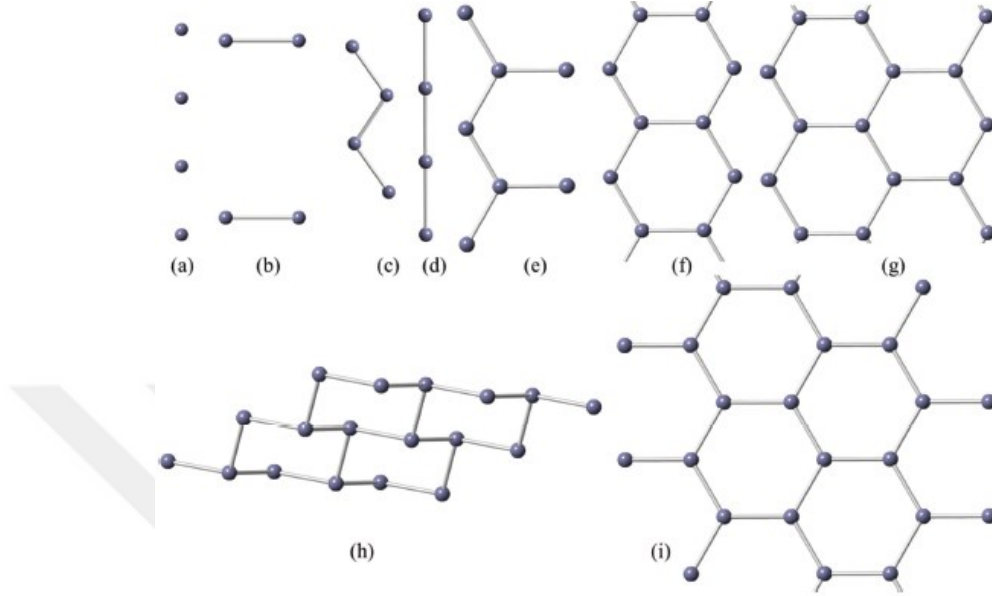
Bu metallerin her biri, görece olarak daha fazla sayıda farklı borür bileşikleri oluştururlar. Bu dokuz metalin hepsi diborür (MeB_2) oluşturabilirler. Ancak IV. grup elementleri, üretilmesi zor mono borür bileşikleri de (TiB , ZrB , HfB) oluşturabilirler. Bu metal mono borürler, görece olarak daha az kimyasal kararlılığa sahiptir (Hausner, 2015).

Borür malzemelerin bir diğer grubunu da, nadir toprak elementlerinin borür bileşikleri oluşturur. Nadir toprak elementleri, periyodik tablodaki geçiş elementlerinin alt grubunu oluştururlar. Bu metaller ve oksit bileşikleri, nükleer uygulamalarda ve yapılarda kullanılabilecek niteliklere sahiptirler. Ancak bu borürlerin tüm özellikleri tamamıyla araştırılmamıştır. Örneğin hekzaborürler (MeB_6 , LaB_6) uzun süredir bilinen nadir toprak borürleridir (Hausner, 2015).

Alkali toprak metalleri, kalsiyum, stronsiyum ve baryum hekzaborür oluşturabildiği bilinen elementlerdir. Üretilmesi kolay olmasına rağmen, bu borürler kendilerine henüz kullanım alanı bulamamışlardır (Hausner, 2015).

Metal borürler, mekanik, optik, elektronik ve refrakter uygulamaları gibi geniş bir yelpazede uygulama alanına sahip olan bir malzeme sınıfını oluştururlar. Farklı fiziksel özellikleri bor atomlarının kristal yapıdaki dizilişleri ile açıklanabilir. Metal borürler, genellikle 4:1 – 1:12 aralığında metal bor oranına sahiptirler. Bazı durumlarda, örneğin alkaliler (Li, Na, K), alkali toprak metaller, grup III-VIII geçiş metalleri, lantanitler ve aktinitler (Th, U, Pu) ile MB50 MB60 gibi farklı stokiometrik oranlarda bileşik oluşturabilirler. Bor atomlarının metal borürlerde oluşturduğu farklı yapısal elemanlar Şekil 2.7’de gösterilmiştir. Kiessling bor atomlarının borürler içerisindeki dizilimleri için sınıflandırılmalarını yine Şekil 2.7’de gösterildiği gibi önermiştir: İzole edilmiş bor atomları, bor atom çiftleri, bor atom zincirleri, bor atom çift zincirleri, bor ağları atomlar ve bor atomlarının iskelet/omurgaları. (a) izole edilmiş bor atomları; $\text{Fe}_3\text{C}_{(\text{ortorombik})}$, $\text{CuAl}_2_{(\text{tetragonal})}$, $\text{o-Mn}_2\text{B}_{(\text{ortorombik})}$ gibi pek çok borürün yapısal tipi bu sınıfa dahildir. (b) Bor atom çiftleri; $\text{U}_3\text{B}_2_{(\text{tetragonal})}$ ’ün yapısal tipi bu sınıfa aittir. Bu yapısal tipte, bor atomları izole edilmiş ve metal atomları trigonal ve kare prizma yapıyı oluştururlar. (c) Borürlerin üç yapısal tipi bu sınıfa aittir: $\text{CrB}_{(\text{ortorombik})}$, $\text{FeB}_{(\text{ortorombik})}$ ve $\alpha\text{-MoB}_{(\text{tetragonal})}$. Bu yapısal tipte, bor atomları zig-zag zincir yapısını meydana getirir, üç tip borür metal atomlarının etkisi ile trigonal prizmayı oluşturur. (d) Bor atomlarını içeren prizma, sonsuz bir prizma sütunu oluşturur. LiB_x düz bor zincir yapısına iyi bir örnektir. (f) Bu sınıfa ait iki yapısal tip vardır: $\text{Ta}_3\text{B}_4_{(\text{rombohedral})}$ ve $\text{V}_5\text{B}_6_{(\text{rombohedral})}$. Ta_3B_4 yapısal tipi için, metal atomların

oluşturduğu prizmalar içerisine nüfuz eden bor atomları çift zincir yapısını meydana getirirler (Akopov ve diğer., 2017).



Şekil 2.7 Bor atomlarının metal borürlerde oluşturduğu farklı yapısal elemanlar (şekillerin tümünde, sadece bor atomları gösterilmiştir.): a) izole edilmiş bor atomları; b) bor atomu çiftleri; c) zig-zag zincirleri; d) bor atomlarının düz (sıradan) zincirleri; e) genişletilmiş bor zincirleri; f) çift bor zincirleri; g) üçlü zincirleri; h) bor atomların oluklu ağları; i) bor atomlarının düz ağları (Akopov ve diğer., 2017)

2.2.1 Metal Borürlerin Özellikleri ve Potansiyel Uygulamaları

Metal borürler, yapısındaki ve bağlanmalarındaki çeşitlilik sayesinde muhtelif özelliklere sahiptirler. Şaşırtıcı olan ise ticari borürlerin uygulamalarının kısıtlı olmasıdır. Metal borürlerin özellikleri ve gelecekteki potansiyel uygulamaları şu alt başlıklarda incelenebilir (Akopov, Yeung, ve Kaner, 2017):

2.2.1.1 Katalitik Özellikler

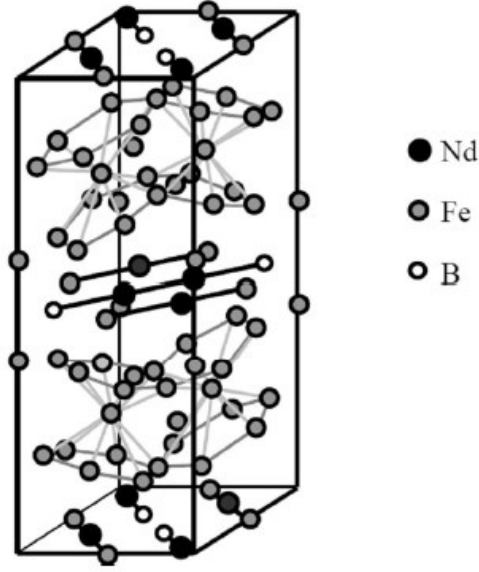
1960'lardan beri metal borür tozları, organik bileşikler ihtiva eden reaksiyonlarda, en önemlisi hidrojenasyonlar ve indirgeme reaksiyonları gibi çeşitli organikler için katalizör olarak kullanılmıştır. Metal borürler, borohidratları su içerisinde katalik

olarak hidrolize edebilirler. Ayrıca yakıt hücrelerinde hidrojen üretim elemanı olarak da kullanılabilirler (Akopov ve diğer., 2017).

Düzensiz yapı, borürlerin katalitik özelliklerine engel olur. Görünürde ise bileşikteki yüksek metal içeriği katalitik aktivite sağlar. Daha yakın zamanda ise, bor elementinin sinterlemede kararlı hale getirici etkisi ortaya atılmıştır. Sayısal hesaplamalar, bor-metal bağlarının varlığının tane büyümesini baskıladığını ve buna bağlı olarak da yüksek sıcaklıklarda yüzey alanının korunduğunu göstermektedir (Akopov ve diğer., 2017).

2.2.1.2 Manyetik Özellikler

Neodim olarak bilinen en güçlü kalıcı mıknatısların kompozisyonu $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 'dir ve çok yüksek bir kalıcı mıknatıs özellik gösterirler. Bu özellikleri sayesinde, bu nadir toprak mıknatısları sabit sürücüler, hoparlörler, elektrik motorları ve güçlü manyetik alan gerektiren diğer tüm uygulamalarda kullanılabilirler. Neodim olarak tanımlanan $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ bileşiğinin manyetik özelliğini, ferromanyetik kökenli elementler olan demir ve neodimyumdan sağlar. Bu malzemede manyetizmanın gelişmesine borun katkısı ise kristalografik düzeninden gelir. $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 'de bor atomlarının fonksiyonu, altı adet demir atomunu trigonal prizma oluşturması için koordine etmektir. Özetle bor, tek başına manyetik özelliğe sahip olmamasına rağmen, kristal yapıdaki düzenleyici etkisi nedeniyle manyetik uygulamalarda önem arz eder. Trigonal yapı sergileyen SmCo_5 gibi daha yüksek nadir toprak elementi / geçiş metali oranına sahip bir diğer nadir toprak mıknatısının aksine, bor atomlarının etrafında, demir atomlarının dizilimi ile oluşan manyetizma sayesinde nadir toprak elementlerine daha az gereksinim duyulur (Akopov ve diğer., 2017). $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 'nin kristal yapısı Şekil 2.8'de gösterilmiştir (Vural, 2010).



Şekil 2.8 Nd₂Fe₁₄B'nin kristal yapısı (Vural, 2010)

2.2.1.3 Sertlik

Bor atomlarının zincir dizilim eğilimi, genellikle 3 boyutlu ağ dizilimli kovalent bağ oluşması ile sonuçlanır. Bu durum malzemeye yüksek kayma modülü kazandırır. Ultra sıkıştırılmaz (esneklik modülü $B > 250$ GPa) bir metal ile oluşturulan borür bileşiğinin, sıkıştırılmama kabiliyeti, elmasinkine yaklaşıp. Bu gelişme, süper sert (HV ≥ 40 GPa) metal borürlerin keşfi için ilham kaynağı olmuştur (Akopov ve diğer., 2017).

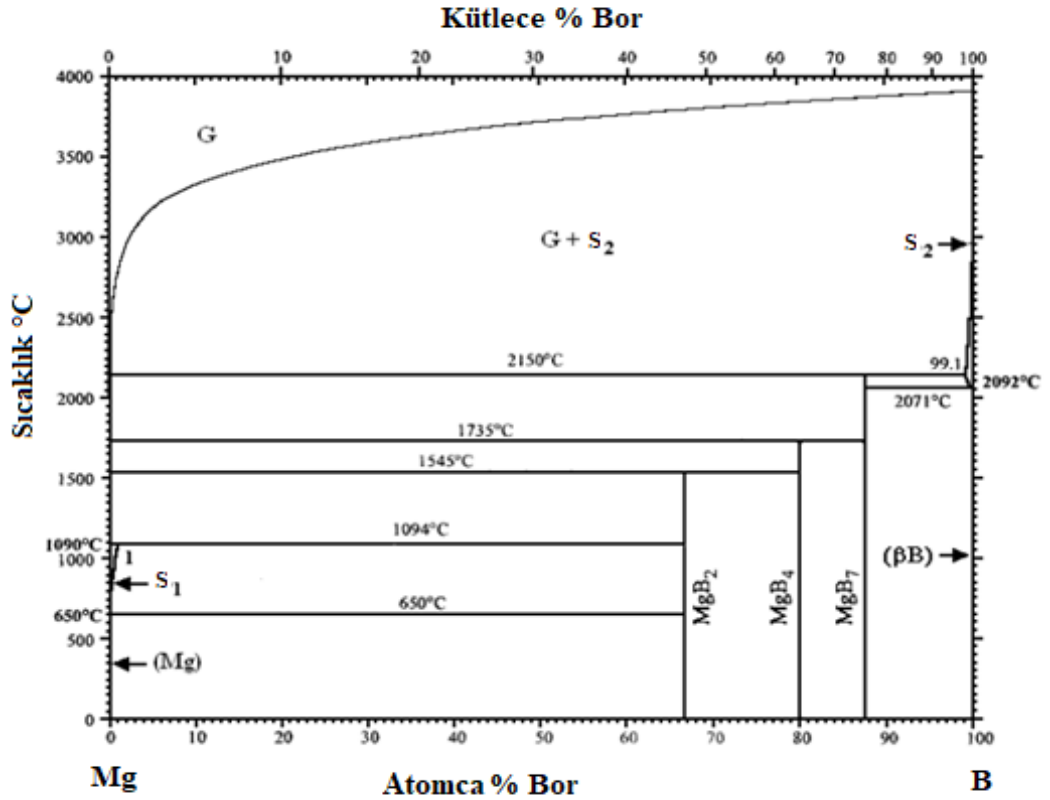
Sert borür malzemelerin mevcut kullanımlarını sınırlayan en önemli faktörlerden bir tanesi de talaşlı imalat yöntemleri ile işlenmesinin zor olmasıdır. Fakat borürlerin yüksek aşınma direnci ise medikal uygulamalarda protez gibi farklı alanlarda da kullanımına katkı sağlamaktadır. Ayrıca protezlerin birleşme noktalarındaki temas yüzeylerine sert kaplama yapılması protezin kullanım ömrünü uzatmasına, buna bağlı olarak da gelecekte fazladan bir ameliyat ihtiyacını ortadan kalkmasına ve protezden kaynaklanabilecek muhtemel tıbbi sorunların engellenmesine katkı sağlar (Akopov ve diğer., 2017).

2.2.1.4 Termal Özellikler

Karbon elementinden sonra en yüksek ergime sıcaklığına sahip olan ana grup elementinin bor olmasından dolayı, metal borürlerin büyük çoğunluğunun refrakter özellik göstermesi hiç de şaşırtıcı değildir. Refrakter metal borürler için, AlB_2 yapıda kristalize olan zirkonyum diborür ($T_{mp} = 3230\text{ }^{\circ}C$) iyi bir örnektir. Yüksek ergime noktasını, yüksek elastik modül ile bir araya getirmek ise zorlu sıcaklık koşullara karşı dirençli bir malzeme ile sonuçlanır. Zirkonyum diborür ayrıca açık atmosferde $2700^{\circ}C$ 'ye kadar mükemmel bir oksidasyon direnci gösterir. Bu malzemeye SiO_2 ilavesi ile ortaya çıkacak kompozit, SiO_2 'nin koruyucu tabaka oluşturması ile oksidasyon direncini daha da ileriye taşıyıp, SiO_2 'nin buharlaşma sıcaklığı olan $2950^{\circ}C$ 'ye kadar çıkartır. Bu özelliklerinden dolayı da zirkonyum diborür ABD Hava Kuvvetleri'nde roket motorları için ve ABD Deniz Kuvvetleri'nce de hipersonik uçuş araçlarında kullanım için araştırılmıştır (Akopov ve diğer., 2017).

2.2.1.5 İletkenlik, Yalıtkanlık ve Süperiletkenlik

Düşük direnç ile yüksek güç iletimi, ray teması ve sürtünme direnci sıfır tren beklentileri süperiletkenlerin gelişimini hızlandırmıştır. Ohmik ısınma olmaksızın büyük akımları taşıma yeteneği güçlü manyetik alanların oluşturulmasını sağlar ve NMR sarmalları gibi uygulamalarda kullanılır. Ayrıca topolojik yalıtkanlı izolatörlerin süperiletken ile bir araya gelmesi ile katı-hal (solid-state) kuantum bilgisayarlar için önemli bir bileşen olabilir. Borürlerdeki bağ geometrilerinin çeşitliliği nedeniyle, pek çok farklı süperiletken borür bileşiğinin olması da şaşırtıcı bir sonuç değildir. Belki de MgB_2 'nin en ilginç özelliği, 39 K 'de elektriksel direncini kaybetmesidir. MgB_2 'nin T_c sıcaklığı, tüm tip-I süperiletkenlerin, hatta ilk keşfedilen süperiletken olan $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ 'ün bile T_c sıcaklığının üzerindedir. Geleneksel olarak s-orbital örtüşmesine dayanan tip-I süperiletkenlerin aksine, MgB_2 ayrıca daha yüksek ısı kapasitesi ve daha yüksek T_c sağlayan önemli bir p-orbital örtüşme özelliğine sahiptir. Mg-B ikili faz denge diyagramı Şekil 2.9'da gösterilmiştir. (Akopov ve diğer., 2017).



Şekil 2.9 Mg-B ikili faz denge diyagramı (Bohnenstiehl, 2012)

Pek çok nadir toprak borürleri düşük sıcaklıklarda süperiletken özellik gösterir, bunlardan sadece birkaçı iletkenliklerini düşük sıcaklıklarda yitirirler ve bu bileşikler Kondo yalıtkanları olarak bilinirler. Bu fenomen, bazı nadir toprak elementlerinin karışık değerlik alması durumunda gerçekleşir. Örneğin; Yb elementi Yb^{+2} veya Yb^{+3} değerliğini aldığı anda gözlemlenir. Bu karışık değerlik durumu, düşük sıcaklıklarda bant aralığının genişlemesi ile sonuçlanır. YbB_{12} 'de görülebileceği üzere, valans bandı bor kafesinden gelen 36 elektrondan ve metalden gelen 2 elektrondan meydana gelir. Fazlardan elektron, sadece iletkenlik bandında bulunan 3 değerlikli nadir toprak elementinden transfer edilir. Bu durumun sonucu olarak da, f orbitalinde karışık değerlik sergilenmesi ideal Kondo yalıtkanı özelliği gösterilmesi ile sonuçlanır. Samaryum hekzaborür, deneysel olarak kabul görmüş ilk Kondo yalıtkanıdır. (Akopov ve diğer., 2017).

İlk bakışta topolojik yalıtkanlar sadece küçük bant aralığına sahip geleneksel yalıtkanlar gibi görünebilir. Ancak, spin yörünge etkileşimindeki karmaşıklıklar, topolojik yalıtkanların geleneksel yalıtkanlar gibi davranmasına ancak yüzeylerinde metalik iletkenlik sergilemelerine neden olur. Böylece bu malzemeler, topolojik olarak korunmuş metalik yüzeyler istenmesi durumunda, kendilerine uygulama alanı bulurlar. SmB_6 , topolojik olarak korunan iletkenlik sağlayan borürlerden bir tanesidir (Akopov ve diğer., 2017).

Pek çok metal borürler metalik iletken olduğu gibi, aynı zamanda şaşırtıcı bir şekilde üstün optik özellikler de sergilerler. Borürler genel olarak görünür spektrumunda ilginç optik özellikler sergilemese de, diğer dalga boylarındaki fotonlarla etkileşime girerler. Örneğin; HfB_2 ince film kaplamaları, ultraviyole ışınları filtrelemek için kullanılırlar. Bu özelliğinden, uzay teleskoplarının lenslerinde faydalanılır (Akopov ve diğer., 2017).

MgB_2 'nin süperiletkenlik göstermeye başladığı T_c sıcaklığını kimyasal olarak artırmak için, pek çok çalışma yapılmıştır: Örneğin; Al (Slusky ve diğer., 2001) ve C (Ribeiro, Bud'ko, Petrovic, ve Canfield, 2003) ile elektron katkılama; Li (Dewhurst, Sharma, Ambrosch-Draxl, ve Johansson, 2003) ile hol katkılama, Cu katkılama (Tampieri ve diğer., 2002) gibi çalışmalar yapılmıştır. Teorik hesaplamalar göstermektedir ki; Cu (Tampieri ve diğer., 2002) ve Li (Dewhurst ve diğer., 2003) katkılama ile MgB_2 'nin T_c sıcaklığı artırılabilir. Ancak teorik hesaplamaların aksine, deneysel çalışmalarda bu kimyasal katkılar ile T_c sıcaklığı düştüğü görülmüştür (Du, 2008).

Mg-B bileşiklerinde, etkin nihai ürünün edinilmesinde safsızlıkların asgari seviyede tutulması önem arz etmektedir. Çok düşük miktarlardaki safsızlıkların bile T_c sıcaklığının dramatik bir şekilde düşmesine yol açar. Tajima ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, MgB_2 'deki B atomlarının, %10 C ile veya %1 Mn yer değiştirmesi ile T_c sıcaklığı 10 K'e düştüğü gözlemlenmiştir. (Tajima ve diğer., 2007) daha önceki çalışmalarda gösterilmiştir (Cheng ve diğer., 2003).

Daha ileri uygulamalarda, lantanyum hekzaborür kristaloglar tarafından X-ray standardı olarak sıklıkla kullanılır. İzotopik olarak La_{11}B_6 'ün zenginleştirilmesi, nötron difraksiyonunda standart olarak kullanılmasını sağlar. Bazı metal borürlerin latis yapısı, yapısal tipi, uzay grubu, birim kafesleri ve yoğunlukları Tablo 2.3'te gösterilmiştir (Akopov ve diğer., 2017).



Tablo 2.3 Bazı metal borürlerin kristal yapısı ve yoğunluğu (Akopov ve diğer., 2017)

Metal	Borür	Latis	Yapı Tipi	Uzay Grubu	Birim Kafes			Yoğunluk [g cm ⁻³]
Li	LiB _{0,8-1,0}	Hekzagonal	LiB _{0,88}	P6 ₃ /mmc	4,020	-	2,794	1,51
	LiB ₃	Tetragonal	LiB ₃	P4mbm	5,975	-	4,189	1,75
	Li ₃ B ₁₄	Tetragonal	LiB ₃	1-42d	10,764	-	8,947	2,2
	Li _g B _{103,14}	Rombohedral	Zr ₂ B _{102,1}	R3m	10,965	-	24,049	2,33
Na	Na ₃ B ₂₀	Ortorombik	Na ₃ B ₂₀	Cmmm	18,695	5,701	4,151	-
	Na ₂ B ₂₉	Monoklinik	Na ₂ B ₂₉	Im	5,874	10,403	8,359	-
K	K _{1-x} B ₆	Kübik	CaB ₆	Pm3m	4,222	-	-	-
Be	Be ₄ B	Tetragonal	Be ₄ B	P4/nmm	3,38	-	7,06	1,93
	Be ₂ B	Kübik	CaF ₂	Fm3m	4,663	-	-	1,89
	BeB ₂	Hekzagonal	AlB ₂	P6/mmm	9,774	-	9,546	2,40
	BeB ₆	Tetragonal	AlB ₁₂	P4 ₁	10,16	-	14,28	2,64
	BeB ₁₂	Tetragonal	Be _{1,6} B ₂₅	P4 ₂ /nnm	8,856	-	5,116	2,36
Mg	MgB ₂	Hekzagonal	AlB ₂	P6/mmm	3,085	-	3,523	2,63
	MgB ₄	Ortorombik	MgB ₄	Pnma	5,464	4,428	7,472	2,48
	MgB ₇	Ortorombik	MgB ₇	Imma	5,970	10,480	8,125	2,61
	MgB ₂₀	Rombohedral	Sc _{3,7} B _{101,8}	R3m	10,983	-	24,156	2,45
	Mg ₋₅ B ₄₄	Tetragonal	-	P4 ₁ 2 ₁ 2	10,380	-	14,391	2,56
Ca	CaB ₆	Kübik	CaB ₆	Pm3m	4,145	-	-	2,45
Sr	SrB ₆	Kübik	CaB ₆	Pm3m	4,198	-	-	3,42
Ba	BaB ₆	Kübik	CaB ₆	Pm3m	4,268	-	-	4,32
Al	AlB ₂	Hekzagonal	AlB ₂	P6/mmm	3,009	-	3,262	3,16
	AlB ₁₀	Ortorombik	Al _{0,61} B _{6,50}	Cmcm	5,690	8,881	9,100	2,51
	α-AlB ₁₂	Tetragonal	Al _{1,67} B ₂₂	P4 ₁ 2 ₁ 2	10,161	-	14,283	2,55
	β-AlB ₁₂	Ortorombik	β-AlB ₁₂	P2 ₁ 2 ₁ 2	12,34	12,631	10,161	2,6
	γ-AlB ₁₂	Ortorombik	Al _{0,57} B _{g(ht)}	P2 ₁ 2 ₁ 2	10,144	16,573	17,510	2,53
	AlB ₃₀	Rombohedral	Al _{3,27} B _{103,1}	R3m	10,965	-	23,868	2,41
Sc	ScB ₂	Hekzagonal	AlB ₂	P6/mmm	3,148	-	3,517	3,66
	ScB ₁₂	Tetragonal	ScB ₁₂	I4/mmm	5,22	-	7,35	2,88
	ScB ₁₉	Tetragonal	ScB ₁₉	P4 ₁ 2 ₁ 2	10,292	-	14,246	-
	ScB ₅₀	Rombohedral	Sc _{1,06} B ₁₀₄	R3m	10,953	-	-	2,37
Y	YB ₂	Hekzagonal	AlB ₂	P6/mmm	3,304	-	3,846	5,05
	YB ₄	Tetragonal	UB ₄	P4/mbm	7,111	-	4,017	4,32
	YB ₆	Kübik	UB ₁₂	Fm3m	7,500	-	-	3,44
	YB ₂₅	Monoklinik	YB ₂₅	I2, Im, I2/m	8,284	10,320	5,857	-
	YB ₆₆	Kübik	YB ₆₆	Fm3c	23,436	-	-	2,50
La	LaB ₄	Tetragonal	UB ₄	P4/mbm	7,324	-	4,181	5,39
	LaB ₆	Kübik	CaB ₆	Pm3m	4,156	-	-	4,71
Ce	CeB ₄	Tetragonal	UB ₄	P4/mbm	7,205	-	4,090	5,74
	CeB ₆	Kübik	CeB ₆	Pm3m	4,139	-	-	4,71
Pr	Pr ₂ B ₅	Monoklinik	Pr ₂ B ₅	C2/c	15,160	7,277	7,314	5,87
	PrB ₄	Tetragonal	UB ₄	P4/mbm	7,235	-	4,116	5,68

2.2.2 Magnezyum Diborür ve Özellikleri

MgB₂'nin 1864'den bu yana bilinen bir malzeme olmasına rağmen, Prof. Akimitsu ve araştırma grubu 2001 yılında MgB₂'nin 39K T_c geçiş sıcaklığına sahip bir süperiletken olduğunu keşfetmişlerdir. (Aswal ve diğer., 2001)

1954 yılında MgB₂ ile ilgili detaylı bir çalışma yayınlanmıştır. Bu çalışmada, amorf B, Mg ile hidrojen atmosferindeki etkileşimi hegzagonal yapıda MgB₂ fazının ortaya çıkmasına neden olduğu söylenmiştir (Jones ve Marsh, 1954).

2001 yılına kadar MgB₂'nin düşük sıcaklık karakteristiğini hiç kimsenin çalışmamış olması, MgB₂'nin süperiletken özelliğinin keşfini 2001 yılına kadar geciktirmiştir (Nagamatsu, Nakagawa, Muranaka, Zenitani, ve Akimitsu, 2001).

MgB₂, geçiş metali malzemelerden beklenmeyen özellikleri sergilemesiyle birlikte, bilim çevrelerinin ilgisini üzerine çekmiştir. Bileşiğin basit yapısı ve diğer metalik süperiletkenlere kıyasla, görece yüksek T_c sıcaklığı sayesinde, araştırma alanlarındaki cazibesini sürdürmektedir (Rafieazad, Balcı, Acar, ve Somer, 2004).

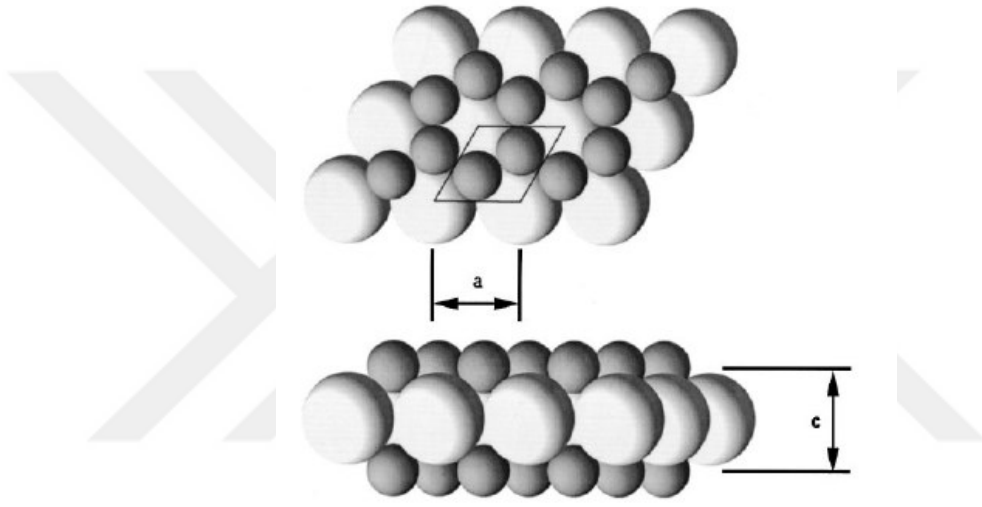
MgB₂ düşük yoğunluğa (2,57 g/cm³) sahiptir. Bu özelliği, hafifliğin önem arz ettiği, uzay uygulamaları gibi alanlarda onu güçlü bir aday haline getirir. MgB₂'nin bazı önemli fiziksel özellikleri Tablo 2.4'te gösterilmiştir (Jones ve Marsh, 1954; Russell, Hirst, Kanda, ve King, 1953).

Tablo 2.4 MgB₂'nin Fiziksel Özellikleri (Jones ve Marsh, 1954)

Moleküler Ağırlık	45,93(g/mol)
Yoğunluk	4,52 (g/cm ³)
Ergime Sıcaklığı	2970 (°C)
Kritik Sıcaklık	~ 37 (°K)
Poisson Oranı	0,1 - 0,15
Termal İletkenlik	25 (W/m.K)
Knoop Sertlik Değeri	1800 HK
İyonik Formül	Mg _{1.68} +B _{0.84-2}

2.2.2.1 MgB_2 Yapısal Özellikleri

Oda sıcaklığında kararlı olan Mg-B bileşikleri, MgB_2 , MgB_4 , MgB_7 , MgB_{12} veya MgB_{20} 'dir. MgB_2 1954 yılında yeniden analiz edilip doğru stokiyometrisi hesaplanıncaya kadar, Mg_3B_2 olarak bilinmiştir. Kristal yapısı hekzagonal bor tabakaları arasında, arakatkılı (interkalasyon: tabakalı yapılarda, iyon veya atomların tabakalar arasına yerleşmesi durumu) magnezyum atomlarından meydana gelmiştir. Kristal yapısının görseli Şekil 2.10'da gösterilmiştir (Bohnenstiehl, 2012).



Şekil 2.10 MgB_2 yapısında, Mg (açık renk) ve B (koyu renk) c eksenini (üst) boyunca ve a eksenini (alt) boyunca (Bohnenstiehl, 2012)

MgB_4 ortorombik yapıdadır. MgB_7 ayrıca Mg_2B_{14} olarak bilinen bileşiğin yapısı da ortorombiktir. MgB_2 , MgB_4 ve MgB_7 Mg-B faz diyagramının bir parçası olarak kabul edilse de pratikte Mg-B bileşikler bor içeriği bakımından stokiyometrik olarak daha yüksek orana sahiptir (Bohnenstiehl, 2012).

2.2.2.2 Mg-B İkili Faz Denge Diyagramı

Mg-B faz diyagramı, magnezyumun uçuculuğundan dolayı çok iyi bilinmemektedir. Magnezyumun 650 °C'de ergimesine karşın, bor 2092 °C'ye kadar ergime göstermez. Ayrıca, Mg-B sisteminde bilinen tüm bileşikler magnezyumun kaynama noktasının üzerinde dahi kararlıdır. Bu da Mg-B üretiminde, üretilen

malzemenin her bölgesinin homojen yoğunluğa sahip olmasını zorlaştıran bir etkidir. Mg-B faz diyagramını ortaya çıkarırken, Diferansiyel Termal Analiz (DTA) veya Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) gibi, 0,1 MPa standart basınç altında çalışan, geleneksel termal analiz yöntemlerini kullanmak da mümkün değildir. Yüksek basınç altında çalışan DTA/DSC cihazları mevcut olsa da, bu cihazların çalışma sıcaklıkları birkaç yüz santigrat derece ile sınırlıdır. Bu sistemdeki veriler, refrakter metal (genellikle tantal) haznelerde yüksek sıcaklıklarda reaksiyona sokulmuş olan magnezyum/bor karışımlarından edinilir. (Bohnenstiehl, 2012).

2.2.3 Diğer Magnezyum Bor Bileşikleri

MgB₂'nin aksine, MgB₄ ve MgB₇ tek başlarına belirgin üstün özellikler göstermemesine rağmen, üstün elektriksel iletkenlik gösteren MgB₂'nin üretiminde MgB₄'ün (Kim ve diğer., 2017), üstün sertlik özellik sergileyen AlMgB₁₄ sentezinde MgB₇'nin başlangıç malzemesi olarak kullanılabildiği literatürde yapılan çalışmalarda gösterilmiştir (Peters, Hill, ve Russell, 2006).

MgB₂ sentezinde, MgB₄'ün başlangıç malzemesi olarak kullanıldığı çalışmada, indirgeyici olarak Mg tozu kullanılmıştır. İlgili bu çalışmada, 600 °C - 850 °C arasında farklı sıcaklıklarda ve sürelerde MgB₄ ve Mg karışımı reaksiyona sokulmuştur. Mg'un erime sıcaklığının altında, 600 °C'de 40 saat ısıtılma tabi tutulan deney sonucunda elde edilen MgB₂'nin kritik akım yoğunluğu değerini en yüksek 5 K'de sergilemiştir. Karışımın 850 °C'de ısıtılma tabi tutulduğu deneyde ise, Mg'nin erime sıcaklığı üzerinde olduğu ve eriyik Mg ile daha hızlı kütle transferi meydana geldiği için reaksiyon diğer reaksiyonlara göre 1 saat gibi kısa sürede tamamlanmıştır. Elde edilen MgB₂ ürününün en yüksek kritik akım yoğunluğu 20 K'de gözlemlenmiştir (S. Kim ve diğer., 2017).

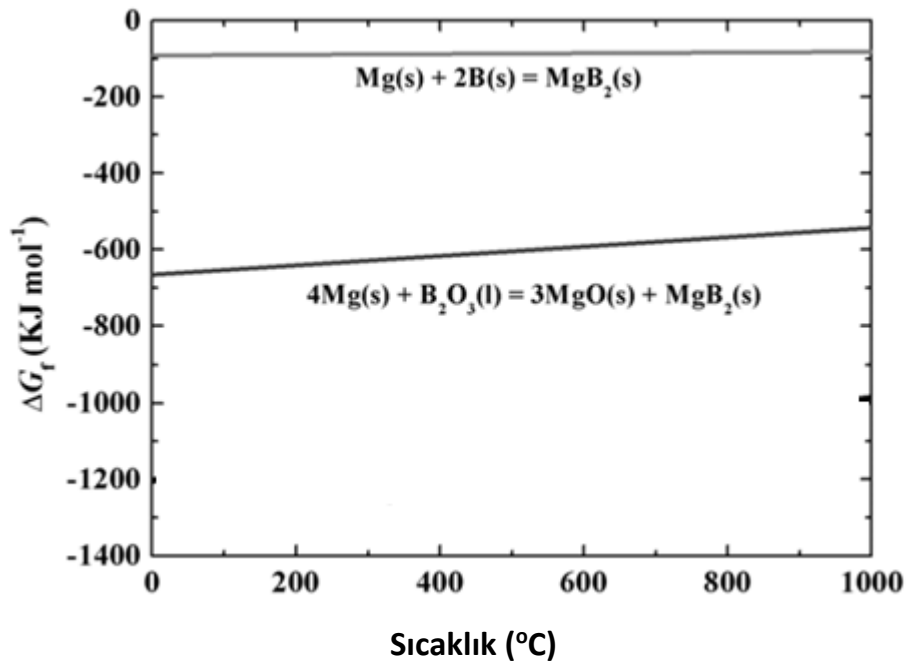
Magnezyum bor bileşiklerinden kararı bir faz olan MgB₇ (Mg₂B₁₄), tek başına önemli bir özellik göstermese de, literatürde yapılan çalışmalarda, yüksek sertlik gösteren AlMgB₁₄'ün sentezlenmesinde, başlangıç malzemesi olarak kullanılmıştır. AlMgB₁₄, sergiledikleri özellikler bakımından geleneksel sert malzemelerden ayrılırlar. Önemli farklılıklarından bir tanesi, kübik bor nitrür (CBN) ve elmas gibi

birim hücresinde yüksek simetriye sahip sert malzemelerin aksine kompleks kristal yapıya sahip olmasıdır. AlMgB14 yapısı gereği sert bir malzemedir (30 GPa). (Peters ve diğer., 2006)

2.3 MgB₂ Üretim Yöntemleri

MgB₂'nin süperiletken geçiş sıcaklığının (T_c) tanımlanmasının ardından, çok sayıda üretim yöntemi literatüre girmiştir. Bu yöntemler; katı hal, basınç altında sıvı ve/veya gaz fazında reaksiyonlar ve yanma sentezidir (Aswal ve diğer., 2001; Gu ve diğer., 2003; Varin ve Chiu, 2006).

MgB₂ üretim yöntemleri genel olarak; ~900 °C gibi yüksek sıcaklıklarda Mg ve B toz karışımını reaksiyona sokmak, 1200°C ve üzerinde yanma sentezi, mekanokimyasal karıştırmayı takip eden sinterleme veya yüksek basınç altında sinterlemedir. MgB₂ üretiminde oluşabilecek reaksiyonların Gibbs standart serbest enerjileri Şekil 2.11'de gösterilmiştir (Mackinnon, Winnett, Alarco, ve Talbot, 2014).



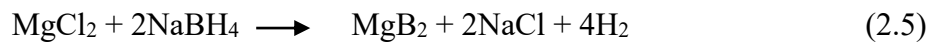
Şekil 2.11 MgB₂ üretiminde oluşabilecek reaksiyonların Gibbs standart serbest enerjileri (Kim ve diğer., 2007)

Yanma sentezi ile üretimde, Mg ve B zincir reaksiyonun gerçekleşmesi için tek başlarına yeterli olmadığından, Ti +B veya Ti + C takviyesi ile reaksiyon desteklenir. (Takano, Oguro, Kaieda, ve Togano, 2004)

Yapılmış bir diğer çalışmada ise, kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklıklı sentezi yönteminde, elemental Mg ve B kullanılmıştır. Bu çalışmada, 25 atm. Basınç altında ve argon atmosferinde çalışılmıştır. Çalışma neticesinde, kütlece %24.3 MgO ve MgB₄ safsızlığı içeren MgB₂ elde edilmiştir. (Tolendiuly, Fomenko, Dannangoda, ve Martirosyan, 2017).

2.3.1 Katı-Hal Reaksiyonu Yöntemiyle MgB₂ Üretimi

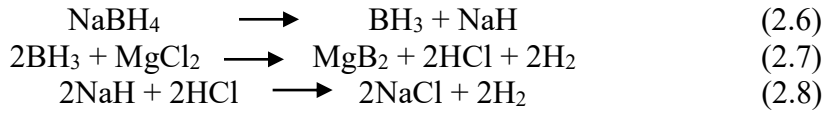
2004 yılında Liang Shi ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada MgB₂ üretimi, bor elementinin magnezyum ile bir araya getirilip, doğrudan yüksek bir argon basıncı altında (196 MPa), görece yüksek sıcaklık reaksiyonları ile gerçekleştirilmiştir. Mg ve B tozlarının uygun sıcaklık altında mekanik alaşımlandırılması işlemini, sıcak presleme takip etmiştir. Yakın geçmişte, MgB₂ morfolojisini kontrol etmek ve sentezleme işlemini basitleştirmek için pek çok çalışma yapılmıştır. Katı-hal reaksiyonu yönteminde, MgB₂ üretimi için genel kimyasal denklem (2.5)'te gösterilmiştir (Shi ve diğer., 2004).



Basit bir yöntemle yapılan çalışmada, uygun miktardaki susuz MgCl₂ ve aşırı (reaksiyon stokiyometrik oranından daha fazla miktarda) NaBH₄, cam astarlı paslanmaz çelik otoklav içerisine koyulmuştur. Otoklav sıcaklığı 8 saat boyunca 600°C'de tutulmuş ve sonrasında oda sıcaklığına soğutulmuştur. Ortaya çıkan ürünler, NaCl ve diğer safsızlıkları gidermek amacıyla, etanol ve saf su ile yıkanmış, vakum altında 60 °C'de 4 saat kurutulduktan sonra, siyah renkli nihai toz ürün elde edilmiştir (Shi ve diğer., 2004).

Yapılan çalışmada, sıcaklığın 400 °C'ye kadar artırılması ile NaBH₄ bozunmaya başlayıp, gaz formunda BH₃ ve NaH'a dönüşmüştür. Gaz fazındaki BH₃ MgCl₂ ile

reaksiyona girerek MgB_2 'ye, HCl 'e ve H_2 'ye dönüşmüştür. Üretilen HCl , $NaOH$ ile indirgenerek $NaCl$ ve H_2 'yi meydana getirmiştir. Bu sentezleme yönteminin bir diğer özelliği ise, otoklav içerisindeki yüksek basınca, H_2 ve BH_3 'ün neden olmasıdır (Yaklaşık olarak 20MPa). Yüksek gaz basıncı nedeniyle, kristalin MgB_2 görece olarak daha düşük sıcaklıklarda oluşmuştur. Bu çalışmadan MgB_2 'nin oluşum tepkimeleri Denklem (2.6), Denklem (2.7) ve Denklem (2.8)'deki gibi gerçekleşmiştir (Shi ve diğer., 2004):



Yapılan bu çalışmada, MgB_2 tozları, 600 °C sıcaklıktaki otoklav içerisinde, $NaBH_4$ ve $MgCl_2$ başlangıç malzemeleri kullanılarak üretilmiştir. Borun magnezyuma atomsal oranı 2,05:1,0 olduğu XPS (X-ışını fotoelektron spektroskopisi) ile tespit edilmiştir (Shi ve diğer., 2004).

2.3.2 SHS Yöntemi ile MgB_2 Üretimi

MgB_2 'nin SHS ile üretimi ile ilgili literatürde yapılan çalışmalarda; Radev ve arkadaşları, mekanik olarak aktive edilmiş SHS ile nano boyutta MgB_2 üretimi gerçekleştirmişlerdir. Başka bir çalışmada; santrifüj içerisinde SHS tekniği ile Tolendiuly ve arkadaşları MgB_2 üretimini gerçekleştirmişlerdir (Mossino, 2004).

Son yıllarda, geleneksel olarak MgB_2 sentezinin dışında, SHS'nin mekanokimyasal formu ile MgB_2 sentezlenmesi çalışmalarında, bu malzemenin sentezlenmesinde teknolojik olarak yeni bir soluk getirmeyi amaçlanmıştır. Bu yöntemle elde edilen malzeme, nano boyutta partiküllerden oluşmuştur. Dolayısı ile yüksek kimyasal saflık ve yüksek kimyasal aktivite, daha büyük partikül boyutlu MgB_2 'ye kıyasla görece düşük sıcaklıklarda sinterlenebilirlik gibi özellikler göstermiştir. Mekanik olarak aktive edilmiş SHS (MA SHS) çalışmasında, yüksek saflıkta (% 99,8 ağırlıkça) Mg tozu ve (% 98 ağırlıkça) saflıkta B tozunun stokiometrik karışımı doğrudan reaksiyona sokulmuştur. Karışım gezegensel bilyalı değirmen ile homojen hale

getirilip, aktive edilmiştir. 120 dakikalık aktive etme işleminin ardından, soğuk pres ile 11/10 mm çapında peletler haline getirilmiştir. Peletler SHS reaktöründe iki grafit elektrot arasına yerleştirilmiştir. SHS reaksiyonları reaktörden elektrotlara 40 A cm^{-2} akım yoğunluğu uygulanarak başlatılmıştır. Bu iki basamaktan oluşan işlemde, mekanik işlemler esnasında, Mg'nin aktifliğinin azalmaması adına, Mg'nin oksitlenmesine karşı önlem olarak mekanik işlemler Ar atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın sonucu olarak, oldukça yoğun ve homojen olmayan faz kompozisyonu elde edilmiştir. Deneyin devamında ise, reaktör elektrotlarına verilen akım yoğunluğu değeri 30 A cm^{-2} 'ye düşürülerek, reaksiyon sıcaklığının düşürülmesi, reaksiyonun başlaması ve ilerlemesinde olumsuz bir etki yaratmadığı gözlemlenmiştir. Reaktan partiküllerinin, soğuk pres basıncı 1 MPa'dan 0,5 MPa'ya düşürülüp temas alanları azaltılarak yapılan deneyde, SHS deneyi başlayamadığı gözlemlenmiştir (Radev, Marinov, Tumbalev, Radev, ve Konstantinov, 2005).

Tolendiuly ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, santrifüj içerisinde SHS tekniği ile MgB_2 üretiminde, 2000g'ye kadar santrifüj hızlandırması altında, 3000 K sıcaklığa çıkan kimyasal reaksiyonlarla üretimin mümkün olduğu gözlemlenmiştir. Bu deney mekanizması 3 ana kısımdan meydana gelmektedir; motor, üç reaktörlü şaft ve dönme süresince yanmayı tetikleyici sistem. Reaktör 35mm çapında ve 130 mm uzunluğunda, altı ve üstü kapalı metal bir hazneye yerleştirilmiş kuvars tüpten meydana gelmektedir. Başlangıç reaktanları olarak 20 mikronluk bor tozu (%44,7 ağırlıkça) ve 250 mikronluk magnezyum tozu (%55,3 ağırlıkça) bilyalı değirmen içerisinde karıştırılmış ve 0,4 GPa basınç ile disk haline sıkıştırılmıştır. Karışım, yüksek sıcaklıklardaki buharlaşmaları elimine etmek amaçlı, stokiyometrik orandan daha fazla Mg tozu kullanılmıştır. Mg ve B sistemi, zayıf ekzotermik reaksiyon vereceğinden, sistemi tetiklemek amaçlı (%55 CuO + %12 Al + %33 Al_2O_3) karışımı kullanılmıştır. Reaksiyonlar sonucunda, kütlece %70 MgB_2 fazının oluştuğu gözlemlenmiştir. Sistemde bunun haricinde, kütlece %22 MgO, geri kalan %8lik kısımda is Mg, MgB_4 , SiO_2 , CuMg_2 ve AlB_2 oluştuğu gözlemlenmiştir. Çalışma sonucunda, santrifüj kuvvetinin, sürecin yoğunlaşmasına katkı sağladığı ve süperiletken yapının oluşmasını hızlandırdığı sonucuna varılmıştır (Varma, Rogachev, Mukasyan, ve Hwang, 1998).

BÖLÜM ÜÇ

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

SHS yöntemi, yani kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık yöntemi ile MgB_2 tozunun üretilmesi çalışması, 2 basamaktan oluşan deneylerle yapılmıştır. Birinci basamakta, ham karışımlar reaksiyona sokulduktan sonra, ikinci basamakta istenmeyen ara ürünler giderilmeye çalışılmıştır.

3.1 SHS Deney Hammaddeleri, Ekipmanlar ve Deneylerin Yapılışı

İlk seri deneylerinin birinci basamağı, SHS deneylerinde kullanılan hammaddeler; Mg , B_2O_3 ve Al tozlarıdır. B_2O_3 Ref-San firmasından tedarik edilmiştir. Mg tozları, Magnezyum ve Metal Tozları Endüstri ve Ticaret AŞ firmasından alınmış olup, 0-75, 75-150, 150-250 ve 200-400 μm aralıklarında tane boyutlarına sahiptir. SHS deneylerinde kullanılan Al tozu % 99,06, Mg tozu % 99,93 ve amorf B_2O_3 tozu da minimum % 98 saflığa sahiptir. SHS deneylerinde kullanılan Al tozundaki safsızlıklar Tablo 3.1’de, Mg tozundaki safsızlıklar Tablo 3.2’de ve B_2O_3 tozundaki safsızlıklar da Tablo 3.3’te gösterilmiştir. B_2O_3 ’ün saflık bilgisi, ilgili hammaddenin üretici firması Eti Maden İşletmeleri kurumundan alınmıştır. Kurum, bu analizleri TS13665 standardına göre yapmaktadır ve analiz cihazı bilgisinin paylaşılması 17025 akreditasyonu kapsamında mümkün olmadığı belirtilmiştir. Deneylerde kullanılan B_2O_3 , Mg ve Al tozlarının elek analizleri sırasıyla Tablo 3.4, Tablo 3.5 ve Tablo 3.6’te gösterilmiştir.

Aynı zamanda, karşılaştırma yapabilmek amacıyla, % 99 saflıkta Alfa Aesar marka ticari MgB_2 tozu da bu çalışmalar için tedarik edilmiştir. Mg , yüksek reaktivitesi ve alev alabilirliği nedeniyle, deneylerden önce silika jel bulunduran ve antistatik torbalar içerisinde, metal kaplarda muhafaza edilmiştir.

Tablo 3.1 SHS deneylerinde kullanılan Al tozunda bulunan safsızlıklar

Element	Safsızlık Miktarı (ppm)
Cl	2520
Si	1510
Fe	1510
Mg	1270
Diğer	2590

Tablo 3.2 SHS deneylerinde kullanılan Mg tozundaki safsızlıklar

Element	Safsızlık Miktarı (ppm)
Fe	43
Si	150
Al	180
Ca	50
Mn	210
Pb	14
Na	6
Zn	16

Tablo 3.3 SHS deneylerinde kullanılan B₂O₃ tozundaki safsızlıklar

Bileşen	Safsızlık Miktarı (maksimum / ppm)
SO ₄	500
Cl	10
Fe	35

Tablo 3.4 B₂O₃ tozlarının elek analizi

Boyut Aralığı (µm)	Ağırlık Yüzdesi (%)
500+	36
500-250	62
250-125	2

Tablo 3.5 0-75 tane boyut aralığındaki Mg tozlarının elek analizi

Boyut Aralığı (µm)	Ağırlık Yüzdesi (%)
125-63	36
63-45	64
45-	-

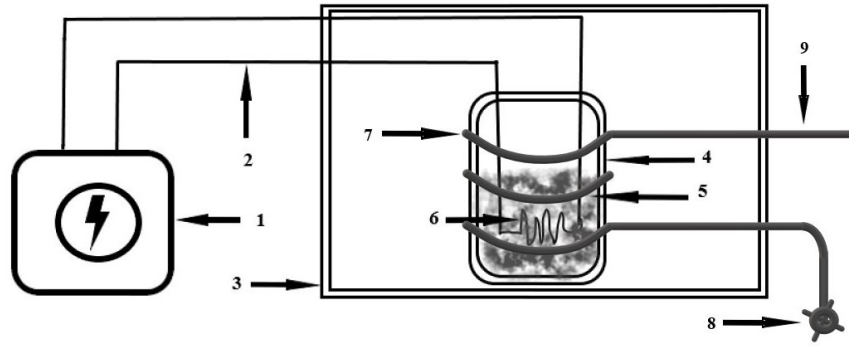
Tablo 3.6 Al tozlarının elek analizi

Boyut Aralığı (µm)	Ağırlık Yüzdesi (%)
- 125 + 63	9
- 63 + 45	36
- 45	55

Deneyler, magnezyotermik ve alüminotermik deney setleri olmak üzere iki seride SHS deneyleri ve 2. basamakta SHS ürünlerinin çözündürme işlemleri olarak yapılmıştır. İki ayrı deney setinin oluşturulmasının nedeni, MgB_2 'nin üretimindeki oluşan yan ürünlerin farklılaştırılıp, seçilimli uzaklaştırılmasını araştırmaktır. Magnezyotermik ve Alüminotermik deneyler, %100 stokiyometride gerçekleştirilmiş olup, reaksiyonlar (3.1) ve (3.2) de gösterilmiştir.



Ham karışımlar, AND Gr-200 marka hassas terazide tartılarak, EMOR E-TOZ.1209 marka mekanik karıştırıcıda 15 dakika 600 rpm'de karıştırıldı. Bu işlemler her bir ham karışım için tekrarlandı. Hazırlanan karışımlar, 60 mm çapında ve 200 mm yükseklikte bakırdan imal edilmiş pota içerisine alınıp, 0,8 mm çapında Cr25Al5 direnç teli karışım içerisine daldırılıp potanın üstü kapatılmıştır. Reaksiyon potası, 2mm çapında 316L çelik saçtan imal edilmiş, genişlik: 150 cm en: 90 cm yükseklik: 85 cm boyutlarındaki güvenlik kabini içerisine konmuştur. Ateşleme işlemleri, Varsan marka, 200 V ve 34 A kapasitede güç kaynağı ile 20 V potansiyelde gerçekleştirilmiştir ve ortalama 20 saniye sürmüştür. Ateşleme SHS deney düzeneği Şekil 3.1'de, SHS deney düzeneği ve reaksiyon sonrası düzeneğin şeması Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1 SHS deney düzeneğinin şematik görünümü (1. Güç kaynağı, 2. Elektrik kablosu, 3. Güvenlik kabini, 4. Bakır pota, 5. Şarj karışımı, 6. W direnç teli, 7. Bakır soğutma borusu 8. Soğutma suyu regülatörü, 9. Soğutma suyu tahliye borusu)

İlk seri deneyleri 2 dizi halinde gerçekleştirilmiştir. İlk dizide, farklı boyutlardaki Mg tozları ile hazırlanan Mg ve B_2O_3 karışımları reaksiyona sokulmuştur. İkincisinde ise Alüminotermik reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Mg, B_2O_3 ve Al tozları ile hazırlanan karışım reaksiyona sokulmuştur. Alüminotermik reaksiyonların devamında, karışıma katalizör olarak kütlece %5 ve %10 $KClO_3$ ilave edilip, sistemin enerjisi artırılarak sonuçlar gözlemlenmiştir. İlk seri ve ikinci seri SHS deneylerinde kullanılan hammadde miktarları ve mol oranları sırasıyla Tablo 3.7 ve Tablo 3.8’de gösterilmiştir.

Tablo 3.7 SHS ilk seri deneylerinde kullanılan hammadde ağırlıkları ve mol oranları

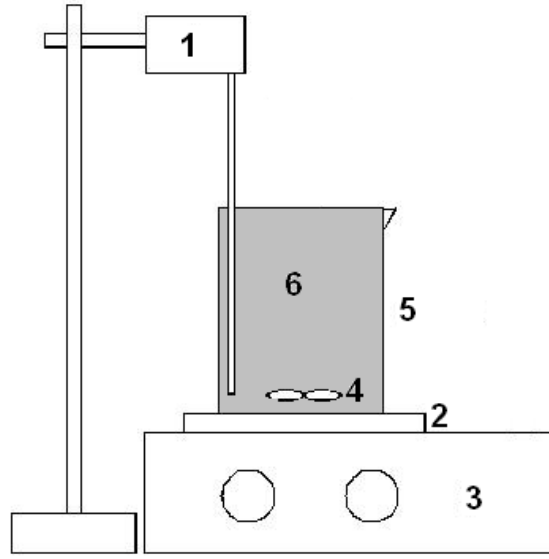
Deney Adı - Parametre	B_2O_3 (g)	0-75 μ m Mg (g)	200-400 μ m Mg (g)	Al (g)	B_2O_3 /Mg/Al (Mol Oranı)
D-1	69,62	-	97,22	-	1/4/0
D-2	69,62	97,22	-	-	1/4/0
D-3-1	41,73	58,27	-	-	1/4/0
D-3-2 (Seramik potada gerçekleştirilen reaksiyon)	41,73	58,27	-	-	1/4/0
D-4 (Hızlı voltaj artırılarak tetiklenen reaksiyon)	41,73	58,27	-	-	1/4/0
AT-D1	47,04	16,42	-	36,54	1/1/2
AT-D2	47,04	-	16,42	36,54	1/1/2
AT-D3 + ağırlıkça %5 $KClO_3$	47,04	16,42	-	36,54	1/1/2
AT-D4 + ağırlıkça %10 $KClO_3$	47,04	16,42	-	36,54	1/1/2

Tablo 3.8 İkinci seri SHS deneylerinde kullanılan hammadde ve mol oranları

Deney Adı	B₂O₃ (g)	0-75µm Mg (g)	B₂O₃/Mg (Mol Oranı)	Ham Karışım Miktarı (g)
SHS-1	62,64	87,36	1/ 4	150
SHS-2	77,67	72,33	1,5/4	150
SHS-3	88,25	61,75	2/ 4	150
SHS-4	58,46	91,54	1/ 4,5	150
SHS-5	54,63	95,37	1/ 5	150
SHS-6	73,29	76,71	1,5/4,5	150
SHS-7	68,90	81,10	1,5/5	150
SHS-8	80, 94	69,06	2/4,5	150
SHS-9	80, 04	69,96	2/5	150

3.2 Çözündürme Deneyi Ekipmanları, Hammaddeleri ve Deneylerin Yapılışı

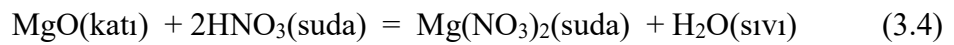
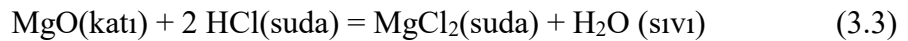
Çözündürme deneyleri için ilk basamak olarak, SHS ürünleri içerisinde yan ürünleri seçilimli olarak gidermek için, yan ürünleri çözebilen ancak ana ürün MgB_2 'yi çözmeyen asitler araştırılmıştır. Öncelikle, %99 saflıktaki Alfa Aesar ticari MgB_2 muhtelif asitler içerisinde, Weighlab WN-H320 marka manyetik ısıtmalı karıştırıcı ile 80°C'de 200 devir/dakika hız ile çözündürülmüştür. Ağırlıkça %55-57 HNO_3 , %37 HCl ve %95-98 H_2SO_4 içeren çözeltiler içerisinde ayrı ayrı olarak 1'er g ticari MgB_2 çözündürülmüştür. Çözündürme deney düzeneği Şekil 3.2'te gösterilmiştir. Çözelti, vakum pompası, filtre kağıdı ve nüce erlen aracılığı ile filtre edilerek, etüv içerisinde 50°C'de bir gece kurutulmuştur. Filtre keki üzerindeki malzeme alınarak, X-ışını analizi yapılmıştır.



Şekil 3.2 Çözündürme deney düzeneği (1. Kontak termometre, 2. Manyetik karıştırıcı, 3. Isıtıcı 4. Magnet, 5. Cam beher, 6. Deney çözeltisi) (Alkan, 2008)

Ticari MgB_2 'nin çözündürülmesini takiben, ilk seri deneylerinde üretilen, Tablo 4.2'de verilen ilk 5 SHS deney ürünleri (D-1, D-2, D-3-1, D-3-2, D-4) $80^\circ C$ ve 200 devir/dakika ile 2'şer saat manyetik karıştırıcıda, yan ürün MgO 'nun giderilmesi için, MgO ile %100 stokiyometride HCl içerisinde (HCl ile MgO reaksiyonu (3.3) numaralı denklemde gösterilmiştir.) çözündürülerek, filtrasyon işlemi ardından filtre kekleri $50^\circ C$ 'de bir gece etüvde kurutulup, X-ışını analizleri yapılmıştır. Bu işlemler her bir SHS ürünü için tekrarlanmıştır.

İlk seriden sonra, Tablo 3.3'te verilen ikinci seri SHS ürünlerinin her biri, 20° , 40° ve $60^\circ C$ sıcaklıklarda, sistemdeki Mg 'yi tamamen çecek %100 stokiyometrik oranda HNO_3 , HCl ve H_2SO_4 ile çözündürülmüştür. HNO_3 ve H_2SO_4 ile MgO reaksiyonları sırasıyla (3.4) ve (3.5) numaralı denklemlerde gösterilmiştir. Daha sonra asit çözeltileri filtre kağıdından geçirilerek, filtre kağıtları etüvde 1 gece kurutulduktan sonra tartılmıştır.



3.3 Karakterizasyon Çalışmaları

SHS ürünleri, içerdikleri fazların belirlenmesi amacıyla Rigaku X-Ray Diffractometer marka X-ışını analizi cihazıyla $10^{\circ} - 80^{\circ}$ tarama açısı aralığında $7^{\circ}/dk$ ile Dokuz Eylül Üniversitesi X-Işınları Laboratuvarı'nda analiz edilmiştir.

Çeşitli partikül boyutlarındaki Mg tozu ile B_2O_3 tozunun hangi sıcaklıklarda reaksiyona girdiklerini tespit etmek amacıyla, Shimadzu DTG-60H marka diferansiyel termal analiz cihazıyla Dokuz Eylül Üniversitesi Seramik Laboratuvarı'nda DTA analizleri gerçekleştirilmiştir.

SHS ürünlerinin asit içerişindeki çözünürlüğünü tespit etmek amacıyla, ICP-MS analizi, Analytik Jena Plasma Quant MS Elite marka cihazla, Maden Tetkik Arama Kurumu'nda kurum içi geliştirilen bir metot ile analizleri gerçekleştirilmiştir.

BÖLÜM DÖRT

DENEYSEL SONUÇLAR VE SONUÇLARIN İRDELENMESİ

4.1 Termodinamik İnceleme

Temelde reaksiyonların gerçekleşip gerçekleşmeyeceği, HSC Chemistry 6 programının “Heat and Temperature Balance” modülü kullanılarak analiz edilmiştir. HSC programı, adını 17000’den fazla kimyasal bileşiğin (H) entalpi, entropi (S), ısı kapasitesi (Cp) verilerini içerdiği için, bunların sembolü olan H, S ve C’den almıştır. HSC Chemistry yazılımı, temelinde kimyasal reaksiyonları, termokimyasal temellere dayanarak simüle etmeye imkan sağlar. Bu yöntem, kütle ve ısı transferi, reaksiyon hızı gibi tüm faktörleri hesaba katarak simüle etmese de, yalın termokimyasal yaklaşımla yeni kimyasal süreçler oluşturmaya ve eski süreçleri iyileştirmeye katkı sağlar. HSC Chemistry 6’da 14 farklı hesaplama modülü mevcuttur, modüller şu şekildedir: Reaksiyon Denklemleri, Kütle ve Isı Dengesi, Isı Kaybı Hesaplamaları, Denge Kompozisyonları, Elektrokimyasal Hücre Dengeleri, Formül Ağırlıkları, Faz Kararlılık Diyagramları, Eh - pH – konsantrasyon ve sıcaklık değişkenleri ile Diyagramları, Entalpi, entropi, ısı kapasitesi, Gibbs-enerji ve Ellingham diyagramları, Mineraloji iterasyonları, Kompozisyon dönüşümleri, Su - Buhar entalpileri toplamından Tablolar ve Diyagramları, Birim çevrimleri, Tablo ve Grafik biçiminde Elementlerin özellikleri.

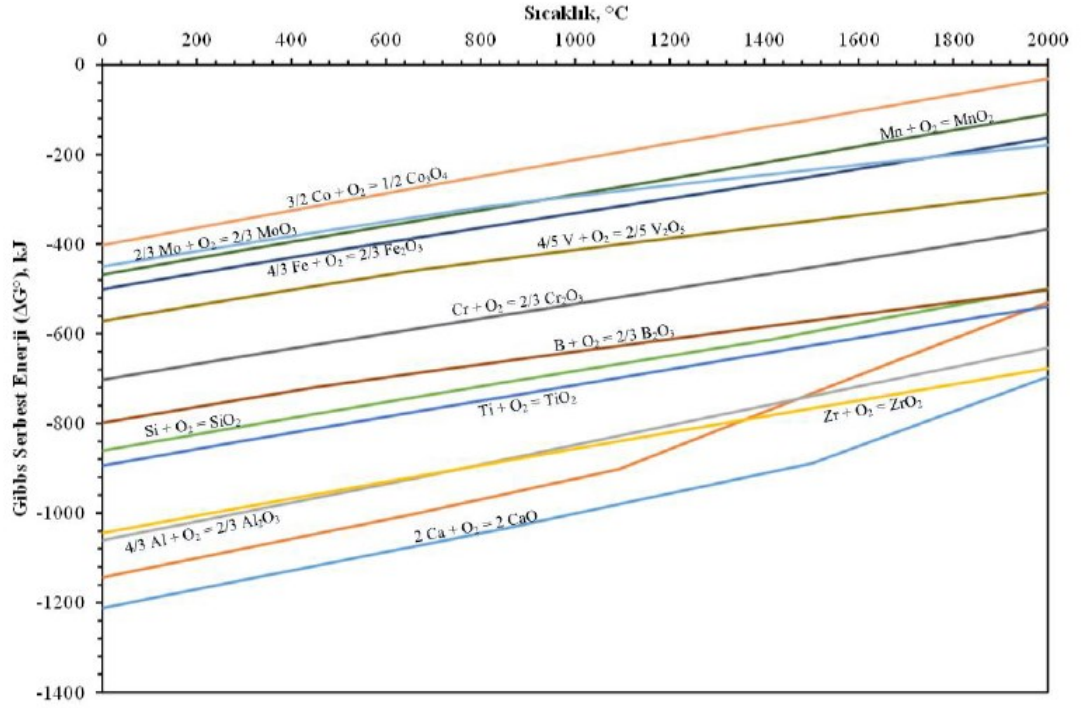
Deney setleri için HSC Chemistry 6 programı ile yapılmış enerji hesaplamaları Tablo 4.1’de gösterilmiştir. SHS deneyleri için kullanılan hammaddelerin mol oranları ve ağırlıkları Tablo 4.1’de gösterilmiştir. Reaktanların oksijen ilgileri Şekil 4.1 Ellingham Diyagramı’nda ve Tablo 4.2’de de gösterildiği üzere, hem Mg’nin hem de Al’nin oksijen ilgisi B’dan yüksek olması nedeniyle, SHS reaksiyonları neticesinde B₂O₃’ten kopan O atomları Mg ve Al ile indirgenmesi beklenmiştir. Ayrıca metal oksitlerin alüminyum ile redüksiyonu sonucu oluşan serbest enerji değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimleri Şekil 4.2’de gösterilmiştir.

Tablo 4.1 SHS reaksiyonlarının HSC Chemistry 6 ile yapılmış enerji hesaplamaları

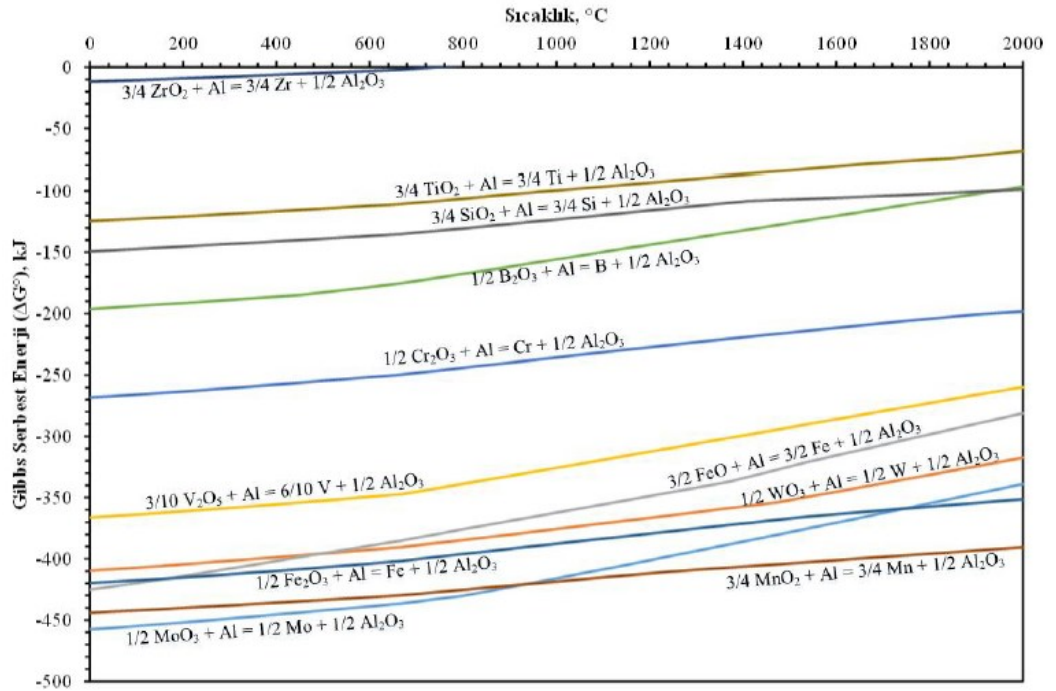
Reaksiyona Girenler	Reaksiyon Ürünleri	Reaksiyona Sokulan Ham Karışım Miktarı (g)	Reaksiyon Entalpisi (MJ)	Spesifik Isı Değeri (J/g)	Adyabatik Sıcaklık (°C)
$B_2O_3 + 3Mg$	$MgB_2 + 3MgO$	100	(-) 0,3713	3713	2577,6
$B_2O_3 + 2Al + Mg$	$MgB_2 + Al_2O_3$	100	(-) 0,3378	3378	2053,9
$B_2O_3 + 2Al + Mg$ %5 $KClO_3 + Mg$	$MgB_2 + Al_2O_3$ + $KCl + MgO$	105	(-) 0,3794	3613	2105,4
$B_2O_3 + 2Al + Mg$ %10 $KClO_3 + Mg$	$MgB_2 + Al_2O_3$ + $KCl + MgO$	110	(-) 0,4209	3827	2246,5

Tablo 4.2 Metal oksitlerin Gibbs standart oluşum enerjileri (Alkan, 2014)

Metal oksidin oluşum reaksiyonu	Reaksiyonun oluşum enerjisi (ΔH°_{298})
$2 Ca + O_2 = 2 CaO$	- 1.267 kJ/mol O_2
$2 Mg + O_2 = 2 MgO$	- 1.202 kJ/mol O_2
$4/3 Al + O_2 = 2/3 Al_2O_3$	- 1.118 kJ/mol O_2
$Zr + O_2 = ZrO_2$	- 1.096 kJ/mol O_2
$Ti + O_2 = TiO_2$	- 943 kJ/mol O_2
$Si + O_2 = SiO_2$	- 910 kJ/mol O_2
$4/3 B + O_2 = 2/3 B_2O_3$	- 846 kJ/mol O_2
$4/3 Cr + O_2 = 2/3 Cr_2O_3$	- 748 kJ/mol O_2
$4/5 V + O_2 = 2/5 V_2O_5$	- 617 kJ/mol O_2
$4/3 Fe + O_2 = 2/3 Fe_2O_3$	- 547 kJ/mol O_2
$Mn + O_2 = MnO_2$	- 517 kJ/mol O_2
$2/3 Mo + O_2 = 2/3 MoO_3$	- 495 kJ/mol O_2
$2 Ni + O_2 = 2 NiO$	- 481 kJ/mol O_2
$3/2 Co + O_2 = 1/2 Co_3O_4$	- 455 kJ/mol O_2



Şekil 4.1 Ellingham Diyagramı (Alkan, 2014)



Şekil 4.2 Metal oksitlerin alüminyum ile redüksiyonu sonucu oluşan serbest enerji değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimleri

4.2 SHS Deney Sonuçları ve İrdelenmesi

SHS deneylerinde kullanılan ham karışımı oluşturan tozların tane boyutları, deneylerin gerçekleşip gerçekleşmediği ve oluşan ürün miktarları Tablo 4.3'te verilmiştir. Ana SHS deneylerinde kullanılan hammadde ve ürün miktarları ise Tablo 4.4'te gösterilmiştir.

Tablo 4.3 İlk seri SHS deneylerinde kullanılan hammaddelerin tane boyutları ve oluşan ürün miktarları

DENEY ADI	Mg Partikül Boyutu	Reaksiyonun Gerçekleşip Gerçekleşmediği	SHS Reaksiyonu Deneme Sayısı	B ₂ O ₃ /Mg/Al (Mol Oranı)	Başlangıç Karışımının Reaksiyona Girme Yüzdesi (%)
D-1	200-400 µm	Gerçekleşmedi	3	1/4/0	0
D-2	0-75µm	Gerçekleşti	1	1/4/0	69,73
D-3-1	0-75µm	Gerçekleşti	1	1/4/0	78,00
D-3-2 (SP)	0-75µm	Gerçekleşti	1	1/4/0	87,24
D-4 (HVA)	0-75µm	Gerçekleşti	1	1/4/0	85,30
AT-D1	0-75µm	Gerçekleşti	1	1/1/2	89,92
AT-D2	200-400µm	Gerçekleşmedi	3	1/1/2	0
AT-D3 %5 KClO ₃	0-75µm	Gerçekleşti	1	1/1/2	94,9
AT-D4 %10 KClO ₃	0-75µm	Gerçekleşti	1	1/1/2	89,00

Tablo 4.4 İkinci seri SHS deneylerinde kullanılan hammadde ve ürün miktarları

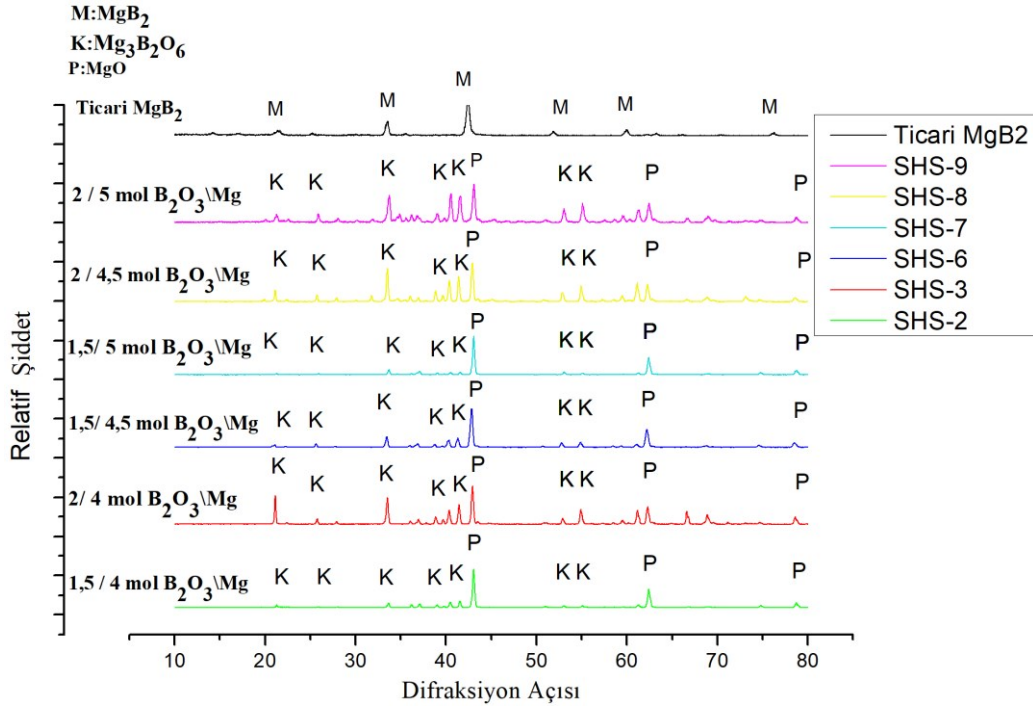
Deney Adı	B ₂ O ₃ (g)	0-75µm Mg (g)	Reaksiyonun Gerçekleşip Gerçekleşmediği	SHS Reaksiyonu Deneme Sayısı	B ₂ O ₃ /Mg (Mol Oranı)	Ham Karışım Miktarı (g)	Başlangıç Karışımının Reaksiyona Girme Yüzdesi (%)
SHS-1	62,64	87,36	Gerçekleşmedi	3	1/ 4	150	0
SHS-2	77,67	72,33	Gerçekleşti	1	1,5/4	150	96,87
SHS-3	88,25	61,75	Gerçekleşti	1	2/ 4	150	96,23
SHS-4	58,46	91,54	Gerçekleşti	1	1/ 4,5	150	39,08
SHS-5	54,63	95,37	Gerçekleşti	2	1/ 5	150	19,25
SHS-6	73,29	76,71	Gerçekleşti	2	1,5/4,5	150	90,73
SHS-7	68,90	81,10	Gerçekleşti	1	1,5/5	150	72,81
SHS-8	80,94	69,06	Gerçekleşti	1	2/4,5	150	66,37
SHS-9	80,04	69,96	Gerçekleşti	2	2/5	150	89,33

SHS reaksiyonları sonucunda elde edilen ürünlerin bir kısmı, gözenekli ve kolay ufalanabilir süngerimsi siyah yapılardan meydana gelmektedir. Bir kısmı ise serbest siyah toz formundadır. Reaksiyona girmeyen hammaddelerde herhangi bir renk değişimi gözlemlenmemiştir. Birinci seri SHS deneylerinde 0–75 µm tane boyut aralığındaki Mg ile ¼ mol oranında hazırlanan karışım reaksiyona girmesine karşın, ikinci seri SHS’de reaksiyon gerçekleşmemiştir. Tablo 4.4’te de görüleceği üzere, B₂O₃/Mg mol oranının 1,5/4’ ten başlayarak, B₂O₃ mol oranı azaldıkça, ham karışımın reaksiyona girme yüzdesi de düşmüştür. Bunun birkaç nedeni olabileceği düşünülmüştür. Reaksiyonun gerçekleşmemesinin nedenleri:

- Kinetik sebeplerden dolayı,
- Ham karışımın homojen karışmaması,
- Reaksiyon başlatmak için kullanılan Cr25Al5 direnç telinin reaksiyonu başlatma sıcaklığına erişmeden kopması,
- Devamlı çalışma sıcaklığı olan 1250 °C’nin üzerindeki SHS reaksiyonlarının adyabatik sıcaklığından dolayı ham karışımı ısıtmaya devam edememesi de olabileceği düşünülmüştür.

Bu sorunların önüne geçebilmek için Cr25Al5 direnç teli yerine, daha yüksek çalışma sıcaklığına sahip olan tungsten direnç teli tercih edilebilir. Direnç teli vasıtasıyla sisteme verilen ısınnin hammadde karışımının sinterlenmesi ve direnç teli etrafında aglomera olması ham karışımın birbiri ile temas miktarının azalması nedeniyle reaksiyonun başlayamadığı veya başlasa bile çok kısa sürdüğü ve ilerleyemediği düşünülmüştür.

Reaksiyon sonucunda, ürünlerin aniden yüksek sıcaklıklara yükselmesi sonucunda, Mg tozlarının hızlı bir biçimde süblimleşmesi ve reaksiyon sonucu saçılmalar nedeniyle, reaksiyon potası kapağına sıvayan ve kapak boşluğundan dışarı saçılmalar meydana geldiği gözlemlenmiştir. Tablo 4.4'te ürün/hammadde miktarları arasındaki farklar sadece reaksiyona girmeyen hammaddelerden değil, aynı zamanda bu saçılmalarından kaynaklanmaktadır. Bir diğer faktör ise, stokiometrik olarak hazırlanan karışımdan, Mg'nin bir kısmının süblimleşerek karışımdan uzaklaşması, B₂O₃'ün bir kısmının da reaksiyona girmeden kalmasına neden olmaktadır. Şekil 4.3'te farklı stokiometrilere hazırlanan karışımlardan elde edilen SHS ürünlerinin XRD analizleri verilmiştir.



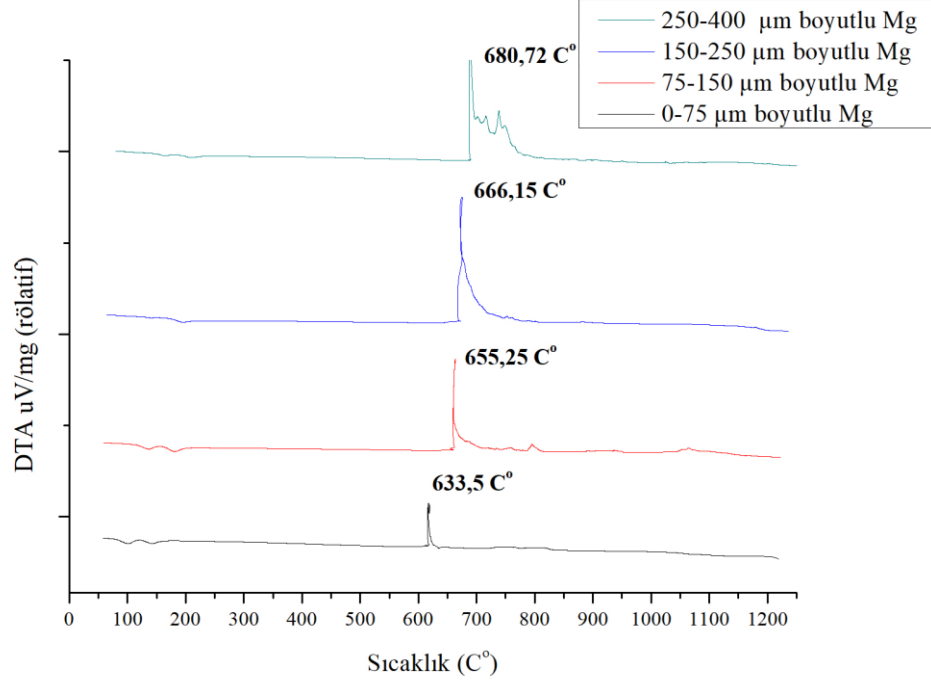
Şekil 4.3 Farklı stokiometrilere hazırlanan karışımlardan elde edilen SHS ürünleri

Şekil 4.3'teki XRD grafiği, ham karışımdaki B_2O_3 oranı arttıkça, SHS reaksiyon ürünlerindeki katoite ($Mg_3B_2O_6$) fazının da görece olarak arttığını göstermektedir. Sistemdeki fazla B_2O_3 tozu, indirgeme sonrası oluşan MgO ile reaksiyona girerek bu yapıyı oluşturmaktadır. B_2O_3 mol oranının 1,5 olduğu SHS deneylerinde periklas (MgO) fazının mol oranı 2 olan denylere göre nispeten daha fazla oluştuğu gözlenmiştir.

SHS yöntemi ile Magnezyum - Bor bileşiklerinin üretimindeki sorunlardan bir tanesi de reaksiyon esnasında meydana gelen gazlardır. Bu gazların kaynağını B_2O_3 oluşturmaktadır. Hidroskopik bir yapısı olan B_2O_3 havayla etkileşime girdiğinde borik aside dönüşebilmektedir. Reaksiyon sonucunda oluşan ısı, borik asitteki kristal suyun serbest kalmasına neden olur ve ortama salınan gaz miktarı artar. Buna ek olarak, reaksiyonun adyabatik sıcaklığının, B_2O_3 'ün buharlaşma noktasının üstünde olması Magnezyum- Bor bileşiklerinin üretim verimini düşürmektedir. Ayrıca deney açık atmosferde yapıldığı için, Mg'nin bir kısmı, B_2O_3 'ü indirgemedi, havadan aldığı oksijen ile oksitlenip MgO'ya dönüşür ve MgO da B_2O_3 ile birleşerek $3MgO.B_2O_3$ ($Mg_3B_2O_6$) fazını oluşturur (Alkan, 2008).

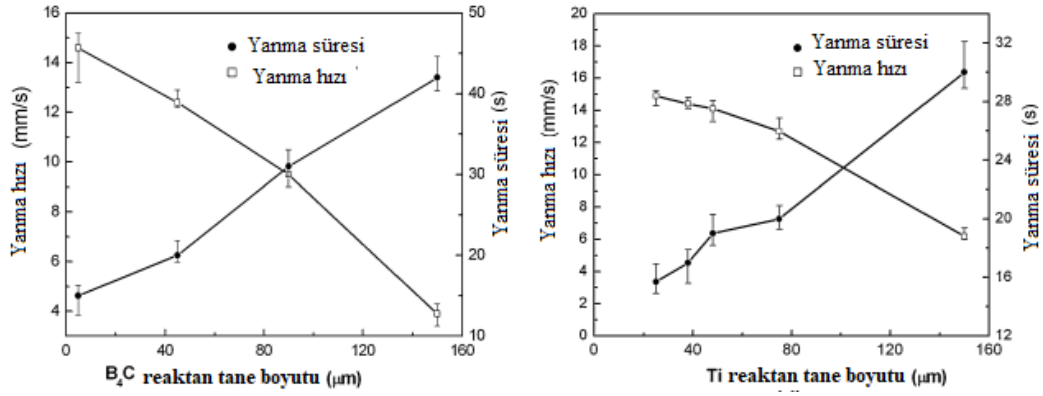
Şekil 4.4'te verilen, farklı tane boyutlarındaki Mg tozları ile hazırlanan karışımların karşılaştırmalı DTA'ları, reaksiyonların $600\text{ }^{\circ}\text{C} - 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ aralığında gerçekleşebileceğini göstermektedir. Ancak $200\text{--}400\text{ }\mu\text{m}$ aralığındaki Mg ile reaksiyonun gerçekleşmemesi, literatürde daha önce bahsedilen geniş aralıktaki partikül boyutunun çok yüksek paketleme yoğunluğuna neden olması ve yüksek yoğunlukta karışımın ateşlenmesinin zorlaşması durumu ile örtüşmektedir (Mossino, 2004). Buna bağlı olarak, karışımdaki tozların partikül boyutu arttıkça, reaksiyonların başlama sıcaklıkları artış göstermiştir. Şekil 4.4'te de karşılaştırmalı olarak gösterildiği üzere, sırasıyla, $0 - 75\text{ }\mu\text{m}$, $75 - 150\text{ }\mu\text{m}$, $150 - 250\text{ }\mu\text{m}$ ve $200 - 400\text{ }\mu\text{m}$ tane boyut aralığındaki Mg tozları ile yapılan deneylerin reaksiyon başlama sıcaklıkları sırasıyla $633,50\text{ }^{\circ}\text{C} - 655,25\text{ }^{\circ}\text{C} - 666,15\text{ }^{\circ}\text{C} - 680,72\text{ }^{\circ}\text{C}$ olup, tane boyutu ile doğru orantılı bir artış göstermiştir. SHS çalışmaları açık atmosferde gerçekleştirileceği için, DTA analizleri de açık atmosferde yapılmıştır. Aynı zamanda, tozun termal iletkenliği de ayrı bir parametredir. Çünkü ateşlemenin ardından, yüksek termal iletkenliğe sahip

malzeme çok hızlı ısı kaybedeceğinden, yanma dalgası, karışımın yanması tamamlanmadan son bulabilir.

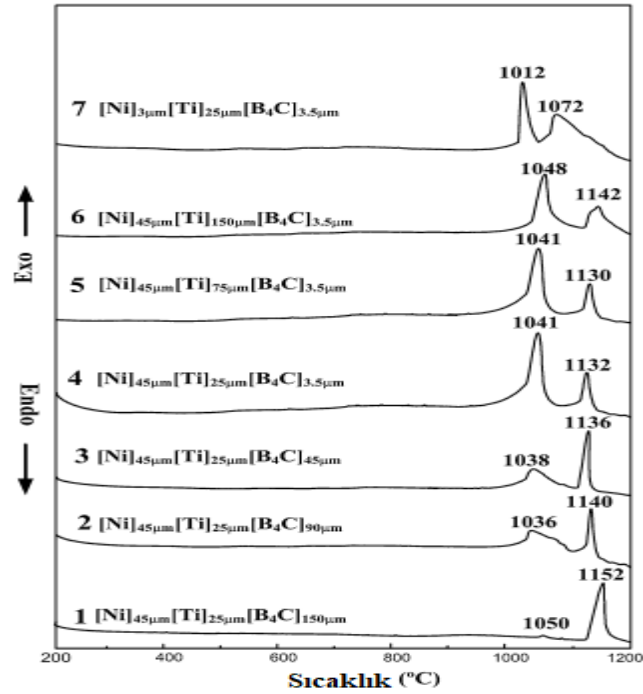


Şekil 4.4 Farklı tane boyutlarındaki Mg tozları ile hazırlanan karışımların karşılaştırmalı DTA'ları

Yang ve arkadaşlarının reaktan partikül boyutunun Ni-Ti-B₄C sistemlerinde SHS reaksiyonlarının davranışları üzerine yaptığı çalışmalar sonucunda, reaktan tane boyutunun azalmasının ateşleme süresini kısaltıcı, yanma sıcaklığını ve yanma hızını artırıcı etkisi olduğu gözlemlenmiştir. Reaktan tane boyutunun yanma sıcaklığı ve süresi üzerine etkisi Şekil 4.5'te ve reaktan tane boyut değişiminin, reaksiyona girme sıcaklığı üzerine etkisi Şekil 4.6'da gösterilmiştir. Yine aynı çalışmada (Yang, Wang, Zhao, Jiang, ve A, 2009), reaktanların tane boyutu azaldıkça reaksiyona girme sıcaklıklarının azaldığı gözlemlenmiştir ve bu tez çalışmasındaki tane reaktan tane boyutunun azalması ile reaksiyona girme sıcaklığının düşmesi durumuyla uyushmaktadır.



Şekil 4.5 Reaktan tane boyutunun yanma sıcaklığı ve süresi üzerine etkisi (Yang ve diğer., 2009)



Şekil 4.6 Reaktan tane boyut değişiminin, reaksiyona girme sıcaklığı üzerine etkisi (Yang ve diğer., 2009)

4.3 Çözündürme Deneylerinin İrdelenmesi

Çözündürme deneylerinde ilk işlem olarak, ticari MgB₂'nin asit içerisindeki davranışını anlamak için hidroklorik, nitrik ve sülfürik asitler içerisinde çözünme davranışları incelenmiştir. %99 saflıktaki Alfa Aesar MgB₂ tozu, üç asitle de reaksiyona girdiği tespit edilmiştir. Ancak SHS ürünlerinin seçilimli giderme işlemi için, MgB₂'yi en az çözen asitin tespit edilmesi hedeflenmiştir. Çözündürme işlemleri

ardından, filtrasyon işlemi yapılmış ve devamında darası alınan filtre kekleri tartılmıştır. Tartım sonuçları Tablo 4.5’de gösterilmiştir. En yüksek miktarda MgB_2 tozu HCl içerisinde çözünmesi sonucunda kaldığı için, SHS ürünlerinin çözündürülme işlemleri HCl ile yapılmıştır.

Tablo 4.5 Ticari MgB_2 'nin asit içerisinde çözündürülmesi sonucunda kalan MgB_2 miktarları

Çözücü	Başlangıç MgB_2 Ağırlığı (g)	Sonuç MgB_2 Ağırlığı (g)
HNO ₃	2	-
HCl	2	0,15
H ₂ SO ₄	2	0,12

İkinci seri çalışmalarda elde edilen 10’ar g SHS ürünlerinin çözündürülmesinin sonrasında, filtre kağıdında kalan ürünler tartılmıştır. Tartım sonuçları Tablo 4.6’da gösterilmiştir. Tabloda numune kodlarındaki N, H ve S sırasıyla nitrik, hidroklorik ve sülfürik asidi temsil etmektedir. 20 - 40 ve 60, çözündürme sıcaklıklarını tanımlamaktadır.

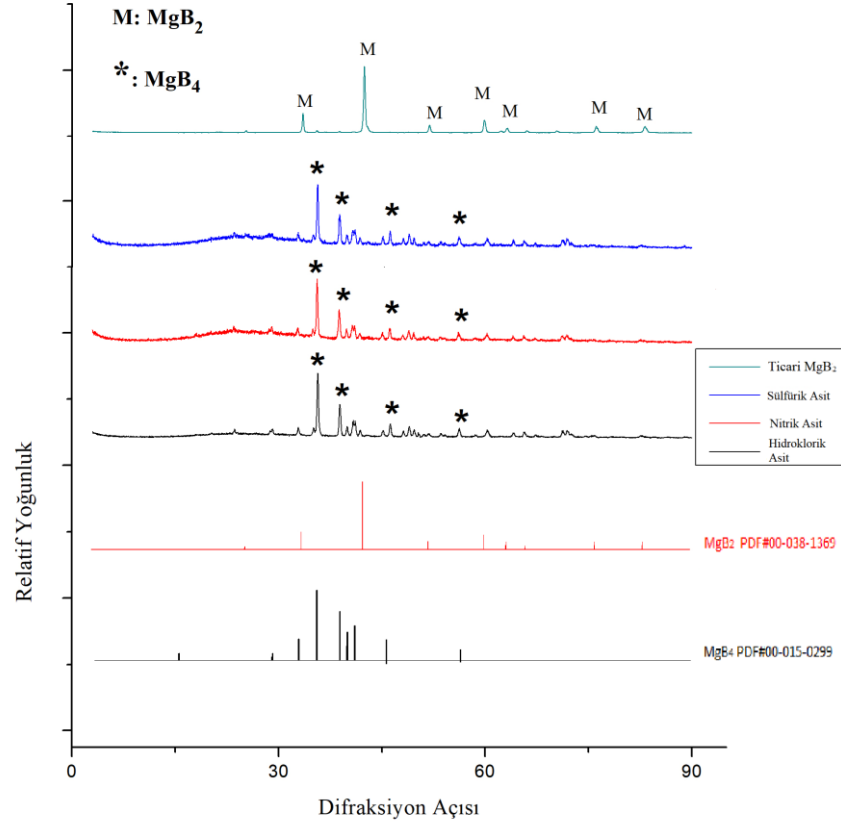
Tablo 4.6 Asitle çözündürme sonrasında süzülen tozların filtre kağıdında kalan miktarları

Numune Kodu	Filtre Kağıdında Kalan Miktar (g)	Numune Kodu	Filtre Kağıdında Kalan Miktar (g)	Numune Kodu	Filtre Kağıdında Kalan Miktar (g)
SHS-N2-20	5,2	SHS-H2-20	7,1	SHS-S2-20	6,7
SHS-N2-40	4,0	SHS-H2-40	3,7	SHS-S2-40	6,8
SHS-N2-60	2,1	SHS-H2-60	2,5	SHS-S2-60	6,9
SHS-N3-20	5,1	SHS-H3-20	9,0	SHS-S3-20	7,2
SHS-N3-40	5,7	SHS-H3-40	7,2	SHS-S3-40	7,8
SHS-N3-60	5,1	SHS-H3-60	6,4	SHS-S3-60	7,4
SHS-N6-20	5,6	SHS-H6-20	6,5	SHS-S6-20	4,2
SHS-N6-40	5,0	SHS-H6-40	2,6	SHS-S6-40	8,2
SHS-N6-60	4,8	SHS-H6-60	2,9	SHS-S6-60	4,4
SHS-N7-20	4,5	SHS-H7-20	4,4	SHS-S7-20	6,9
SHS-N7-40	7,2	SHS-H7-40	3,5	SHS-S7-40	6,5
SHS-N7-60	5,0	SHS-H7-60	1,7	SHS-S7-60	5,5
SHS-N8-20	6,4	SHS-H8-20	5,6	SHS-S8-20	5,6
SHS-N8-40	5,2	SHS-H8-40	4,3	SHS-S8-40	4,4
SHS-N8-60	4,7	SHS-H8-60	2,8	SHS-S8-60	5,8
SHS-N9-20	4,9	SHS-H9-20	7,7	SHS-S9-20	8,4
SHS-N9-40	5,1	SHS-H9-40	5,5	SHS-S9-40	6,6
SHS-N9-60	4,4	SHS-H9-60	3,0	SHS-S9-60	4,4

Asitle çözündürme deneyleri sonrasında tartım ile kütle kaybını tespit etmek için yapılan işlemlerde, nitrik asidin SHS ürünlerini çözündürmesinde, en yüksek miktarda çözündürmelerini 60 °C’de yapmıştır. Nitrik asit ve hidroklorik asit için sıcaklık artışının çözündürme miktarı ile doğru orantılı olduğu tespit edilmiştir. Ancak sülfürik asit için sıcaklık değişiminin, SHS ürünlerini çözündürme kabiliyeti üzerinde dikkate değer bir değişime neden olmadığı tespit edilmiştir. Kimyasal analizler yapılarak, asit çözeltilerini Mg ve B çözünürlükleri üzerine olan etkileri değerlendirilmiştir.

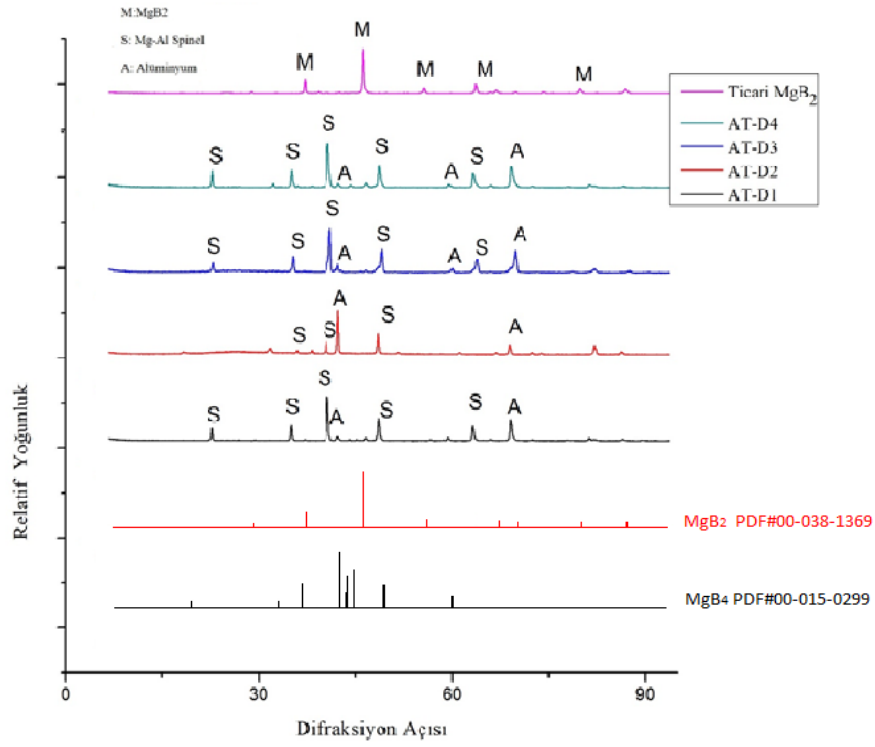
Ticari MgB₂’nin asit reaksiyonları sonrası filtrasyonu sonucu filtre kekinde kalan tozların X-ışını analizi Şekil 4.7’de verilmiştir. Şekil 4.8 ve Şekil 4.9’da verilen deney setlerinin karşılaştırmalı XRD grafiklerinde, MgB₂ fazının elde edilemediği

gözlemlenmiştir. HSC 6 programında analiz edilen reaksiyonlar sonucunda MgB_2 'nin eldesi mümkün görünürken, XRD analizleri sonucunda görüntülenememesinin nedeni, çözündürme işleminde asitin MgB_2 'nin tamamen çözmüş olabileceği düşünülmüştür.



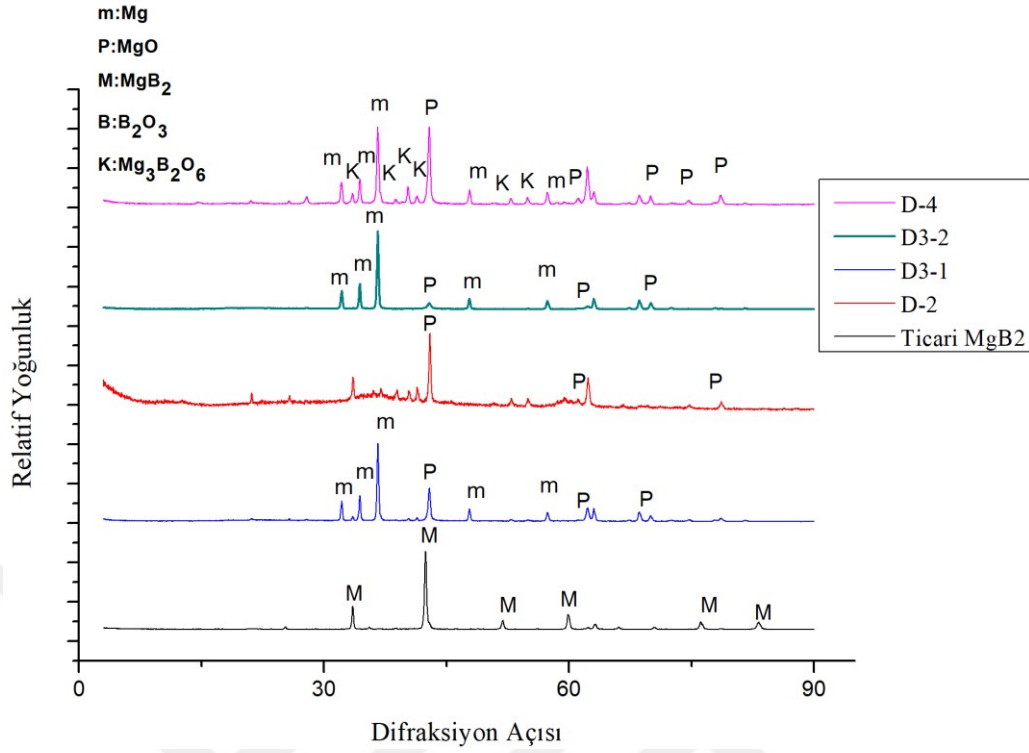
Şekil 4.7 Ticari MgB_2 'nin asitle çözündürülmesi sonrası X-ışını analizi

Şekil 4.7'de verilen karşılaştırmalı XRD grafiğine bakıldığında her üç asit çözeltisinin de MgB_2 fazını tamamen çözmediği, geriye MgB_4 fazının kaldığı görülmüştür.



Şekil 4.8 Alüminotermik SHS ürünlerinin HCl ile çözündürülmesi sonrası X-ışını analizi

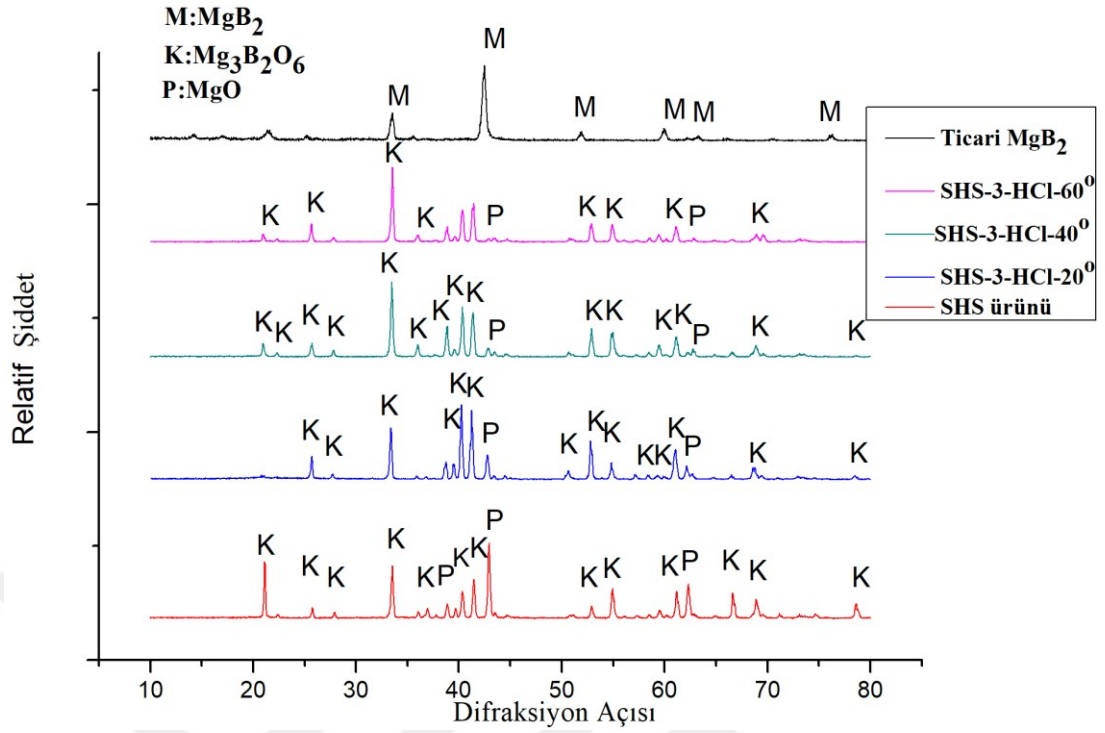
Şekil 4.8’de alüminotermik deneyler sonucunda elde edilen ürünlerin XRD analizine bakıldığında, yapıdaki MgO fazının HCl asit çözeltisi ile giderildiği, çözündürme sonrası üründe MgAl_2O_4 (Mg-Spinel) fazının ana yapıyı oluşturduğu görülmüştür. MgB_2 piklerine rastlanılmamıştır. Ayrıca ürünlerde reaksiyona girmeyen Al fazı da görülmüştür.



Şekil 4.9 İlk seri Magnezyotermik SHS ürünlerinin HCl ile çözündürülmesi sonrası X-ışını analizi

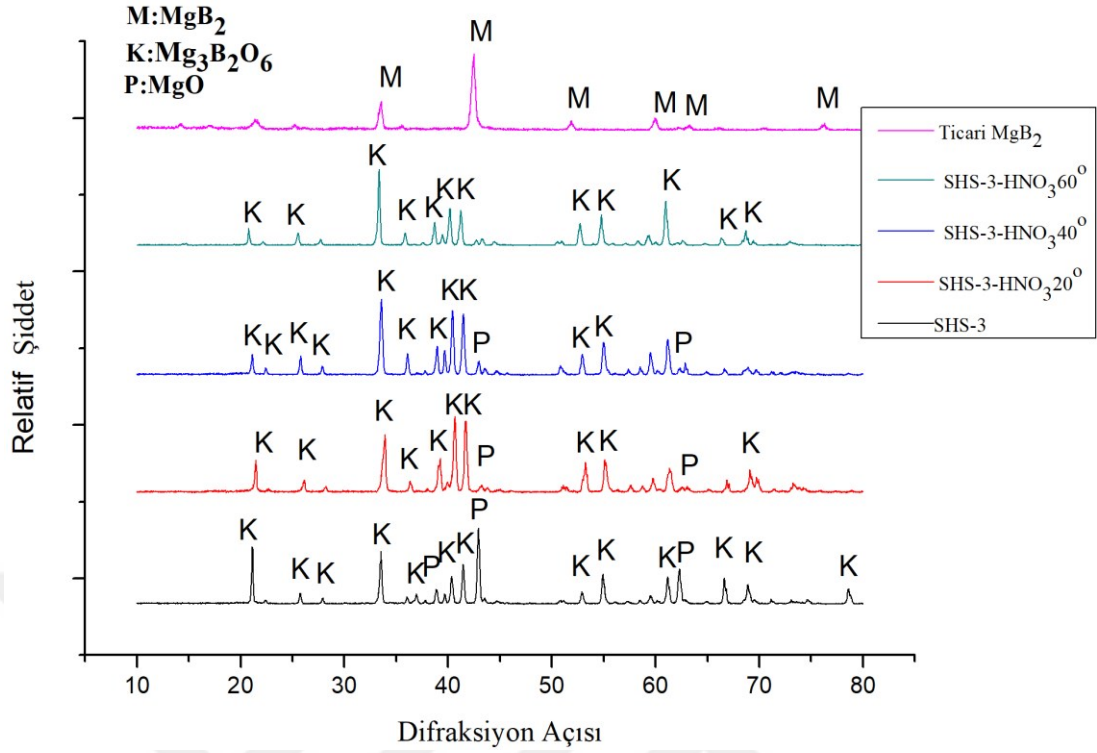
Şekil 4.9’da verilen karşılaştırmalı XRD grafiğine bakıldığında, ürünlerde reaksiyona girmemiş magnezyumun yapıda olduğu görülmüştür. Ana fazı periklas oluşturmuştur ve hidroklorik asit çözeltisi ile tamamen giderilememiştir.

İlk seri SHS çalışmaları neticesinde üretilen ürünlerin ardından, ikinci seri çalışmada farklı stokiometrik oranlarda, sırasıyla: Mg ve B_2O_3 ’ün reaksiyona sokulması ile üretilen SHS ürünlerinden, SHS-3, SHS-6 ve SHS-7 kodlu, sırasıyla 2/4, 1,5/4,5 ve 1,5/5 B_2O_3 /Mg oranlarına sahip SHS ürünleri, hidroklorik, nitrik ve sülfürik asitler içerisinde, 20°, 40° ve 60° C sıcaklıklarda çözündürülmesi sonucu, çözeltiden filtre kağıdı ile ayrıştırılan tozların XRD grafikleri Şekil 4.10, Şekil 4.11, Şekil 4.12, Şekil 4.13, Şekil 4.14, Şekil 4.15, Şekil 4.16, Şekil 4.17, Şekil 4.18’de gösterilmiştir. Çözündürme deneyleri sonucunda, $Mg_3B_2O_6$ fazının tamamen giderilemediği gözlemlenmiştir. Literatürde yapılan çalışmalarda, $Mg_3B_2O_6$ fazının ancak 80° C’de asit ile çözündürme işlemiyle giderilebileceği gözlemlenmiştir. Bu sonuç, literatürde verilen $Mg_3B_2O_6$ fazının kaynama sıcaklığına yakın bir sıcaklıkta çözünebilmesi mineral özelliklerinde edinilen bilgiyle örtüşmektedir. (Alkan, 2008)



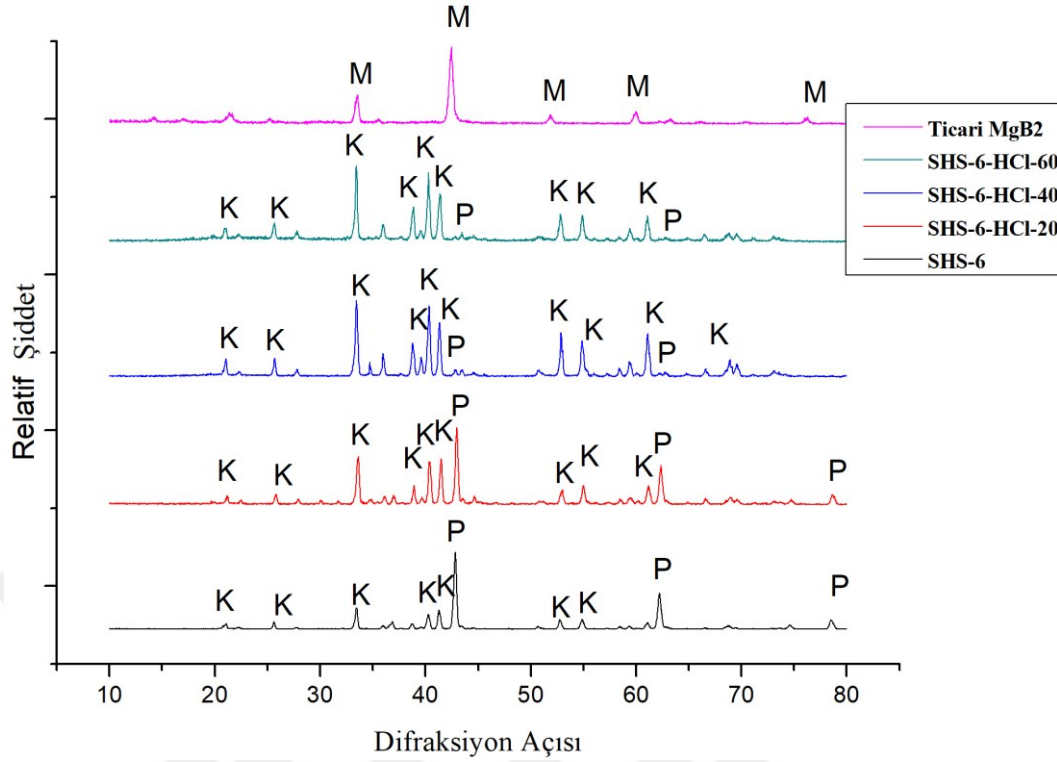
Şekil 4.10 2/4 B₂O₃/Mg stokiyometrisinde elde edilen SHS ürününün, HCl içerisinde, 20°, 40° ve 60° C çözündürülmesi sonucu elde edilen tozların XRD analizleri

2/4 mol oranındaki B₂O₃/Mg ham karışımının SHS-3 kodlu reaksiyonları neticesinde oluşan ürünlerin HCl ile çözündürülmesi sonucunda, sistemdeki MgO'nun (periclase) Mg₃B₂O₆'ya oranla daha fazla çözündüğü, bu çözünmenin artan sıcaklıkla doğru orantılı bir şekilde arttığı gözlemlenmiştir. 60 °C sıcaklıkta, MgO yapısının büyük oranda giderildiği görülmektedir.



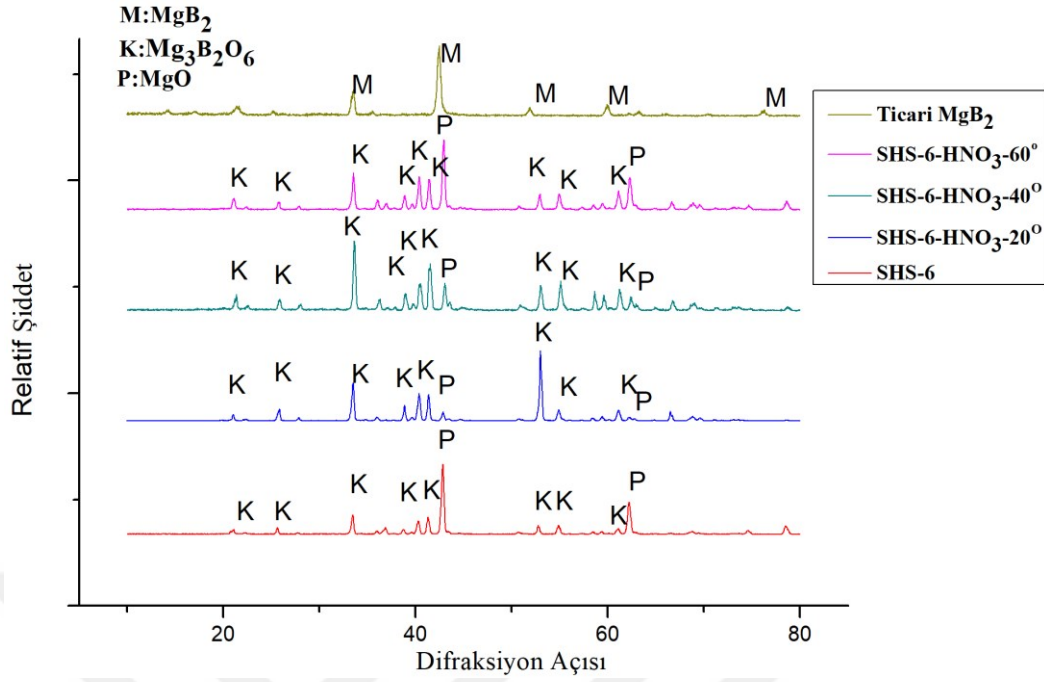
Şekil 4.11 2/4 B₂O₃/Mg stokiyometrisinde elde edilen SHS ürününün, HNO₃ içerisinde, 20°, 40° ve 60° C çözündürülmesi sonucu elde edilen tozların XRD analizleri

2/4 mol oranındaki B₂O₃/Mg ham karışımının SHS-3 kodlu reaksiyonları neticesinde oluşan SHS ürünlerinin HNO₃ asit ile çözündürülmesi sonucunda, Şekil 4.11’de gösterilen karşılaştırmalı XRD paternleri, MgO’nun HNO₃ içerisindeki çözünürlüğünün, sıcaklıkla doğru orantılı olarak arttığını göstermektedir. MgO bu çözündürme işleminde Mg₃B₂O₆’ya oranla daha fazla çözünmüş ve 60°’de giderilmiştir.



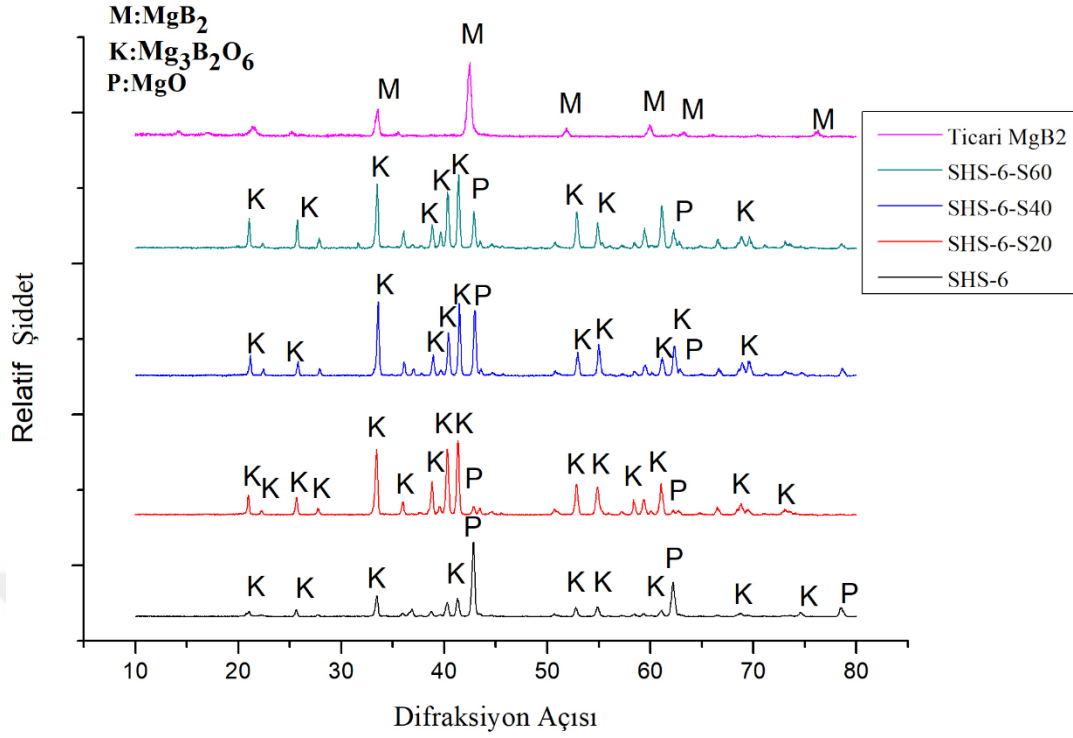
Şekil 4.12 1,5/4,5 B_2O_3/Mg stokiyometrisinde elde edilen SHS ürününün, HCl içerisinde, 20°, 40° ve 60° C çözündürülmesi sonucu elde edilen tozların XRD analizleri

SHS-6 deney kodlu, 1,5/4,5 mol oranında, B_2O_3/Mg ham karışımının SHS reaksiyonları neticesinde oluşan ürünlerin, HCl içerisinde çözündürülmesi sonucu elde edilen tozun Şekil 4.12’de gösterilen XRD grafiği, ham karışımındaki Mg oranının artışı, MgO ’nun $Mg_3B_2O_6$ ’ya oranla bariz bir şekilde arttığını göstermektedir. HCl içerisinde çözündürülmesi sonucunda ise, MgO ’nun $Mg_3B_2O_6$ ’ya görece olarak daha fazla çözündüğü, 40°C sıcaklığındaki Hidroklorik asit çözeltisi hemen hemen MgO ’yu tamamen çözmüştür.



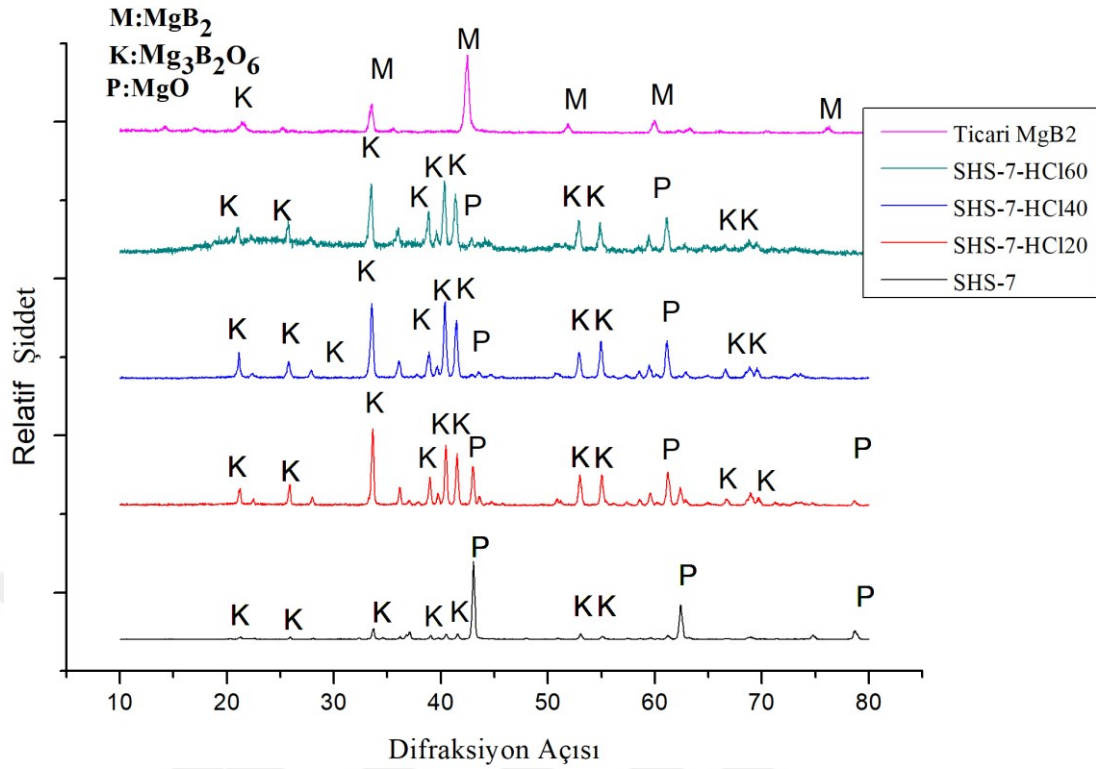
Şekil 4.13 1,5/4,5 B₂O₃/Mg stokiyometrisinde elde edilen SHS ürününün, HNO₃ içerisinde, 20°, 40° ve 60° C çözündürülmesi sonucu elde edilen tozların XRD analizleri

SHS-6 deney kodlu, 1,5/4,5 mol oranında B₂O₃/Mg içeren ham karışımın SHS reaksiyonları sonucunda elde edilen ürünlerin HNO₃ içerisinde çözündürülmesi ile elde edilen XRD Şekil 4.13'teki XRD paternleri, MgO'nun görece olarak Mg₃B₂O₆'ya oranla daha fazla çözündüğünü göstermektedir. 20°C'deki çözündürme sonrası MgO oranı azalmış fakat sıcaklığın artışı ile Mg₃B₂O₆ da çözündüğünden tekrardan 40 ve 60 °C'lerde MgO pikleri görülmektedir. Bu durum nitrik asit çözeltisi ile MgO uzaklaştırılmak istendiğinde düşük sıcaklıklarda çalışılması gerektiğini göstermektedir.



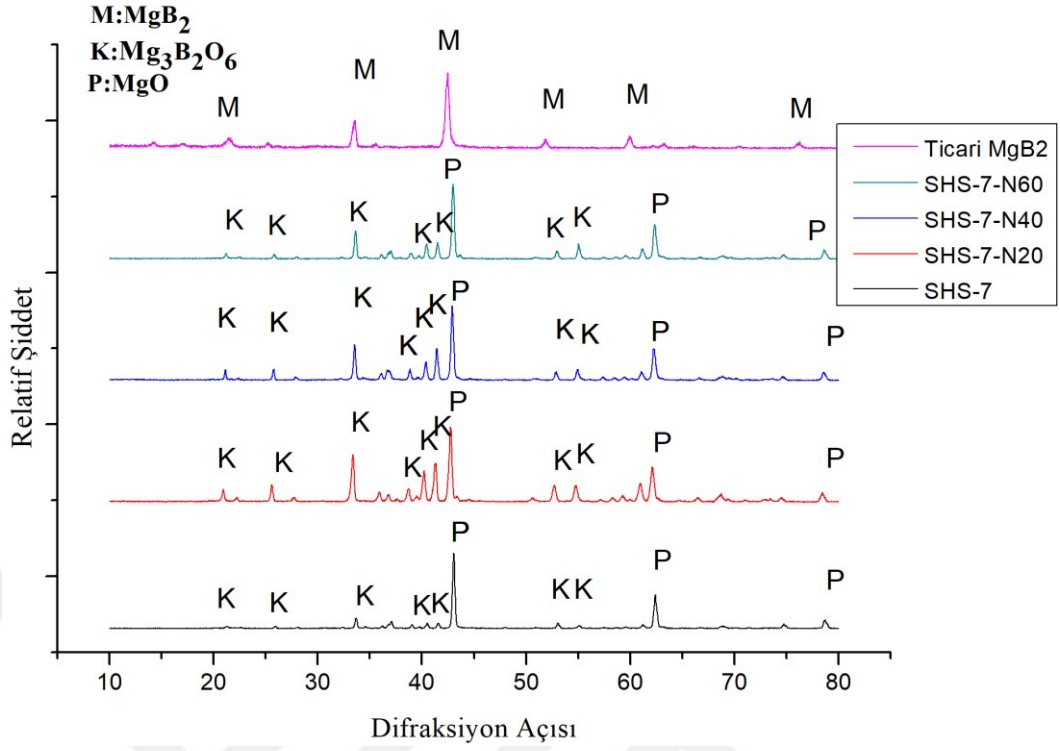
Şekil 4.14 1,5/4,5 B₂O₃/Mg stokiyometrisinde elde edilen SHS ürününün, H₂SO₄ içerisinde, 20°, 40° ve 60° C çözündürülmesi sonucu elde edilen tozların XRD analizleri

1,5/4,5 mol oranında B₂O₃/Mg ile hazırlanan SHS ham karışımları ile elde edilen ürünlerin sülfürik asit içerisinde çözündürülmesi sonucu elde edilen karşılaştırmalı XRD paternleri, MgO'nun Mg₃B₂O₆ ile kıyaslandığında sistemden daha kolay uzaklaştığını ancak HCl ve HNO₃'e göre iki faz arasındaki çözünürlük farkının daha az olduğunu ve bu iki fazı diğer asitlere oranla birbirlerine daha yakın miktarlarda çözdüğü gözlemlenmiştir. . 20 °C'deki çözündürme sonrası MgO oranı azalmış fakat sıcaklığın artışı ile Mg₃B₂O₆ da çözündüğünden tekrardan 40 ve 60 °C'lerde MgO pikleri görülmektedir. Bu durum sülfürik asit çözeltisi ile MgO uzaklaştırılmak istendiğinde düşük sıcaklıklarda çalışılması gerektiğini göstermektedir.

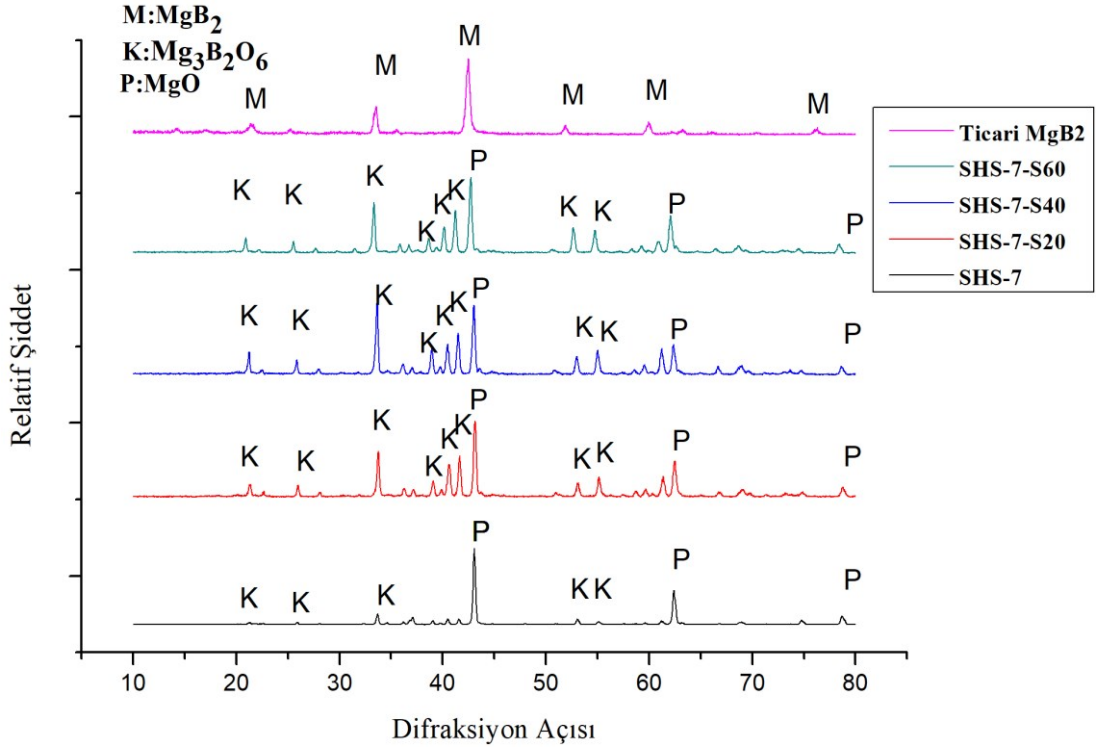


Şekil 4.15 1,5/5 B₂O₃/Mg stokiyometrisinde elde edilen SHS ürününün, HCl içerisinde, 20°, 40° ve 60° C çözündürülmesi sonucu elde edilen tozların XRD analizleri

SHS-7 kodlu 1,5/5 mol oranında B₂O₃/Mg ile hazırlanmış ham karışımın SHS reaksiyonları ile elde edilen Şekil 4.15'teki XRD paternleri, ham karışımdaki Mg oranının diğer ham karışımlardan daha fazla olmasının sonucu olarak ortaya çıkan, diğer SHS ürünlerine göre çok daha belirgin bir şekilde, daha yüksek oranda MgO fazı meydana gelmiştir. XRD paternleri, HCl'in MgO fazını izafi olarak daha yoğun bir şekilde çözdüğü ve MgO/Mg₃B₂O₆ çözünme oranının hidroklorik asit ile daha yüksek gerçekleştiği gözlemlenmiştir.



Şekil 4.16 1,5/5 B_2O_3/Mg stokiyometrisinde elde edilen SHS ürününün, HNO_3 içerisinde, 20°, 40° ve 60° C çözündürülmesi sonucu elde edilen tozların XRD analizleri



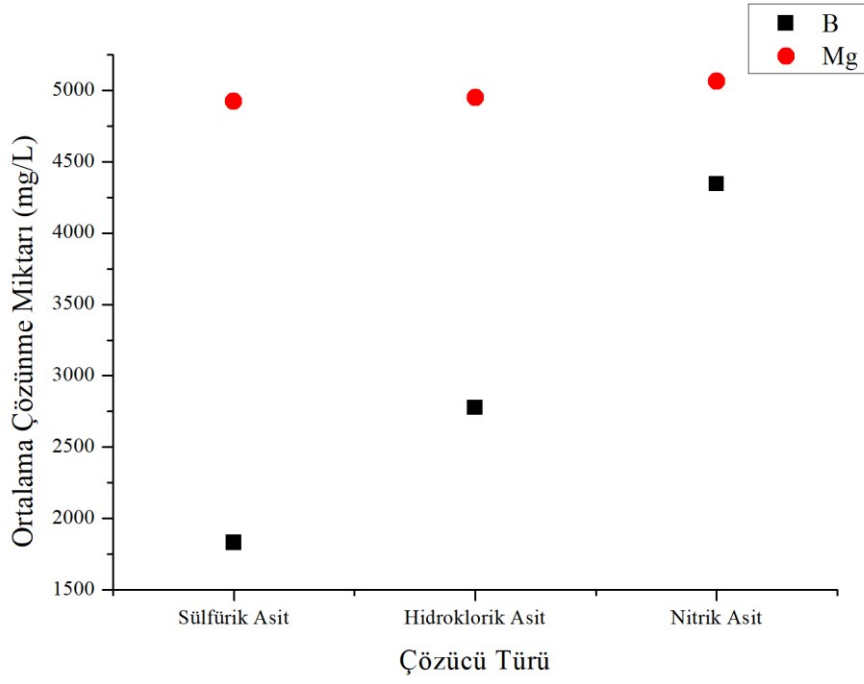
Şekil 4.17 1,5/5 B_2O_3/Mg stokiyometrisinde elde edilen SHS ürününün, H_2SO_4 içerisinde, 20°, 40° ve 60° C çözündürülmesi sonucu elde edilen tozların XRD analizleri

Şekil 4.16 ve Şekil 4.17’de verilen 1,5/5 mol oranındaki B_2O_3/Mg ham karışımdan elde edilen ürünlerin nitrik ve sülfürik asit ile çözündürülmesi sonucunda elde edilen tozların XRD paternlerine bakıldığında, MgO ’nun tamamen giderilemediği görülmüştür. MgO ve $Mg_3B_2O_6$ fazlarının pik şiddetlerindeki değişimlerine bakıldığında sıcaklık arttıkça nitrik asitin kotoiti de çözdüğü fakat sülfürik asitin MgO ’yu daha fazla çözebildiği görülmektedir.

SHS ürünlerinin asitle çözündürülmesi sonucunda, çözeltiliye geçen B ve Mg derişimlerini tespit etmek amacıyla, çözeltilerin ICP-MS analizleri yapılmıştır. ICP-MS sonuçlarının ortalaması alınıp, çözücü türüne göre değişen ortalama çözünme miktarları Şekil 4.18’de gösterilmiştir. Çözücü sıcaklığı ile ortalama çözünme miktarı ilişkisi de Şekil 4.19’da gösterilmiştir.

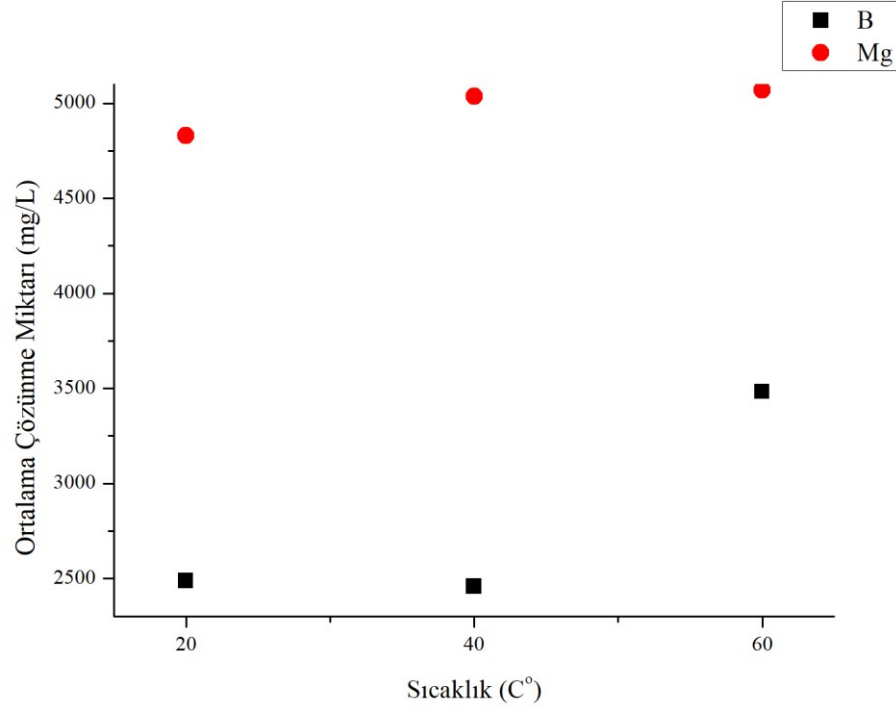
Çözücü türüne bağlı olarak, Mg için çözünürlük çok fazla bir değişim göstermese de, B bileşikleri için H_2SO_4 en zayıf, HNO_3 ise kullandığımız çözücülerden en güçlü çözücü olduğu tespit edilmiştir.

Sıcaklığa bağlı olarak, çözücüye geçen B miktarı $60\text{ }^{\circ}C$ ’de ani bir artış göstermiştir. 20 ve $40\text{ }^{\circ}C$ sıcaklıklarda Mg ve B çözücüye girme anlamında benzer davranışlar göstermiştir.



Şekil 4.18 Asit türünün SHS ürünlerinin ortalama çözünme değerleri ilişkisi

ICP-MS analizlerinde, çözeltiye geçen B ve Mg miktarlarının ortalamaları çözücü türü bazında değerlendirildiğinde, SHS reaksiyonları sonucu sistemde B kaynağı magnezyum boratlar olduğu düşünüldüğünde, magnezyum boratları en fazla çözen asitin nitrik asit olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.19 Çözücü sıcaklığı ile ortalama çözünme miktarı ilişkisi

ICP-MS analizlerinde, çözeltiye geçen B ve Mg miktarlarının çözücü sıcaklığı bazında değerlendirildiğinde, çözücü sıcaklığı 20 °C’den 40 °C’ye çıktığında, ortalama olarak bariz bir çözünürlük artışı gözlemlenmese de, B çözünürlüğü için çözücünün 40 °C’den 60 C’ye yükselmesi bariz bir şekilde artışa neden olmuştur.

BÖLÜM BEŞ

GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1. Bu tez çalışmasında, magnezyum-bor bileşiklerinin, kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi yöntemi (SHS) ile üretim koşulları araştırılmıştır. Deneyler, magnezyotermik ve alüminotermik olmak üzere iki deney seti ile SHS reaksiyonlarının gerçekleştirilmesi ve çözündürme işlemleri olmak üzere iki basamakta gerçekleştirilmiştir.
2. Deneylerde, bor oksit ve farklı partikül boyutlarındaki magnezyum karışımları ile magnezyotermik deney seti oluşturulmuştur. Magnezyum ve bor oksit karışımı ile indirgeyici olarak alüminyum tozu kullanılıp, Alüminotermik SHS reaksiyonları gerçekleştirilip, SHS ürünleri elde edilmiştir.
3. 200 μm - 400 μm partikül boyut aralığındaki Mg tozları ile yapılan SHS çalışmasında reaksiyonun gerçekleşmediği gözlemlenmiştir. 0 – 75 μm partikül boyut aralığındaki Mg ile hazırlanan ham karışımın reaksiyonları kolaylıkla gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Bunun nedeni, SHS reaksiyon dalgasının hızı ile reaktanların tane boyutu ters orantılı olması ile ilişkilendirilmiştir. 0 – 75 μm partikül boyut aralığı reaksiyonun ilerlemesi için yeterliyken, 200 μm - 400 μm partikül boyut aralığındaki Mg tozlarını içeren ham karışımın tane boyut büyüklüğü, reaksiyonun ilerlemesi için uygun bir tane boyut aralığı olmadığı gözlemlenmiştir.
4. Alüminotermik reaksiyonlarda, kütlece %5 ve %10'luk KClO_3 katalizör ilavesi ile reaksiyonlar gerçekleştirilmiş ve katalizör ilavesinin yanma bölgesine olumlu katkıda bulunduğu gözlemlenmiştir. Ancak %10'luk katalizör ilavesindeki saçılmaların fazla olması nedeniyle, %5'lik katalizör ilavesi ile daha verimli reaksiyon gerçekleştirildiği tespit edilmiştir.
5. SHS reaksiyonlarının gerçekleşebileceği, HSC 6 programı ile hesaplanmıştır. Spesifik ısı için HSC Chemistry 6 programı yardımıyla yapılan hesaplamalarda,

bu değerlerin 2250 J/g ile 4500 J/g aralığında olması nedeniyle, reaksiyonun başlayacağı ve ilerleyeceği termodinamik olarak doğrulanmıştır.

6. SHS deneyleri, açık atmosfer ortamında, bakır pota içerisinde gerçekleştirilmiş, deneyler neticesinde süngerimsi siyah yapıda ürünler ile siyah toz karışım elde edilmiştir.
7. Elde edilen SHS ürünleri, HCl, HNO₃ ve H₂SO₄ ile çözündürme işlemine tabi tutularak, MgO ve Mg-spinel gibi yan ürünlerden arındırılmaya çalışılmıştır.
8. Farklı asit çözeltisi ve çözündürme sıcaklıklarında SHS ürünlerinden, MgO'nun seçilimli giderilmesi amaçlanmıştır.
9. ICP-MS sonuçları ve çözünmeden kalan madde miktarı incelendiğinde, en yüksek ortalama bor oksit / magnezyum oksit çözünme oranı nitrik asit çözeltisinde, en düşük ise sülfürik asit çözeltisinde olduğu tespit edilmiştir.
10. ICP-MS sonuçları ve çözünmede kalan madde miktarı incelendiğinde, çözelti sıcaklıklarına göre ortalama bor oksit magnezyum oksite çözünme oranı en yüksek, 60 °C en düşük ise 20 °C de olduğundan, 60 °C asit çözeltisinin magnezyum oksit çözündürmesi için daha verimli olduğu tespit edilmiştir.
11. SHS reaksiyonları sonucu oluşan yan ürünlerin asit ile özdürölerek seçilimli olarak giderilmesinin zorlukları tespit edilmiş olup, mekanik yöntemlerle ayırştırmak üzerine çalışılabileceği önerilmiştir.
12. SHS deney setlerinde bazı deneylerin kinetik nedenlerden dolayı gerçekleşmediği gözlemlenmiştir. Direnç teli olarak tungstenden imal edilmiş telin kullanılması, reaksiyonların ateşlenmesinde daha etkili olabileceği gözlemlenmiştir. Ayrıca karışımındaki tozların pelet haline getirildikten sonra ateşlenmesi, daha yüksek verimli SHS reaksiyonları için önerilmiştir.

13. Ham karışıma, aşırı Mg ilavesi ile ekzotermik SHS reaksiyonu sonucu buharlaşarak sistemden uzaklaşan Mg kaybını tölere edip, SHS reaksiyonları sonucuna etkisi incelenebilir.
14. ICP-MS analizi sonucunda, çözelti türüne ve sıcaklığa bağlı olarak, çözücüye geçen Mg ve B miktarı en fazla olan koşul HNO_3 içerisinde olduğundan magnezyum bor bileşiklerini daha az oranda çözen H_2SO_4 çözeltilerinin daha uygun olabileceği tespit edilmiştir. Ancak sisteme giren Mg ve B kaynaklarının, yan üründen mi yoksa ana üründen mi olduğu Rietvelt analizi ile tespit edilmesi önerilmiştir.



KAYNAKLAR

- Akkaş, B. (2010). *kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi yöntemi İle zirkonyum diborür tozu üretimi*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Akopov, G., Yeung, M. T., Kaner ve Richard B. (2017). Rediscovering the crystal chemistry of borides. *Advanced Materials* 29 (21), 1-29.
- Alkan, M. (2008). *Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi yöntemi İle bor karbür tozu üretimi*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Alkan, M. (2014). *Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi yöntemi ile yeni ve özel alaşımların üretimi ve geliştirilmesi*. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Aswal, D., Sen, S., Singh, A., Rao, T. C., Vyas, J., Gupta, L. ve Sahni, V. (2001). Synthesis and characterization of MgB_2 superconductor. *Physica C: Superconductivity*, 363 (3), 149-154.
- Bansal, S. (2017). High Temperature Superconductivity A Review. *International Journal for Scientific Research*, 5, 463-466.
- Bohnenstiehl, S. D. (2012). *Thermal analysis, phase equilibria, and superconducting properties in MgB_2 and carbon doped MgB_2* . Doctoral dissertation, The Ohio State University, Ohio.
- Cheng, C. H., Zhao, Y., Zhu, X. T., Nowotny, J., Sorrell, C. C., Finlayson, T., ve Zhang, H. (2003). Chemical doping effect on the crystal structure and superconductivity of MgB_2 . *Physica C: Superconductivity*, 386, 588-592.

- Dewhurst, J. K., Sharma, S., Ambrosch-Draxl, C., ve Johansson, B. (2003). First-principles calculation of superconductivity in hole-doped LiBC: $T_c=65$ K. *Physical Review B*, 68(2), 020504.
- Du, W. (2008). *Magnesium diboride (MgB_2) superconductor research*. New York: Nova Science Publishers.
- Davari Esfahani, M. M., Zhu, Q., Dong, H., Oganov, A. R., Wang, S., Rakitin, M. S., & Zhou, X.-F. (2017). Novel magnesium borides and their superconductivity. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(22), 14486–14494.
- G., Jin, X. (2003). Effect of pb substitution in bulk superconducting MgB_2 . *Physica C: Superconductivity*, 386, 643-647.
- Hausner, H. H. (2015). *Modern materials: Advances in development and applications* 3. New York: Academic Press.
- Jones, M. E., ve Marsh, R. E. (1954). The preparation and structure of magnesium boride, MgB_2 . *Journal of the American Chemical Society*, 76(5), 1434-1436.
- Kim, J. H., Dou, S. X., Shi, D. Q., Rindfleisch, M. ve Tomsic, M. (2007). Study of MgO formation and structural defects in in situ processed MgB_2/Fe wires. *Superconductor Science and Technology*, 20(10), 1026.
- Kim, S. H., Kang, W. N., Lee, Y. J., Jun, B. H., ve Kim, C. J. (2017). Effects of heat treatment temperature on the formation of MgB_2 bulk superconductors prepared using MgB_4 and Mg powder. *Progress in Superconductivity and Cryogenics*, 19(1), 42-46.
- Mackinnon, I., Winnett, A., Alarco, J., ve Talbot, P. (2014). Synthesis of MgB_2 at low temperature and autogenous pressure. *Materials*, 7(5), 3901-3918.

- McCauley, J. W. (1990). An historical and technical perspective on SHS. *Paper presented at the 14th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramic Materials: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 1131-1881.
- Merzhanov, A. (1995). History and recent developments in SHS. *Ceramics international*, 21(5), 371-379.
- Merzhanov, A. G., Shkiro, V. M., ve Borovinskaya, I. P. (1971). *Author's Certificate of the USSR No. 255221*, 1967. Official Bulletin of Inventions and Discoveries of the USSR.
- Moore, J. J., ve Feng, H. J. (1995). Combustion synthesis of advanced materials: Part I. Reaction parameters. *Progress in Materials Science*, 39, 243-273.
- Mossino, P. (2004). Some aspects in self-propagating high-temperature synthesis. *Ceramics International*, 30(3), 311-332.
- Munir, Z. A., & Anselmi-Tamburini, U. (1989). Self-propagating exothermic reactions: the synthesis of high-temperature materials by combustion. *Materials Science Reports*, 3(6), 279-365.
- Nagamatsu, J., Nakagawa, N., Muranaka, T., Zenitani, Y., & Akimitsu, J. (2001). Superconductivity at 39 K in magnesium diboride. *Nature*, 410(6824), 63.
- Peters, J. S., Hill, J. M., & Russell, A. M. (2006). Direct reaction synthesis of Mg₂B₁₄ from elemental precursors. *Scripta Materialia*, 54(5), 813-816.
- Radev, D. D., Marinov, M., Tumbalev, V., Radev, I., & Konstantinov, L. (2005). Mechanically activated self-propagated high-temperature synthesis of nanometer-structured MgB₂. *Physica C: Superconductivity*, 418(1-2), 53-58.

- Rafieazad, M., Balci, Ö., Acar, S., ve Somer, M. (2004). Review on magnesium diboride (MgB_2) as excellent superconductor: Effects of the production techniques on the superconducting properties. *Bor Dergisi*, 2, 87-96.
- Ribeiro, R. A., Bud'ko, S. L., Petrovic, C., & Canfield, P. C. (2003). Carbon doping of superconducting magnesium diboride. *Physica C: Superconductivity*, 384(3), 227-236.
- Russell, V., Hirst, R., Kanda, F., ve King, A. (1953). An x-ray study of the magnesium borides. *Acta Crystallographica*, 6, 870-870.
- Schlachter, S. I., Goldacker, W., Frank, A., Ringsdorf, B., ve Orschulko, H. (2006). Properties of MgB_2 superconductors with regard to space applications. *Cryogenics*, 46, 201-207.
- Shi, L., Gu, Y., Qian, T., Li, X., Chen, L., Yang, Z., Qian, Y. (2004). Synthesis of ultrafine superconducting MgB_2 by a convenient solid-state reaction route. *Physica C: Superconductivity*, 405, 271-274.
- Slusky, J. S., Rogado, N., Regan, K. A., Hayward, M. A., Khalifah, P., He, T. ve Cava, R. J. (2001). Loss of superconductivity with the addition of Al to MgB_2 and a structural transition in $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$. *Nature*, 410, 343.
- Tajima, S., Masui, T., Suemitsu, N., Lee, S., ve Kakeshita, T. (2007). Impurity effects on superconductivity and anisotropy in MgB_2 . *Physica C: Superconductivity and Its Applications*, 460, 74-77.
- Takano, Y., Oguro, N., Kaieda, Y., ve Togano, K. (2004). Superconducting properties of combustion synthesized MgB_2 . *Physica C: Superconductivity*, 412, 125-129.

- Tampieri, A., Celotti, G., Sprio, S., Rinaldi, D., Barucca, G., ve Caciuffo, R. (2002). Effects of copper doping in MgB_2 superconductor. *Solid State Communications*, 121, 497-500.
- Tolendiuly, S., Fomenko, S. M., Dannangoda, G. C., ve Martirosyan, K. S. (2017). Self-Propagating High Temperature Synthesis of MgB_2 Superconductor in High-Pressure of Argon Condition. *Eurasian Chemico-Technological Journal*, 19, 177-181.
- Varin, R. ve Chiu, C. (2006). Synthesis of nanocrystalline magnesium diboride (MgB_2) metallic superconductor by mechano-chemical reaction and post-annealing. *Journal of Alloys and Compounds*, 407, 268-273.
- Varma, A., Rogachev, A. S., Mukasyan, A. S., ve Hwang, S. (1998). Combustion synthesis of advanced materials: principles and applications. In *Advances in Chemical Engineering*, 24, 79-226.
- Yang, Y. F., Wang, H. Y., Zhao, R. Y., & Jiang, Q. C. (2009). Effect of Reactant Particle Size on the Self-Propagating High-Temperature Synthesis Reaction Behaviors in the Ni-Ti-B 4 C System. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 40(1), 232-239.