

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KENDİLİĞİNDEN İLERLEYEN YÜKSEK SICAKLIK SENTEZİ YÖNTEMİ ile
KROM DİBORÜR TOZU ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Buket TUNÇER

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

MAYIS 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KENDİLİĞİNDEN İLERLEYEN YÜKSEK SICAKLIK SENTEZİ YÖNTEMİ ile
KROM DİBORÜR TOZU ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Buket TUNÇER
506121227**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Onuralp YÜCEL

MAYIS 2015

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün **506121227** numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **BUKET TUNÇER**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**KENDİLİĞİNDEN İLERLEYEN YÜKSEK SICAKLIK SENTEZİ YÖNTEMİ ile KROM DİBORÜR TOZU ÜRETİMİ**”başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Onuralp YÜCEL**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Nilgün KUŞKONMAZ**
Yıldız Teknik Üniversitesi

Yard. Doç.Dr. Mehmet Şeref SÖNMEZ
İstanbul Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **04 Mayıs 2015**
Savunma Tarihi : **28 Mayıs 2015**

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca tez yönetimimi üstlenen değerli hocam Prof. Dr.Onuralp YÜCEL’e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım süresince tüm sorularımı güleryüzle yanıtlayan ve desteklerini esirgemeyen Murat ALKAN, Mehmet BUĞDAYCI, Ahmet TURAN, Doğa BİLİCAN ve Sevinç RAHİMİ’ye teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarımındaki katkılarından dolayı Prof. Dr. Erdem DEMİRKESEN, Z. İnci KOL ve Hakan MORCALI’ya teşekkürlerimi sunarım.

Her daim yanımda olan ve varlıklarıyla beni yükselten kıymetli arkadaşlarım Ayşe Ece YILDIZÇELİK, Meltem BOLLUK, Emre YILMAZ, Özge AKIN, Simge AKIN, Fulya KARABACAK, Serkan BAŞLAYICI, Mert ÇORBACI, Can Berk CEBECİ, Pınar YURDAER, Hakan KUM, Sena YAVUZ, Sinem ESKİN ve Sercan ÖZDEMİR’e teşekkürü borç bilirim.

Mayıs 2015

Buket Tunçer
Metalurji ve Malzeme Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ.....	1
2. TEORİK İNCELEME	3
2.1 Krom Borürler	3
2.2 Krom Diborür	6
2.3 Krom Diborür Üretim Yöntemleri	9
2.3.1 Mekanokimyasal sentez	9
2.3.2 Karbotermik redüksiyon	11
2.3.3 Düşük sıcaklık sentezi.....	12
2.4 Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi (SHS).....	13
2.4.1 SHS reaksiyonlarında sıcaklık değişimleri	16
2.4.2 SHS kinetiği	19
2.4.3 SHS teknoloji çeşitleri	20
2.4.4 SHS yönteminin avantajları	23
3. TERMODİNAMİK İNCELEMELER	27
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	33
4.1 SHS Deneylerinde Kullanılan Hammaddeler.....	33
4.2 SHS Deneylerinin Yapılışı	34
4.3 Liç Deneylerinin Yapılışı	35
4.4 Karakterizasyon Çalışmaları	37
5. DENEY SONUÇLARI VE SONUÇLARIN İRDELENMESİ	39
5.1. SHS Deneylerinin Sonuçları ve Sonuçların İrdelenmesi	39
5.2. Çözümleme Deneylerinin Sonuçları ve Sonuçların İrdelenmesi.....	44
6. GENEL SONUÇ ve ÖNERİLER	49
REFERANSLAR.....	51
EKLER.....	55
ÖZGEÇMİŞ.....	65

KISALTMALAR

ΔH°	: Oluşum Entalpi Değişimi
ΔG°	: Oluşum Serbest Enerji Değişimi
ΔS°	: Oluşum Entropi Değişimi
AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
C_p	: Isı Kapasitesi
$C_p(P_j)$	: Ürünlerin Isı Kapasiteleri
DBTT	: Ductile to Brittle Transition Temperature
$H(P)$	: Ürünlerin İhtiyaç Duyduğu Isı
$H(R)$	: İstenilen Sıcaklığın Oluşması için Gereken Isı
HIP	: Hot Isostatic Pressing
$L(R_i)$	: Faz Değişiminin Gizli Isısı
$L(P_j)$	: Ürünlerin Gizli Isısı
MA	: Mega Amper
MPa	: Mega Paskal
MW	: Mega Watt
SEM	: Scanning electron Microscope
SHS	: Self Propagating High Temperature Synthesis (Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi)
STIM	: Sentetik Sert Takım Malzemeleri
T_0	: Başlangıç Sıcaklığı
T_{ig}	: Tutuşma Sıcaklığı
T_{ad}	: Adyabatik Sıcaklık
T_c	: Gerçek Tutuşma Sıcaklığı
TEM	: Transmitting Electron Microscope
XRD	: X-Ray Diffraction

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Krom Borürlerin Fiziksel Özellikleri [17].	8
Çizelge 4.1 : SHS Deneylerinde Kullanılan Hammaddelerin Bileşimleri.	34
Çizelge 4.2 : SHS Deneylerinde Kullanılan Magnezyum Tozunun Elek Analizi.	34
Çizelge 5.1 : SHS Deney Parametreleri.	39
Çizelge 5.2 : S1-S2-S3-S4 deneylerinde tespit edilen fazlar.	41
Çizelge 5.3 : S5-S6-S7-S8 deneylerinde tespit edilen fazlar.	42
Çizelge 5.4 : S9-S10-S11 deneylerinde tespit edilen fazlar.	44
Çizelge 5.5 : 1. faz çözömlendirme deneylerine ait veriler.	45
Çizelge 5.6 : 2. faz çözömlendirme deneylerine ait veriler.	45
Çizelge 5.7 : 3. faz çözömlendirme deneylerine ait veriler.	45

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Cr-B İkili Sistemi Faz Diyagramı [5].	8
Şekil 2.2 : Mekanik Alaşımlama Prosesinin Öğütme Prensibi [18].	9
Şekil 2.3 : CrB ve CrB ₂ Düşük Sıcaklık Sentezinin Şematik Gösterimi [20].	12
Şekil 2.4 : Ürünlerin XRD Analizi (a. Oda sıcaklığı, b. 400°C, c. 600°C, d. 1000°C) [20].	13
Şekil 2.5 : Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi Yönteminin (SHS) Şematik Gösterimi [24].	15
Şekil 2.6 : SHS reaksiyonunda faz dönüşümü içermeyen durumda, reaktanlar ve ürünler için entalpi-sıcaklık değişiminin şematik gösterimi [27, 28].	17
Şekil 2.7 : SHS sisteminde yanma dalgasının yapısı: I- Başlangıç karışımı, II- Ön ısınma, III- Yanma bölgesi, IIIa- Yanma arkası bölge, IV- Faz ve yapı dönüşümleri, V- Ürünlerin soğuması, VI- Nihai SHS ürünleri [22].	18
Şekil 3.1 : Cr, Mg, B Oksitleri için Ellingham Diyagramı.	28
Şekil 3.2 : Reaktarlarda Değişen Mg Oranının SHS Ürünüde Oluşması Muhtemel Fazlara Etkisi.	28
Şekil 3.3 : 0,5 mol Cr ₂ O ₃ için Reaktarlarda Değişen Mg Oranının SHS Ürünüde Oluşması Muhtemel Fazlara Etkisi.	29
Şekil 3.4 : Reaktarlarda Değişen B ₂ O ₃ Oranının SHS Ürünüde Oluşması Muhtemel Fazlara Etkisi.	30
Şekil 3.5 : Mg ilavesinin Adiyabatik Sıcaklığa Etkisi.	30
Şekil 3.6 : 0,5 mol Cr ₂ O ₃ için Mg ilavesinin Adiyabatik Sıcaklığa Etkisi.	31
Şekil 4.1 : Magnezyum Tozunun X-ışını Analizi.	33
Şekil 4.2 : SHS deney düzeneği 1) Güç kaynağı, 2) Cu bağlantı kablosu, 3) Direnç teli, 4) Başlangıç hammadde karışımı, 5) İki parçalı Cu SHS potası.	35
Şekil 4.3 : Çözümleme deneyleri şematik gösterimi (1. Isıtma ve manyetik karıştırma sistemi, 2. Kontak termometre, 3. Cam beher, 4. Liç çözeltisi, 5. Manyetik balık).	37
Şekil 5.1 : SHS deneylerinin saçılma oranları.	40
Şekil 5.2 : S1-S2-S3-S4 numaralı SHS deneylerine ait X-ışını analiz sonuçları.	41
Şekil 5.3 : S5-S6-S7-S8 numaralı SHS deneylerine ait X-ışını analiz sonuçları.	42
Şekil 5.4 : S1-S2-S3-S4 numaralı SHS deneylerine ait X-ışını analiz sonuçları.	43
Şekil 5.5 : Liç deneyleri sonrasında hesaplanan % verim.	46
Şekil 5.6 : L11 nolu liç ürünü ile ticari kalitedeki krom diborüre ait X-ışını analizleri.	47

KENDİLİĞİNDEN İLERLEYEN YÜKSEK SICAKLIK SENTEZİ YÖNTEMİ ile KROM DİBORÜR TOZU ÜRETİMİ

ÖZET

Gerçekleştirilen tez çalışmasında, ileri teknoloji seramiklerinden biri olan krom diborür tozunun kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi yöntemi (Self-propagating High-temperature Synthesis: SHS) ile üretim koşulları araştırılmıştır.

Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (Self-propagating high temperature synthesis: SHS) bir çok ileri teknoloji seramiğin üretiminde kullanılmaktadır. Bu yöntemde; metaloksit ve metalik tozlar istenen nihai ürünü verecek ve tepkimenin serbest enerjisi negatif olacak bileşimde ve stokiyostride karıştırılır. Tepkimeler koruyucu gaz atmosferinde gerçekleştirilebildiği gibi, açık atmosferde de gerçekleştirilebilmektedir. Sisteme tepkimenin başlamasını sağlayacak enerji bir varyak yardımı ile verilir. Reaksiyonun serbest enerji değişimi negatif olduğu için ısı veren tepkime esnasında yüksek miktarda enerji açığa çıkar ve bu durum tepkimenin sürekli devam ederek girenlerin tamamının ürüne dönüşmesini sağlar. SHS yöntemiyle üretim genellikle iki aşamalıdır ve tepkime sonrası oluşan yan ürünler asit liçi ile çözeltiye alınarak istenen ürün saflaştırılmaktadır.

Deneyisel çalışmalar; termodinamik incelemeler, krom diborür bileşiklerini içeren seramiklerin elde edildiği SHS deneyleri ve yan ürünlerin uzaklaştırılarak krom diborür yapılarının serbestleştirildiği çözümlendirme deneyleri ve karakterizasyon çalışmaları olmak üzere dört aşamadan oluşmaktadır.

Tez çalışmasının ilk aşamasını oluşturan termodinamik incelemeler FactSageTM 6.3 termokimyasal veritabanı yazılımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Termodinamik çalışmalarda yazılımın bünyesinde bulunan çeşitli modüller kullanılarak; SHS deneylerinde üretilen alaşımların bileşimleri ve bu bileşimlere ulaşmak için kullanılacak hammaddelerin miktarları, SHS reaksiyonları sırasında üretilen enerjiler ve ulaşılabilecek adiabatik reaksiyon sıcaklık değerleri hesaplanmıştır.

Çalışmanın ikinci aşamasında, borik asidin kalsinasyonu ile elde edilen bor oksit, krom kaynağı olarak kullanılan krom oksit tozları ve redükleyici hammadde olan magnezyum tozları ile SHS prosesine tabi tutularak çeşitli kromdiborür bileşiklerini içeren ürünler elde edilmiştir.

SHS deneyleri sonunda sinterleşmiş, sert ve süngerimsi yapıda ürünler elde edilmiştir. Bu ürünler halkalı değirmenlerde farklı sürelerde öğütülerek tozlaştırılmıştır. X-ışını analizleri sonucu ürünlerin krom diborürlü bileşiklerin yanında, MgO ve $Mg_3B_2O_6$ yapılarını da içerdiği görülmüştür.

Yapılan Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi deneylerine ait ürünler arasında optimum sonuçlar 0,22 mol Cr_2O_3 , 0,45 mol B_2O_3 ve 2 mol Mg reaktan ile gerçekleştirilen numunede sağlanmıştır.

Çözümleme kademesinde ise süngerimsi yapıdaki SHS ürününde bulunan safsızlıkların giderilerek kromdiborür yapılarının serbestleştirilmesi üzerinde çalışılmıştır. Çözümleme deneylerinde % 65'lük HNO_3 ve % 37' lik HCl asit kullanılmıştır.

Gerçekleştirilen çalışmalar sonucu, kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık yöntemi ve ardından yapılan çözümleme işlemi ile kromdiborür tozu üretiminin başarıyla gerçekleştirildiği görülmüştür. SHS ürünlerinde bulunan magnezyum oranı yüzde 0,12'ye düşürülmüştür.

CHROMIUM DIBORIDE POWDER PRODUCTION via SELF- PROPAGATING HIGH TEMPERATURE SYNTHESIS

SUMMARY

In this study, Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS) method was conducted for production of chromium diboride with a high energy efficient, fast and low-cost powder production technique. During the experimental studies, the effects of the amount of initial mixture and the reaction parameters on the reaction efficiency and the compositions of SHS alloys were investigated. Experimental studies that is performed for production of chromium diboride powder via SHS can be divided into four sections: Thermochemical Investigations, SHS Reactions, Refinement Studies and Characterization of Products.

Self-Propagating High-Temperature Synthesis is one of the important methods to synthesize advanced materials such as ceramics; abrasives, cutting tools and polishing powders, resistive heating elements, shape-memory alloys; high-temperature structural alloys; master alloys; neutron attenuators as well as conventional metals and their alloys. Although the discovery of metallothermic reactions (Beketov 1865; Goldschmidt 1895) is earlier, combining with flame propagation theories and the first gasless metallothermic combustion experiments were conducted by Merzhanov et al. in the middle of 1960s. Self-Propagating High-Temperature Synthesis reactions are highly exothermic. Thus, the propagation of reactions and the yield of reaction products continue in self-sustaining mode without requiring additional heat or energy.

Before Self-Propagating High-Temperature Synthesis experiments, thermochemical investigations were performed to estimate the possible product compositions, required mixtures of the raw materials, generated energy and maximum adiabatic temperatures of SHS reactions by using FactSageTM 6.3 thermochemical databases software. Thermodynamic calculations were made by using the advanced “Phase Diagram”, “Reaction” and “Equilib” module of FactSageTM 6.3 with Fact, FS, SGTE, BINS databases. Binary and ternary phase stability diagrams of selected alloy groups were plotted by using “Phase Diagram” module with SGTE (Scientific Group Thermodata Europe) database and estimated alloy compositions were selected due to the solidification graphs of these alloy systems. Amount of the raw materials used to obtain the estimated alloy compositions were calculated and “Reaction” and “Equilib” modules of FactSageTM 6.3 were used to determine the reaction characteristics. Gibbs free energy (ΔG), enthalpy (ΔH), entropy (ΔS), specific heat (C_p) and equilibrium constant (K_{eq}) of SHS reactions were calculated by using Factsage.

Specific heat is the main process parameter for Self-Propagating High-Temperature Synthesis reactions; it shows whether a Self-Propagating High-Temperature Synthesis reaction is self sustaining or not. The specific heat is the amount of heat required to change a unit mass of a substance by one degree temperature. If specific heat is between 2250-4500 J/g, then it can be said Self-Propagating High-Temperature Synthesis reaction is available for the reactants. Under this range the reaction will not occur and over these values SHS reaction would be explicable. Furthermore, for the main reaction in the present study, specific heat was calculated and it is between the value of 2250-4500 J/g.

Another main process parameter is adiabatic temperature and it also shows if the reaction is self-sustaining or not. According to adiabatic temperature of the CrB_2 production reaction, it can be said it is high enough to occur in a self-sustaining way. Adiabatic temperature was calculated by using FactSage Thermodynamic Databases.

Self-Propagating High-Temperature Synthesis experiments were carried out sequential synthesis process. The formation of CrB_2 was conducted using the raw materials (Cr_2O_3 , B_2O_3 , Mg). Initial molar composition ratios for each mixture were calculated and the mixtures were mixed thoroughly for 15 minutes in a turbula mixer and poured into Self-Propagating High-Temperature Synthesis crucible. Cr- Ni wire was placed at the top of crucible and the reaction realized by passing current through the wire.

After triggering occurs, a highly exothermic reaction takes place. Self-sustaining reaction propagates throughout the Self-Propagating High-Temperature Synthesis mixture, yielding the desired product. Then, Self-Propagating High-Temperature Synthesis product was discharged, crushed and grounded via ring mill.

X-ray diffraction analysis showed that SHS products contained mostly MgO together with $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ (kotoite phase) that was formed by the reaction between non reduced B_2O_3 and MgO.

The powder mixture produced from Self-Propagating High-Temperature Synthesis by using different amounts of B_2O_3 , Cr_2O_3 and Mg was firstly leached with 37 % HNO_3 acid and for the following specimens 65 % HCl acid was used for leaching, to remove MgO and $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ in the second stage of the experiments.

During the Self-Propagating High-Temperature Synthesis experiments, while all experiments were carried out under air atmosphere, the last experiment (11th experiment) was carried out under Argon-atmosphere, in order to see whether there's a difference from air and Argon atmosphere in terms of final composition product. The results showed that there's not much difference between air and Argon atmosphere.

The temperature of the leaching solution was increased up to 80°C within two minutes just after the addition of powder. While there was no significant effect of temperature on the dissolution of MgO, hot acid provided complete dissolution of $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$. No change in the colour of powder was observed after the removal of impurities.

All the leaching experiments were investigated at 400 rpm stirring rate with 10. After the S/L separation CrB_2 based filter cakes were obtained.

Leaching experiments that was carried out has showed that HNO_3 was not able to remove the Mg-including phases from the products.

Consequently, the production of chromium diboride powder has been successfully carried out by Self-Propagating High-Temperature Synthesis following by HCl leaching. After the leaching experiments carried out with HCl, Mg inclusions were removed up to 0,12 %.

The results of chemical analyses which were conducted to leaching solution and XRD analyses of leaching cake showed that CrB_2 powder was formed and MgO and Mg-borates phases mostly eliminated.

1. GİRİŞ

Sürekli gelişen ileri teknoloji seramiklerin kullanışlı olması, istenilen şeklin verilebilmesi gibi avantajları; ticari olarak birçok endüstride, kompleks alanlarda yer alma imkanı sağlamıştır.

Karbürler, borürler, nitrürler ve silisitler şeklinde gruplandırılan ileri teknoloji seramikler arasında yer alan borürlerin; yüksek erime sıcaklığı, kimyasal stabilite, termal iletkenlik, darbe ve korozyon dayanımı gibi üstün özelliklere sahip olması borürleri yüksek sıcaklık uygulamaları bakımından oldukça uygun kılmaktadır.

Metal borürler, genel olarak, yüksek sertlik, yüksek ergime noktası, yüksek termal iletkenlik, yüksek elektriksel iletkenlik, düşük yoğunluk ve yüksek kimyasal kararlılık gibi özelliklere sahiptirler. Bu özellikler, ileri teknoloji alanlarında kullanım yeri bulmalarına neden olmaktadır. Metalurjiden elektronik sektörüne kadar çok geniş bir alanda kullanım yerleri bulunmaktadır.

Metal borürler arasında üstün darbe ve yüksek sıcaklık dayanımı ile dikkat çeken krom borürler üretim maliyetinin düşük olması ve mühendislik kullanım alanlarının geniş olması gibi sebeplerle günümüzde oldukça ön planda bulunmaktadır.

Bu çalışmadaki amaç, ticari kalitedeki krom diborüre yakın safiyette krom diborür tozu üretmektir. Her bir işlemde gerçekleşmesi muhtemel reaksiyon gelişimleri dolayısıyla üründe olabilecek az da olsa farklılıkların yanı sıra hidrometalurjik proses gereksinimi gibi dezavantajlar oluştursa da; çok düşük enerji tüketimi (sadece reaksiyonun başlatılması için gerekli başlangıç ısısı), prosesin birkaç saniye sürede tamamlanması, basit teknoloji gerektiren proses teçhizat gereksinimleri (reaksiyon potası, çözündürme tankı vs.), reaksiyonun soğuma aşamasının kontrol altına alınabilmesi ve bazı ilaveler sayesinde CrB_2 tozlarının nano boyuta kadar indirilebilme olanağı gibi üstünlükleri nedeniyle SHS ile toz üretimi tekniği seçilmiştir.

2. TEORİK İNCELEME

2.1 Krom Borürler

Krom borürler tamamıyla metalik karaktere sahiptir ve iyi elektriksel iletkenlikleri ile bilinmektedir. Ayrıca sertlik değeri ve ergime noktası yüksektir. Ergime noktası 2700°C civarında ölçülmüştür. Krom borürler birçok kimyasal reaktife karşı dayanıklıdır. Ancak erimiş Na_2O_2 veya nitrat, karbonat karışımlarında çözülebilirler. Yüksek sertlikleri sebebiyle elmas yerine kullanılabilirler [1].

İlk olarak bir Cr-B karışımının elektrik ark ocağında kızdırılmasıyla Moissan tarafından kristal yapıda bir krom borür elde edilmiştir [2]. 10 g krom, 2.1 g B, 6 dk. Elektrik fırınında ergitilmiş gri kristal yapıda ve kesilme yüzeylerinde metalik parlaklık gösteren ağırlıkça % 82 Cr içeren bir ürün elde edilmiştir ki bu da CrB'ye denk gelmektedir. Çeşitli oranlarda hazırlanan Cr-B karışımları yüksek frekans indüksiyon fırınında vakumda 1600°C de sinterleştirildiğinde CrB, Cr_3B_2 , Cr_3B_4 ve CrB_2 fazları elde edilmiştir. Mg ve MgF_2 ilave edilmiş $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ karışımları 1000°C de elektroliz edilmesiyle Cr_3B_2 elde edilmiştir [2].

CrB bileşiği %17.22 (kütlece) B içerir. Bileşenlerinden termik indirgeme ile alüminatermik yolla ve eriyik elektrolizi ile elde edilir. Rombik kristal yapıdadır. İğne şeklinde kristaller oluştur. Kristaller rombik bipiramidal simetri gösterir. Kendine özgü kristal tipi vardır. Yoğunluk 6.05 g/cm³ olarak ölçülmüş, 6.11 g/cm³ olarak da kristal verilerinden hesaplanmıştır. Sertlik mohs olarak yaklaşık 8 olarak verilmiştir. Erime noktası 1550 ± 50°C ve 2000 ± 50°C olarak verilmiştir. Zayıf ferromanyetiktir. Spesifik elektrik direnci yaklaşık 64 µohm.cm dir [2].

CrB Kimyasal reaktiflere karşı Cr_3B_2 gibi davranır ancak biraz daha kolay etkilenir. Havadan etkilenmez. O_2 akımında ısıtılmasında pratik olarak değişmez ancak hafif renk değişimi gösterir. CrB'nin asitlere karşı davranışlarındaki bilgiler genelde birbirinden ayrılır. Bunun sebebinin çeşitli araştırmacılar tarafından elde edilen örneklerin içindeki safsızlıkların farklı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [2].

Tucker'e göre CrB sıcak asitlerden az miktarda etkilenir. H_2F_2 , HCl ve H_2SO_4 çözeltilerinden yavaş etkilenir [2]. Andreux'a göre CrB diğer Cr-borürlerde olduğu gibi HCl ve H_2SO_4 ile hafifçe parçalanır. Wedeking'e göre CrB, H_2F_2 çözeltisinde çözülmez, HCl ve H_2SO_4 den çok az etkilenir ve konsantre H_2SO_4 içinde ısıtıldığında SO_2 çıkışı ile birlikte indirgenir, HNO_3 'ten etkilenmez. (Konsantre HNO_3 den pratik olarak, seyreltik HNO_3 den hiç etkilenmez. HNO_3 ve kral suyu yavaşça etkiler.) H_2F_2 , HNO_3 karışımları CrB'yi hiç çözmez. CrB, perklorik asitten yavaş etkilenir. Perklorik asit CrB'yi çözen yegâne asittir. Alkali çözeltilerden hiç etkilenmez. Ergimiş Na_2O_2 ve nitrat-karbonat karışımları CrB'yi tamamen çözer. CrB ergimiş Na_2O_2 de gümüş kapsül içinde çözülebilir ki bu esnada Cr(VI) borat oluşur. CrB, ergimiş alkali reaktantlarla hafifçe parçalanır. Wedeking'e göre CrB; KOH, Na_2CO_3 , $NaNO_3$ ve $KClO_3$ 'tan ergimiş durumda biraz etkilenir. Ergimiş kükürt, CrB ile reaksiyona girerek tamamen bor sülfür ve krom sülfürlere dönüşür [2].

Krom borür sisteminde CrB, Cr_2B , Cr_5B_3 , Cr_3B_4 , Cr_2B_3 , Cr_2B_2 ve CrB_4 olmak üzere 7 adet bileşik sentezlenmiştir. Krom borürler şu yöntemlerle sentezlenebilir:

1. Elementel Bor ve Krom tozlarının reaksiyonu
2. Cr_2O_3 'ün borotermik yöntemi ile indirgenmesi
3. Cr_2O_3 'ün borkarbür ile indirgenmesi
4. B_2O_3 ve Cr_2O_3 'ün metalotermik indirgenmesi

Literatürde birkaç alternatif yöntem daha belirtilmiştir. Örneğin; Ma ve arkadaşları CrB nanorodları $650^\circ C$ sıcaklıkta eriyik susuz $AlCl_3$ tuzunun bulunduğu bir otoklav içerisinde indirgeme-boronasyon yöntemiyle sentezlemişlerdir [3]. Qin vd. $600^\circ C$ de katı-katı reaksiyon yöntemi ile $CrCl_3$, MgB_2 ve reaktif olarak Mg kullanarak nanokristal CrB elde etmişlerdir [4]. Kuznetsov vd. $CrCl_3$ 'ün alkali metal borhidrürleri tarafından indirgenmesi ile krom borürü termal olarak elde etmiştir. Bu çalışmada CrB_2 'nin sentezi üzerine araştırma yapılmıştır. Bu yöntemde Cr_2O_3 'ün bor karbürü indirgemesiyle CrB_2 elde etmiştir. Reaksiyon aşağıdaki gibidir [5].



Jianhua Ma ve arkadaşları (2003), CrB'yi eriyik tuzun bulunduğu bir otoklav içerisinde 650°C'de kendi gerçekleştirdikleri bir metotla sentezlemiştir [3]. Yapılan sentez aşağıdaki tepkimeye göre gerçekleşir.



Elde edilen ürün, elektron mikroskobu ile analiz edilmiştir. Bu analiz sonucunda numunenin 10 – 30 nm çapı ve maksimum 1.5 µm uzunluğunda tek kristalli nanorodlardan oluştuğu tespit edilmiştir. X-ışınları cihazında yapılan analizler sonucunda ise numunenin ortorombik CrB olduğu belirlenmiştir. Termogravimetrik analiz sonuçları ürünün 630°C altında çok iyi anti-oksidan özelliğe sahip olduğunu göstermiştir.

CrB, yüksek erime noktası, yüksek kimyasal kararlılık, yüksek sertlik ve kuvvet gibi özelliklerinden dolayı bugünlerde büyük teknolojik öneme sahiptir. Bu sebeple yapı malzemelerinde de uygulama alanı bulmaktadır. CrB'nin yaklaşık 900°C'de sentezlendiği bilinmektedir [3].

Metin Usta ve arkadaşları, 940°C sıcaklıkta; 2, 4 ve 8 saatlik işlem sürelerinde saf Nb, W ve Cr elementlerini borürleri haline getirmişlerdir. Yaptıkları bu çalışmada saf Nb, saf W ve saf Cr yüzeyinde oluşan borür tabakalarının bazı mekanik özelliklerini incelemiştir. Borürlerine çevrilen bu metaller, diğer bir ifadeyle yüzeyinde borür tabakaları oluşan bu metaller, XRD, SEM ve Mikrosertlik ile test edilmiştir. X-ışınları çalışması NbB₂, WB, CrB'nin varlığını göstermiştir. Ardından Nb, W ve Cr yüzeyinde oluşan borür katmanlarının sertlik değerleri ölçülmüştür. Ölçülen sertlik değerleri sırasıyla 2500 HV, 2500 HV ve 1700 HV iken; saf Nb, W ve Cr sertlik değerleri ise sırasıyla 110 HV, 445 HV ve 115 HV dir. Daha sonra borür tabakasının kalınlık ölçümleri yapılmıştır. Tabaka kalınlıkları şöyledir; NbB₂ tabaka kalınlığı 8µm'den 22µm'ye, WB tabaka kalınlığı 10µm'den 42 µm'ye, CrB tabaka kalınlığı 4µm'den 12µm'ye ulaşmıştır. Yapılan bu ölçüm işlemlerinden sonra WB 'nin tabaka kalınlığının diğer iki borür tabakasından daha kalın olduğu görülmüştür. Saf Nb, W, Cr borürlerinin tanımlamaları literatürde bulunmasına rağmen bu çalışma saf refrakter elementlerin yararlı olacağının anlaşılmasını sağlamıştır [1].

Li Qin ve arkadaşları, 600°C de kendi geliştirdikleri yeni bir yöntem ile CrB nanokristallerini başarılı bir şekilde sentezlemiştir. Sentez bir otoklav içerisinde aşağıdaki reaksiyona göre gerçekleşmektedir.



Bu sentez bir otoklav içerisine CrCl₃, MgB₂ ve Mg koyularak gerçekleştirilmiştir. X-ışınları kırınım cihazı ile CrB örneğinin ortorombik yapıda olduğu belirlenmiştir. Çekilen TEM görüntüleri ise ince tüy şeklindeki tipik CrB kristallerinin yaklaşık 50–100 nm uzunluğa ve 10 nm’den daha küçük çapa sahip olduğunu göstermiştir.

Termogravimetrik analiz sonucunda CrB nanokristallerinin oksitlenme direncinin, CrB’nin kütlesinden (bulk) çok daha düşük olduğu görülmüştür. Geleneksel olarak metal borürler çeşitli yüksek sıcaklık reaksiyonları ile hazırlanırlar. Örneğin; yüksek sıcaklıklarda metal elementlerin bor ile doğrudan birleşmesi, eriyik tuz banyolarında elektroliz işlemi ya da çeşitli termik indirgeme prosesleri gibi. Son zamanlarda düşük sıcaklıklardaki metal borür sentez reaksiyon prosedürlerini basitleştirmek için çeşitli çalışmalar vardır. Örneğin; Y.Gu ve arkadaşları TiB₂ nanokristallerini, 400°C’de titanyum tetraklorürün metalik sodyum ve amorf bor ile gerçekleştirdiği termal benzer reaksiyonuyla hazırlamıştır.

Geçiş metallerinin borürleri; yüksek erime sıcaklıkları, sertlikleri, düşük yoğunlukları, yüksek kimyasal kararlılıkları, iyi aşınma dirençleri ve bunun gibi birçok özelliğinden dolayı geniş uygulama alanı bulur (Örneğin; yüksek sıcaklık malzemeleri, yüzey koruma malzemeleri olarak kullanımı gibi) [6].

2.2 Krom Diborür

Krom diborür (CrB₂) sert, aşınma dayanımı yüksek, termal açıdan stabil ve kimyasal olarak inerttir. Metaller, metal içeren seramikler ve sert alaşımların koruyucu kaplamalarının üretiminde kullanılır. Kromborür üretim ve kullanımına dair mevcut verilerin analizi sonucu, kromborür üretimi 3 ayrı şekilde yapılır:

1. Kromun borlanması ile kromborür üretimi,

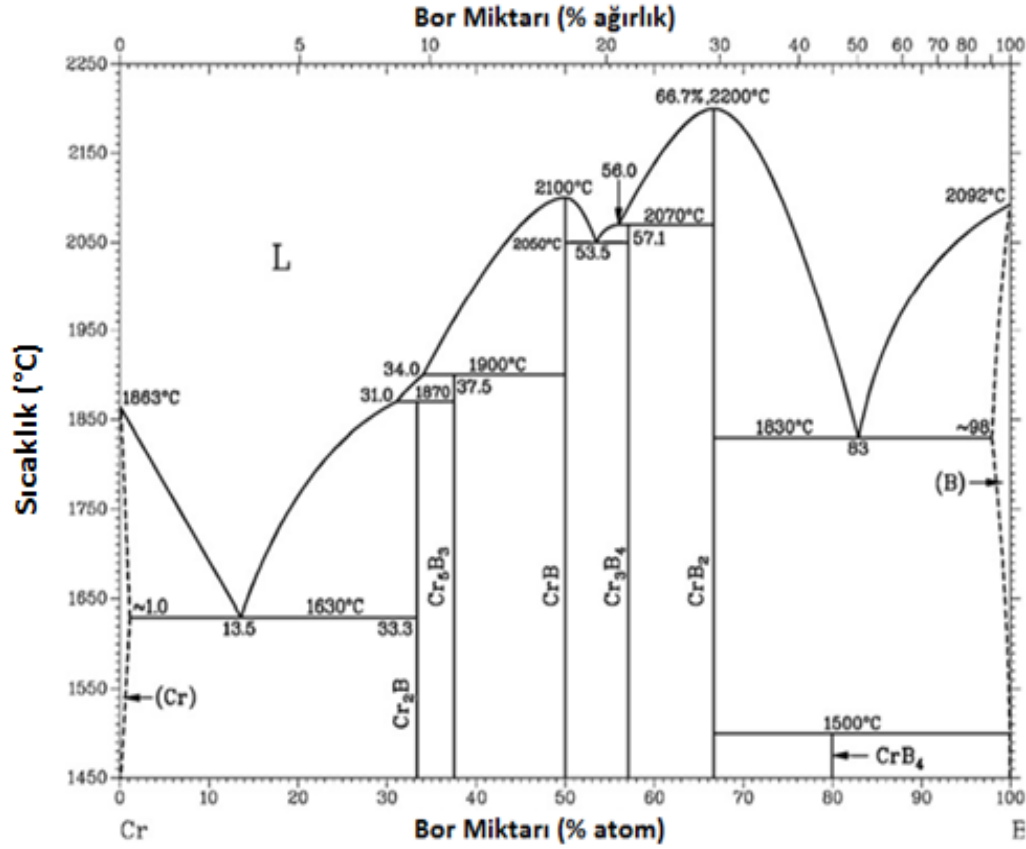
2. Oksijensiz ortamda (vakum veya inert gazlar yoluyla) karbon veya karbürlerin indirgeyici ajan olarak kullanılması ile elde edilen kromoksitin redüksiyon ürünlerini (kromoksit ve boroksit karışımları) içeren üretim yöntemi,
3. Magnezyum vasıtasıyla krom, kromlu bileşikler ve gaz fazındaki krom-bor-hidrojen karışımının indirgenmesi ile gerçekleştirilen yöntemler.

İlk yöntemle üretilen kromborür genellikle toz metalurjisinde kullanılır. İkinci yöntemle üretilen kromborür koruyucu kaplamalarda kullanılır. Üçüncü yöntemle üretilen kromborür ise kompozitlerde kullanılmaktadır.

Kromborür kullanımına dair beklentiler; alaşım modifikasyonu, kompozit galvanik kaplama vb. nanotoz olarak üretilmesine yönelik yöntemler üzerine yoğunlaşmıştır [4]. CrB_2 , karbür ve borür gibi yüksek performanslı seramik malzemelerin iyileştirilmesinde katkı sağlar. CrB_2 ile ilgili literatür bilgisi diğer krom borürlere kıyaslandığında oldukça sınırlı kalmaktadır.

Cr-B sistemi için, Şekil 2.1'de gösterilen 6 adet krom borür (Cr_2B , Cr_5B_3 , CrB , Cr_3B_4 , CrB_2 , and CrB_4) bulunmaktadır [7]. Bu krom borür bileşiklerinin arasında CrB_2 , 2200°C erime noktası ile en stabil bileşiktir ve yapı malzemesi, kesici aletler üzerindeki sert kaplama ve mekanik parçaların üzerindeki aşınma ve korozyon dayanımı sağlayan koruyucu tabaka için oldukça uygundur [8,9]. Katkı maddesi olarak CrB_2 , B_4C 'nin mekanik ve elektrik özelliklerini ve oksidasyon dayanımını iyileştirir [10,11]. Krom borürlerin hazırlanmasında, CrB_2 en çok üretilen fazdır. Iizumi ve Arkadaşları [12], krom ve bor tozlarını seyyar bilyeli değirmende 20-40 saat süreyle öğütürerek ve 900-1000°C'de 2 saat boyunca tavlayarak saf halde CrB ve CrB_2 elde etmiştir. Peshev ve arkadaşları. [13], CrB_2 üretmek için 1600°C'de Cr_2O_3 'ün borotermik redüksiyonunu gerçekleştirmiştir.

Krom oksit ve amorf bor kullanılarak kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık senteziyle Yeh ve Wang [14], farklı B/ Cr_2O_3 oranlarında hem monolitik ve hem de kompozit formlarda olmak üzere 3 krom borür (Cr_5B_3 , CrB , ve CrB_2) üretmiştir. Sonber ve arkadaşları [15], karbonat varlığında 1700°C'de 2 saat boyunca Cr_2O_3 'yu B_4C ile redükleyerek CrB_2 sentezlemiştir. Tek fazlı CrB_2 oluşumu için optimum numune kompozisyonu, B_2O_3 'ün buharlaşmasından kaynaklanan bor kaybını telafi edecek şekilde, $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{B}_4\text{C}:\text{C} = 1:1.2:1.31$ şeklinde belirlenmiştir [16].



Şekil 2.1: Cr-B İkili Sistemi Faz Diyagramı [5].

Özel refrakterler olarak krom borürler, Cr-karbürler ve Cr-silisitler yeni yüksek sıcaklık malzemeleri olarak özel uygulamalarda kullanılmaları amaçlanmaktadır [16]. Krom ve bor bileşikleri, yüksek erime sıcaklıkları sayesinde yüksek mukavemet, kimyasal stabilite ve sertlik gerektiren uygulamalarda kullanılabilme kabiliyetini haizdir (Çizelge 2.1) [17].

Çizelge 2.1 : Krom Borürlerin Fiziksel Özellikleri [17].

Borür	Molar Ağırlık (g/mol)	Yoğunluk (su=1)	Erime Sıcaklığı (°C)	Fiziksel Tanım
CrB	62.807	6.1	2,100	Refrakter, Orthorombik
CrB ₂	73.618	5.22	2,200	Refrakter, Hekzagonal
Cr ₅ B ₃	292.414	6.10	1,900	-

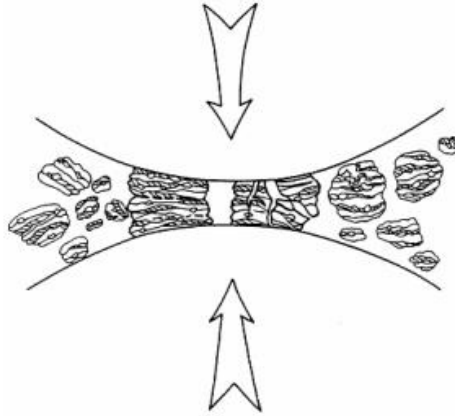
2.3 Krom Diborür Üretim Yöntemleri

2.3.1 Mekanokimyasal sentez

Mekanokimyasal sentezleme, yüksek enerjili bir bilyalı öğütücü içinde, tekrarlanan soğuk kaynaklanma, kopma ve yeniden kaynaklanma sonucu kontrollü ve ince bir yapıya sahip kompozit tozlarının üretilbildiği bir toz metalurjisi yöntemidir. Mekanokimyasal yöntem adından da anlaşılacağı gibi mekanik ve kimyasal olarak iki adımda gerçekleşen bir süreçtir.

Bu prosesin ilk adımını oluşturan mekanik alaşımlama, bir değirmen veya öğütücü yardımıyla hammaddenin öğütücü ortam (inert veya hava) ve bilya varlığında mekanik bir etki sonucunda istenilen mikroyapı, tane boyutu ve bileşiğe dönüşmesi işlemidir. Bu prosesin ikinci adımını ise kimyasal çözündürme oluşturur. Mekanik işlem sonrası oluşabilecek kirlilik ve yan ürünlerin giderilmesini sağlayan bu saflaştırma işlemi mekanik etki ile üretilen maddenin asit liçine maruz bırakılmasıdır.

Mekanik alaşımlamayı ayrıntılı olarak inceleyecek olursak; Şekil 2.2’de de görüldüğü üzere sürekli tekrarlanan kaynaklanma, kırılma ve yeniden kaynaklanma adımlarının bütününden oluşan bir katı-durum proses tekniğidir.



Şekil 2.2 : Mekanik Alaşımlama Prosesinin Öğütme Prensipleri [18].

Bu teknikte toz partikül temelinden hareketle yüksek enerjili bilyalı değirmen içerisinde çalışılır. Bu teknik; uzay endüstrisinde kullanılmak üzere oksit dispersiyonu ile güçlendirilmiş nikel ve demir bazlı süper alaşımların üretimi için geliştirilmiştir. Günümüzde ise birçok farklı karakterde tozdan hareketle alaşım malzeme üretiminde kullanılmaktadır [18].

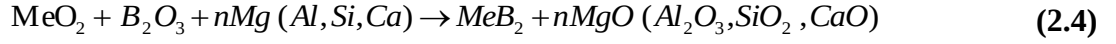
Mekanik alaşımlama yöntemi; harmanlanmış elementer tozlardan hareketle homojen malzeme üretimine izin veren bir toz üretim tekniğidir. Mekanik alaşımlama prosesi tozları doğru oranlarda karıştırarak başlar. Daha sonra bu tozlar öğütücüler (genellikle paslanmaz çelik bilya) ile birlikte öğütme kavanozuna yerleştirilir. Toz karışımı istenen süre zarfında (tüm partiküllerin son formları oluşuncaya kadar) öğütülür ve elde edilen toz istenen şekilde preslenip ısıtılır. Bu işlem istenen mikroyapı ve özelliklere sahip olması için yapılır. Mekanik alaşımlama prosesi genel olarak üç ana başlık altında incelenebilir. Bunlar;

1. Hammadde,
2. Öğütme cihazı türleri,
3. Proses değişkenleridir.

Mekanik alaşımlama yöntemi için kullanılacak hammaddeler genellikle nispeten kolay elde edilebilir, ticari, safiyeti yüksek tozlardan seçilmelidir. Toz tane boyutu olarak 1 ila 200 mm arasındaki değerler mekanik işleme uygun olacaktır. Bu değer çok kritik bir seçim olmamakla beraber toz tane boyutunun öğütücü bilyadan küçük olması gereklidir. Öğütme işlemi kuru ve sıvı ortam içerisinde yapılabileceği için hammadde seçiminde ortamın türü de önemli bir rol oynar.

Mekanokimyasal sentezin ikinci adımını ise kimyasal çözündürme oluşturur. Mekanik işlem sonrası oluşabilecek kirlilik ve yan ürünlerin giderilmesini sağlayan bu saflaştırma işlemi mekanik etki ile üretilen maddenin asit liçine maruz bırakılmasıdır. Genel tanımıyla liç işlemi, bir çözücü yardımıyla bir karışım içerisindeki hedef metalleri kazanılması veya hedef metali saflaştırmak için yan ürünlerin çözeltiye alınması prosesisidir.

Reaksiyon 2.4'te metal borurlerin üretiminde kullanılan reaksiyon adımı gösterilmiştir. Metal oksit ve bor oksit karışımının bir redukleyci yardımıyla sentezlenmesi bu reaksiyona göre gerçekleşmektedir. Redukleyici ajan olarak genellikle magnezyum kullanılmasına rağmen, alüminyum, silisyum gibi metallerin kullanıldığı çalışmalarda mevcuttur. Bu metot ile üretilen borurler genellikle metal oksitleri ile kirlenirler ve ürünün safiyeti fazlasıyla azalmış olur. Bu nedenle ürünün, liç gibi saflaştırma proseslerine tabi tutulması gerekmektedir. Liç işlemleri sonrası bu istenmeyen yan ürünler kolaylıkla giderilmekte ve yüksek safiyette tozlar elde edilebilmektedir [18].



Oluşan MgO yan ürünü liç prosesleri ile kolaylıkla giderilmekte ve yüksek safiyette metal borür tozları elde edilmektedir.

Mekanokimyasal sentezleme ve mekanik alaşımlama proseslerini etkileyen parametreler genel olarak uc anabaşlık altında incelenebilir. Bunlar; hammadde, öğütme cihazı türleri, proses değişkenleridir. Hammadde seçimi açısından bakıldığında, toz tane boyutunun öğütücü bilyadan küçük olması gereklidir. Öğütme işlemi kuru ve sıvı ortam içerisinde yapılabileceği için hammaddenin ortamın türü de önemli bir rol oynar.

Öğütme işleminin en önemli adımlarından biri hangisi tip değirmen kullanılacağıdır. Bu cihazlar kapasitelerine, alaşımlama veya reaksiyon verimlerine göre vesoğuma ısınma oranlarına göre sınıflandırılırlar.

Mekanik alaşımlama prosesini etkileyen parametreler; öğütme süresi, öğütme hızı, bilya/toz ağırlık oranı, öğütme ortamı, öğütme cihazı, öğütme kabı ve elemanlarıdır.

Mekanik alaşımlama prosesinde öğütme süresi en önemli parametredir. Normal şartlarda; süre, tozun kırılma ve soğuk kaynaklanma adımları arasında düzenli bir periyodun yakalandığı zaman aralığı olarak seçilir. Ayrıca bu süre kullanılan öğütücü tipine, öğütücünün devrine, bilya/toz oranına ve öğütücü sıcaklığına bağlıdır. Sürenin seçilmesi yukarıdaki parametrelerin kombinasyonlarına ve toz sistemine bağlıdır. Eğer toz gereğinden fazla öğütülürse kirlenme miktarında artış ve istenmeyen fazların oluşumları gözlemlenir. Bu nedenle süre gereği kadar seçilmelidir ve gerekli optimizasyon çalışmaları yapılmalıdır[18].

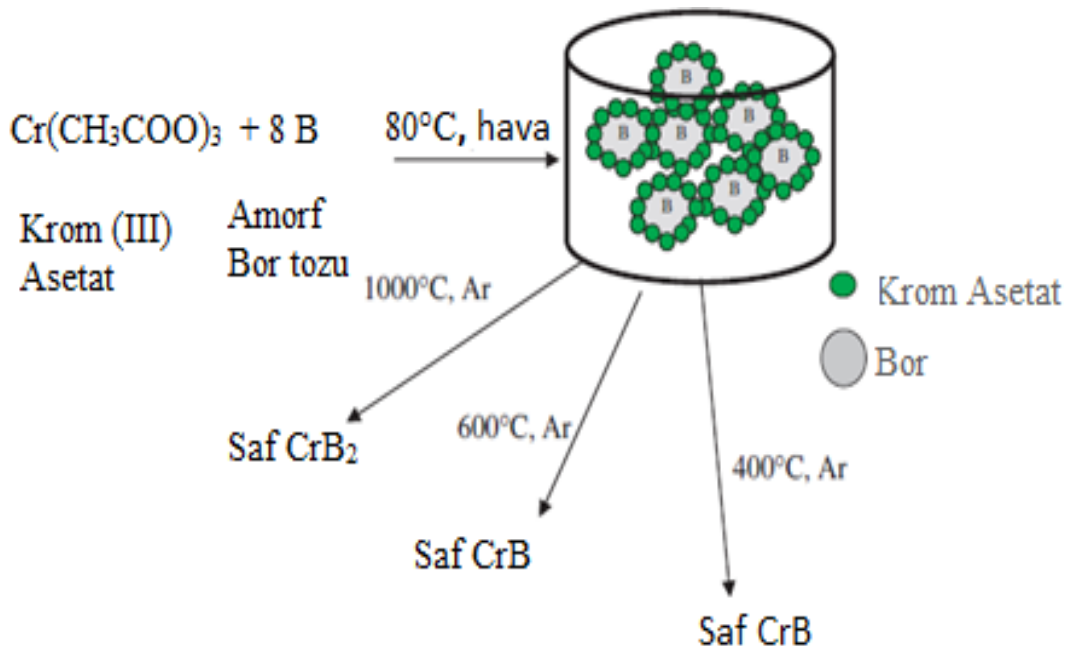
2.3.2 Karbotermik redüksiyon

Karbotermik redüksiyon, oksit formunda olmayan karbür, borür ve nitrürlerin üretiminde kullanılan ve farklı metotlarla uygulanabilen bir üretim yöntemidir. Karbürlerin üretimi için yüksek sıcaklıkta karbon ve metal oksit arasında gerçekleştirilen reaksiyon yeterlidir. Borürlerin sentezi için metal oksit ve karbonun yanı sıra bor kaynağı olarak elementer bor veya bor içeren bir karbon kaynağı kullanılması gereklidir. Nitrürlerin üretimi ise azot gazı veya azot içeren hammaddeler ile yapılmaktadır. Bütün durumlarda karbotermik redüksiyon çok enerji gerektiren endotermik reaksiyonlar sonucunda gerçekleşir. Yan ürün olarak

CO gazı açığa çıkar. Karbotermik redüksiyonun termodinamik olarak gerçekleşmesi ancak çok yüksek sıcaklıklarda mümkündür [19].

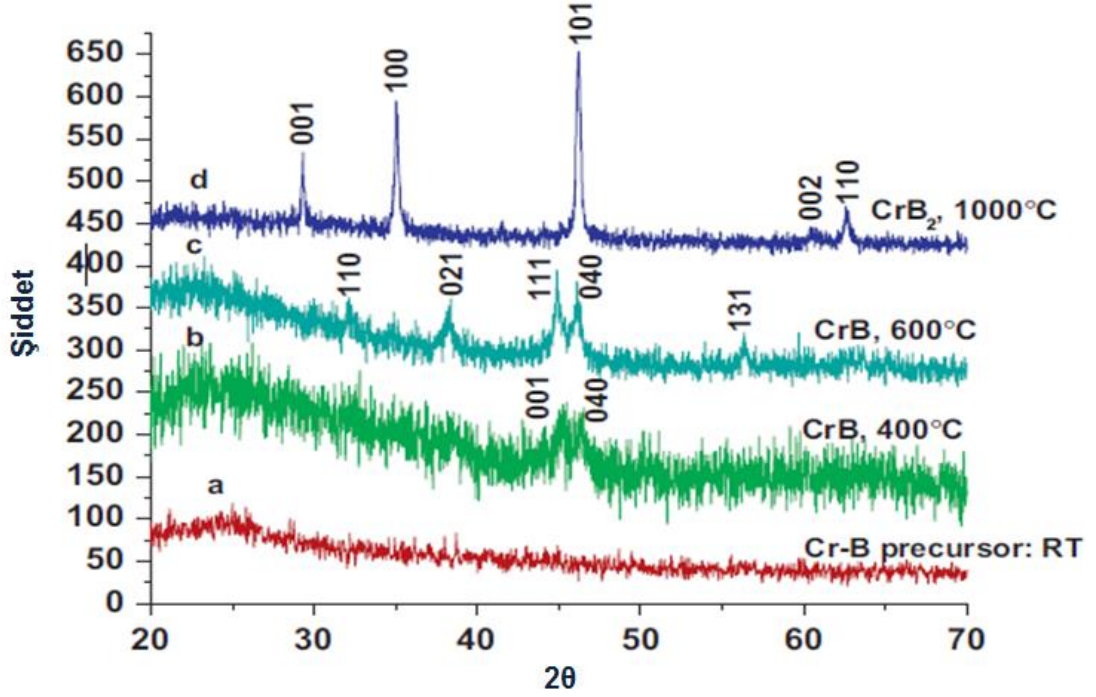
2.3.3 Düşük sıcaklık sentezi

Menaka ve arkadaşları (2013) [20], ticari olarak bulunan krom asetat, $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ ve bor tozunu başlangıç malzemesi olarak kullanarak düşük sıcaklık sentezi ile nanokristalin formda CrB ve CrB_2 sentezlemiştir. Bunun için önce bor tozunu asit kullanarak temizleyip % 99.9 safiyette boru krom asetat içeren etanolik çözelti içerisine eklemiştir. Elde edilen dispersiyon ultrasonik banyoda 2 saat boyunca buharlaştırılmıştır. Ürün 3 ayrı koşulda tavlanmıştır. (1. 400°C 'de 2 saat süreyle, 2. 600°C 'de 12 saat süreyle, 3. 1000°C 'de 6 saat süreyle, 4. 1000°C 'de 12 saat süreyle Argon atmosferde)



Şekil 2.3 : CrB ve CrB₂ Düşük Sıcaklık Sentezinin Şematik Gösterimi [20].

Daha sonra ürünlerin x-ışını kırınım analizi ve TEM çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Ürünlere ait elde edilen XRD analizleri Şekil 2.4'te gösterilmektedir. Böylelikle Menaka ve arkadaşları, normal basınçta ve cüruf olmadan 1600°C 'de CrB'yi ve 1500°C 'de CrB₂'yi sentezlemeyi başarmıştır.



Şekil 2.4 : Ürünlerin XRD Analizi (a. Oda sıcaklığı, b. 400°C, c. 600°C, d. 1000°C) [20].

2.4 Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi (SHS)

Günümüzde enerji tasarrufu her alanda olduğu gibi endüstride de büyük öneme sahiptir ve enerji tasarruflu olan teknolojilerin geliştirilmesi gittikçe daha önemli hale gelmektedir. Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) işlem başladıktan sonra ilave enerji gerektirmeyen, gelişmiş seramikler, kompozitler ve metallerarası bileşikler gibi ileri teknoloji malzemeleri üretiminde kullanılan özgün ve basit bir yöntemdir. Bu yöntem, geleneksel fırın teknolojilerine alternatif olarak önemli ölçüde dikkat çekmektedir [21].

İlk olarak 1967 yılında eski Sovyetler Birliği laboratuvarlarında Merzhanov ve çalışma arkadaşları tarafından geliştirilen SHS yöntemi sonraları dünya genelinde birçok üniversite ve araştırma merkezlerinde yeni bir yöntem olarak kabul görmüş ve geliştirilmesi üzerinde çalışılmıştır. SHS yönteminin keşfi ve geliştirilmesi coğrafi ve tarihsel açıdan 3 aşamada tanımlanmaktadır. İlk aşama Chernegolovka Kimyasal Fizik Enstitüsünde bilimsel buluşun yapıldığı çalışmalardır (1967). İkinci aşamada eski Sovyetler Birliğinin farklı bölge ve şehirlerinde SHS yöntemine ilgi gösterilerek çalışmalar yapılmıştır (1972). Üçüncü aşamada ise SHS yöntemi uluslararası boyut kazanmıştır (1980). Günümüzde 600'ün üzerinde bileşik SHS yöntemi ile

sentezlenebilmektedir. SHS yönteminin 1967-1990 yılları arasında tarihsel gelişimi Çizelge 2.2’de yer almaktadır. Çizelgeden de görüldüğü gibi SHS yöntemi yıllar itibarı ile geliştikçe yeni ürünlerin üretilmesine olanak vermiş ve daha fazla karmaşık hale gelmiştir [22].

Çizelge 2.1 : SHS yönteminin 1967-1990 yılları arasında kronolojik gelişimi [22].

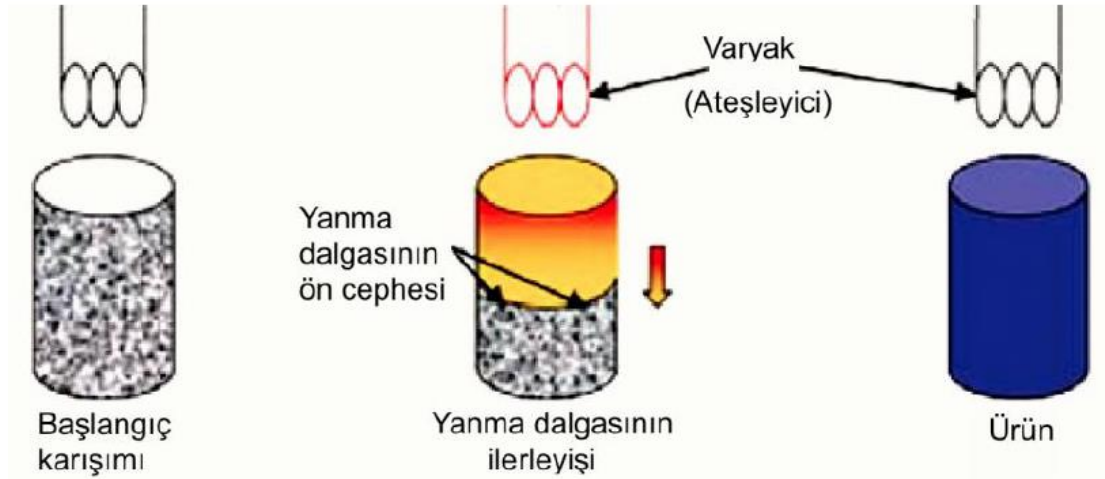
Yıl	SHS Başlangıç Karışımları	Elde Edilen Ürünler
1967	Metal ve metal dışı toz karışımları → Element-azot sistemleri →	Borürler, Silisitler, Karbürler Nitrürler
1972	Metal -metal karışımları → Sıvı organik monomerler →	Metaller Arası Bileşikler Polimerler
1975	Metal-hidrojen sistemleri →	Hidrürler
1976	Çoklu bileşen sistemleri →	Önceden Belirlenmiş Bileşimde Malzemeler
1977	Metallerin toz karışımları ve S, Se, P →	Kalkojenitler, Fosfitler
1979	Oksit karışımları →	Kompleks Oksitler
1980	Aluminyum indirgeme sistemleri (SHS)	Refrakter Bileşikler + Al ₂ O ₃
1981	Magnesium indirgeme sistemleri (SHS)	Refrakter Bileşikler + MgO
1983	Metal-azit sistemleri	Nitrürler
1988	Metalperoksit/-oksit–oksijen karışımları	Kompleks Oksitler
1990	Organik bileşik karışımları	Organik Bileşikler

Yanma sentezi (CS) yöntemlerinden biri olan SHS yönteminde hammaddeler istenen nihai ürünü verecek ve tepkimenin Gibbs serbest enerjisi negatif olacak bileşimde karıştırılır. Sadece tepkimeyi başlatmak üzere bir varyak yardımı ile sisteme enerji verilir ve aşırı ekzotermik reaksiyon başlatılır. Reaksiyon bir dalga şeklinde karışım

üzerinde kendiliğinden ilerler. Yüksek miktarda açığa çıkan enerji, tepkimenin bir dalga şeklinde devam ederek girenlerin tamamının ürüne dönüşmesini sağlar. SHS yöntemi üretim genellikle iki aşamalıdır ve tepkime sonrası oluşan yan ürünler asit ile çözeltiye alınarak istenen ürün saflaştırılmaktadır [21].

SHS reaksiyonlarında yanma dalgasında sıcaklık 1500-4000°C aralığına kadar çıkabilir. Tepkimenin veya yanma dalgasının doğrusal ilerleme hızı 0,5-15 cm/s arasındadır. Tepkime bölgesinin kalınlığı 0,001-0,5 cm ve yanma dalgasında reaktanların ısınma sıcaklığı 103-106 derece/s aralıklarında değişmektedir. Reaksiyonun başlaması için gerekli tahrik enerjisi 42-420 J/cm²s ve tahrik süresi 0,05-5 s'dir [23].

SHS reaksiyonunun gerçekleşebilmesi için, aşırı ekzotermik olması gereken reaksiyonun aktivasyon enerjisi de kısmen yüksek olmalıdır. SHS yönteminde en sık kullanılan hammaddeler ince taneli toz karışımları ile toz-gaz sistemleridir. Kullanılan diğer hammaddeler ise çeşitli toz karışımları, ince filmler, sıvılar ve gazlardır. SHS reaksiyonu açık atmosferde gerçekleştirilebildiği gibi vakum, koruyucu gaz veya reaktif gaz atmosferi altında gerçekleştirilmektedir [24].



Şekil 2.5 :Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi Yönteminin (SHS) Şematik Gösterimi [24].

SHS yönteminde reaksiyon esnasında yüksek enerji açığa çıkarabilecek metal-metal, metal-metal dışı ve metal dışı-metal dışı kombinasyonlarının her hangi birinden oluşan başlangıç karışımları kullanılır. Bu yöntemle karbür, borür, nitrür, silisit ve oksitli refrakter bileşikler; metal hidrürler; sülfür, selenit, tellürit gibi bileşikler; alüminit, nikelit, germanit gibi intermetalik malzemeler, süperiletken malzemeler;

korozyon ve aşınma direnci gösteren kaplamalar; katalistler ve şekil hafızalı malzemeler üretilebilmektedir [25].

2.4.1 SHS reaksiyonlarında sıcaklık değişimleri

SHS reaksiyonu ile bağlantılı yanma sıcaklığı reaktanlar ve ürünler arasındaki entalpi değişimi ile ilişkilendirilmektedir. SHS yöntemi esnasında yöntem ve elde edilen nihai ürüne etki eden dört önemli sıcaklık noktası tanımlanmaktadır [26, 27, 28]:

1- Başlangıç Sıcaklığı (T_0) : Tutuşma başlamadan önce, SHS reaksiyonuna giren bütün reaktanların ortalama sıcaklığıdır.

2- Tutuşma Sıcaklığı (T_{ig}) : Dışarıdan her hangi bir ısı desteği olmadan SHS reaksiyonunun dinamik olarak başladığı sıcaklıktır. Katı-katı, katı-gaz, katı-sıvı veya gaz katı reaksiyon türleri gibi, reaksiyonun kinetik karakteristik özelliklerine bağlıdır.

3- Adyabatik sıcaklık (T_{ad}) : Adyabatik koşullar altında reaksiyon esnasında çıkılabilen en yüksek sıcaklık değeridir. Bu değer başlangıç sıcaklığı ve reaksiyonun termodinamik özellikleri ile ilişkilidir.

4- Gerçek yanma sıcaklığı (T_c) : Adyabatik olmayan koşullarda çıkılabilen en yüksek sıcaklık değeridir. Reaksiyonun ilerleme cephesindeki (reaksiyon dalgası önü) ısı kayıpları ile ilişkili olduğu için kinetik olarak kontrol edilebilmektedir.

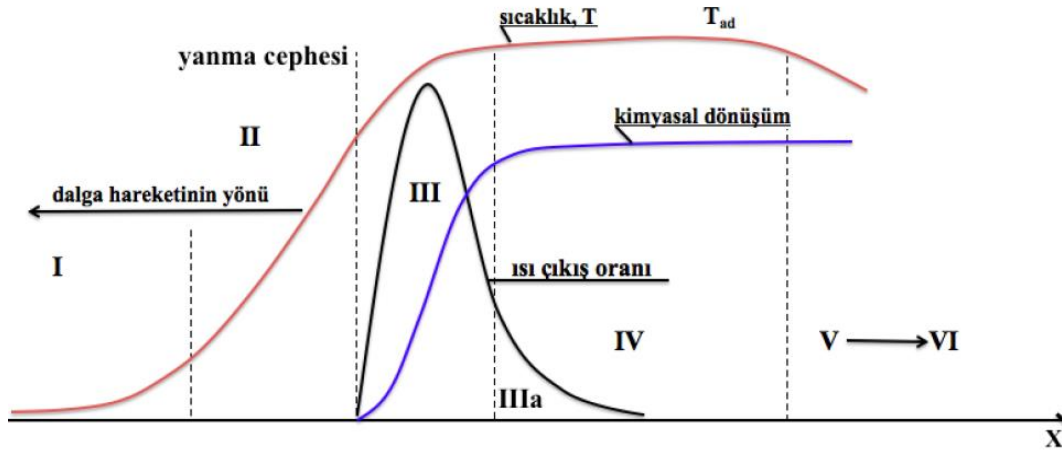
T_0 , T_{ig} ve T_c sıcaklıkları SHS reaksiyonu esnasında doğrudan ölçülebilmektedir. Adyabatik sıcaklık ise başlangıç sıcaklığının bilindiği durumlarda termodinamik olarak hesaplanabilmektedir. Proses süresince reaktanların ve ürünlerin entalpi ve sıcaklıkları arasındaki ilişki Şekil 2.6’da verilmiştir.

Adyabatik koşullarda gerçekleştirilen, belirli bir T_0 başlangıç sıcaklığına sahip, ham toz başlangıç karışımının ekzotermik SHS reaksiyonu düşünüldüğünde, reaktanların T_0 ’dan T_{ig} tutuşma sıcaklığına ısıtılmaları gerekmektedir. Bunun için gerekli olan ısı $H(R)$ Eşitlik 2.5’de verildiği gibi hesaplanabilmektedir:

noktada, reaksiyon ısısı ve reaksiyona girenler ile ürünlerin entalpisi arasındaki ilişki şu şekilde ifade edilebilmektedir [26, 27, 28]:

$$\Delta H(Tig) = H(P) + H(R) \quad (2.7)$$

To sıcaklığından Tig sıcaklığına doğru olan artış $H(R)$ sıfıra doğru yaklaşırken düşmektedir. Bütün $\Delta H(Tig)$ değerleri Şekil 2.7’de görüldüğü gibi adyabatik koşulların bir sonucu olarak ürünler tarafından kullanılabilir. Bu koşulların altında, reaksiyon eş zamanlı yanma modelinde tutuşturulur. Şekil 3.4’ten de görüldüğü gibi yanma sentezi reaksiyonu ile teorik olarak, ön ısıtmadaki artışla adyabatik sıcaklığı da arttırmak mümkün olabilmektedir. Bu durum, kendiliğinden ilerleyen reaksiyonun başarılması için adyabatik sıcaklığın gerekli şartı sağlaması gerektiğini deneysel olarak kanıtlamaktadır. Genellikle, reaksiyon adyabatik olmayan koşullar altında gerçekleşmektedir. Bu nedenle reaksiyon esnasında üretilen ısı yalnızca reaksiyona girmeyen bölgeye (Tig sıcaklığı altında olan) doğru dağılmakta aynı zamanda ısı kaybı olarak çevreye yayılmaktadır [26].



Şekil 2.7 : SHS sisteminde yanma dalgasının yapısı: I- Başlangıç karışımı, II- Ön ısınma, III- Yanma bölgesi, IIIa- Yanma arkası bölge, IV- Faz ve yapı dönüşümleri, V- Ürünlerin soğuması, VI- Nihai SHS ürünleri [22].

SHS reaksiyonunda oluşan en yüksek yanma sıcaklığı ile yanma dalgasının ilerleme hızı ve kararlılığı sistemin termokimyasal özelliklerine ve ısı üretimi ile reaksiyon kaynaklı ısı kayıplarına bağlıdır. Ekzotermik SHS reaksiyonunda ısı üretiminde meydana gelen azalma ve/veya ısı kayıplarının artması kararsızlıklara sebebiyet verebilmekte; hatta yanma dalgasının ilerleyebilmesi için gerekli olan ısının tamamen kaybolmasına ve reaksiyonun durmasına neden olabilmektedir. SHS

reaksiyonunda adyabatik sıcaklık, yanma dalgasının reaktanlar üzerinde ilerleyişi ve bu esnada ısı değişimleri Şekil 2.7’de şematik olarak gösterilmiştir [22].

2.4.2 SHS kinetiği

SHS kinetiği çok sayıda süreç parametresinden etkilenir [29]. Deneysel ve teorik SHS araştırmaları, zaman, termokimyasal hesaplamalar ve bunların karakterizasyonu konularını kapsar [30-31]. Termodinamik hesaplamalar öncelikle yanma esnasındaki gaz sisteminin denge koşullarının homojen ve termal olarak aynı olmasına dayanır. Bu sistemler termodinamiğin eşitlik yaklaşımlarını kullanılabilir kılarlar [32]. Bilgisayar destekli hesaplamalar jet motorları hesaplamalarında başarıyla kullanılmışlardır [33-34]. Bununla birlikte hem gaz içeren, hem de gaz içermeyen termokimyasal karışımlar için paralel hesaplamalar yapılabilmektedir. Kapsamlı bir hesaplama yapabilmek için bütün veriler ulaşılabilir olmadığından, başlangıç olarak adyabatik sıcaklık belirlenir ve sistemin yanma sonrası olası ürünleri buna göre tahmin edilir. Sıcaklığın hesaplanması ısı kapasitesine, yoğunlaşan bileşenlere bağlı olarak yapılır [35-36]. Bu konuda yeni yaklaşımlar ise kompleks bir çok faz sisteminin termokimyasal analizlerinin yapılmasını öngörmektedir [37]. Bu teknikte sadece adyabatik sıcaklığın hesaplanmasına başvurulmaz aynı zamanda yanma ürünlerinin denge konsantrasyonlarına da bakılır. Sistem içinde bulunan ve diğer bir fazla etkileşime geçebilecek konumda olarak farz edilen faz, heterojen sistemlerde termokimyasal ve yanma hesaplamaları için geniş ufuklar açar. Bu ışıktaki yapılan son yirmi yıldaki termokimyasal hesaplamalar SHS sistemlerinin temel teorisini oluşturmuş ve modern SHS uygulamalarının yapılmasına yardımcı olmuştur. Pek çok çalışma Mamyan ve arkadaşlarının çoklu bileşen SHS sistemleri araştırmalarıyla bağlantılıdır. Elde edilen bilgiler üçlü kompozisyon diyagramlarında adyabatik sıcaklıklar eklenerek gösterilmiştir [38-39]. Bu diyagramlar optimizasyon ve istenilen ürünün sağlanması için gerekli olan proses parametrelerinin belirlenmesi için kullanılabilir olmuşlardır. Termokimyasal analiz ve yanma sentezi, diğer birçok araştırmacı tarafından incelenmiş, Mamyan ve arkadaşları ile tutarlı sonuçlar elde edilmiştir [40-41].

Sonuç olarak, dengede olmayan sistemler göz önüne alındığında, her biri özelinde termodinamik denklik prensipleri uygulanabilir. Biçimsel olarak sistem içinde bulunan ve diğer bir fazla etkileşime geçebilecek konumda olarak farz edilen faz

koşullarında bu prensipler uygulanabilir, böylece boyutsal uyumsuzluktan doğan bu durum ısı kütle aktarımıyla ilgili hesaplamaların yapılabilmesi için elverişli termokimyasal koşullar ortaya çıkarır [42-43].

2.4.3 SHS teknoloji çeşitleri

Günümüzde, 30'dan fazla SHS tekniği geliştirilmiş olup hala kullanılmaktadır. Buteknikler 5 ana kategoriye indirgenmiştir [54]:

1. SHS Toz Teknolojisi
2. SHS Sinterleme
3. SHS Sıcak Şekil Verme
4. SHS Metalurjisi (SHS Yüksek Sıcaklık Eriyik Teknolojisi)
5. SHS Kaynak

Belirtilen teknolojiler şu özellikleri ile karakterize edilmektedir: düşük enerji gereksinimi; basit teknolojik ekipmanlar, yüksek üretim kapasitesi ve ekolojik parametreler; geleneksel üretim teknolojilerine kıyasla azaltılmış proses adımları; aynı işlem kademesinde farklı malzemelerin üretilmesine olanak sağlayan otomasyonsistemlerine uyumluluğu; daha ucuz hammaddeler kullanarak da aynı kalitede ürünlerin üretilmesi; ileri teknoloji ve ekonomik parametrelere sahip birçok değerleri malzemelerin üretilmesi. Günümüzde 700'ü aşkın birçok inorganik bileşik ve malzeme SHS yöntemi ile üretilmektedir [54].

2.4.3.1 SHS toz teknolojisi

Bu teknoloji, sonuç ürünü oluşturacak başlangıç karışımlarının özel reaktörlerde inert veya redükleyici gaz altında, vakum ortamında ya da açık atmosferde yanması ilkesine dayanmaktadır. Reaktör kapasiteleri bir litreden yüz litreyi aşan boyutlarda değişmektedir. Toz üretim prosesinde şu adımlar gerçekleşmektedir [54]:

1. Başlangıç karışımının hazırlanması (eleme, öğütme, kurutma, karıştırma),
2. Başlangıç karışımı ve kullanılacak gazların reaktöre beslenmesi,
3. Kısa süre ile gerçekleşen termal tetiklemenin ardından sentezin başlaması,
4. Sonuç ürünlerin eldesi (öğütme, çözümlendirme, eleme, kurutma).

SHS prosesinin özelliğinden dolayı, elde edilen sonuç ürünler yapıları ve özellikleri

nedeniyle farklılıklar göstermektedir. En yaygın toz malzeme çeşitleri; tek kristal, aglomere ve kompozitlerdir. Tek kristal SHS tozları mükemmel tek kristalden oluşmaktadır. 0,5 – 3,0 mikrometre arasında değişen tane boyutu ile sinterleme için mükemmel birer hammadde olarak görülmektedirler. Aglomere SHS tozlarının toz metalurjisi ile üretilen tozlarla herhangi bir benzeyen yapısı bulunmamaktadır.

Ürünler partikülleri, farklı oluşmuş ikiz kristalleri ve porları kapsamaktadır. Tane boyutları 10-200 mikron arasında değişmektedir. Aglomere poroz olmayan SHS tozları yüksek sertlikleri ile karakterize edilmekte olup, sert yüzeylerinden dolayı öğütme halkalarında kullanılmaktadırlar. SHS kompozit toz partikülleri farklı bileşimlerdeki fazları içermektedir [54].

Oksijen içermeyen refrakter seramikler (karbürler, borürler) ile alumina ve magnezyum oksit içeren toz seramik malzemeler çok yaygındır. Bu malzemelerin spesifik özelliklerinden birisi mükemmel sinterlenebilme kabiliyetidir. SHS yöntemi ile üretilmiş kompozit tozlar mekanik alaşımlandırma ile üretilmiş olan tozlara kıyasla daha zorlu çalışma koşullarında kullanılmaktadır. SHS yöntemi ile üretilmiş tozların ana özelliklerinden birisi de optimum üretim koşulları altında kendi rafinasyonunu gerçekleştirerek sentezlenen yüksek dönüşüm derecesinden kaynaklanan safiyetleridir. Genellikle, SHS toz ürünleri içerisinde bulunan ana yapının safiyeti % 99,0 ile % 99,5 arasında değişmektedir [54].

2.4.3.2 SHS sinterleme

SHS sinterleme işlemi termal vakum fırınlarında, açık atmosferde veya özel basınçlı kabinlerde gerçekleştirilmektedir. Başlangıç toz karışımı sinterleme işlemi boyutuna göre hazırlanır ve tetikleme üretilmesi amaçlanan parçanın boy ve şekline zarar vermeyecek şekilde uygulanır. Üretilen SHS ürünleri % 5 – 50 arasında porozite içerebilmektedir. SHS gaz teknolojileri nitrür seramiklerinin sentezlemesinde yüksek verimle kullanılmaktadır. Üretim işlemi ile yüksek basınçla (500 MPa) gaz uygulama işleminin birlikte kullanılması esasına dayanmaktadır. Çoğunlukla azot gazının reaktan olarak kullanıldığı “SHS gas-statting” işleminde aşağıda sıralanmış olan bir bileşik veya kompozit bir malzemenin istenilen geometri ve yapıda sentezlenmesini amaçlanmıştır [54]:

1. Yüksek sıcaklık ve korozyon dayanımlı SiAlON, AlN, ve bunların geçiş metal borürleriyle yapmış oldukları kompozit bazlı seramikler;
2. Sinterleyici ilave içermeyen yapısal nitrür-karbür, nitrür-borür seramikleri;
3. Bor nitrür ve oksitli bileşiklerle yapmış olduğu karışımlar;
4. Silisyum ve alüminyum nitrür bazlı fonksiyonel seramikler;
5. Si₃N₄, SiC, BN bazlı tribo-teknik seramikler;
6. Silisyum, alüminyum, bor nitrürleri ve karbürleri ile birlikte metal ihtiva edenisi dayanımlı bileşikler;

“SHS gas-statting” yöntemi ile üretilen malzemeler, yüksek korozyon dayanımı, mükemmel termal şok dayanımı ve yüksek sertlik özelliğine sahiptirler. Günümüzde, belirtilen özellikleri nedeniyle bu yöntemle üretilen SHS seramikleri; demir ve demir-dışı metallerin ergitilmesi ve taşınması sırasında kullanılan potalarda, buharlaştırma kayıkçıklarında ve borularında; seramik motor parçalarında; refrakter plaka, tuğla, parçalarda; mikroçip altlıklarında kullanılmaktadırlar [54].

2.4.3.3 SHS sıcak şekil verme

Bu SHS üretim tekniğinde, sentez işlemi ile birlikte hala sıcak olan ürünün çeşitli yöntemlerle (dövme, ekstrüzyon, haddeleme) sıkıştırılması söz konusudur. Bu yöntemler sayesinde, tungsten içermeyen sert alaşımlardan üretilmiş olan, kesme plakaları, dövme parçaları, kalıpları, büyük çaplı haddeler, haddeleme için kalıplar, aşınma dayanımlı makine parçaları, yüzey ve elektrik-spark alaşımlandırmasında kullanılan uzun boyutlu elektrotlar, magnetron ve katot sprey kaplama için kullanılan hedef malzemelerin üretilmesi gerçekleştirilmiştir. Tungsten içermeyen sert alaşımları (STIM – sentetik sert takım malzemeleri) karbür, borür, nitrür, karbonitrür ve refrakter metallerin (Ti, Zr, Nb, Ta...) diğer bileşikleri olarak tanımlanmaktadır.

2.4.3.4 SHS metalurjisi

Bu üretim yönteminin esasını yüksek enerji veren metal oksit ile redükleyici (Al, Mg, Ti) ve metalik olmayan bileşiklerin (C, B, Si, B₂O₃, SiO₂) karışımının yakılması oluşturmaktadır. Bu karışımların yanma sıcaklıkları başlangıç karışımını ve sonuç ürünlerini oluşturan bütün malzemelerin ergime sıcaklıklarından daha yüksek sıcaklıklarda 3000 – 4500 °C seviyelerinde olmaktadır. Bu üretim yöntemi, dışarıdan

enerji verilmeksizin sadece kimyasal reaksiyonu başlatacak ısıнын verilmesi ile çok yüksek ergime sıcaklığına sahip kompozit malzemelerin üretilmesi ve son şeklinin verilmesini mümkün kılmaktadır. SHS döküm uygulamaları; SHS reaktörlerinde, kabinlerde, SHS santrifüj makinelerinde ya da otomatik sürekli döküm hatlarında gerçekleşmektedir [54].

2.4.3.5 SHS kaynak

SHS kaynak prosesi, kaynak malzemesi olarak kullanılacak olan yanma sentezi ürünü ile yüksek sıcaklıkta ergiyen ana malzeme arasındaki temiz yüzeylerde meydana gelmekte ve yüksek sıcaklık malzemelerinde çok kuvvetli ayrılmayan bir yapı oluşmasına izin vermektedir. SHS kaynak yöntemine, birbirine uymayan özellik kombinasyonlarına (ısı dayanımı – mukavemet, aşınma dayanımı – mukavemet) sahip yapıların uygulanmasında ihtiyaç duyulmaktadır. Bu yöntem, sert alaşımlı takım çeliklerinin, yüksek hız çeliklerinin, yapısal çeliklerin, yüksek güç lambalarının katotlarının (W, Mo), roket ve uzay ekipmanı parçalarının üretilmesinde kullanılmaktadır [54].

2.4.4 SHS yönteminin avantajları

Bir reaksiyonun ürünü olarak malzeme teşekkülünü sağlayan sayısız proses mevcuttur. Bunlara örnek olarak sabit veya artan sıcaklıkta çalışan reaktan sistemli genel fırın prosesleri, plazma kimyasal sentezi, şok veya patlatma dalgası yöntemi gösterilebilir. Diğer seramik malzeme üretim yöntemleri ile karşılaştırıldığında SHS yönteminin birçok avantajı vardır. SHS yönteminin en önemli avantajları:

1. SHS yöntemiyle üretilen ürünler, çıkılan yüksek sıcaklıklar kaynama noktası düşük olan safsızlıkları buharlaştırdığı için daha saftır.
2. Basit ekzotermik reaksiyon sayesinde pahalı proses yatırım ve ekipmalarına ihtiyaç kalmamaktadır.
3. Ekzotermik reaksiyonun kısa sürede tamamlanması işçilik ve proses maliyetlerinin azalmasını sağlamaktadır.
4. Yüksek ısı çıkışları ve hızlı soğuma oranları konvansiyonel yöntemlerle elde edilemeyen; yarı kararlı veya dengede yeni fazlara yol açabilmektedir.

5. İnorganik malzemeler nihai ürüne reaktanların kimyasal enerjilerinden faydalanılarak bir adımda sentezlenebilmekte ve birleştirilebilmektedir.

6. Nihai ürünlerin yüksek porozitesi bazı ürünlerde istenebilmektedir [27, 28].

SHS ürünleri genellikle toz veya süngerimsi yapıdadır ve kullanım alanına göre çeşitli fabrikasyon işlemleri geliştirilmiştir. SHS yöntemi sıcak presleme, ekstrüzyon, sıcak izostatik presleme (HIP), şok dalgasıyla sıkıştırma yöntemleri gibi teknikler ile parça ürünler haline getirilebilmektedir. Bu ilave teknikler istenen kesif ürünü elde edebilmek için, seramik veya metal bileşikler söz konusu olduğu durumlarda, malzemelerin sünek-kırılgan geçiş sıcaklığı üzerinde (DBBT) veya ergime sıcaklığına yakın sıcaklıklarda uygulanmalıdır. Sadece bu şartlar altında SHS ürünleri plastik davranış göstermektedir ve şekil verme aşaması başarı ile uygulanabilmektedir [27].

Yanarak sentezleme yöntemiyle yüksek ısı verici tepkimeler üreterek çeşitli seramik, intermetallik ve kompozit malzemeler üretilebilir. Söz konusu tepkimelerin aktivasyon enerjileri yüksek olup çok miktarda ısı açığa çıkarırlar. Katı-katı ya da gaz-katı sistemlerinde yer alan bu tepkimelerde, tepkime başladığında tepkime kendi kendine devam eder ve yanma dalgası formunda ilerleyerek tepkimeye giren karışımları da içine alarak yayılır.

Gazsız yanmanın olduğu katı-katı sistemlerinde; oksit olmayan ürünler üretilirken tepkimeye giren karışım, dışı metal, içi refrakterden oluşan kaba yerleştirilir, gazı alınır ve vakum ya da inert atmosferde ateşlenir. Ateşleme elektrikli ateşleyici ya da kimyasal ateşleyiciyle gerçekleştirilir.

Yanma sonunda elde edilen ürün toz ya da yoğun sıkıştırılmış formda olabilir. Son ürünün saflığı başlangıç malzemesinin saflığı, ateşlemeden önceki vakumun derecesine, tepkimelerin tamamlanması ve refrakter kap ile tepkimeye giren karışım ve ürünün etkileşimiyle doğrudan ilişkilidir. Ürün kırılıp, öğütülüp, saflaştırılıp ve/ya son ürüne göre sınıflandırılabilir.

Gaz-katı sistemlerinde tepkimeye giren gazlar kayba karşı tepkimenin ileri aşamalarında eklenmelidir. Tepkimeye giren toz kümeleri için basınç gradyanı oluşur ve tepkimeye giren malzemeler için gerekli gaz, çevresindeki atmosferden reaksiyonun sınırına kadar süngerimsi kütleden ‘filtre’ edilerek sağlanır. Tepkimeye

giren gaz akışı yanmanın ilerlediği yönde ya da ters yönde olabilir. Gaz-katı yanma tepkimeleri ‘filtreleme yanma’ olarak tanımlanabilir.

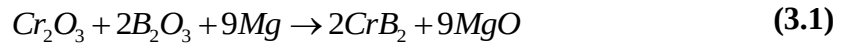
Dönüşümün tamamlanabilmesi için tepkimeye giren gaz çok yüksek basınçta verilir. Bu tip gaz-katı sistemine ince metallerin (alüminyum, silikon, boron, geçiş metalleri) azotla tepkimesi (doğrudan nitrürleme) örnek verilebilir.

Yanma sentezlemesi, yanma dalgasının hızlı ilerlemesi, yüksek sıcaklık üretilmesi ve ürünün hızlı ısıtılmasıyla karakterize edilir. Hızlı soğutma hızı katı üründe denge dışı fazların oluşmasının sorumlusu olabilir [44-45].

3. TERMODİNAMİK İNCELEMELER

Tez çalışmasının amacı doğrultusunda FactSage 6.2 programı ile SHS deneyleri öncesinde, kullanılacak hammaddelerin mol oranlarını ve reaksiyonun adiyabatik sıcaklığının belirlenmesi amacıyla termokimyasal simülasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir [46]. Factsage, WindowsTM tabanlı, karmaşık proses simülasyonları yapabilen bir termokimyasal bilgisayar programıdır. Factsage programının veritabanlarında (Fact, FS, SGTE vb.) yüzlerce alaşımın, sıvı ve katı oksit ve curufun, ergimiş ve katı tuzun, matın, ayrıca sulu çözeltinin ve binlerce sayıdaki saf bileşiğin termodinamik verisi mevcuttur. Factsage sahip olduğu modüller sayesinde kimyasal reaksiyon (Reaction), basınç-sıcaklık (Predom), Eh-Ph (Eph), dengeleme(Equilib) yanı sıra oksitlerin ve alaşımların faz diyagram hesaplamalarını (Phase Diagram) yapabilmekte ve sonuçları tablo veya grafiğe aktarabilmektedir. Factsage, metalurji (piro, hidro ve elektrometalurji) ve malzeme mühendisliği (kaplama, korozyon), kimya mühendisliği, inorganik kimya, çevre ve jeoloji mühendisliği gibi birçok alana hitap etmektedir.

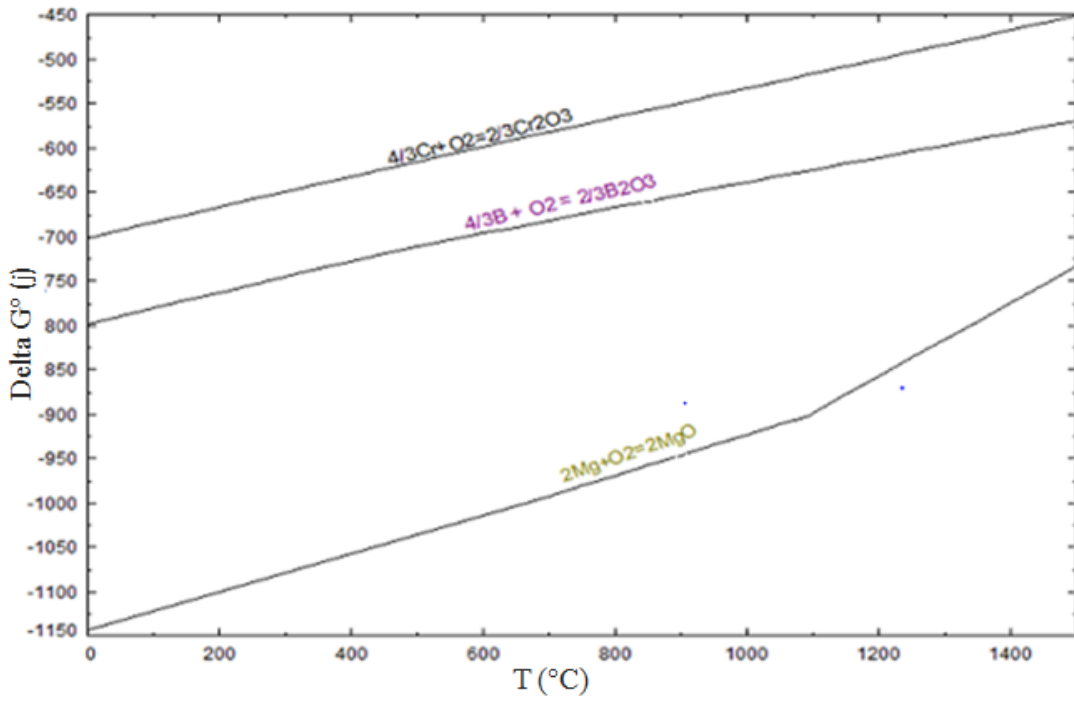
SHS deneylerinde kullanılan hammaddeler, literatürde sözü geçen (3.1) reaksiyonuna göre tartılıp hazırlanmıştır (Şekil 3.2). Her bir SHS deneyinde hammadde miktarları farklı tutularak ve Mg miktarı değiştirilerek deneyler gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon için gerekli stokiyometrik Cr_2O_3 , B_2O_3 ve Mg ağırlıkları hesaplanmış ve bu değerler % 100 stokiyometrik Mg olarak kabul edilmiştir.



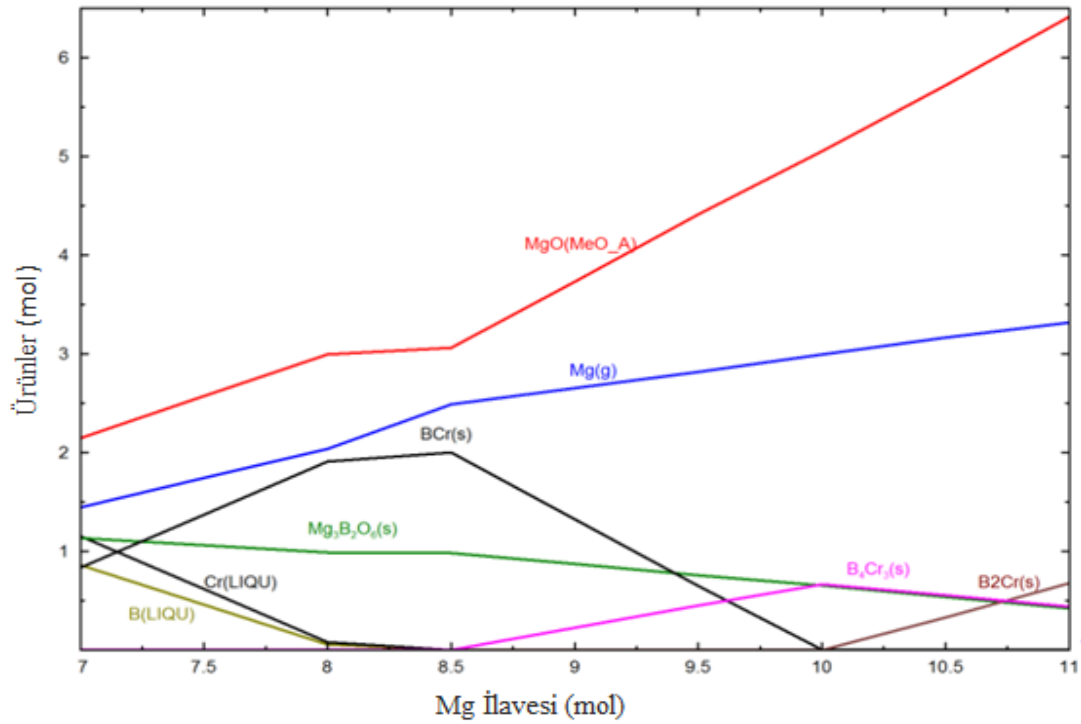
Şekil 3.1’de Cr, Mg, B oksitleri için Factsage ile oluşturulan Ellingham diyagramı yer almaktadır.

Şekil 3.2’de görülebileceği üzere, Mg stokiyometrisindeki artış ürünlerdeki CrB_2 , $Mg(g)$ ve MgO miktarını arttırmaktadır. Diğer bileşenlerin sıvı ve katı fazda iken, Mg gaz fazında bulunmaktadır. Ayrıca katı haldeki BCr , $Mg_3B_2O_6$; sıvı haldeki Cr ve B’nin artan Mg stokiyometrisi ile birlikte azalma gösterdiği görülmüştür.

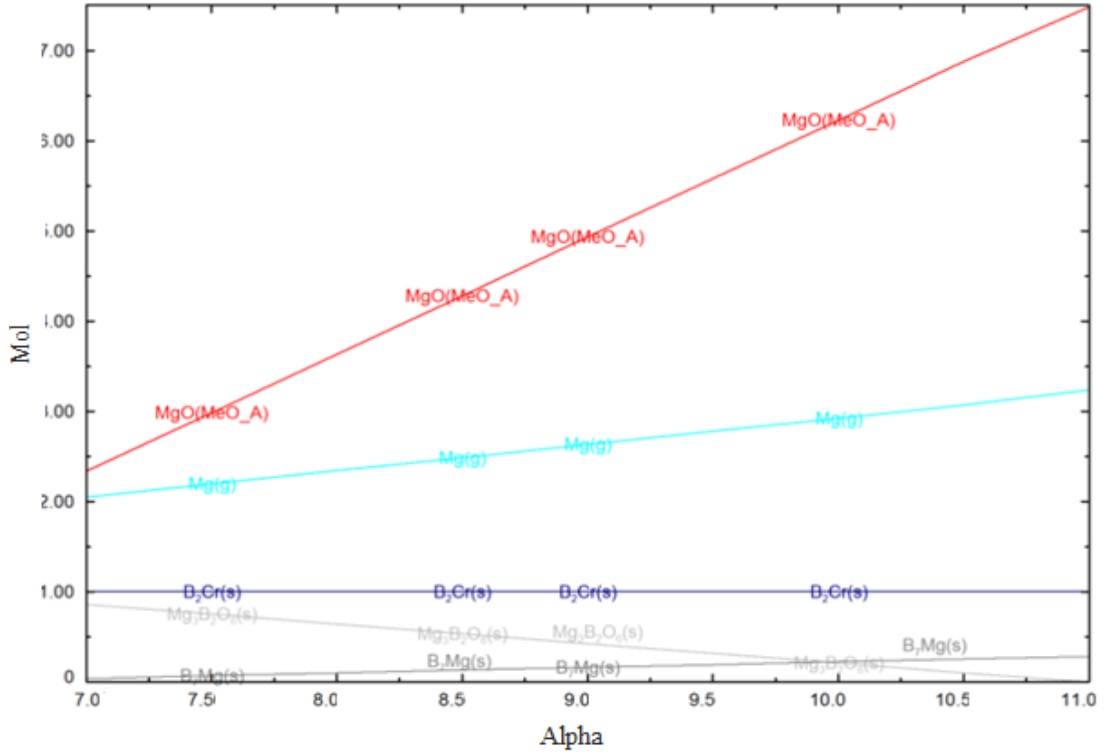
Şekil 3.3'te 0.5 Cr_2O_3 'te değişen Mg stokiyometrisinin etkisi incelenmiştir. Artan Mg stokiyometrisi ile MgO, $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 'nın azaldığı öngörülmüştür.



Şekil 3.1 :Cr, Mg, B Oksitleri için Ellingham Diyagramı.



Şekil 3.2 : Reaktanlarda Değişen Mg Oranının SHS Ürününde Oluşması Muhtemel Fazlara Etkisi.

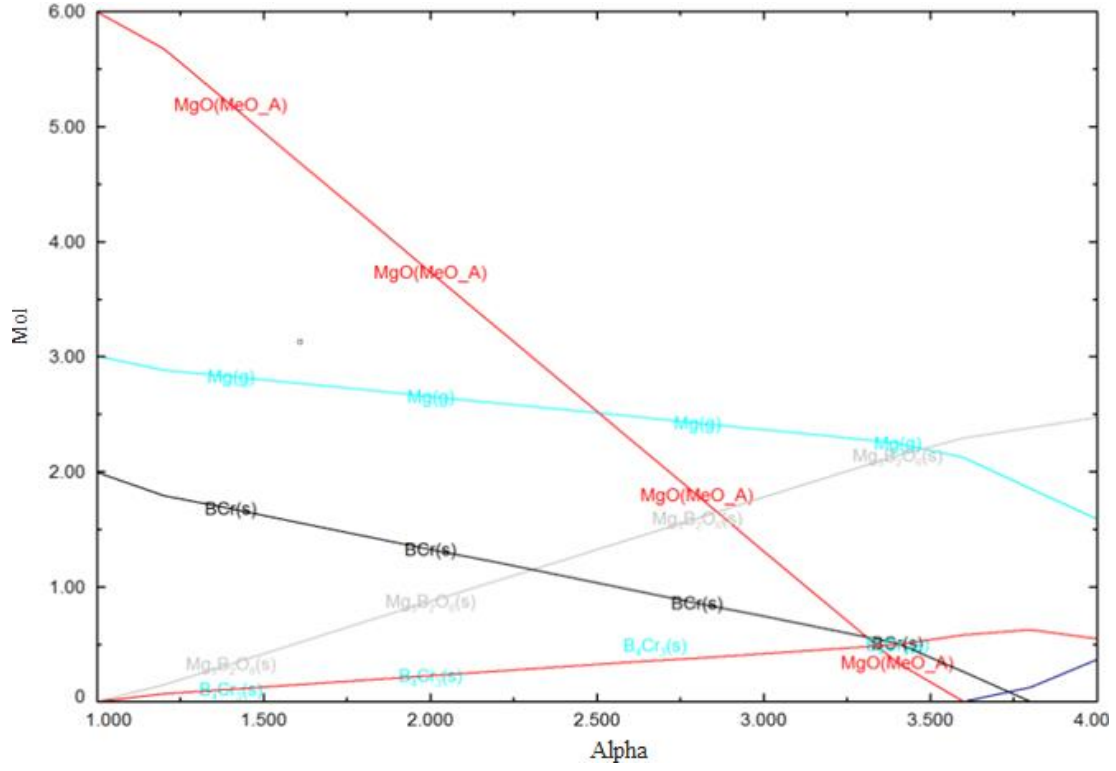


Şekil 3.3 : 0,5 mol Cr_2O_3 için Reaktanlarda Değişen Mg Oranının SHS Ürününde Oluşması Muhtemel Fazlara Etkisi.

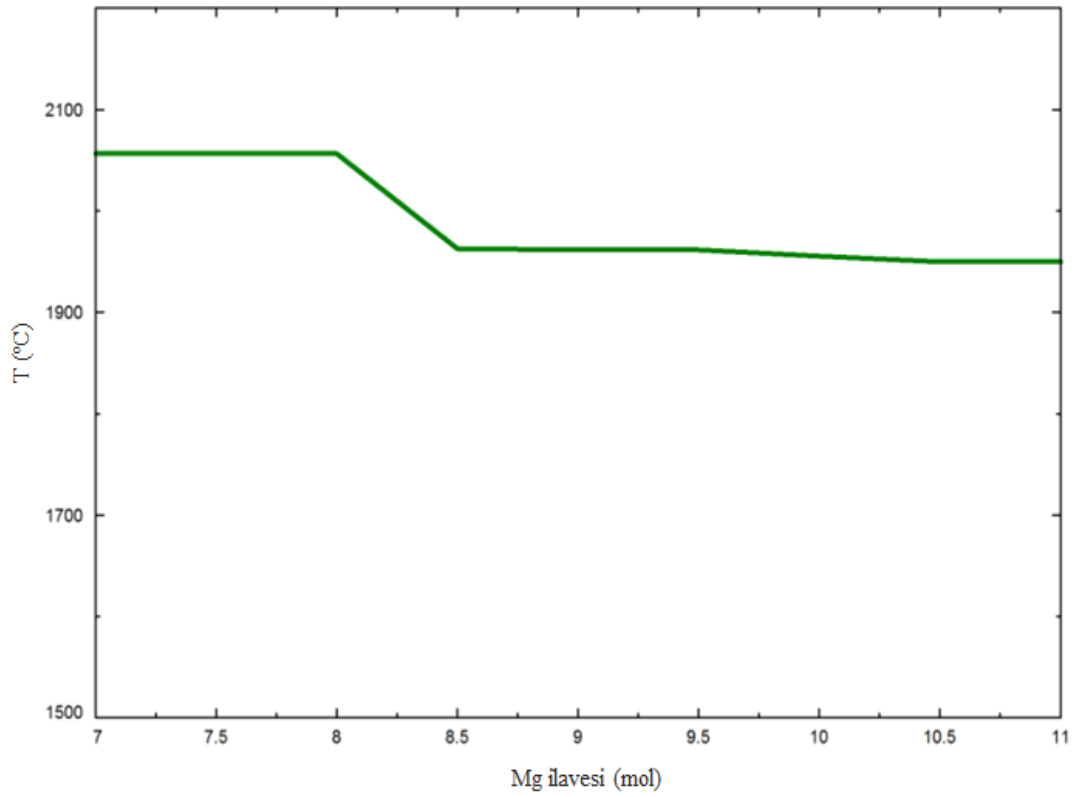
Şekil 3.4'te reaktanlarda değişen B_2O_3 oranının shs ürününde oluşması muhtemel fazlara etkisi görülmektedir. Artan B_2O_3 miktarının MgO , CrB ve Mg(g) 'yi azaltırken Cr_3B_4 ve $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 'yı arttırdığı öngörülmüştür.

Şekil 3.5'te Mg ilavesinin adiyabatik sıcaklığa etkisi incelenmiştir. Artan Mg miktarının mol oranı = 8 itibarıyla adiyabatik sıcaklığı 1950°C 'nin altınadüşürdüğü öngörülmektedir.

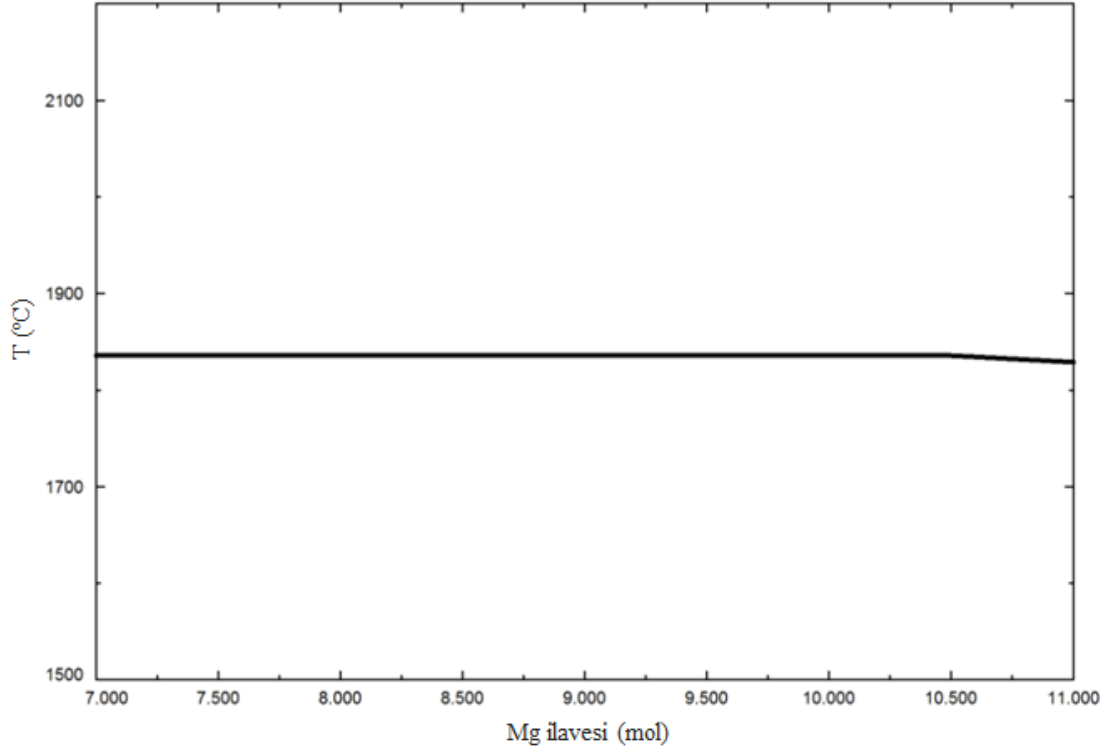
Şekil 3.6'da 0,5 mol Cr_2O_3 için Mg ilavesinin adiyabatik sıcaklığa etkisi incelenmiştir. Artan Mg oranının, yaklaşık 1835°C 'deki adiyabatik sıcaklık üzerinde kaydadeğer bir etki göstermeyeceği öngörülmüştür.



Şekil 3.4 :Reaktanlarda Değişen B_2O_3 Oranının SHS Ürününde Oluşması Muhtemel Fazlara Etkisi.



Şekil 3.5 : Mg ilavesinin Adiyabatik Sıcaklığa Etkisi.



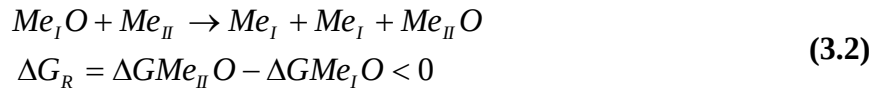
Şekil 3.6 : 0,5 mol Cr₂O₃ için Mg ilavesinin Adiyabatik Sıcaklığa Etkisi.

Metalotermik Reaksiyon Parametreleri

Spesifik Isı:

Reaksiyon sonucunda ortaya çıkan ısının metali eritmek için yeterli olup olmadığını belirler ve cüruf olması durumunda farklı yoğunluklar sayesinde cüruf ve metali birbirinden ayırır.

Spesifik ısı reaksiyon ürünlerinin moleküler ağırlığı toplamının, 25°C 'deki reaksiyon entalpisine bölünmesiyle hesaplanır.

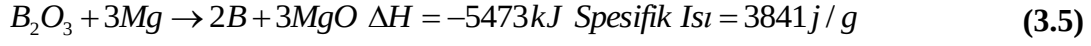
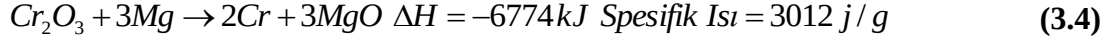


Spesifik ısı < 2250 J/g, sarjı eritmek, metal ve cürufu birbirinden ayırmak için yetersiz

Spesifik ısı > 4500 J/g, şiddetli reaksiyon oluşur, patlayabilir.

Spesifik ısı: 2250 – 4500 J/g, kontrollü metalotermik reaksiyon oluşur.

$$\text{Spesifik Isı} = \frac{\Delta H_{298K}}{\sum MW_{\text{ürünler}}} \quad (3.3)$$



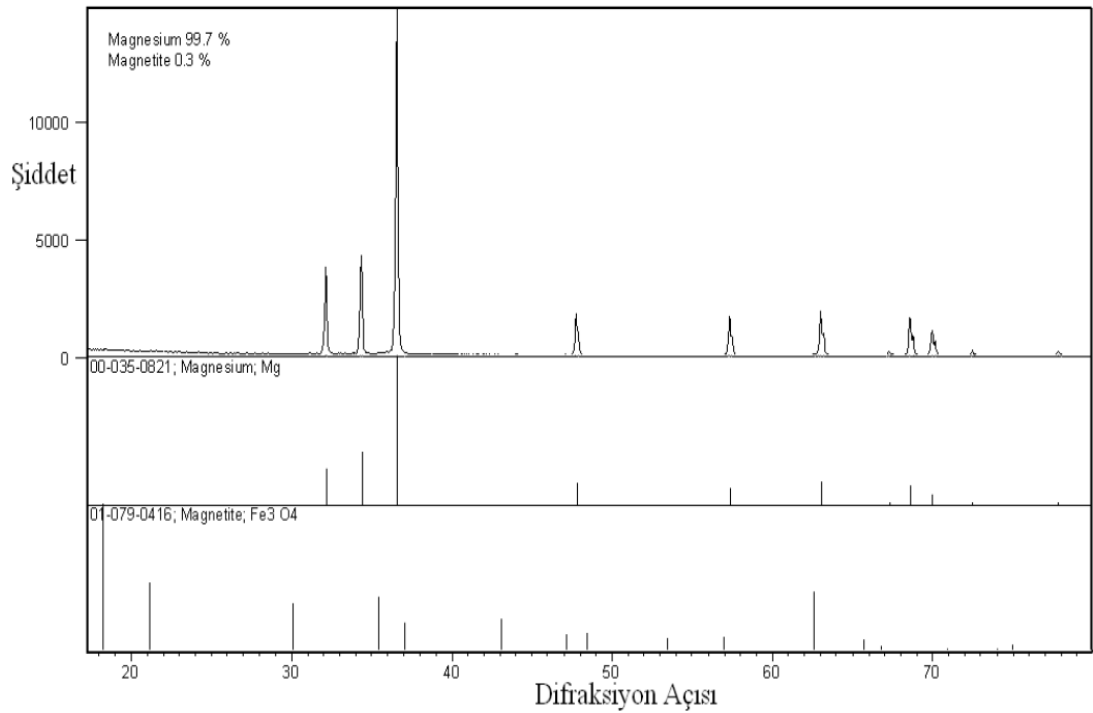
Adiyabatik sıcaklıklar eşitlik 3.4 için 2290,8 °C, eşitlik 3.5 için 1744,8 °C ve eşitlik 3.6 için 1961,2 °C olarak hesaplanmıştır.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) yöntemi ile krom diborür üretimi için iki aşamalı deneysel çalışmalar yapılmıştır. Deneysel çalışmaların ilk aşaması Cr_2O_3 ve B_2O_3 'ün magnezyum ile redüklenmesi, ikinci aşama ise ilk aşamada oluşan SHS ürününün MgO ve $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ içeriğinden çözömlendirme yoluyla temizlenmesidir. SHS ve çözömlendirme deneylerini müteakiben karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

4.1 SHS Deneylerinde Kullanılan Hammaddeler

Deneysel çalışmaların ilk aşaması olan SHS deneyleri için kullanılan hammaddeler Cr_2O_3 , B_2O_3 ve Magnezyum metali tozlarıdır. Cr_2O_3 , B_2O_3 tozlarının bileşimleri Çizelge 4.1'de ve Mg tozunun X-ışını analizi Şekil 4.2'de ve elek analizi verileri Çizelge 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.1 : Magnezyum Tozunun X-ışını Analizi.

Çizelge 4.1 : SHS Deneylerinde Kullanılan Hammaddelerin Bileşimleri.

Hammadde	Ca %	Ni %	Co %	Mg %	Al %	Si %
Cr ₂ O ₃	*	0,004	*	0,011	0,02	0,06
B ₂ O ₃	0,15	0,004	0,006	0,051	*	*

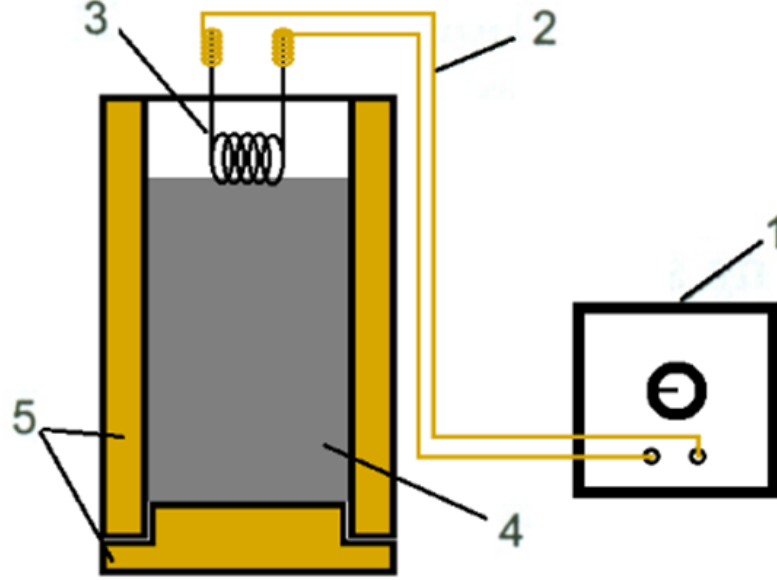
Çizelge 4.2 : SHS Deneylerinde Kullanılan Magnezyum Tozunun Elek Analizi.

Boyut aralığı (µm)	Ağırlık Yüzdesi (%)
+ 150	2,52
150 – 125	4,92
125 – 106	13,28
106 – 75	30,02
75 – 53	29,43
– 53	19,83
Toplam	100

4.2 SHS Deneylerinin Yapılışı

Farklı bileşimlerde seramiklerin üretilmesine yönelik hazırlanan hammadde toz karışımları hassas terazide tartılmış ve harman bir kutu içerisine yerleştirilerek WAB marka Turbula karıştırıcıda 15 dk. süre boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma işleminden sonra hammadde toz karışımı bakır pota içerisine beslenmiştir. SHS reaksiyonları, Cu pota içerisine beslenen hammadde toz harmanının yüzeyine yerleştirilen Ni-Cr direnç teli üzerinde elektrik akımı geçirilip direnç telinin sıcaklığının artması sonucunda ateşlenerek başlatılmıştır. Ateşlemenin ardından oluşan yanma dalgasının hammadde toz harmanı yüzeyinden pota boyunca ilerlemesi sonucunda reaksiyon gerçekleşmiştir. Reaksiyon başladıktan sonra güç kaynağı kapatılarak reaksiyonun kısa sürede tamamlanması beklenmiş ve tamamlandığında

derhal bakır pota metal maşa ile alınarak belirli seviyeye kadar su dolu kaba daldırılmış ve reaksiyon ürünlerinin çok kısa sürede soğuması sağlanarak oluşan krom diborürün geri oksitlenmesi önlenmeye çalışılmıştır. SHS deneylerinin şematik görünümü Şekil4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.2 : SHS deney düzeneği 1) Güç kaynağı, 2) Cu bağlantı kablosu, 3) Direnç teli, 4) Başlangıç hammadde karışımı, 5) İki parçalı Cu SHS potası.

SHS sırasında oluşum enerjisinin yanı sıra önemli olan diğer parametreler spesifik ısı olarak isimlendirilen gram ürünler başına açığa çıkan enerji ve adyabatik reaksiyon sıcaklığı değerleridir. Spesifik ısı değeri, reaksiyon sonucu oluşacak ürünlerde metal-curuf ayrımının kolaylıkla gerçekleşmesinin, adyabatik sıcaklık değeri ise yanma dalgasının reaktanlar üzerinde kendiliğinden ilerlemesinin mümkün olup olmadığının anlaşılması için hesaplanmıştır. Metalotermik SHS reaksiyonlarında kontrollü bir reaksiyonun gerçekleşebilmesi için spesifik ısı değerinin 2250-4500 J/g arasında, yanma dalgasının kendiliğinden ilerleyebilmesi için adyabatik sıcaklığın 1527 °C’nin üzerinde olması gerekmektedir.

4.3 Liç Deneylerinin Yapılışı

Liç, hidrometalurjik işlemler için gerekli ilk koşuldur. Liç işlemi, bir çözücü yardımıyla bir karışım içerisindeki hedef metalin geri kazanılması veya hedef metali saflaştırmak için yan ürünlerin çözeltiye alınması prosesidir. Bu proses için sıvı

Çözelti içerisindeki metalin davranışını kontrol etmekte kullanılan iki önemli parametre mevcuttur. Bunlar özelti pH'ı ve çözeltinin oksidasyon potansiyelidir. Çözelti pH'ı sistemin asit tabanlı karakterini tanımlar. Bunun dışında pH, sistemde okside ve hidrolize olacak olan meta türünün çözünürlüğünün kontrolü için de ana parametrelerden biridir. Liç işleminde başarılı bir operasyon yapabilmenin birinci şartı pH'ı kontrol edebilmekten geçer. Liç işlemi için önem arz başlıca parametreler; asit çeşidi, liç süresi, liç sıcaklığı, liç konsantrasyonu ve katı-sıvı oranıdır.

İyi bir liç işlemi gerçekleştirmek için asit seçimi çok önemlidir. Özellikle iki ayrı üründen birini tercihli olarak çözeltiye alıp diğeri için yalnız bırakmanın gerekli olduğu selektif ayırma proseslerinde ürünlerin asitler ile olan kimyasal davranışları seçimi etkiler. Büyük çaplı proseslerde çözeltiye alınan ürünün geri kazanımı veya çözeltinin imhası önemli bir problem olarak ortaya çıkmaktadır.

Liç işlemlerinde liç süresi çok önemli bir parametredir. Özellikle yan ürünlerin giderilmesini içeren proseslerde süre, verim ve ana ürünü etkileyebilecek bir parametredir. Eğer süre uzun tutulursa ana ürünün liç çözeltisi içerisinde çözünmesi gözlenirken kısa sürelerde asite maruz bırakılması sonucu safiyet yan ürünün tamamen çözeltiye alınamamasından ötürü düşer.

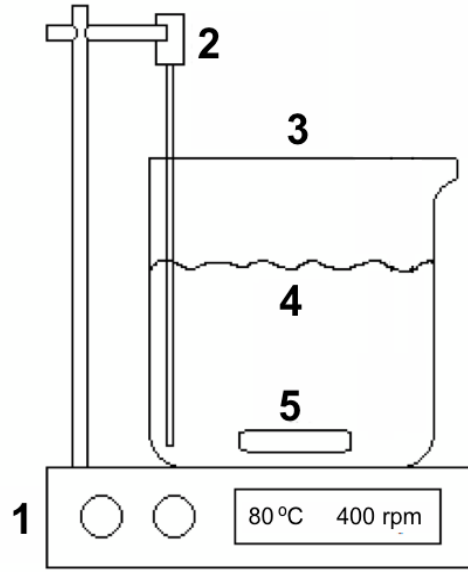
Liç sıcaklığı da süre gibi verim ve safiyeti etkileyen bir parametredir. Bu tipteki proseslerde eğer mümkünse oda sıcaklığında işlemin yapılması tercih edilir. Sıcaklık artışı asit aktifliğini artırırken sıcaklık düşüşünü de azaltır.

Liç konsantrasyonunun seçimi, özellikle giderilmesi gereken yan ürün miktarına bağılı olarak değişir. Konsantrasyonun yüksek olması durumunda yan ürünün çözeltiye geçmesinden sonra asidin geri kalanının ana ürüne etki edeceği anlamına gelir. Bu da ana ürün miktarında azalmaya neden olup verimi düşürür.

Liç prosesinde yer alan sistemler için işlemler katı-sıvı oranı tercihi ile başlar. Literatürde 1 g/1 ml'den 1 g/1 kg'a kadar çok farklı tercihler mevcuttur. Katı-sıvı oranı, liç işleminde kontrol edilmesi gereken başlıca değişkenler arasında yer almaktadır.

SHS deneyi sonrası siyah renkli ve süngerimsi yapıda bir ürün elde edilmiştir. Bu nedenle elde edilen ürün, liç işleminde kolaylıkla özünebilmesini sağlamak ve homojen numune alabilmek için öncelikle halkalı değirmende öğütülmüştür. özömlendirme Merck kalite % 63'lük HNO₃ ve % 37'lik HCl ile farklı katı/sıvı

oranlarında, 80°C’de 1 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Çözümleme aşamasında behere konan çözelti manyetik karıştırıcı ile 400 devir/dakika hızda karıştırılmıştır. Çözümleme sıcaklığı 400°C’lik kontak termometre ile kontrol altına alınmıştır. Çözümleme sonrasında katı sıvı ayrımı mavi bant filtre kağıdı ile, nuçe erlen ve vakum pompası kullanılarak yapılmıştır. Liç işlemi sonucu elde edilen çözeltiler kimyasal analiz için hazırlanmıştır. Filtre kağıdında kalan liç kekleri ise 105°C sıcaklıkta 24 saat boyunca etüvde kurumaya bırakılmıştır. Daha sonra filtre kekinde kalan numuneler için XRD analizleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.3 : Çözümleme deneyleri şematik gösterimi (1. Isıtma ve manyetik karıştırma sistemi, 2. Kontak termometre, 3. Cam beher, 4. Liç çözeltisi, 5. Manyetik balık).

4.4 Karakterizasyon Çalışmaları

Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi sonucunda üretilen tozlar üzerine yaş kimyasal analiz (AAS – Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi) ve XRD (X-Işını Difraktometresi) teknikleri uygulanarak karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Ürünlerin sıvı kimyasal analizleri için Permin Elmer marka Analyst 800 model atomik absorbsiyon spektrofotometresi (AAS) kullanılmıştır. AAS sisteminin temel çalışma prensibi gaz halindeki ve temel enerji düzeyinde bulunan atomların, mor-ötesi ve görünür bölgedeki ışığı absorblaması ilkesine dayanmaktadır. AAS’de elementler, elementel hale dönüştürüldükten sonra buharlaştırılır ve kaynaktan gelen ışın demetine maruz bırakılmakta, ışıma

şiddetindeki absorpsiyondan kaynaklanan azalmalar hesaplanarak çözelti içerisindeki elementlerin konsantrasyonları hesaplanmaktadır.

SHS reaksiyonları sonucunda elde edilen curuflar ve alaşımların XRD analizleri Rikagu marka X-ışını difraktometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Anot malzemesi bakır olan ve 30 kV – 15 mA güçte çalışan X-ışınının kullanıldığı analizlerde tarama açısı 10 – 90° olarak seçilmiş olup 0,026° adım aralıklarında değerler alınarak 7°/dakika hızlarda analizler tamamlanmıştır. Analiz için numuneler 16 mm çapı ve 3 mm derinliği olan numune tutucuları içerisine yerleştirilmiştir. Elde edilen analiz çıktıları X'Pert HighScore Plus 2.2b programı ve ICDD ile ICSD veritabanları kullanılarak tahlil edilmiştir.

5. DENEY SONUÇLARI VE SONUÇLARIN İRDELENMESİ

5.1. SHS Deneylerinin Sonuçları ve Sonuçların İrdelenmesi

Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) yöntemiyle gerçekleştirilen deneylere ait deney koşulları Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1 : SHS Deney Parametreleri.

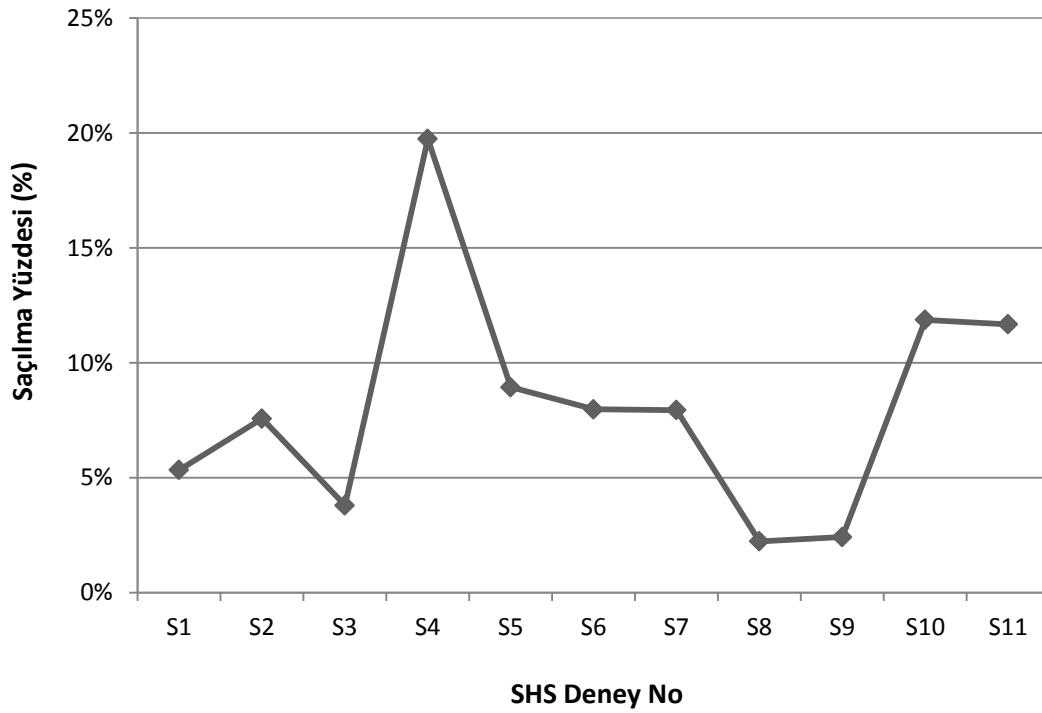
Deney No	Reaksiyon Atmosferi	Kullanılan Pota	Cr ₂ O ₃ / B ₂ O ₃ /Mg (mol/mol/mol)
S1	Açık	Bakır	0,25/0,5/0,79
S2	Açık	Bakır	0,23/0,47/2,12
S3	Açık	Bakır	0,22/0,45/2
S4	Açık	Bakır	0,26/0,53/2,37
S5	Açık	Al ₂ O ₃ astarlı	0,13/0,25/1,13
S6	Açık	Al ₂ O ₃ astarlı	0,13/0,24/1,06
S7	Açık	Al ₂ O ₃ astarlı	0,11/0,22/1
S8	Açık	Al ₂ O ₃ astarlı	0,13/0,26/1,19
S9	Açık	Al ₂ O ₃ astarlı	0,5/2/7
S10	Açık	Al ₂ O ₃ astarlı	1/2/9
S11	Argon	Al ₂ O ₃ astarlı	1/2/9

SHS deneyleri 3 seri halinde gerçekleştirilmiştir. İlk 4 deneyde yapılan termodinamik incelemeler gereği Mg’nin farklı mol oranları (8, 8.5, 9 ve 9,5 mol) üzerinden reaktan ağırlıkları yarıya düşürülerek karışımlar hazırlanmıştır. İkinci seride, ilk

seride uygulanan deneylerin kullanılan pota değiştirilerek ve ağırlığı yarıya düşürülerek deneyler yürütülmüştür. 9. Deneyde termodinamik incelemeler sonucu belirlenen $Cr=0,5$ mol, $B_2O_3= 2$ mol ve $Mg=7$ mol kabulü ile deney gerçekleştirilmiştir. 10. ve 11. deneylerde ise % 100 stokiyometrik alınan reaktan oranları sırasıyla açık ve Ar atmosferde gerçekleştirilmiştir.

Deneylerin ilk 10 tanesi açık atmosferde gerçekleştirilirken, son deney stokiyometrik oranlarda Ar atmosferinde yürütülmüştür. SHS deneyleri sonunda elde edilen ürünlerin hepsi siyah süngerimsi yapıdadır.

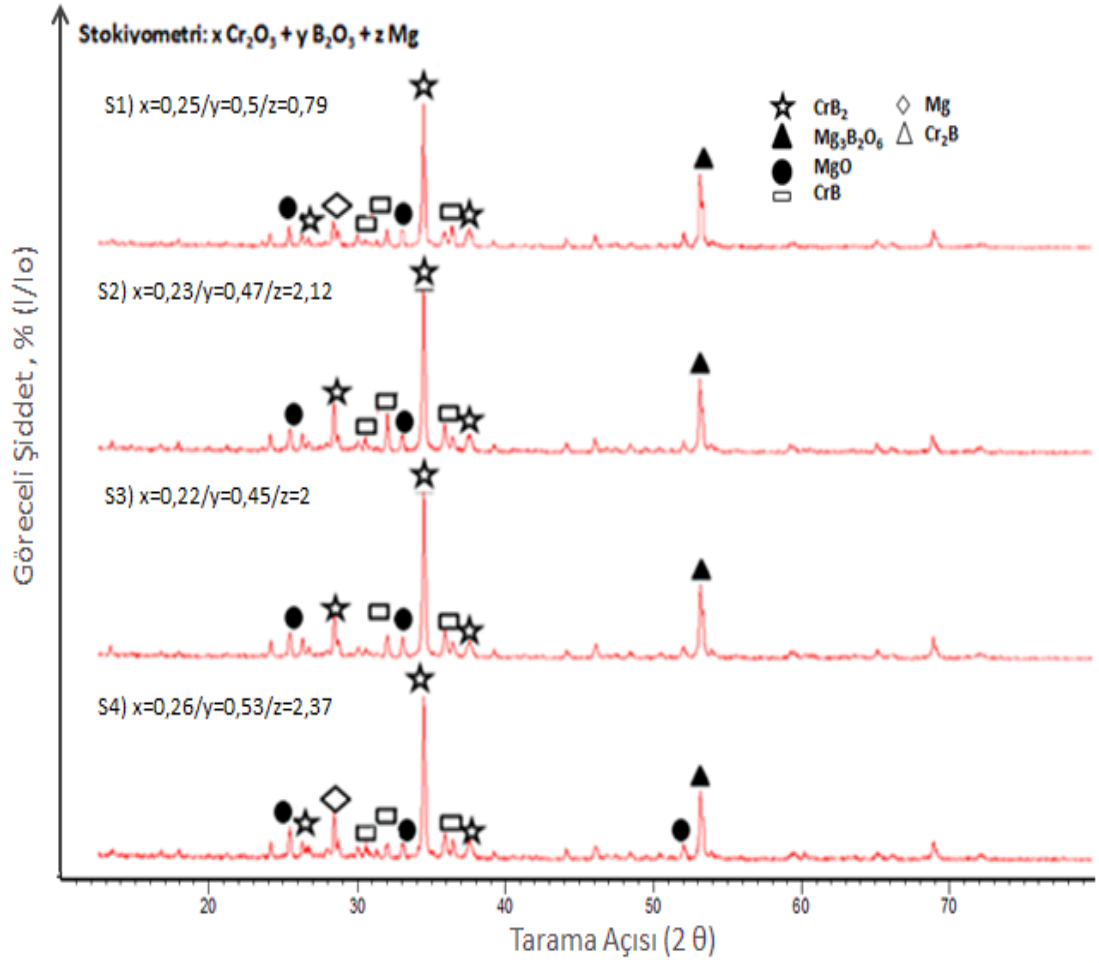
SHS deneylerinin başlangıç ağırlıkları ve deney sonrası ağırlıkları arasındaki fark alınarak belirlenen saçılma oranı Şekil 5.1’de gösterilmektedir.



Şekil 5.1 : SHS deneylerinin saçılma oranları.

Şekilde görüldüğü üzere, ilk faz deneyleri arasında en fazla saçılmanın 4. deneyde olması, bu deneyler arasında en yüksek Mg mol oranına sahip oluşu ile açıklanabilmektedir. En düşük saçılma ise ikinci faz SHS deneylerinden 8. Deneyde görülmüştür. Açık ve Argon atmosfer farkının incelenmiş olduğu 10 ve 11 nolu deneylerde ise saçılma miktarında önemli bir farklılık görülememiştir.

SHS deneylerine ait X-ışını analizi sonuçları Şekil 5.2-5.3 ve 5.4’te gösterilmektedir.

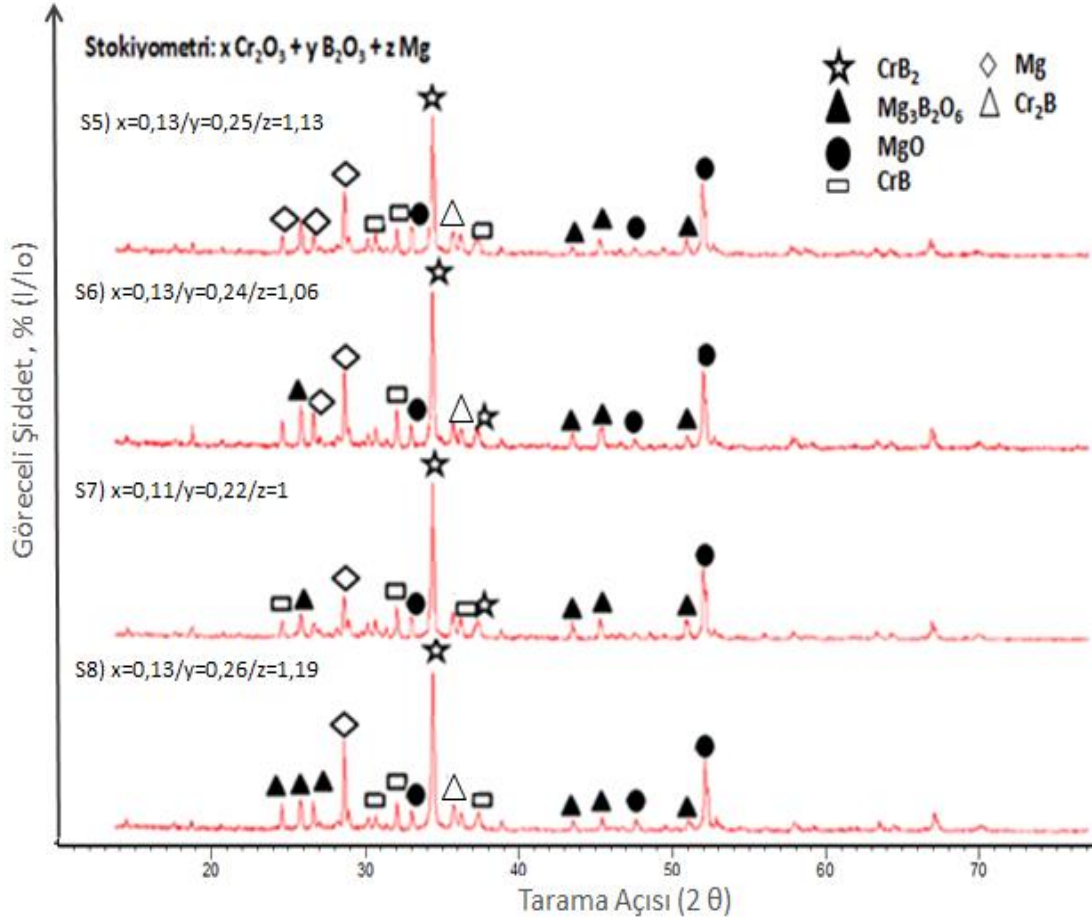


Şekil 5.2 : S1-S2-S3-S4 numaralı SHS deneylerine ait X-ışını analiz sonuçları.

İlk dört SHS deneyinin X-ışını analizini gösteren Şekil 5.2 incelendiğinde; CrB₂'nin başarılı bir şekilde elde edildiği, ancak Mg içeren bir takım safsızlıkların da olduğu görülmektedir. Bu deneylerde tespit edilen fazlar Çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.2 : S1-S2-S3-S4 deneylerinde tespit edilen fazlar.

Deney No	Başlangıç Mol Oranları	Tespit Edilen Fazlar
S1	0,25/0,5/0,79	CrB ₂ , CrB, MgO, Mg ₃ B ₂ O ₆ , Mg
S2	0,23/0,47/2,12	CrB ₂ , CrB, MgO, Mg ₃ B ₂ O ₆
S3	0,22/0,45/2	CrB ₂ , CrB, MgO, Mg ₃ B ₂ O ₆
S4	0,26/0,53/2,37	CrB ₂ , CrB, MgO, Mg ₃ B ₂ O ₆ , Mg



Şekil 5.3 : S5-S6-S7-S8 numaralı SHS deneylerine ait X-ışını analiz sonuçları.

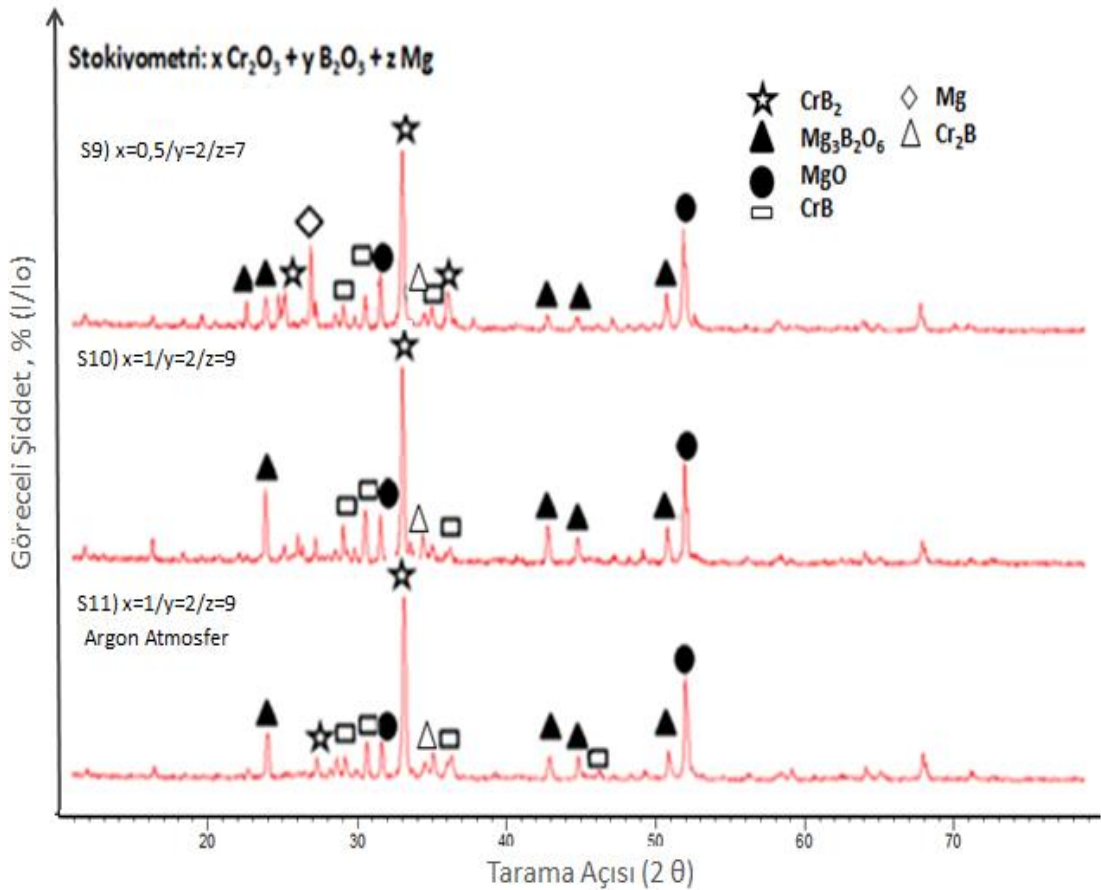
Çizelge 5.2 incelendiğinde, ilk faz deneyleri 1 ve 4'te bir miktar magnezyum çözünmeden kalırken 2 ve 3. Deneylerde magnezyumun tamamının reaksiyona girdiği görülmüştür. İlk faz deneyleri bir bütün halinde ele alındığında CrB_2 'nin başarıyla elde edildiği, ancak Mg içeren Kotoite ($\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$) ve MgO fazları da elde edilmiştir.

Çizelge 5.3 : S5-S6-S7-S8 deneylerinde tespit edilen fazlar.

Deney No	Başlangıç Mol Oranları	Tespit Edilen Fazlar
S5	0,13/0,25/1,13	CrB_2 , CrB, MgO, $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$, Mg, Cr_2B
S6	0,13/0,24/1,06	CrB_2 , $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$, MgO, Mg, CrB, Cr_2B
S7	0,11/0,22/1	CrB_2 , $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$, MgO, CrB, Mg
S8	0,13/0,26/1,19	CrB_2 , $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$, CrB, MgO, Mg

Çizelge 5.3'e göre alümina kaplı potada gerçekleştirilen ikinci faz deneyleri arasında reaktantlarda bulunan magnezyumun reaksiyona girmedığı deneyler 7 ve 8 . deneyler olmuştur. Ürün varyasyonu bakımından ilk faz deneylerinden çok fazla farklılık olmasa da, ikinci faz 5 ve 6 nolu deneylerinde Cr_2B fazının oluştuğu görülmüştür.

Üçüncü fazı oluşturan SHS deneyleri 9-10-11'e ait X-ışını analizini gösteren Şekil 5.4 incelendiğinde; ikinci faz SHS deneyleri ile benzer şekilde krom ve bor içeren fazların, Mg içeren Kotoite vb. fazlarla birlikte oluştuğu görülmüştür. Ayrıca farklı atmosferlerin etkisinin incelendiği S10 ve S11 deneylerinde Argon atmosferin açık atmosfere kıyasla farklı faz oluşumlarına yol açmadığı görülmüştür. Bu deneylerde tespit edilen fazlar Çizelge 5.4'te verilmiştir.



Şekil 5.4: S1-S2-S3-S4 numaralı SHS deneylerine ait X-ışını analiz sonuçları.

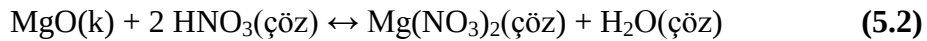
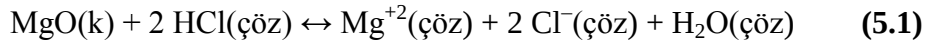
Çizelge 5.4 : S9-S10-S11 deneylerinde tespit edilen fazlar.

Deney No	Başlangıç Mol Oranları	Tespit Edilen Fazlar
S9	0,5/2/7	CrB ₂ , CrB, MgO, Mg ₃ B ₂ O ₆ , Mg, Cr ₂ B
S10	1/2/9	CrB ₂ , Mg ₃ B ₂ O ₆ , MgO, Mg, CrB, Cr ₂ B
S11	1/2/9	CrB ₂ , Mg ₃ B ₂ O ₆ , MgO, CrB, Mg

Çizelge 5.4'e göre 9 ve 10.deneyler incelendiğinde, 10. deneyde oluşan kotoite fazlarının % 100 stokiometrik olarak gerçekleştirilen 9. deneye kıyasla daha fazla olduğu görülmektedir. 11. Deneyde Argon atmosferin etkisiyle Cr₂B fazının oluşmadığı görülmüştür.

5.2. Çözümleme Deneylerinin Sonuçları ve Sonuçların İrdelenmesi

SHS yöntemiyle elde edilen toz karışımlarından saf krom diborür elde edebilmek amacıyla % 65'lik HNO₃ ve % 37'lik HCl kullanılarak çözümleme deneyleri gerçekleştirilmiştir. Magnezyum oksit HCl ve HNO₃ içinde çözünmesi (5.1) ve (5.2) eşitliklerine göre gerçekleşmektedir.



Gerçekleştirilen tüm liç deneyleri 60 dakikada, 80°C ve 400 devir/dakika sabit karıştırma hızında yürütülmüş olup, 3 faz halinde gerçekleştirilmiştir.

Çözümleme deneylerinin ilk fazında HNO₃ ile 1/10 katı/sıvı oranında, ikinci fazında HNO₃ ile 1/5 katı /sıvı oranında ve üçüncü fazda ise HCl ile farklı katı / sıvı oranlarında çalışılmıştır.

İlk faz çözümleme deneylerine ait veriler Çizelge 5.5'te verilmiştir. İlk faz deneyleri incelendiğinde hemen hemen tüm deneylerde benzer sonuçların elde edildiği ve minimum Mg içeriğinin % 15,2 ile L2 deneyinde sağlandığı görülmüştür.

Çizelge 5.5 : 1. faz çözömlendirme deneylerine ait veriler.

Liç Deney No	Liç Asidi	Molarite [M]	Katı / Sıvı Oranı	Ürün Final Ağırlığı (g)	ÜrünCr, %	ÜrünB, %	ÜrünMg, %
L1	65 % HNO ₃	3,66	1/10	4,15	42,3	8,06	19,5
L2	65 % HNO ₃	3,38	1/10	3,92	47,8	8,57	15,2
L5	65 % HNO ₃	4,26	1/10	4,12	41,7	7,91	16,1
L6	65 % HNO ₃	5,42	1/10	8,52	41,2	8,2	15,4

Çizelge 5.6'da ikinci faz çözömlendirme deneyleri verilmiştir. İkinci faz deneyleri incelendiğinde; HNO₃ asidi ile 1/5 katı/sıvı oranı ve 4 ayrı molaritede gerçekleştirilen deneylerde en düşük Mg ve en yüksek Cr, B yüzdelerinin L3 nolu deneyde sağlandığı görölmektedir.

Çizelge 5.6 : 2. faz çözömlendirme deneylerine ait veriler.

Liç Deney No	Liç Asidi	Molarite [M]	Katı / Sıvı Oranı	Ürün Final Ağırlığı (g)	ÜrünCr, %	ÜrünB, %	ÜrünMg, %
L3	65 % HNO ₃	5,42	1/5	7,9	46,3	8,9	16,7
L4	65 % HNO ₃	4,26	1/5	8,2	44,2	8,8	19,8
L7	65 % HNO ₃	3,38	1/5	3,64	43,5	8,02	18,6
L8	65 % HNO ₃	3,66	1/5	3,74	41,3	7,36	35,6

Çizelge 5.5'te 1/10 katı / sıvı oranında ve 1/5 katı / sıvı oranında yürütölen deneyler kıyaslandığında 1/10 katı / sıvı oranında çalışılan deneylerin daha yüksek Cr, B ve daha düşük Mg yüzdesine sahip olduğu görölmüştür.

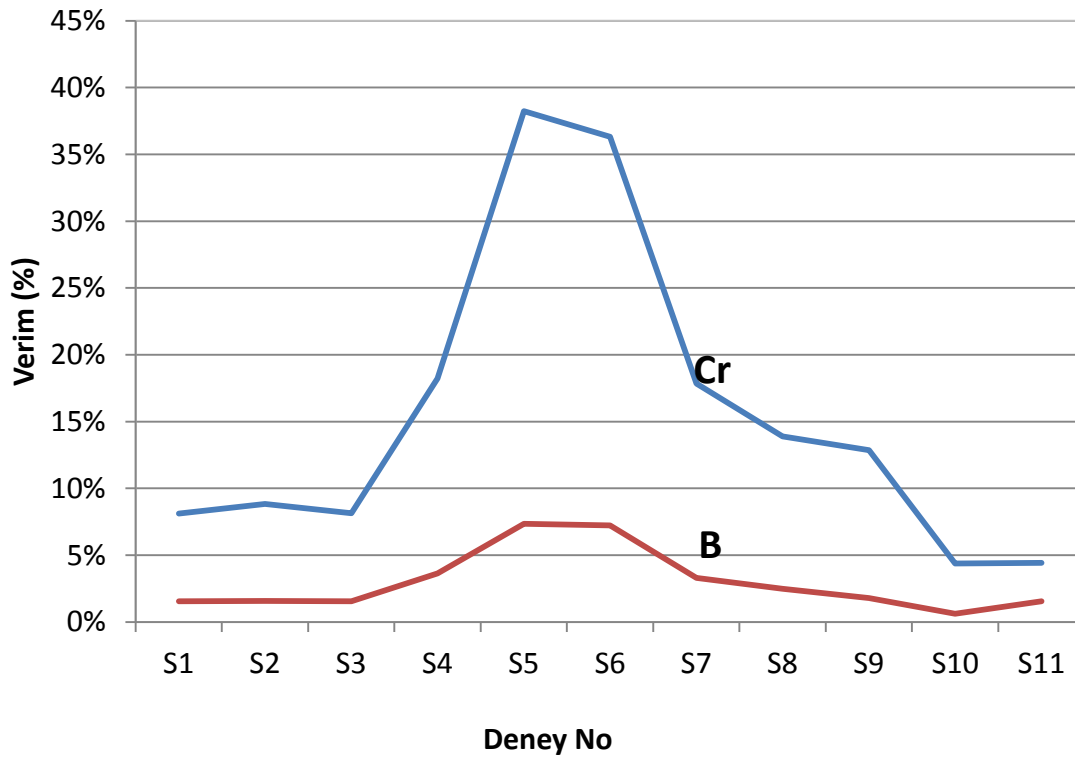
HNO₃ asidi ile Mg ve Mg içerikli fazların giderilememesi nedeniyle HCl ile Çizelge 5.7'de verilen koşullarda üçüncü faz çözömlendirme deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 5.7 : 3. faz çözömlendirme deneylerine ait veriler.

Liç Deney No	Liç Asidi	Molarite [M]	Katı / Sıvı Oranı	Ürün Final Ağırlığı (g)	ÜrünCr, %	ÜrünB, %	ÜrünMg, %
L9	37 % HCl	3,48	1/10	8,76	65,3	9,12	17,7
L10	37 % HCl	6,96	1/5	4,81	67,6	9,4	17,3
L11	37 % HCl	7,66	1/7,5	4,62	73,5	25,6	0,12
L12	37 % HCl	5,37	1/2,5	3,2	65,1	29,2	5,4

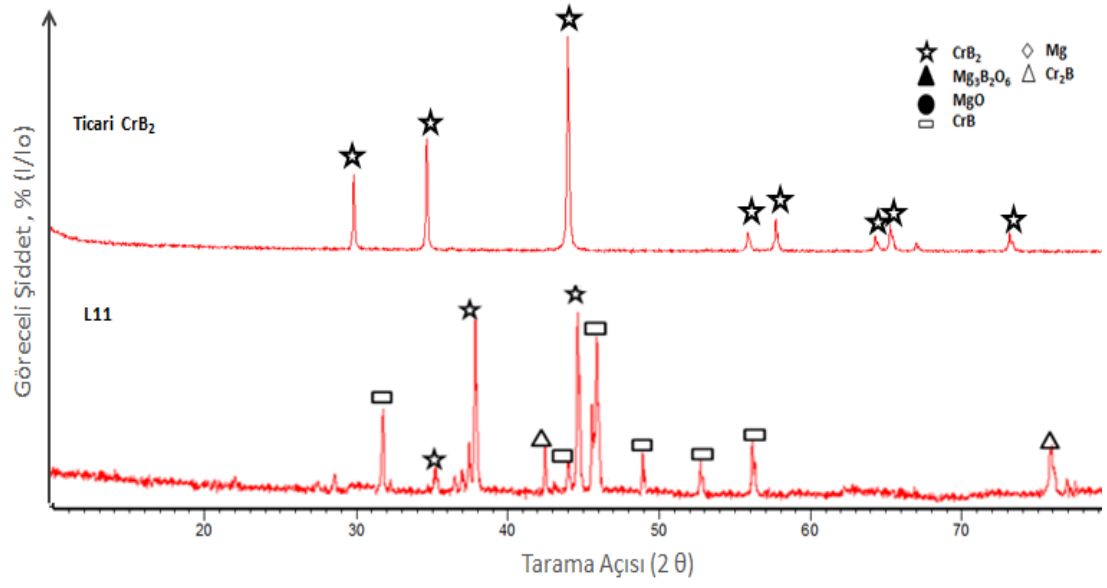
Üçüncü faz çözümlendirme deneylerinde % 37'lik HCl asidi kullanılarak farklı katı / sıvı oranlarında safsızlıklar giderilmeye çalışılmıştır. Bu doğrultuda son SHS numunesi olan S11 için yapılan deneylerde 1/7,5 ve 1/2,5 katı/ sıvı oranıyla gerçekleştirilen L11 ve L12 deneylerinde liç kekindeki Mg yüzdesi kaydadeğer oranda düşürülmüştür ve 1/7,5 katı / sıvı oranına sahip L11 nolu deneyde minimum Mg oranı olan 0,12 % ve maksimum oranlar olan 73,5 % Cr ve 25,6 % B elde edilmiştir.

Liç deneylerinin tamamlanması ile hesaplanan % verim Şekil 5.5'te gösterilmektedir.



Şekil 5.5 : Liç deneyleri sonrasında hesaplanan % verim.

Ticari kalitedeki krom diborür ile liç prosesi sonucu optimum sonuçların elde edilmiş olduğu L11 numunesi için X-ışını analizlerinin karşılaştırmalı gösterimi Şekil 5.6'da verilmiştir.



Şekil 5.6 : L11 nolu liç ürünü ile ticari kalitedeki krom diborüre ait X-ışını analizleri.

6. GENEL SONUÇ ve ÖNERİLER

1. Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi yöntemi (SHS) ile bu çalışmada CrB_2 tozunun üretim koşulları araştırılmıştır.
2. SHS ve çözümlendirme deneyleri olmak üzere iki aşamadan oluşan deneyler sonucu, yüksek safiyette krom diborür tozlarının SHS yöntemiyle başarıyla üretilbildiği görülmüştür.
3. SHS deneyleri öncesi uygun deney koşullarının belirlenmesi amacıyla FactSage 6.1 programı ile termodinamik simülasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Deneylerin tümünde, FactSage 6.1 programıyla gerçekleştirilen termodinamik hesaplamalar dikkate alınarak Cr_2O_3 ve B_2O_3 mol oranı sabit tutulmuş ve değişen B_2O_3 ve Mg oranının SHS ürününe olan etkisi incelenmiştir.
4. SHS deneylerine ilk adım olarak en uygun deney koşullarının belirlenmesi amacıyla FactSage 6.2 termokimyasal veri tabanı programı ile termodinamik simülasyon çalışmaları ile başlanmıştır. Bu veri tabanını kullanarak, adyabatik sıcaklık değerleri, elde edilecek sonuç ürünler ve reaksiyonlar sonucunda açığa çıkan enerjiler gibi ön bilgilere ulaşılmıştır. Analizi yapılan değerlerin, reaksiyonların kontrollü bir şekilde gerçekleşerek kendiliğinden ilerleyen reaksiyonlara izin verdiği görülmüştür.
5. SHS deneylerinde, krom kaynağı olarak Cr_2O_3 , redükleyici hammadde kaynağı olarak Mg, bor kaynağı olarak ise H_3BO_3 'ün kalsinasyonu ile elde edilen B_2O_3 kullanılmıştır. Deneylerde bakır ve alumina astarlı pota kullanılmış olup ilk 10 adet SHS deneyi açık atmosferde yürütülürken, 11 nolu SHS deneyi Argon atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda süngerimsi sinterleşmiş siyah renkte ürünler elde edilmiştir.
6. SHS deneyleri için optimum sonuçlar 3. deneyde elde edilmiştir. Bu deneyde mol oranları şu şekildedir: $\text{Cr}_2\text{O}_3=0,22$, $\text{B}_2\text{O}_3=0,45$, $\text{Mg}=2$ mol.
7. Çözümlendirme deneyleri sonrasında optimum koşullar L11 nolu liç numunesinde sağlanmıştır. Bu numune ile birlikte liç kekindeki Mg yüzdesi

0,12'ye düşürülmüştür. Argon atmosfer ortamının, bu atmosferde gerçekleştirilen 11.Deney için normal atmosferde gerçekleştirilen 10. Deney sonuçlarına göre kaydadeğer bir farklılık meydana getirmediği belirlenmiştir.

8. Çalışmanın devamında üretilen tozun preslenerek mekanik özelliklerinin test edilmesi ve geliştirilmesi değerlendirilmelidir.

REFERANSLAR

- [1]**Koyuncu U., Aksu M.** (2009). Bazı Metal Borürlerin Sentezi, T.C Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Yozgat.
- [2]**Yalaz N., Kocakuşak S., Kalafatoğlu E.** (1985). İnorganik Bileşiklerin Kaynak araştırması Metal Borürler, Tübitak Marmara Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Enstitüsü Kimya Mühendisliği Araştırma Bölümü, Yayın no 202, İstanbul.
- [3]**Ma J., Gu Y., Shi L., Chen L., Yang Z., Qian Yitai.** (2003). Reduction-boronation route to chromium boride (CrB) nanoross, Chemical physics letters, China, 381,194– 198.
- [4]**Qin L., Zhang, X., Liang, Y., Zhang, E., Gao, H., Zhang, Z.** (2006). Preparation and Characterization of Nanocrystalline Chromium Boride, J.Mater SCI, China,41,7617–7619.
- [5]**Sonber J. K., Murthy, T.S.R. Ch., Subramanian, C., Kumar, S., Fotedar, R.K., Suri, A.K.** (2009). Investigation on Synthesis, pressureless sintering and hot pressing of chromium diboride,Int J Refract Met, India, doi:10.1016/j.ijrmhm. 2009.05.008.
- [6]**Usta M., Ozbek I., Bindal C., Ucuşik A.H., Ingole S., Liang H.** (2006). A Comparative Study of borided pure niobium, tungsten and chromium., Vacuum, Turkey, 80, 1321-1325.
- [7]**Massalski T.B., Okamoto H., Subramanian P.R., Kacprzak L.** (1996). Binary Alloy Phase Diagrams, ASM International, Materials Park, OH, USA.
- [8]**Audronis M., Leyland A., Kelly P.J., Matthews A.** (2006). The effect of pulsed magnetron sputtering on structure and mechanical properties of CrB₂ coatings, Surface and Coatings Technology 201 3970–3976.
- [9]**Jordan L.R., Betts A.J., Dahm K.L., Dearnley P.A., Wright G.A..** (2005). Corrosion and passivation mechanism of chromium diboride coatings on stainless steel, Corrosion Science 47 1085–1096.
- [10]**Radev D., Zahariev Z.**(1993). Oxidation stability of B₄C–MexBy composite materials, Journal of Alloys and Compounds 197 87–90.
- [11]**Yamada S., Hirao K., Yamauchi Y., Kanzaki S.** (2003). Mechanical and electrical properties of B₄C–CrB₂ ceramics fabricated by liquid phase sintering, Ceramics International 29 299–304.
- [12]**Iizumi K., Kudaka K., Maezawa D., Sasaki T.** (1999). Mechanochemical synthesis of chromium borides, Journal of the Ceramic Society of Japan 107, 491–493.
- [13]**Peshev P., Bliznakov G., Leyarovska L.** (1967). On the preparation of some chromium, molybdenum and tungsten borides, Journal of the Less-Common Metals 13, 241–247.
- [14]**Yeh C.L., Wang H.J.**(2010). Preparation of boridesin Nb–B and Cr–B systems by combustion synthesis involving borothermic reduction of Nb₂O₅ and Cr₂O₃, Journal of Alloys and Compounds 490, 366–371.

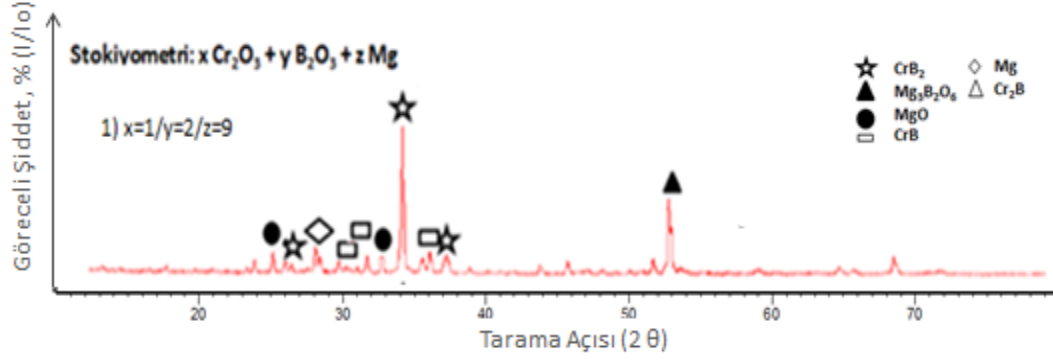
- [15]**Sonber J.K., Murthy T.S.R. Ch., Subramanian C., Kumar S., Fotedar R.K., Suri A.K.**(2009). Investigation on synthesis, pressureless sintering and hot pressing of chromium diboride, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 27 912–918.
- [16]**Wang B.Q.** (1999). Chromium titanium carbide cermet cating for elevated temperature erosion protection in uidized bed combustion boilers, *Wear*, 225(I), 502–509.
- [17]**Iizumi K., Kudaka, K., Maezawa, D., and Sasaki T.** (1999). Mechanochemical Synthesis of Chromium Borides, *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi (Journal of the Ceramic Society of Japan)*, 107(1245), 491–493.
- [18]**Suryanarayana C.** (2001). *Progress in Materials Science*, 46 (1-184), Mechanical alloying and milling, U.S.A..
- [19]**Weimer A.W.** (1997). Thermochemistry and kinetics, in *Carbide, nitride and boride materials synthesis and processing*, pp. 79-114, Chapman & Hall.
- [20]**Menaka, Kumar B., Kumar S., Ganguli A.K.** (2013). Department of Chemistry, Indian Institute of Technology, India.
- [21]**Mossino P.** (2004). *Some Aspects in Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, Ceramics International, Turin, Italy.
- [22]**Merzhanov A. G.** (2012). *40 Years of SHS: Alucky Star of A Scientific Discovery*, Bentham Science Publishers.
- [23]**Tavadze G. F., Steinberg A. S.** (2013). *Synthesis of Elemental Boron and Its Refractory Compounds by Self-Propagating High-Temperature Synthesis with Metalothermic Reduction in Production of Advanced Materials by Methods of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*.
- [24]**Levashov E.A., Rogachev A.S., Yuxhvid V.I. and Borovinskaya I.P.** (1999). *Physico-Chemical and Technological Foundations of Self-Propagation High-Temperature Synthesis*, Binom, Moscow, Russia.
- [25]**Munir Z. A., Tamburini U. A.** (1989). Self-propagating exothermic reactions: The synthesis of high-temperature materials by combustion, *Materials Science Reports*, 277–358.
- [26]**Gupta, C.K. & Mukherjee T.K.** (2000). *Hydrometallurgy in extraction processes*, Volume I, Florida, U.S.A..
- [27]**Pacheco M. M.** (2007). *Self-sustained High-temperature Reactions: Initiation, propagation and synthesis*”, Ph.D. Thesis, Delft Technical University, Netherlands, ISBN 978-90-77172-27-8.
- [28]**Moore, J. J. and Feng H. J.** (1995). *Combustion Synthesis of Advanced Materials: Part I. Reaction Parameter*, *Progress in Material Science*, 39, 243-273.
- [29]**Merzhanov A.G.** (1990).In *Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperature Materials*, edited by A. Munir and J.B. Holt. New York: VHC 1.
- [30]**Tarakanov A. Yu., Shiryaev A.A. and Yuxhvid V.I.** (1991). *Goreniya Vzryva*, 27, No. 3, 68.
- [31]**Shiryaev A.A., Tarakanov A. Yu. and Nersesyan M.D.** (1990). *Sverkhprovodimost: Fiz., Khim, Tekh.*, 3, No. 3, 498.
- [32]**Kittel C.** (1969).*Thermal Physics*. New York:Wiley.

- [33]**Alemasov V.E., Dregalin A.S., Tishin A.P.** (1969). Theory of jet engines, Moscow.
- [34]**Kitain E.I., Kitain M.M. and Sukhovitskaya E.A.** (1978). Report GIPKh 3-78, Leningrad.
- [35]**Borovinskaya I.P., Merzhanov A.G., Novikov N.P. and Filonenko A.K.** (1974). Fiz. Goreniya Vzryva, 10, No. 1, 4.
- [36]**Novikov N.P., Borovinskaya I.P. and Merzhanov A.G.** (1975). Combustion Processes in Chemical Technology and Metallurgy, Chernogolovka, 188.
- [37]**Merzhanov A.G., Kitain M.M., Goldschleger U.I., Steinberg A.S.** (1977). Dokl Akad. Nauk. SSSR, 237, No.2, 391.
- [38]**Mamyan S.S., Yu M. Petrov, Stesik L.N.** (1975). Combustion Processes in Chemical Technology and Metallurgy. Chernogolovka, 188.
- [39]**Mamyan S.S., Shiryaev A.A. and Merzhanov A.G.** (1993). Inzh.-Fiz. Zh., 65, No. 4, 431.
- [40]**Munir A. and Holt J. B.**(1987). Proc. MTL-SP-87-3, Watertown, MA, 1.
- [41]**Guo S., S. Yin, and H.Y. Lai.** (1995). In Self-Propagating High-Temperature Synthesis:Technology and Materials, edited by S. Yin and H.Y. Lai. Beijing: Metall. Ind. Press, 46.
- [42]**Vershinnikov V.I., Borovinskaya I.P., Shiryaev A.A. and Won C.W.**(1997). Abstr:IV Int. Symp. On SHS Toledo (Spain), 47.
- [43]**Shiryaev A.A.** (1993). Inzh.-Fiz. Zh., 65, No. 4, 412.
- [44]**Ergun C. ve Yilmaz Ş.** (2009). World Intellectual Property Organization, WO 2009/070131 A2 International Publication Date 04.06.2009.
- [45]**Özer H., Yücel O.** (2014). Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi Yöntemi İle B4C Üretiminde Katalizörlerin Etkilerinin Araştırılması, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [46]**Biswas, Roy A., Gurumurthy S.K., Prabhu K.R.N., Banerjee S.** (2002). A study of self-propagating high-temperature synthesis of NiAl in thermal explosion mode, Acta Materialia, 50, 757–773.
- [47]**Alkan M., Yücel O.** (2008). Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi Yöntemi İle B4C Üretimi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [48]**Alan E. , Weimer W.** (1997). “Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing”, Chapman & Hall, Londra, ISBN 0 412 54060 6.
- [49]**Chromium (VI) Handbook.** (2005). Independent Environmental Technical Evaluation Group (IETEG), CRC Press.
- [50] <http://www.biltek.tubitak.gov.tr/bilgipaket/periodyodik/kullanim2.html#Cr>
- [51]**Nozdrin I. V., Rudneva V. V. and. Galevskii V.** (2013). “Plasma Synthesis and Physicochemical Certification of Chromium Boride”, Siberian State Industrial University.
- [52]**Shiryaev A.A.** (1995). Int. J. SHS, 4, No.4, 351.
- [53]**Alkan M., Yücel O.** (2014).Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi Yöntemi İle Yeni ve Özel Alaşımların Üretimi ve Geliştirilmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [54]**Merzhanov, A.G.** (2002). Self-propagating High-temperature Synthesis (SHS), ISMAN, Russia.
- [55]**Malyshev V., Gab A., Shakhnin D., Popescu A., Constantin V., Oltenau M.** (2009). High Temperature Electrochemical Synthesis Of Molybdenum, Tungsten and Chromium Boridesfrom Halide-

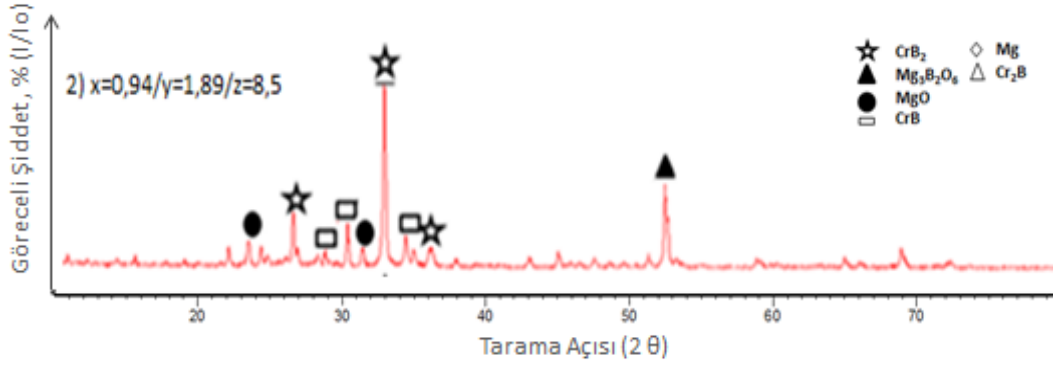
OxideMelts, Academia Română, Revue Roumaine de Chimie,
Bucharest.

EKLER

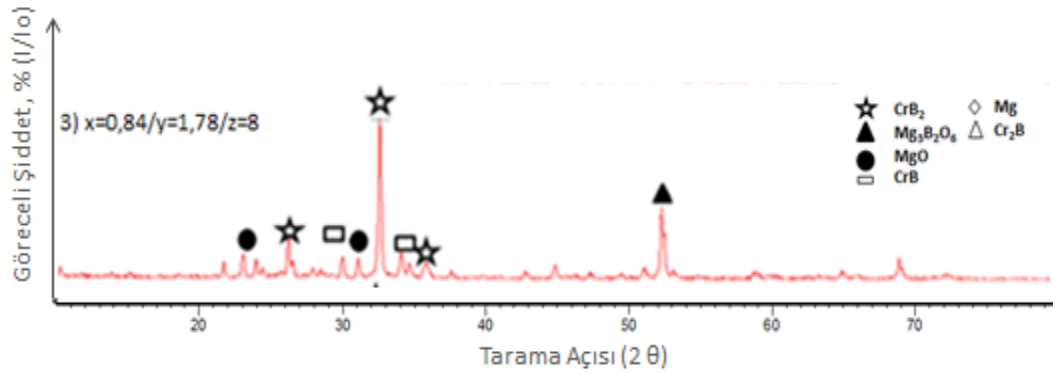
EK A : SHS XRD SONUÇLARI



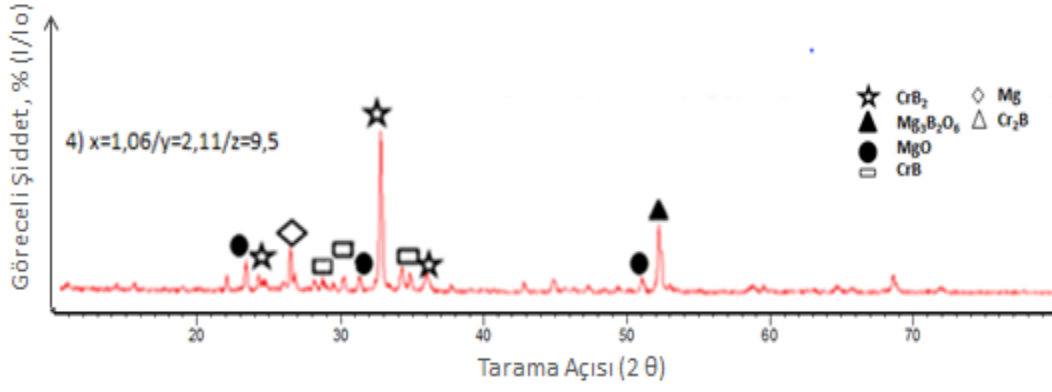
Şekil A. 1 : 1. SHS deneyi XRD analizi.



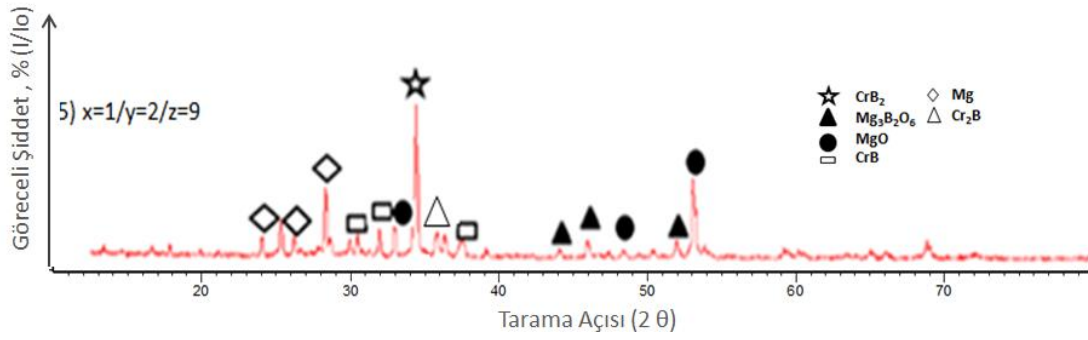
Şekil A. 2 : 2. SHS deneyi XRD analizi.



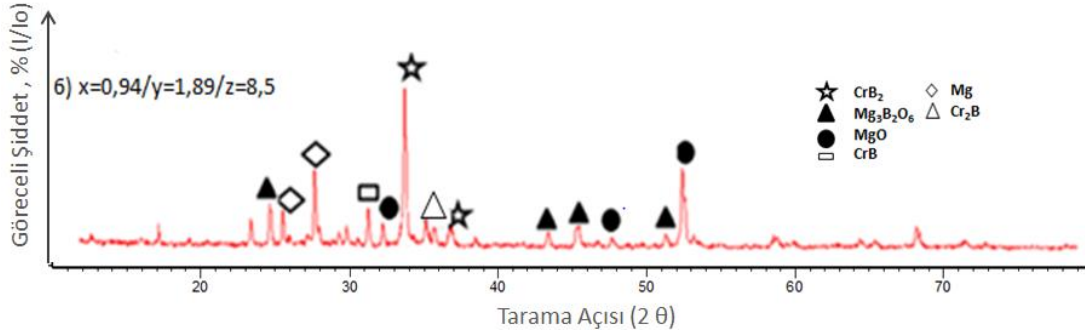
Şekil A. 3 : 3. SHS deneyi XRD analizi.



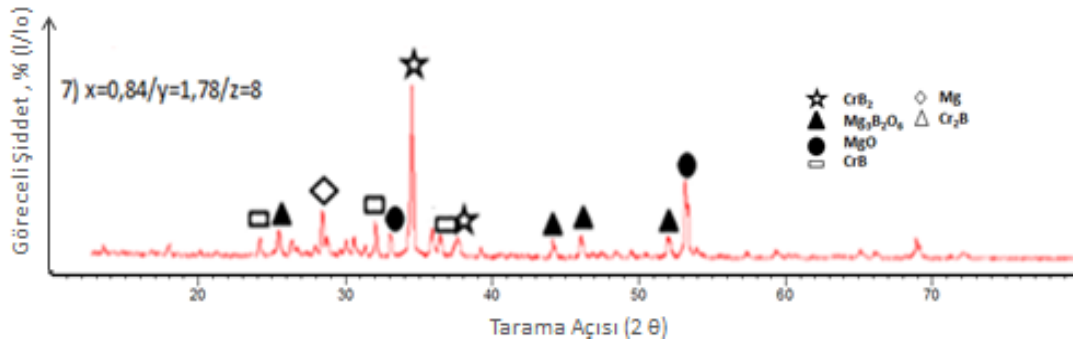
Şekil A. 4 : 4.SHS deneyi XRD analizi.



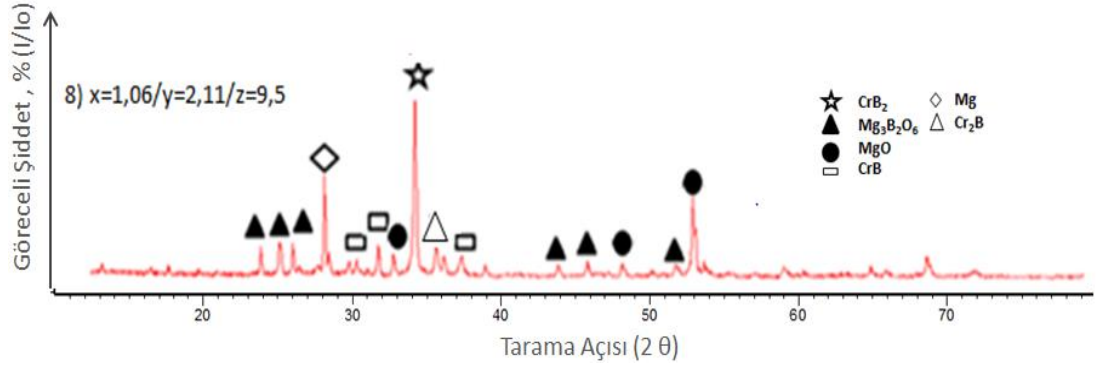
Şekil A. 5 : 5. SHS deneyi XRD analizi.



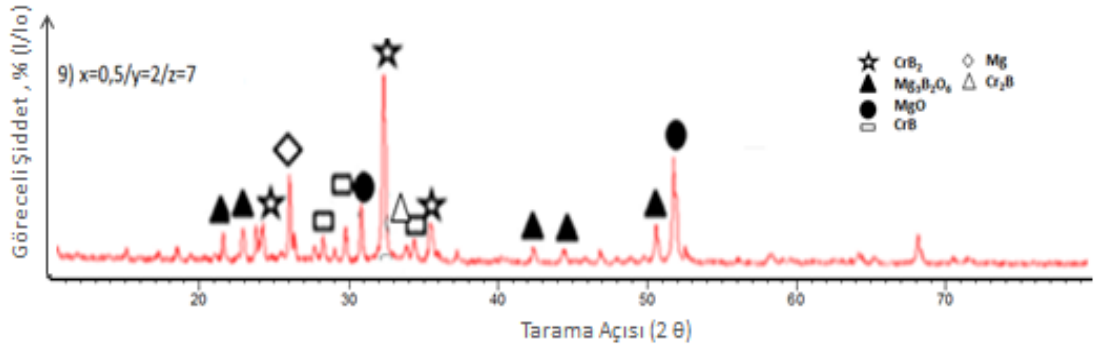
Şekil A. 6 : 6. SHS deneyi XRD analizi.



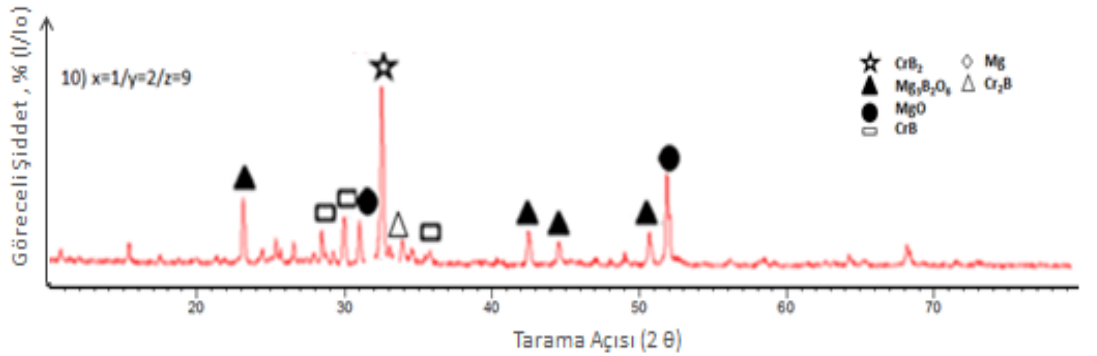
Şekil A. 7 : 7. SHS deneyi XRD analizi.



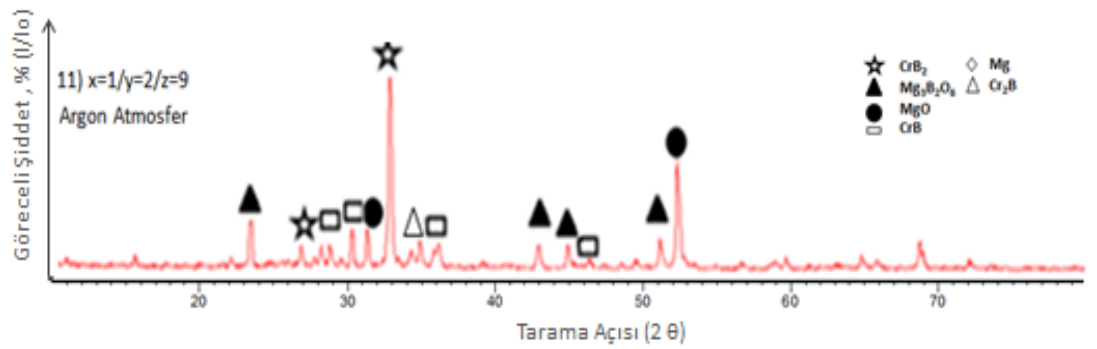
Şekil A. 8: 8. SHS deneyi XRD analizi.



Şekil A. 9 : 9.SHS deneyi XRD analizi.



Şekil A. 10 : 10.SHS deneyi XRD analizi.



Şekil A. 11 : 11.SHS deneyi XRD analizi.

EK B : SHS Deney Sonuçları**Çizelge B.1 : SHS deney parametreleri.**

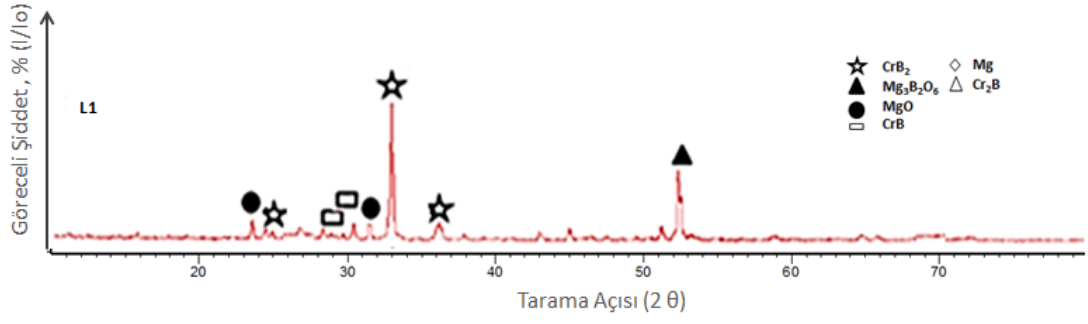
Deney No	Hammaddeler			SHS Ürünü (g)	SHS Ürünü % Cr	SHS Ürünü % B
	Cr ₂ O ₃ (g)	B ₂ O ₃ (g)	Mg (g)			
S1	38	34,8	54,7	120,7	17,9	7,03
S2	35,7	32,9	51,6	111,1	19,11	7,06
S3	33,8	31	48,6	109,1	19,34	7,03
S4	39,9	36,7	57,7	107,8	17,86	6,9
S5	19	17,4	27,4	58,1	16,47	6,85
S6	17,9	16,5	25,8	55,4	18,01	6,97
S7	16,9	15,5	24,3	52,2	17	6,96
S8	20	18,4	28,9	65,8	16,91	7,12
S9	76	139,2	170,1	376	11,83	8,5
S10	152	139,2	218,7	449,4	16,51	7,16
S11	152	139,2	218,7	450,4	17,07	7,46

EK C : Çözümleme deney sonuçları.

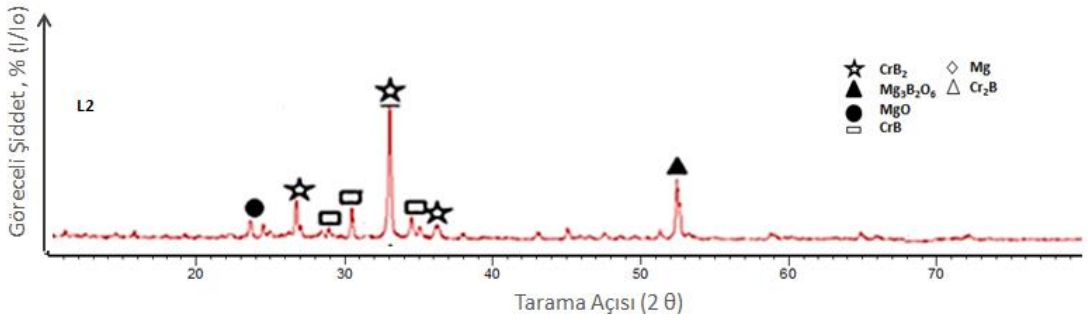
Çizelge C.1 : Liç deney çözeltilerinin kimyasal analizleri.

No	Mg (mg/l)	Cr (mg/l)	B (mg/l)
1	10400	63,5	856,6
2	12400	71,0	957,4
3	12400	57,3	780,8
4	27200	3250	3018
5	14400	1232,4	1350,4
6	13900	1003,1	963,2
7	14500	1225,2	820,3
8	22300	1023	745
9	12100	1495	996
10	100130	1445	965
11	101047	8401	4257
12	100941	6279	3189

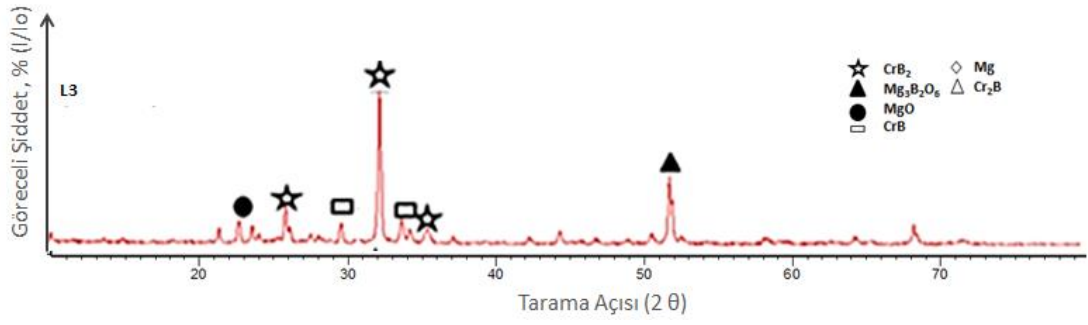
EK D : Deney Sonuçları



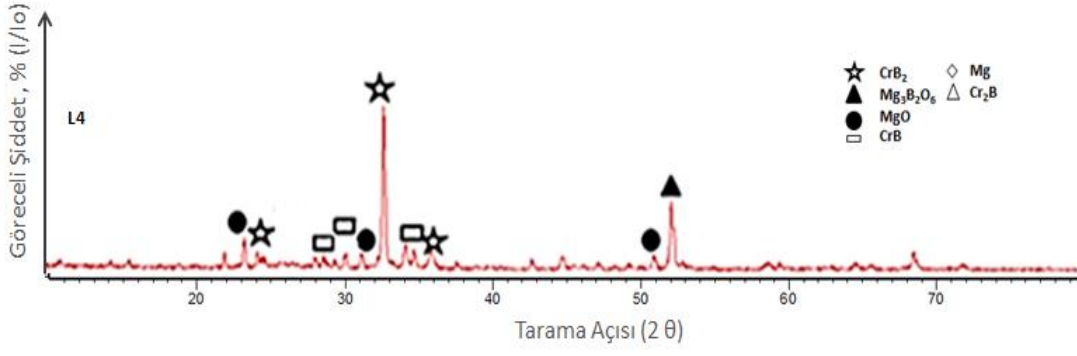
Şekil D.1 : L1 deneyi X-ışını analizi.



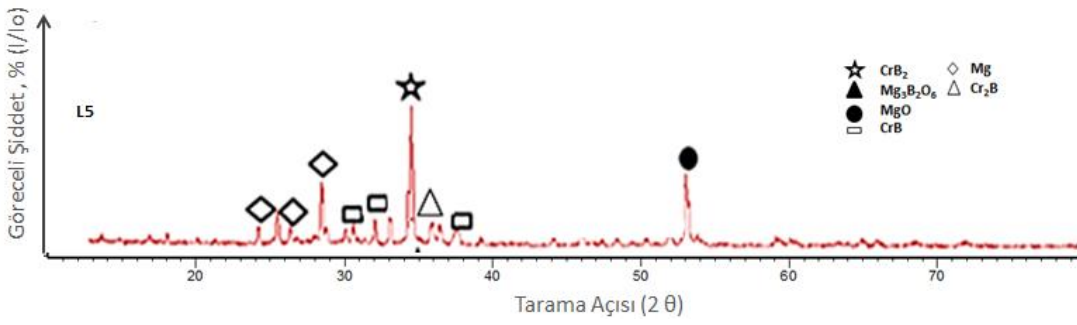
Şekil D.2 : L2 deneyi X-ışını analizi.



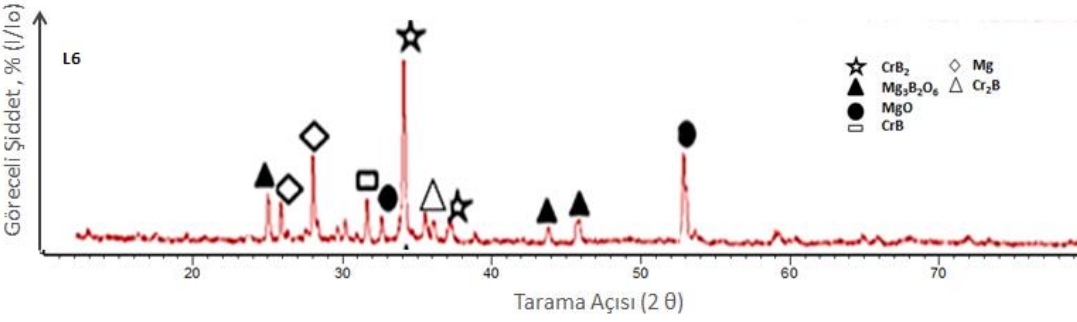
Şekil D.3 : L3 deneyi X-ışını analizi.



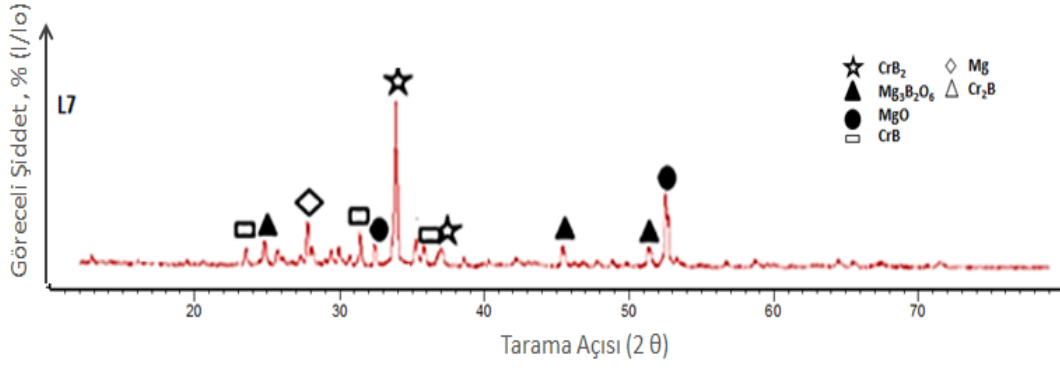
Şekil D.4 : L4 deneyi X-ışını analizi.



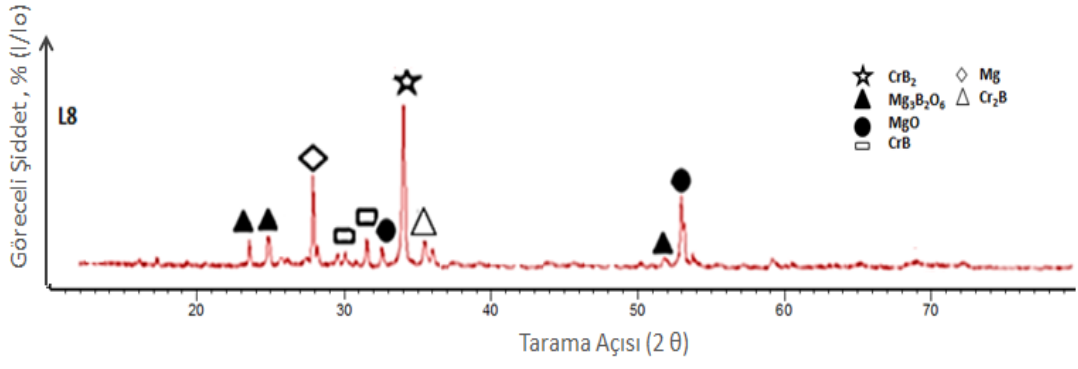
Şekil D.5 : L5 deneyi X-ışını analizi.



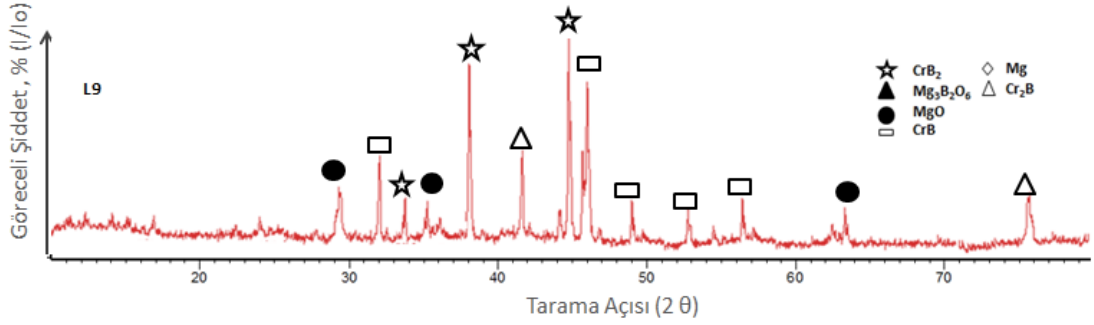
Şekil D.6 : L6 deneyi X-ışını analizi.



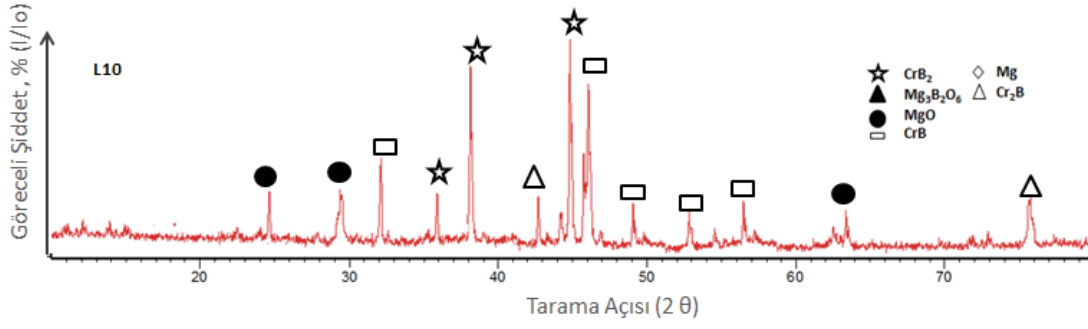
Şekil D.7 : L7 deneyi X-ışını analizi.



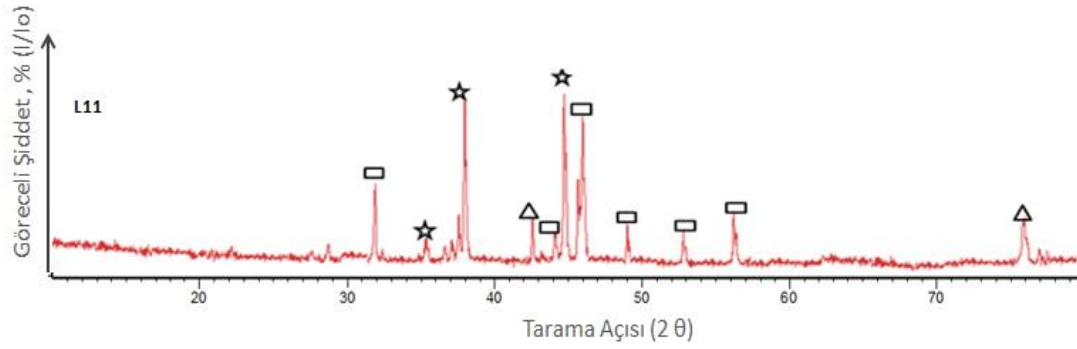
Şekil D.8 : L8 deneyi X-ışını analizi.



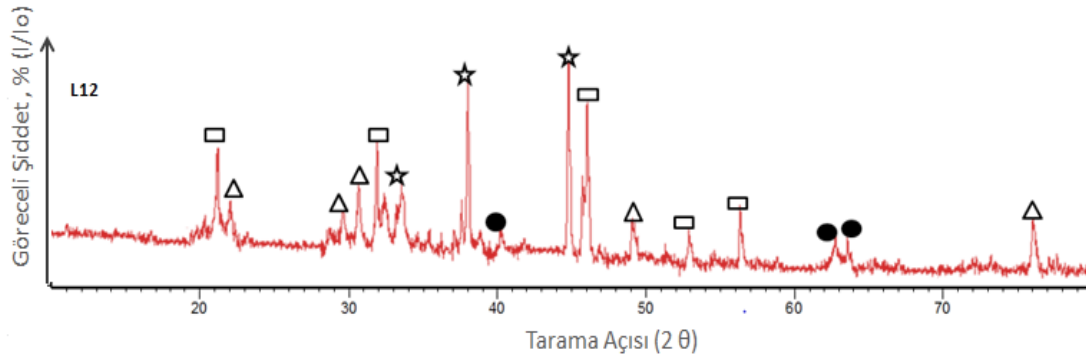
Şekil D.9 : L9 deneyi X-ışını analizi.



Şekil D.10 : L10 deneyi X-ışını analizi.



Şekil D.11 : L11 deneyi X-ışını analizi.



Şekil D.11 : L12 deneyi X-ışını analizi.

ÖZGEÇMİŞ

1990 yılında İzmir’de doğmuştur. Lise eğitimini İzmir Menemen Anadolu Lisesi’nde tamamladıktan sonra 2008 yılında Marmara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünde lisans öğrenimine başlamıştır. 2012 yılında Metalurji ve Malzeme Mühendisi olarak mezun olduktan sonra aynı yıl İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği programında yüksek lisans öğrenimine başlamış olup halen öğrenimine devam etmektedir.

