

TİTANYUM DİBORÜR (TiB₂) ÜRETİMİ

Derya MARAŞLIOĞLU

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Ağustos 2005
ANKARA**

Derya MARAŞLIOĞLU tarafından hazırlanan TİTANYUM DİBORÜR (TiB₂) ÜRETİMİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak onaylarım.

Prof. Dr. Ahmet BİÇER
Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Ali BİLGESU

Üye : Prof. Dr. Vecihi PAMUK

Üye : Prof. Dr. Ahmet BİÇER

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

TİTANYUM DİBORÜR (TiB₂) ÜRETİMİ
(Yüksek Lisans Tezi)

Derya MARAŞLIOĞLU

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Ağustos 2005

ÖZET

Bu çalışmada mekanik alaşımlama tekniği ile TiB₂ (Titanyum Diborür) üretilmesi amaçlanmıştır. Mekanik alaşımlamada kullanılan Atritor ve Spex öğütücüde çalışmalar yapılmıştır. Proses girdi maddesi olarak TiO₂ (Rutil, ortalama tane boyutu, 20 µm), B₂O₃ (Bor Trioksit, ortalama tane boyutu, 600 µm) ve Mg (Magnezyum) kullanılmıştır. Atritorde yapılan çalışmalarda argon atmosferi altında farklı karıştırma hızlarında ve farklı numune/bilye oranlarında denemeler yapılmış ve TiB₂ üretimi yapılamamıştır. Spex öğütücüde yapılan çalışmalarda argon atmosferi altında aynı karıştırma hızında ve 1/1 numune/bilye oranında yapılan çalışmalar sonucu 25. saatte TiB₂ (ortalama tane boyutu, 10 µm) ün üretildiği görülmüştür. Elde edilen ürünün TiB₂ olduğu XRD kullanılarak tespit edilmiştir.

Bilim Kodu : 948
Anahtar Kelimeler : Mekanik Alaşımlama, TiB₂, öğütme
Sayfa Adedi : 48
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Ahmet Biçer

TITANIUM DIBORIDE (TiB₂) PRODUCTION
(M.Sc. Thesis)

Derya MARAŞLIOĞLU

GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
August 2005

ABSTRACT

The aim/object of this study is the production of TiB₂ (Titanium Diboride) by using mechanical alloying technique. For mechanical alloying, studies were carried out by using Attritor and spex grinders which are the most common ones. TiO₂ (Rutile, average particle size, 20 µm), B₂O₃ (Boron Trioxide, average particle size, 600 µm) and Mg (Magnesium) were used as process input materials. In the studies carried out by using attritor, experiments were done at different stirring/mixing rates and different sample/ball ratios under argon atmosphere and as a result, TiB₂ production wasn't achieved. In the studies carried out by using spex grinder, TiB₂ (Average particle size, 10 µm) was produced at 25th hour as result of the experiments carried out at the same stirring rate and 1/1 sample/ball ratio under argon atmosphere. The product obtained was indicated as TiB₂ by using XRD.

Science Code : 948
Key Words : Mechanical Alloying, TiB₂, grinding
Page Number : 48
Adviser : Prof. Dr. Ahmet Biçer

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren Hocam Prof. Dr Ahmet BİÇER'e yine her türlü desteği sağlayan Doç. Dr. Metin GÜRÜ'ye ayrıca Araş. Gör. Yüksel AKYÜZ'e ve Araş. Gör. Emre ÖZÇELİK'e, manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan aileme teşekkür ederim.

Bu çalışma 2001K120590 nolu DPT projesi ve 06/20047-12 nolu Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projesi tarafından desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	x
RESİMLERİN LİSTESİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİ ve LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	3
2.1. İleri Teknoloji Malzemeleri	3
2.1.1. İleri metalik malzemeler	3
2.1.2. İleri seramikler	4
2.1.3. İleri plastik ve polimerik malzemeler	8
2.1.4. Kompozit malzemeler	8
2.2 Titanyum (Ti)	9
2.2.1. Dünyada mevcut durum	10
2.2.2. Tüketim alanları	11
2.2.3. Tüketim miktar ve değerleri	11
2.2.4. Titanyum mineralinin Türkiye'de bulunuş şekilleri	12
2.2.5. Türkiye'deki rezerv durumu	12
2.3. Bor (B)	13
2.3.1. Önemli Bor mineralleri ve bulunduğu yerler	14

2.3.2. Tüketim miktarı ve alanları	16
2.4. TiB_2	17
2.4.1. Kullanım alanları	18
2.4.2. Üretim metotları	19
2.5. Mekanik Alaşımlama	19
2.5.1. Mekanik alaşımlama tekniği	20
2.5.2. Mevcut uygulamalar	22
2.5.3. Gelecekte muhtemel uygulamalar	23
2.5.4. Mekanik alaşımlamanın avantajları	25
2.5.5. Mekanik alaşımlamadaki sorunlar	26
2.6. HCl Liçi	27
2.7. Literatürde TiB_2 Üretimine Yönelik Olarak Yapılan Çalışmalar	28
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	30
3.1. Hammaddelerin Özellikleri	30
3.2. Yardımcı malzemeler	31
3.2.1. İnert atmosfer	31
3.3. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar	32
3.3.1. Atritor öğütücü	32
3.3.2 Spex öğütücü	33
3.3.3. X-Işınları difraktometresi (XRD)	34
3.3.4. Endüktif eşleşmiş plazma (ICP-OES)	35
3.3.5. Tane boyut ölçüm cihazı	35
3.4. Numunelerin Hazırlanması ve TiB_2 Elde Edilmesi	35
3.4.1. Atritor öğütücüde yapılan çalışmalar	35

3.4.2. Spex öğütücüde yapılan çalışmalar	37
4. DENEYSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	38
4.1. Atritör Öğütücüde Yapılan Deneyler	39
4.2. Spex Öğütücüde Yapılan Deneyler	43
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	44
5.1. Sonuçlar	44
5.2. Öneriler	44
KAYNAKLAR	45
ÖZGEÇMİŞ	48

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Önemli titanyum mineralleri	10
Çizelge 2.2. Dünyada titanyum rezervleri	10
Çizelge 2.3. Türkiye’de titanyum rezervleri	13
Çizelge 2.4. Ülkemizdeki bor mineralleri ve rezervleri	14
Çizelge 2.5. Önemli bor mineralleri ve bulunduğu yerler	15
Çizelge 2.6. Bor ürünlerinin kullanım sektörler	16
Çizelge 2.7. TiB_2 nin tipik fiziksel ve mekaniksel özellikleri	18
Çizelge 3.1. B_2O_3 kimyasal bileşimi	30
Çizelge 3.2. TiO_2 kimyasal bileşimi	31
Çizelge 3.3. Mg kimyasal bileşimi	31
Çizelge 3.4. Prosese girdi ve ürünün bazı çözücülerdeki çözünürlükleri	31

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. a) Yüksek enerjili çelik bilyelerde mekanik alaşımlama işlemi b) Tanecikler yüksek enerjili darbeler ile nanokristal yapıların ortaya çıkması	22
Şekil 2.2. Mekanik olarak alaşımlanmış ürünlerin tipik mevcut ve ileride muhtemel uygulamaları	25
Şekil.4.1. XRD grafikleri	39
Şekil.4.2. XRD grafikleri	40
Şekil.4.3. XRD grafikleri	41
Şekil.4.4. XRD grafikleri	42
Şekil.4.5. XRD grafikleri	43

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. Atritor öğütücü	33
Resim 3.2. Spex öğütücü	34

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamalar ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklama

Ar

Argon

MA

Mekanik Alaşımlama

Kısaltmalar

Açıklama

ICP-OES

Endüktif Eşleşmiş Plazma – OES

XRD

X-Ray Difraktometre Spektrofotometresi

1. GİRİŞ

Dünyada gün geçtikçe teknoloji hızla ilerlemekte ve malzeme teknolojisi de bundan nasibini almaktadır. Günümüzde ve gelecekte fiziksel ve kimyasal performansı yüksek malzemeler üretmek için çalışmalar yapılmakta ve yapılacaktır. Pek çok ülke bu konuda geniş kapsamlı çalışmalar yaparak üretim prosesine hizmet edecek olan malzemeyi bulmaya çalışmaktadır. Ülkemizde de gelişen teknolojiye ayak uydurmak için bu tür malzemelerin üretimi araştırılmalı ve üretim prosesleri geliştirilmelidir.

Günümüz ileri teknoloji uygulamalarında, sürekli fiziksel ve kimyasal nitelikleri üstün malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu alanda yapılacak çalışmalarda, çalışma ürününü en iyi şekilde analiz etmek için pek çok analitik cihaz kullanılmaktadır. Yapılacak çalışmalar sonucu elde edilecek ürünün amacımıza hizmet edip edemeyeceği bu cihazlar sayesinde çok kolay öğrenilmektedir. Böylelikle günümüz mevcut malzeme teknolojisi birikimi daha yüksek katma değerli ve üstün fiziksel ve kimyasal özellikli malzemelere dönüştürülebilmektedir.

Malzeme Bilimi ve Teknolojisindeki en önemli gelişmeler “İleri Teknoloji Malzemeleri” olarak tanımlanan ve genellikle elektronik ve uzay endüstrisinde kullanılan malzemelerde görülmektedir. Bu malzemeler arasında TiB_2 de bulunmaktadır. İleri teknoloji malzemeleri üreten kuruluşlar, müşteri ve son kullanıcılarla daha yakın bir işbirliği içerisinde, işlevsel ve yapısal amaçlı malzemelere olan talepleri karşılamaktadır.

Günümüzde TiB_2 üretimi için son yıllarda hızla pek çok proses denenmiş ve üretime esas yöntemler bulunmuştur. Yapılan üretimler sonucu fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlenmiş (safılık, tane boyutu, yoğunluğu gibi) ve bu özelliklerini daha iyiye götürmek için çalışmalara başlanmıştır.

Son yıllarda teknolojide meydana gelen gelişmeler üstün özelliklere sahip malzemelerin üretilmesine ve kullanılmasına yol açmıştır. Yüksek sıcaklık ve kimyasallara maruz kalan kısımlarda, savunma sanayinde, refrakter malzemelerde, kesici takımlarda v.b. kullanım alanlarının olması TiB_2 üretimine yönelik çalışmaların artmasına sebep olmuştur. TiB_2 ün iyi elektrik ve termal iletkenliğe sahip olmasa elektrot olarak kullanılmasına, termal şoklara ve kimyasallara karşı dirençli olması refrakter ve seramik malzemesi olarak kullanılmasına, yüksek sertliğe sahip olması zırh yapımında kullanılmasına neden olmuş ve kullanım alanı savunma sanayinde hızla artmıştır.

TiB_2 tek başına pek çok alanda kullanılmasının yanı sıra başka bileşenlerle yaptığı kompozit malzemelerle de yeni kullanım alanları bulmuştur.

TiB_2 üretiminde karşımıza pek çok yöntem çıkmaktadır. Günümüzde en çok kullanılan ve geliştirilmeye çalışılan TiO_2 , B_2O_3 gibi ana girdi malzemelerin yanı sıra Mg, Al, C gibi yardımcı malzemeler kullanılarak üretimdir. Üretim prosesi olarak karşımıza sık çıkan, bu malzemelerin yüksek sıcaklıkta inert atmosferde fırınlanması ve geliştirilmekte olan SHS (Self-propagating high-temperature synthesis) prosesidir. Bu yöntemlerin oldukça pahalı olması ve yöntemlerin uygulamadaki sorunlarından dolayı alternatif üretim prosesleri araştırılmış ve pek çok malzemenin üretiminde kullanılan metalik alaşımlama üretim yöntemi kullanılmıştır.

Yapılan bu çalışmada, inert atmosferde atritör ve spex öğütücü kullanılmıştır. Girdi malzemesi olarak TiO_2 , B_2O_3 ve Mg kullanılmıştır. Mg kullanılmasının amacı üründen kolayca asit liçi ile ayrılmasıdır.

Gelecekte hızlı ürün geliştirme ve pazara sunma, daha üstün kalitede, daha verimli ve düşük maliyette malzeme üretim süreçleri önem kazanacaktır.

2. GENEL BİLGİ ve LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. İleri Teknoloji Malzemeleri

Yirminci yüzyılın ikinci yarısında dünya ekonomisine önemli ölçekte pazar payıyla giren ileri teknoloji seramikleri, polimer, metal ve kompozitler olarak yüksek safiyette, yüksek teknik performansa ve ileri bilgi içeriğine sahip, artan entegre işlev ve çeşitliliği olan yüksek katma değerli malzemeler, ileri teknoloji malzemeleri olarak tarif edilebilir (1).

Bu malzemelerin özellikleri ve nitelikleri her ürün, sistem yada her hizmet için son derece hayati önem taşımaktadır. Bu bakımdan “malzemeler” ekonominin ağırlıklı olan hemen hemen her sektöründe kritik rol oynamaktadır. Petrol, petro-kimya, beyaz eşya, metalurji, enerji, tarım, inşaat, ulaşım, elektronik, haberleşme, savunma, sağlık, tıp ve diğer sektörlerde bu durum görülmektedir.

İleri teknoloji malzemeleri tanımından yola çıkarak işlev ve uygulamalara göre “ileri malzemeler” aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir.

1. İleri metalik malzemeler
2. İleri (İnce) seramikler
3. İleri plastik ve polimerik malzemeler
4. Kompozit malzemeler

2.1.1. İleri metalik malzemeler

Geliştirilen ileri tekniklerle malzemelerin iç yapısına atomik düzeyde bile müdahale edilebilme ve malzeme kristal düzlemlerinde hata ve dislokasyonların rollerinin daha iyi anlaşılması mümkün olabilmektedir. Böylelikle özel niteliklere sahip alaşımlar geliştirilebilmekte ve üstün performans gerektiren uygulamalarda kullanılabilmektedir. Geliştirilen yeni metalik malzemelerde yüksek tokluk, düşük kırılgenlik ve yüksek sıcaklık

korozyonu özellikleri elde edilmiştir. İleri malzemelerin üretiminde uygulanan önemli yöntemlerden bazıları; CVD (Chemical Vapor Deposition), PVD (Physical Vapor Deposition), iyon implantasyonu, hızlı katılaştırma, toz metalurjisi, lazer yüzey teknikleri ve vakumda ergitme teknolojileridir. Ayrıca, mevcut metalik malzemelerde hafiflik, mukavemet ve yüksek sıcaklık dayanımlarında büyük gelişmeler kaydedilmiştir.

Son yıllarda, çelik ve alüminyum üzerine yapılan çalışmalar oldukça dikkat çekicidir. Geleneksel malzemeler sınıfında yer alan bu malzemelerin endüstriyel pazarda doyum noktalarına ulaşmaları, maliyetler ve diğer malzemelerin rekabeti bu alanda da özellikle proses teknolojileri açısından önemli gelişmelere yol açmıştır. Niyobyum, vanadyum ve titanyum ile mikro alaşımlanmış çelikler, ultra-mukavim çelikler, nikel, kobalt ve titanyum bazlı süper alaşımlar, intermetalik malzemeler, alüminyum-lityum alaşımları gibi ileri hafif alaşım malzemeleri çağdaş gelişmeler için çarpıcı örneklerden bazılarıdır.

2.1.2. İleri seramikler

Metalik ve organik olmayan tüm malzemeler genel olarak “seramik malzeme” kapsamında nitelendirilebilir. Seramik malzemeler farklı bileşimde kristal ve cam yapılı fazları içermekte ve genellikle porozite ihtiva etmektedir. Bu farklı yapı bileşenlerinin miktarı ve dağılımları seramik malzemelerin özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Örneğin; yapıda mevcut fazların yerleşim düzenini değiştirmek, yalıtkan olan bir seramik malzemeyi iletken hale getirebilmek veya seramik malzemenin mekanik özelliklerini değiştirebilmektedir. Bu nedenle, seramik malzemelerin geliştirilmesi konusunda ana fikir, mikro yapı üzerine yoğunlaşmıştır.

Seramik endüstrisinin en önemli özelliği diğer birçok endüstrilerin temel taşlarından biri olmasıdır. Seramik alanındaki gelişmeler önemli ölçüde

geleneksel seramikleri kapsamaktadır. Oysa günümüzde ileri seramikler konusunda araştırma ve geliştirmeye önem verilmektedir.

Geleneksel seramiklerin üretimi gerek miktar gerekse satış açısından önemli bir hacim tutmasına rağmen son çeyrek asırda çok üstün özelliklere ve önemli kullanım alanına sahip yeni seramikler geliştirilmiştir. Geliştirilen bu seramikler, günümüzde “İnce Seramikler” veya “İleri Teknoloji Seramikleri” olarak tanımlanmaktadır.

İnce seramikler, geleneksel seramiklerden başlıca hammadde, üretim yöntemleri ve mikro yapı açısından biraz farklılıklar göstermektedir. Geleneksel seramikler doğal hammaddelerden üretilirken, ince seramiklerin hammaddesi, sentezleme yöntemiyle yapay olarak hazırlanmaktadır. Bunun nedeni yapay hammaddelerin istenmeyen safsızlıklardan arındırılmış olarak çok saf halde ve istenilen fiziksel özelliklerde üretilebilmesidir. Yapay hammaddelerin üretiminde çoğu kez ileri teknoloji yöntemleri kullanılmaktadır. İnce seramikler geleneksel seramiklerden ayıran en önemli diğer bir özellik de, ince seramiklerin pudra halinde çok ince tozlardan üretilmesidir. Günümüzde üretilen ince seramiklerde μm nin altında tozlar kullanılmakta ve bu sayede yüksek yoğunluğa sahip seramikler üretilmektedir. Dolayısıyla ince seramiklerin mekanik özellikleri geleneksel seramiklerden daha üstündür.

İleri teknoloji seramikleri, başlıca Alümina (Al_2O_3), Zirkonya (ZrO_2), Magnezya (MgO) gibi saf oksitlerden ve oksit olmayan (SiC , BN , B_4C , AlN gibi) seramiklerden oluşmaktadır.

İnce seramikler iki ana grupta sınıflandırılabilir.

1- Metal Oksit Bazlı Seramikler: Al_2O_3 , ZrO_2 , MnO_2 , MgO , TiO_2 gibi.

2- Oksit Olmayan (nan-oksit) Seramikler: Karbürler (SiC , B_4C , TiC); nitrürler (Si_3N_4 , BN , TiN , AlN); borürler (TiB_2 , ZrB_2) gibi.

Kullanım alanlarına göre ince seramikler iki ana grupta toplanabilir.

- a) Fonksiyonel seramikler
- b) Yapısal seramikler

a) Fonksiyonel seramikler

Fonksiyonel seramikler terimi; elektromekanik, optik, optielektronik veya manyetik fonksiyonları olan seramikleri içermektedir. Geleneksel seramiklerin, mükemmel bir refrakter malzeme olduğu bilinmesine rağmen çok yüksek sıcaklık ve yükler altında kullanımları sınırlıdır. Oysa ileri teknoloji seramikleri saflık dereceleri ve yapılarının kontrollü olması nedeniyle kullanım alanları yüksektir.

İleri teknoloji seramiklerinin %60' ından fazlası elektro manyetik parçalarda, %25-26' sı makine parçası olarak ve %6-7' si biyokimyasal amaçla üretilmektedir.

Fonksiyonel seramikler, tasarım ve proses yönünden cazip malzemelerdir. Seramiklerdeki temel araştırmaların önemli bir bölümü bu alandadır. Bunlara ilaveten, ergimiş fazın katılaştırılması, tozların şok dalgaları ile sinterlenmesi ve mikro-ışın teknolojisi gibi yeni teknolojiler fonksiyonel seramiklerin kullanımı için yeni kapılar açmaktadır.

Fonksiyonel seramiklerin bazı kullanım alanları, piezoseramikler, membranlar, elektronik seramikler, filtreler, absorbanlar ve ferritler olarak verilebilir.

b) Yapısal seramikler

Yapısal seramikler daha karmaşık olup, özellikle yüksek sıcaklığa dayanıklı makine veya kontrüksiyon parçalarını içermektedir. Yüksek sıcaklığa dayanıklı yapısal seramiklerin çeşitli ısı motorlarında ve enerji santrallerinde kullanılması önemli ölçüde enerji tasarrufu sağlamaktadır. İleri teknoloji seramikleri ayrıca, kesici takım olarak kullanıldığında hızlı bir üretim yapma imkanı doğmakta ve sorunsuz bir üretim gerçekleşmektedir.

Alümina, kısmen stabilize edilmiş zirkonya, mullit gibi bazı oksit seramikler yapısal seramik olarak kullanılmakta ve buji, valf, kesici takım ve manyetik bağlantı pulu olarak üretilmektedir. Bu malzemelerin mekanik özellikleri yapının çok inceltilmesi ile veya ince partiküllerin dispersiyonu ile geliştirilmektedir.

Yapısal seramiklerin üstün sürtünme özellikleri, bu malzemelerin dizel ve benzinli otomobil parçaları, türbin kanatları ve rotor olarak kullanıma potansiyelini gündeme getirmiştir. Bu durum gerçekleştirilirse dizel motorun çalışma sıcaklığı 700°C den 1100°C ye çıkacaktır ki bu da verimin %50 artması demektir.

Yapısal seramiklerin uygulama alanlarından bazıları; sızdırmazlık elemanları, aşınma plakaları, contalar, kesici uçlar ve nozüllerdir. Yapısal amaçlı uygulamalar içinde yer alan seramik kesici uçları metalik ve tungsten karbür-kobalt sert metal takımlara göre daha yüksek hızlarda işleme ve kesme kabiliyeti, %60-75 lere varan maliyet düşüşleri ve yüksek verimlilikleriyle önemli yer tutarlar. Günümüzde yaygın olarak kullanılan nümerik kontrollü tezgahlarda vazgeçilmez takımlar olarak çok önemlidirler. Özellikle dökme demirlerin kesme ve işlemelerinde sikon nitrür ve sialon seramik kesici takımlar %220 ye kadar üretim artışı sağlayabilmektedirler.

2.1.3. İleri plastik ve polimerik malzemeler

Tüketim plastikleri olarak bilinen ve yaygın olarak 1930 lu yıllardan beri kullanılan polietilen, polistiren ve polivinil klorür gibi malzemelerin yanı sıra “Mühendislik plastikleri” olarak tanımlanan asetallar (polioksimetilen), ABS (akrinonitril – butadien - sitiren), polikarbonatlar, polifenil eterler ve oksitler, poliamitler, termoplastik polyesterler gibi malzemeler bulunmaktadır. “Yüksek Performans Mühendislik Polimerleri” olarak polifenil sülfidler, polieterketonlar, polisülfonlar, sıvı kristal polimerleri ve polimitler bulunmaktadır. Bu malzemeler grubunda hedef, otomotiv sektöründe yaygın kullanım alanları bulabilmektir.

2.1.4. Kompozit malzemeler

Kompozit malzemelerin genel olarak kabul edilmiş bir tanımı olmamakla birlikte en geniş anlamda kompozit malzeme çok kristalli birden fazla ve farklı, metal ve metal olmayan bileşenlerin bir arada toplanması olarak ifade edilmektedir. Bu tanımlama çok geniş anlamda olduğu için hangi malzemenin kompozit olduğunun ifade edilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Bir kompozit malzeme, temel olarak birbiri içerisinde çözünmeyen ve birbirinden farklı şekil ve/veya malzeme kompozisyonuna sahip iki veya daha fazla makro bileşenin karışımından veya birleşmesinden oluşan bir malzeme sistemidir.

Kompozit malzemelerin, genellikle kendi başlarına elde edilemeyen, bileşenlerin en iyi özelliklerinin bir malzemede toplanması önemli bir avantaj meydana getirmektedir. Kompozit malzemeler, yüksek dayanıma, yüksek rijitlik, yüksek yorulma dayanımı, yüksek aşınma direnci, yüksek sıcaklık kapasitesi, yüksek korozyon direnci, yüksek ısı iletkenliği gibi özelliklere sahiptir. Bu üstün özellikleri, kompozit malzemelerin, havacılık sanayi, uzay sanayi, otomotiv sanayi, kimya sanayi, tekstil sanayi, ve pek çok alanda uygulama alanları bulmasını sağlamıştır.

2.2. Titanyum (Ti)

Titanyum fiziksel ve kimyasal açıdan üstün özellikler gösteren bir metaldir. Titanyum, periyodik cetvelin 4. gurubunda yer alan çok sert gümüşi beyaz parlak bir elementtir. Erime noktası 1660°C, kaynama noktası 3287°C , özgül ağırlığı 4,5 g/cm³ tür. Metalik halde kuvarı çizecek kadar serttir. Bu üstün metalik özelliklerine karşın elde edilmesi ve işlenmesi çok zor olduğundan metal olarak kullanılması çok özel alanlarla sınırlandırılmıştır. Cevher üretiminin çoğu metale indirgenmeden TiO₂ (titanyum dioksit) biçiminde kullanılır (2).

Titanyum nadir bir element olarak bilinirse de yer kabuğunda en çok bulunan altıncı elementtir. Cevher yoğunlaşmasının seyrek olması ve cevherden titanyum eldesinin çok zor olması onu değerli bir metal yapar (3).

En önemli titanyum mineralleri; rutil ve ilmenittir.

Rutil: Tetragonal sistemde kristallenir. Sertlik 6-6,5; özgül ağırlık 4,2-4,4; g/cm³ rengi sarımsı kırmızı, siyah ve kızıl kahvedir. Kimyasal bileşimi TiO₂ dir.

İlmenit: Trigonal sistemde kristallenir. Sertliği 5-6, özgül ağırlığı 4-4,5 g/cm³ dur. Rengi siyah, metalik ve yarı metalik cilalıdır, kimyasal bileşimi FeTiO₃ dür.

Çizelge 2.1'de önemli titanyum mineralleri, kimyasal formülleri ve tenörü verilmiştir (4).

Çizelge 2.1. Önemli titanyum mineralleri

Mineral Adı	Kimyasal Formülü	Tenör %TiO ₂
Rutil	TiO ₂	94-98
İlmenit	Fe TiO ₃	45-65
Anatas	TiO ₂	90-95
Lökoksen	FeO TiO ₂	68

2.2.1. Dünyada mevcut durum

Çizelge 2.2'de titanyum mineralinin dünyadaki rezerv miktarı ve bulunduğu ülkeler verilmiştir (5-7).

Çizelge 2.2. Dünyada titanyum rezervleri

Ülke	Rezerv
ABD	100 000 000 ton üzerinde
Avustralya	100 000 000 ton üzerinde
Sri Lanka	5 600 000 ton
Yeni Zellanda	17 000 000 ile 31 000 000 ton arası
Uruguay	3 300 000 ton
Mozambik	166 000 000 ton

2.2.2. Tüketim alanları

Titanyum kullanımını iki ayrı bölümde değerlendirmek gerekir (8,9).

a) Metal ve alaşımları

Metalik titanyum üstün fiziksel ve kimyasal özellikler gösterir. Bu nedenle, uzay aracı, uçak ve füze yapımında yeri doldurulamaz bir metaldir. Yüksek hız, titreşim ve yüksek ısının söz konusu olduğu araç kısımlarında, motor türbin kanatlarında ve benzeri aşırı yüklenen diğer araç bölümlerinde çok kullanılır. Kimyasal dayanıklılığı ise aşındırıcı kimyasal madde üreten fabrikalarda kullanılmasının nedenidir.

b) Oksit ve diğer bileşikler

Titanyum oksit şu anda bilinen en beyaz boya maddesidir. Titanyum beyazı adı altında boya endüstrisinde geniş çapta kullanılır. Bunun dışında, kozmetik endüstrisi, linolyum (muşamba), yapay ipek, beyaz mürekkep, renkli cam, seramik sıırı, deri ve kumaş boyanması, kaynak elektrotları yapımı ve kağıt endüstrisi gibi pek çok alanda da kullanılabilir. Bu kadar çok kullanım alanları olmasına karşın üretilen tüm titanyum dioksidin % 60 ı boya endüstrisi tarafından tüketilir.

Diğer bileşiklerinden titanklorit; kumaşların rengini ağartmada, titantetraklorit; yapay sis eldesinde, titanyumkarbit; aşındırıcı olarak kullanılır.

2.2.3. Tüketim miktar ve değerleri

Dünya titanyum cevheri üretimi 3-3,5 milyon ton/yıl dolayında dolaşmaktadır. Bunun ana tüketim dallarına göre dağılımı şöyledir.

Boya Üretimi	%60
Kağıt Üretimi	%15
Plastik	%15
Diğer	%10

2.2.4. Titanyum mineralinin Türkiye’de bulunuş şekilleri

Türkiye’de İzmir, Manisa ve Uşak taraflarında plaserlerde, Trakya’nın Karadeniz sahillerinde plaj kumlarında ve Hakkari tarafında kuvarsitlerde titanyum minerallerine rastlanmıştır. Ancak tenör hemen hemen hiçbir yerde %1 i aşmamaktadır (10).

2.2.5. Türkiye’deki rezerv durumu

Gerek Doğu Anadolu’da gerekse Batı Anadolu’da yapılan çalışmalarda ekonomik olabilecek değerde bir rezerve henüz rastlanmamıştır. Bunların en önemlisi Manisa yöresinde bulunan; %1,11 TiO_2 içeren 1 272 000 ton dolayındaki rezervdir (11). Batı Anadolu’da % 0,5-1 TiO_2 li toplam 100 milyon ton kadar bir potansiyel olduğu sanılmaktadır (12).

Çizelge 2.2’de titanyum mineralinin Türkiye’deki rezerv durumu ve bulunduğu yerler verilmiştir.

Çizelge 2.3. Türkiye’de titanyum rezervi

Yöre		Rezerv (Ton)	Tenör,%TiO ₂
İzmir-Ödemiş-Aktaş Deresi	2	3 200 000	1,2
İzmir-Ödemiş-Rahmanlar	2	7 200 000	1,1
İzmir-Ödemiş-Işıklar Deresi	2	600 000	1,8
Manisa-Gördes-Demirci	1	1 272 000	1,11
Köseler-Benlieli	2	45 000 000	0,5
Manisa-Gördes-Demirci-Demirci Çay	2	1 700 000	0,5
Manisa-Gördes-Gördes Çayı	2	6 800 000	0,5
Manisa-Salihli-Turgutlu	3	30 000 000	1,0
Uşak-Eşme	3	12 000 000	1-2

1:Görünür 2:Muhtemel 3:Kaynak (Rezerv+Potansiyel+Bilinmeyen Kaynaklar)

2.3. Bor (B)

Kökeni Arapça da Buraq/Baurach ve Farsça da Burah kelimelerinden gelen ve Simgesi (B) olan Bor’un atom numarası 5, atom ağırlığı 10,81 ve ergime noktası $2190 \pm 20^{\circ}\text{C}$ olup, periyodik sistemin 3 A grubunda yer almaktadır. Yer kabuğunda toprak, kayalar ve suda yaygın olarak bulunan kristal yada amorf yapıdaki Bor miktarı ortalama 10 ppm mertebesinde. Doğada bulunan Bor, kütle numaraları 10(%19,8) ve 11(%80,2) olan iki kararlı izotopun karışımından oluşmaktadır. Canlıların bu elementin varlığında evrim geçirdiği ifade edilmektedir (13).

Bor ilk defa 1808 yılında Gay-Lussac ve Jacques Thenard ile Sir Humphry Davy tarafından Bor Oksitin Potasyum ile ısıtılmasıyla elde edilmiştir. Daha saf Bor ancak bromit veya klorit formlarının tantalyum filamentleri vasıtasıyla hidrojen ile reaksiyona sokulmalarıyla elde edilmektedir. Kimyasal olarak ametal bir element olan Kristal Bor, normal sıcaklıklarda su, hava ve

hidroklorik/hidroflorik asitler ile soy davranış göstermekte, sadece yüksek konsantrasyonlu nitrik asit ile sıcak ortamda Borik Asite dönüşebilmektedir. Öte yandan yüksek sıcaklıklarda saf oksijen ile reaksiyona girerek Bor Oksit(B_2O_3), aynı koşullarda nitrojen ile Bor Nitrit (BN), ayrıca bazı metaller ile Magnezyum diborür(Mg_3B_2) ve Titanyum diborür(TiB_2) gibi endüstride kullanılan bileşikler oluşturmaktadır.

2.3.1. Önemli Bor mineralleri ve bulunduğu yerler

Bor tabiatta serbest olarak bulunmaz. Bor elementi, doğada değişik oranlarda Bor Oksit(B_2O_3) ile 150 den fazla mineralin yapısı içinde yer almasına rağmen; ekonomik anlamda Bor mineralleri kalsiyum, sodyum ve magnezyum elementleri ile hidrat bileşikler halinde teşekkül etmiş olarak bulunur. Bor minerallerinden ticari değere sahip olanları; Tinkal, Kolemanit, Üleksit, Probertit, Borasit, Pandemit, Szyabelit, Hidroborasit ve Kernit'tir.

Çizelge 2.4'de ülkemizdeki bor minerallerinin rezervleri ve tenörü verilmiştir (14).

Çizelge 2.4. Ülkemizdeki bor mineralleri ve rezervleri

Mineral	Bulunduğu Yer	Rezerv, Milyon Ton	Tenör, % B_2O_3
Tinkal	Eskişehir/Kırka	605,5	25,8
Kolemanit	Kütahya/Emet	835,6	27,5-28,5
	Balıkesir/Bigadiç	576,4	29,4
	Bursa/Kestelek	7,7	25,33
Üleksit	Balıkesir/Bigadiç	49,2	29,1

Ekonomik boyutlardaki Bor yatakları, Borun oksijen ile bağlanmış bileşikleri halinde daha çok Türkiye, ABD, Arjantin, Rusya, Kazakistan, Çin, Bolivya,

Peru ve Şili'nin kurak, volkanik ve hidrotermal aktivitesi olan bazı bölgelerinde bulunmaktadır.

Ülkemizde bulunan ekonomik mineraller yapılarında bulunan kalsiyum, sodyum ve magnezyum elementlerine göre sınıflandırılırlar. Sodyum kökenli olanları Tinkal, Kalsiyum kökenli olanları Kolemanit, Sodyum-Kalsiyum kökenli olanları ise Üleksit olarak isimlendirilir.

Çizelge 2.5'de önemli bor minerallerinin Dünyada bulunduğu yerler ve tenörleri verilmiştir (14).

Çizelge 2.5. Önemli bor mineralleri ve bulunduğu yerler

Mineral Adı	Kimyasal Formülü	B ₂ O ₃ , %	Bulunduğu Ülkeler
Tinkal	Na ₂ B ₄ O ₇ . 10H ₂ O	36, 5	Türkiye-ABD-Arjantin
Kernit	Na ₂ B ₄ O ₇ . 4H ₂ O	51, 0	ABD-Arjantin
Kolemanit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ . 5H ₂ O	50, 8	Türkiye-ABD-Meksika
Üleksit	NaCaB ₅ O ₉ . 8H ₂ O	43, 0	Türkiye-ABD
Probertit	NaCaB ₅ O ₉ . 5H ₂ O	49, 6	ABD
Szaybelit	MgBO ₂ (OH)	41, 4	Kazakistan-Çin
Pandermit	Ca ₄ B ₁₀ O ₁₉ . 7H ₂ O	49, 8	Türkiye
Datolit	Ca ₂ B ₄ Si ₂ O ₁₂ . 2H ₂ O	26, 7	Kazakistan-Rusya
Sasolit (Doğal B. Asit)	H ₃ BO ₃	56, 3	İtalya
Göl Suları	Çözünmüş Tuzlar	-	ABD-Şili-Bolivya

2.3.2. Tüketim miktarı ve alanları

Dünya Borat tüketiminin %43 ü fiberglas ve cam sektöründe yaklaşık 640 000 ton/yıl B_2O_3 , %19 u deterjan sektöründe yaklaşık 270 000 ton/yıl B_2O_3 , %11i seramik sektöründe yaklaşık 166 000 ton/yıl B_2O_3 tüketilmektedir. Kuzey Amerika da cam endüstrisi tüketimin %50 sini, Avrupa da deterjan endüstrisi tüketimin %85 ini kapsar. Seramik endüstrisinde tüketim Latin Amerika ve Asya da Avrupa ve Kuzey Amerika dan fazladır. Ülkemizde Bor tüketimi çok düşük seviyelerde olup dünya tüketiminin %1-2 si civarındadır. 2000 yılında ülkemizin Bor tüketimi 19 546 ton B_2O_3 olup, bunun %27 si demir çelik, %12 si cam ve cam elyafı, %38 si seramik ve firit, %12 si deterjan, %5 i kimya ve %6 sı da diğer sektörlerde tüketilmiştir. ABD’de 1999 yılında 416 000 ton B_2O_3 tüketilmiş olup bu tüketimin %73 ü cam endüstrisinde, %6 sı sabun ve deterjan endüstrisinde, %3 ü tarımda, %4 ü yangın geciktirme endüstrisinde, %3 ü seramik ve ferrit endüstrisinde ve %11 i diğer sektörlerde kullanılmıştır.

Çizelge 2.6’de bor ürünlerinin dünyadaki kullanım sektörleri ve miktarları verilmiştir (15).

Çizelge 2.6. Bor ürünlerinin kullanım sektörleri

Ürün	K.Amerika	B.Avrupa	Diğer	Toplam	Pay, %
	bin ton B ₂ O ₃				
Fiberglas	168	97	37	302	20
Deterjan	21	242	17	280	19
Borasilikat Cam	51	55	73	179	12
Seramik	13	69	80	162	11
Tekstil-Tip fiberglass	67	7	87	161	11
Tarım	17	14	27	58	4
Diğer	84	208	77	369	24
Toplam	421	692	398	1511	100

2.4. TiB₂

Genel olarak metal diborür bileşikleri yüksek mukavemete, yüksek sertliğe, yüksek aşınma dayanımına, yüksek erime sıcaklığına ve kimyasallara karşı yüksek dirence sahiptir. Sinterlemeye karşı dirençlidir ve genellikle sıcak press veya izostatik presleme ile yoğunlaştırılır. TiB₂ nin basınçsız sinterlenmesi ile yüksek saflıkta elde edilebilir fakat sıvı formda demir, krom ve karbon gibi yardımcıılara ihtiyaç vardır.

TiB₂ 1000°C nin üstünde hava ile oksidasyona karşı dirençlidir. HCl ve HF karşı dirençli olsa da H₂SO₄ ve HNO₃ ile etkileşir. Alkaliler ile kolayca etkileşir (16).

TiB₂ oksit olmayan (nan-oksit) seramik olarak da kullanılır. Kesici takımı, aşınma plakaları, contalar, nozüller, yüksek sıcaklıkta bağlantı parçaları olarak kullanılır (17,18).

Yüksek sertliğinden dolayı pek çok sanayi alanında tercih edilmesine rağmen nispeten yüksek yoğunluğu ve şekil vermekteki zorlukları, işlenebilirliğini zorlaştırdığı için TiB₂ yi tek başına kullanmaktan ziyade kompozit olarak kullanılmaya itmektedir.

Çizelge 2.7’de TiB₂ nin tipik fiziksel ve mekaniksel özellikleri verilmiştir (19).

Çizelge 2.7. TiB_2 nin tipik fiziksel ve mekaniksel özellikleri

Yoğunluk ($g\ cm^{-3}$)	4,52
Saflığı (%)	>98,5
Erime Noktası ($^{\circ}C$)	2970
Kırılma Modülü (Mpa)	410-448
Sertlik (Knoop)	1800
Termal İletkenliği (W/m.K)	25
Kristal Yapısı	Hekzogonal

Yüksek sertlikleri ile bilinen TiN 1800 Knop ve 9 Mohs, WC 1880 Knop ve 9 Mohs sertliğe sahiptir (20). (Mohs sertlik derecesi 1-10 arası numaralandırılmıştır ve en yüksek sertliğe elmas sahiptir; 7000 Knop ve 10 Mohs tur.)

Sanayinin her alanında kullanılan demir ve alaşımlarının yoğunlukları $7-9\ g/cm^3$ arasındadır, TiB_2 nin yoğunluğunun düşük olması da pek çok sanayi dalında avantajdır (21).

2.4.1. Kullanım alanları

- Yüksek sıcaklığa ve kimyasal atağa maruz kalan kısımlarda kaplama veya parça olarak (örneğin jet motoru parçalarında, motor parçalarında, roket motor parçalarında ve metal ergitme nozülleri) kullanılmaktadır.
- Silisyum karbür (SiC) kompozitlerinin mukavemetlerini artırmak için kullanılır.
- Korozyon ve aşınmaya dayanıklı yerlerde kullanılır.
- Yüksek sıcaklıklarda elektrik kontak malzemesi olarak kullanılır.
- TiB_2 alüminyum fırınlarda (Hall-Herault) elektrot olarak kullanılır.
- Kompozit malzeme üretiminde (Al, Cr, Cu v.b)

- Askeri zırh, kesici takımlar, refrakter malzeme ve seramik olarak kullanılır (15,17).

2.4.2. Üretim metotları

- Metal ve borun inert atmosferde, yüksek sıcaklıkta (1100-1200°C) reaksiyonu sonucu elde edilir .
- Bor trioksit ve metal oksit karışımının inert atmosferde alüminyum, magnezyum ve karbon ile indirgenmesi sonucu elde edilir.
- Mekanik alaşımlama ile elde edilir.

Yaptığımız bu çalışmada Mekanik Alaşımla (MA) kullanılmıştır.

2.5. Mekanik Alaşımlama

Mekanik alaşımlama (MA) ileri teknoloji malzemeleri alanında, özellikle uzay sanayiinin ihtiyaçlarını karşılamak amacıyla geliştirilmiş yeni bir malzeme üretim prosesidir. Bu metot kullanılarak üretilen süperalaşımlar, yüksek sıcaklık korozyonu ve sürtünmeye karşı üstün performans gösterirler. Mekanik alaşımlama; daha iyi ve gelişmiş malzemelerin üretim hususunda geleneksel metotlardan üstün olduğundan dolayı, önem kazanmaktadır. Mekanik alaşımlama işlemi 1960 yılında akademik alanda merak uyandırmaya başlamış ve AlliedSignal (A.B.D) firması tarafından transformatör göbeği uygulamaları için ferromagnetik levha üretiminde kullanılmasıyla endüstriyel sahada kabul edilen bir teknoloji haline gelmiştir. Diğer yandan, mekanik alaşımlama uzay sanayisindeki uygulamalar için oksit dağılımıyla güçlendirilmiş (ODS) nikel ve demir bazlı süper alaşımlar imal etme amacı doğrultusunda 1966 da endüstriyel bir gereksinim olmaya başlamış ve bu “görünürde” basit işleme teknolojisi ancak son yıllarda incelenmeye başlamıştır. Sürekli şerit üretmek için erime büküm tekniği ile geniş şerit imal etmek için ise planer akış büküm metodunun keşfi hızlı katılaşma işlemi alaşımlarının uygulamalarına hız vermiştir. Günümüzde transformatör göbeği saçlarında kullanılması çabuk katılaştırma işlemi

alaşımlarının en başta gelen ve en verimli uygulamasıdır. Buna mukabil, başlangıcından itibaren endüstriyel uygulamalarda mekanik alaşımlama tekniği kullanılmıştır. Fakat işlemin temel anlayışı ve mekanizması ancak günümüzde anlaşılmaya başlanmaktadır (22).

2.5.1. Mekanik alaşımlama tekniği

Mekanik alaşımlama, tozların kontrollü bir öğütücüde işlenmesi ile bir katı hal reaksiyonudur. İşlem çok çeşitli kompozisyonlarda, farklı mikro yapıda istenilen alaşımların üretilmesinde kullanılabilen Toz Metalurjisinin özel bir üretim prosesidir. Mekanik alaşımlama basit ve çok yönlü bir teknik olup, aynı zamanda önemli teknik avantajlara sahip ekonomik açıdan uygun bir tekniktir. Mekanik alaşımlamanın en büyük avantajlarından birisi modern alaşımların sentezinde, yani normalde karışması mümkün olmayan elementlerin alaşımını sağlama noktasındadır. Çabuk katılaştırma işlemi de dahil olmak üzere başka hiçbir teknik bu durumu sağlamaz. Bunun nedeni mekanik alaşımlamanın tamamen bir katı hal tekniği olmasıdır ve bunun sonucunda da faz diyagramlarının getirdiği kısıtlamalar bu teknikte geçerli değildir.

Mekanik alaşımlama işlemi, toz karışımının doldurulması, (öğütme süresince oksitlenme ve nitratlanmayı önlemek ve/veya en aza indirmek için) koruyucu bir inert (argon v.b) atmosfer altında kapatılmış paslanmaz çelik bir kap içinde bunun (genellikle sertleştirilmiş veya tungsten karbür bilyeler) çekilmesi ve arzu edilen süre boyunca öğütme işleminden ibarettir. Bilhassa haddeden çekilebilir, genleşebilir metal tozları çekilirken, toz parçacıkları arasında aşırı soğuk kaynağı önlemek için normalde yaklaşık %1-2 oranında bir proses kontrol maddesi (PCA) (genellikle stearik asit) ilave edilir. Mekanik alaşımlamada genelde su soğutmalı ve Ar, He, H₂ veya N₂ gazı öğütme sırasında oluşacak oksitlenmeyi minimuma indirmek için kullanılır.

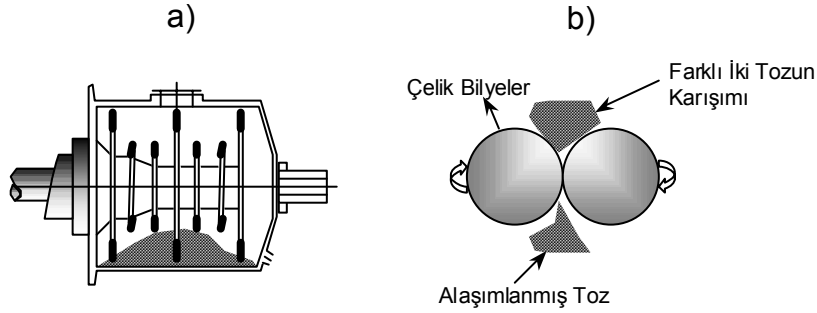
Öğütücü çalıştığında çelik bilyelerin birbirine çarpmasıyla arada kalan tozlar ezilir ve pekleşme olur. Kırılgan olan metal tozları ise de küçük parçacıklara bölünürler. İşlem devam ettikçe toz parçacıkları birbirleri içerisine gömülürler. Bu esnada çarpışan bilyeler arasında kalan tozlar da soğuk kaynak işlemi olur. İşlem ilerledikçe kaynak kırılma ve tozların yoğrulması devam eder ve neticede homojen bir yapı oluşur.

Şekilde.2.1'de görüldüğü gibi amorf tozlar gibi yeni malzemelerin mekanik olarak alaşımlaması intermetalik malzemeler, katı çözünen alaşımlar ve metal matris kompozitleri üretilebilir. Yüksek enerjili bir karışımda çelik bilyeler yada paletler farklı orijinli iki tozun olduğu yerde karıştırılır. Bu olay özellikle metallerin sertleşme işleminde önemli rol oynar.

Şekil.2.1.a) yüksek enerjili çelik bilyelerde mekanik alaşımlama işlemi b) taneciklerin yüksek enerjili darbelerle monokristal yapıların ortaya çıkmasını gösterir.

Mekanik alaşımlama metoduyla elde edilen bu tozların daha sonra sıcak birleştirme, sıcak ekstrüzyon ve sıcak haddeleme işlemleri yapılır. Daha sonra genelde soğuk haddeleme ve arkasındanda yüksek sıcaklıklarda ısıtım işlemi yapılarak çok iri ve uzun taneli numuneler elde edilir.

Mekanik alaşımlama işlemi farklı öğütücülerde yapılabilmesine rağmen işlemin temel karakteristiği değişmez. En çok kullanılan öğütücüler; Spex öğütücü, Planetary öğütücü, Atritör öğütücü ve bazı değişik tipteki ticari öğütücülerdir. Kullanılan her farklı tipteki öğütücü biçimine bağlı olarak üretilen ürünün özellikleri farklılık arz eder. Öğütme esnasında; öğütücü bilye tipi, büyüklüğü ve dağılımı, öğütücü kap malzemesi, öğütme hızı ve zamanı, öğütücü bilye ve toz oranı, öğütücü kabın doluluk oranı, öğütme atmosferi ve öğütme sıcaklığı gibi parametreler son ürün özellikleri üzerinde doğrudan etkilidir.



Şekil 2.1. a) Yüksek enerjili çelik bilyelerde mekanik alaşımlama işlemi
b) Tanecikler yüksek enerjili darbeler ile nano kristal yapıların ortaya çıkması

2.5.2. Mevcut uygulamalar

Mekanik olarak alaşımlanmış ürünlerin en önemli uygulaması ODS alaşımları formundadır. Bu alaşımlar kompleks birleşmelere sahip olup, bunları geleneksel ingot metolurji (IM) metotlarıyla işlemek güçtür (22).

Mekanik olarak alaşımlanmış materyaller hem oda, hem de yükseltilmiş sıcaklıklarda dayanıklıdır. Yükseltilmiş sıcaklık gücü birden fazla mekanizmadan elde edilir. Birincisi; yüksek sıcaklıklarda stabil olan çok ince (5-50 nm) oksit partiküllerinin (genelde kullanılanlar Y_2O_3 ve ThO_2) uyumlu dağılımı (~100 nm lik bir alan) metal matrisindeki yer değiştirme hareketini önler ve deformasyonunun kayması için alaşımların direncini artırır. Dağılım gösteren partiküllerin bir diğer işlevi de tekrar eski haline dönme ve tekrar kristalleşme proseslerini önlemek ve bu şekilde çok stabil bir granül büyüklüğünün elde edilmesini olanak vermesidir. Bu büyük parçacıklar yüksek sıcaklık deformasyonu sırasındaki tanecik rotasyonuna direnç gösterir mekanik alaşımlama esnasında alaşımlama elementlerinin oldukça homojen bir şekilde dağılması hem katı çözelti güçlendirmeli hem de çökeltme sertleştirmeli alaşımlara yükseltilmiş sıcaklıklarda daha fazla stabilite verir ve özelliklerde tümüyle gelişme sağlar. INCO (International Nichel Campany) yıllık olarak yaklaşık 350 ton ticari ODS alaşımları üretmektedir. Bunlar genel itibariyle nikel, demir ve alüminyum temellidir.

MA-ODS alaşımlarının tipik bileşim ve uygulamaları aşağıda sıralanmaktadır. Mekanik olarak alaşımlanmıştır. Malzemelerin endüstri ile uygulamaların büyük çoğunluğunda termal işleme, cam işleme, enerji üretiminde ve diğer endüstriyel alanlarda kullanılır.

Mekanik olarak alaşımlanmış ODS alaşımlarının tipik uygulamaları:

- Uçak gaz türbinli motorlar için supap ve bantlar,
- Gaz türbin palet ve supapları,
- Vakumlu fırın ocakları, tablaları, sepetleri,
- Cam işleme endüstrisinde,
- Hızlı nötron hızlı üretim reaktörleri için yakıt kaplama,
- Isı dönüştürme tüpleri,

ODS alaşımlarının dışında, mekanik alaşımlama tekniği ticari olarak elektronik sanayi amaçlı PVD (fiziksel buhar birikimi) anti-katotlarının üretme için tozu, ABD tarafından (yıllık yaklaşık 5 ton) kullanılmaktadır. Bunun sebebi, mekanik alaşımlama yoluyla kimyasal olarak homojen bir ürün imal etmenin ingot metotlarından (IM) daha kolay olmasıdır.

2.5.3. Gelecekte muhtemel uygulamalar

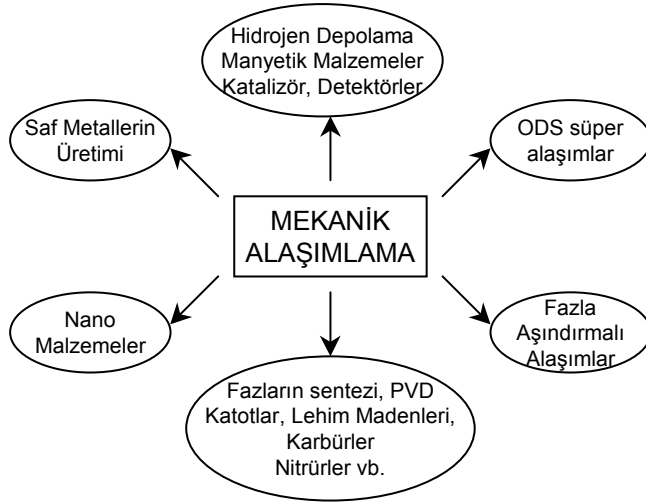
Yukarıda ifade edilen reel uygulamaların dışında mekanik alaşımlama materyalleri için ileri sürülen birçok uygulama bulunmaktadır. Bir termoelektrik malzemesi olan ve alaşım sisteminde ötektik ve peritektik reaksiyonlar olması nedeniyle geleneksel ingot metotları (IM) yoluyla homojen bir dökme polikristalin olarak işlenmeyecek nitelikteki Fe-Si üretiminde bu uygulamalar arasındadır. Mekanik alaşımlama bunun için kolay bir alternatif sunar.

Benzer şekilde, mekanik olarak alaşımlanmış Mg temelli malzemelerin hidrojen deposu amaçlı olarak kullanılabileceği ileri sürülmüştür. Tipik

hidrojen depolama malzemelerinin geniş hidrojen kapasitesi olması gerekirken aynı zamanda yüksek oranlarda hidrojenlenme ve hidrojen gidermeye, düşük emme sıcaklıklarına sahip olması şarttır ayrıca, bu malzemeler çok az aktivasyon işlemine gerek duymalı, ya da hiç ihtiyaç duymamalıdır. Tüm bunlar (depolama kapasitesi haricinde), mekanik alaşımlama sonucu kolaylıkla elde edilen malzemenin küçük boyuttaki bir tanecik büyüklüğüne sahip olması suretiyle mümkündür. Saf Mg geniş bir hidrojen depolama kapasitesine (hidrit olarak %7,6 hidrojen) sahip olmasına rağmen, kolaylıkla okside olduğundan dolayı genelde Mg alaşımları tercih edilir. Az miktarda (% 1-2) Ni ihtiva eden ve Mg matrisinde ayrık partiküller olarak dağılmış Ni bulunan Mg - Ni alaşımlarının üretimi mekanik alaşımlama yoluyla çok daha kolaydır. İki metalin ergime noktaları arasında büyük fark olduğundan ve magnezyumun yüksek buhar basıncından dolayı ingot metotları (IM) yoluyla üretimi daha zor olur. Mekanik olarak alaşımlanmış Mg-1 at. %Ni alaşımının %6, 1 oranında bir hidrojen depolama kapasitesi vardır.

Sanayide mekanik alaşımlama uygulamaları pek az olmuştur. Bu uygulamaların en önemlileri yıllık 350 ton ODS malzemesi, 200 ton lehim alaşımı ve 5 ton PVD anti-katot (Cr-V) alaşımıdır. Daha başka muhtemel uygulamalar önerilmiş olmakla birlikte bunlar sanayii alanında gerçekleştirilememiştir. Saf metal alaşım ve bileşik, dış-dolgu alaşımları, katalizörler, organik olmayan pigment ve kimyasal gübre üretiminde mekanik kimyasal reaksiyonların kullanımını bir süredir bilinmekle beraber, bu tekniğin daha bir hayli geliştirilmesi gerekmektedir. Mekanik alaşımlama ürünleri için bazı hücre uygulamalarının teşhisi bu alandaki ilerlemeyi muhtemelen hızlandıracaktır.

Şekil 2.2' de mekanik olarak alaşımlanmış ürünlerin tipik mevcut ve ileride muhtemel uygulamaları verilmiştir.



Şekil 2.2. Mekanik olarak alaşımlanmış ürünlerin tipik mevcut ve ileride muhtemel uygulamaları

2.5.4. Mekanik alaşımlamanın avantajları

- Yapı tamamen homojen elde edilir. Böylece segregasyon problemi ortadan kalkmış olur.
- Diğer üretim metotlarının aksine termodinamik olarak alaşımlamada kompozisyon sınırlaması yoktur. Böylece çok geniş ve alışagelmemiş alaşımlamalarda malzeme üretilir.
- Malzemenin yüksek sıcaklıklarda dayanımının artırmak için gerekli olan iri ve çok yönlü yapıda ikinci yeniden kristalleşme ile elde etmek mümkündür.
- Bir seferde çok miktarda toz üretmek ve dolayısıyla alaşımlamak mümkündür, fabrikasyonu kolaydır.
- Termomekanik işlem sırasında tane yapısının kontrol edilmesinden dolayı değişik özellikler ortaya çıkabilir.

2.5.5. Mekanik alaşımladaki sorunlar

Mekanik alaşımlamanın yukarıda sıralanan avantajları ve basitliğine rağmen, teknikte birtakım sorunlar da yaşanmaktadır. Bu problemler üç grup altında tartışılabilir. Toz kirliliği, sınırlı bilim içeriği ve sınırlı uygulamalar.

Toz kirliliği : Mekanik alaşımlama sırasında tozların kirlenmesi önemli bir sorun niteliğindedir. Toz zerreciklerinin çok küçük boyutu, geniş yüzey alanının mevcudiyeti ve öğütme sırasında yeni yüzeylerin oluşması bir arada olmak üzere tozun kirlenmesinde rol oynamaktadırlar. Ayrıca öğütme şartları (öğütme ortamı, öğütme kabı, öğütme süresi, öğütme yoğunluğu, vb.) ile tozun içinde öğütüldüğü atmosfer de kirlenme yüzeyinin yükselmesinde bir faktördür. Bir çok hallerde ve özellikle zirkonyum ve titanyum gibi reaktif metaller öğütüldüğünde kirlenme düzeyleri kabul edilemez derecede yükselmektedir. Bu seviyeler öğütme süresiyle birlikte artmakta olduğu bilinmektedir.

Toz kirlenme düzeyini düşürmek yada en aza indirmek için bir çok yöntem önerilmişse de, bunların en yararlıları şunlardır.

- Saflık derecesi yüksek metallerin kullanılması,
- Saflık derecesi yüksek atmosferin kullanılması,
- Öğütülmekte olanla aynı malzemeden yapılmış bilye ve kabın kullanılması,
- Bilyelerin öğütülmekte olan malzeme ile kaplattırılması,
- Müsaade edilen en kısa öğütme süresinin uygulanması,

Mekanik alaşımlamanın sınırlamaları : Tekniğin işe yaradığı ve bu itibarla faydalı olduğu bilinmekle birlikte bunun nasıl ve neden işe yarayabildiği tam olarak anlaşılmış değildir. Bunun nedeni mekanik alaşımlamanın çapraşık bir stokastik işlem olmasıdır ve işin içine giren değişkenlerin sayısının çok yüksek oluşudur.

- Öğütmenin tipi,
- Öğütme süresi,
- Öğütme sıcaklığı,
- Öğütme aracının boyu,
- Şekil ve ağırlığı,
- Araçların darbelerinin hızı açısı ve frekansı,
- Bilyenin toza ağırlık oranı,
- Öğütme atmosferi,
- Toz tane boyut dağılımı boyu, şekli ve katılığı,
- PCA nın tipi ve miktarı,

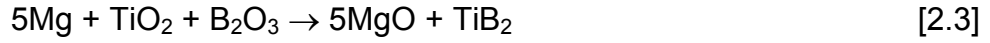
Bu değişkenler arasında yer alır. Çapraşıklığa rağmen mekanik alaşımlama işleminin bir modelini tespit için çalışmalar yapılmış ve sınırlıda olsa başarı sağlamıştır.

2.6. HCl Liçi

Yapılan çalışmalar sonucu elde edilen ürünlerde istenmeyen MgO fazını ayırmak için HCl liçi uygulanmıştır. HCl liçi uygulaması; 1,0 M HCl çözeltisinde %1 katı içerecek şekilde 2 saat oda koşullarında tutulmaktadır. Bu sürenin sonunda süzerek çözelti ve katı ayrılmıştır. Üstte kalan katı, sıcak saf su ile yıkanmış ve yıkama esnasında süzüntüde Mg kontrolü yapılarak üründen uzaklaşıp uzaklaşmadığı kontrol edilmiştir. Artık süzüntüde Mg görülüyorsa yıkama işlemi tamamlanır. Daha sonra üste kalan katı 110°C de 24 saat etüvde kurutulur. Yapılan bu işlem sonucu MgO üründen uzaklaştırılmış olur (23).

2.7. Literatürde TiB₂ Üretimine Yönelik Olarak Yapılan Çalışmalar

Literatürde, Sundaram, Logan ve arkadaşları (24) tarafından 1997 yılında yapılan bir çalışmada Argon atmosferi altında TiO₂, B₂O₃ ve Mg girdi maddesi kullanılarak SHS (Self-propagating high-temperature synthesis) ile TiB₂ üretilmiştir. İlk ateşleme yapıldıktan sonra reaksiyon egzotermik olduğu için kendiliğinden ilerlemektedir.



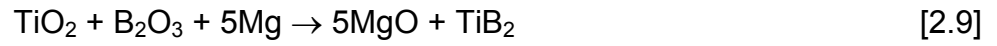
Takeyasu ve arkadaşları (25) tarafından 1997 yılında yapılan bir çalışmada Argon yada H₂ atmosferi altında TiO₂, H₃BO₃ ve C girdi maddesi kullanılarak yüksek saflıkta TiB₂ karbotermal indirgeme ile üretilmesi amaçlanmıştır. Yapılan çalışmada önce girdi maddeleri 400°C de inert atmosferde fırında kalsine edilmiş ve daha sonra öğütülmüştür elde edilen ürün tekrar inert atmosferde 1786-1791°C ye fırınlanmıştır. Nihai ürün olarak TiB₂ elde edilmiştir. H₂ atmosferinde Ar atmosferine göre saflığı daha yüksek TiB₂ elde edilmiştir.



Millet ve Hwang'ın (26) tarafından 1996 yılında yapılan bir çalışmada Argon atmosferi altında TiO₂ ve elementel B girdi maddesi kullanılarak değişik sürelerde high enerji ball mill de öğüttükten sonra 785 ve 1050°C de yine argon atmosferinde fırınladıktan sonra TiB₂ üretilmiştir. Ürün boyutu ortalama 0,2 µm civarındadır. Bu ürün boyutu öğütme süresi uzadıkça düşmektedir.



Welham (23) tarafından 1999 yılında yapılan bir çalışmada Argon atmosferi altında TiO_2 , B_2O_3 ve Mg girdi maddesi kullanılarak değişik sürelerde high energy ball mill de öğüttükten sonra 15. saatte TiB_2 üretildiği görülmüş ve asit liçi ile MgO fazı ayrılarak yüksek safiyette TiB_2 üretilmiştir.



3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Mekanik alaşımlama tekniği ile TiB_2 (Titanyum Diborür) üretimi için yaptığımız bu çalışmada mekanik alaşımlama tekniğinde sıkça kullanılan öğütücü tiplerinden atritör ve spex öğütücü (27) ile deneysel çalışmalar yapılmıştır. Bu iki tip öğütücünün literatür araştırmalarımızda pek çok maddenin üretiminde kullanıldığı görülmüştür (28-30).

TiB_2 üretimi amacıyla gerçekleştirilen bu çalışmada TiO_2 ve B_2O_3 ana girdi maddelerin yanı sıra indirgen olarak Mg kullanılmıştır (31). İnert atmosfer olarak argon gazı kullanılmış ve farklı karıştırma hızlarında ve sürelerde atritör, sabit karıştırma hızında ve farklı sürelerde spex öğütücü kullanılarak toz TiB_2 nin üretimi gerçekleştirilmeye çalışılmıştır (32-36).

3.1. Hammaddelerin Özellikleri

Çalışmada kullanılan kimyasal maddelerden B_2O_3 Eti Maden İşletmeler Genel Müdürlüğünden, TiO_2 Merck firmasından ve elementel Mg Ankara Metal Sanayi A.Ş. firmasından temin edilmiştir. Deneylerde elementel Mg, kolay okside olacağından toz yerine rende Mg kullanılmıştır.

Deneylerde kullanılan malzemelerin kimyasal bileşimleri Çizelge 3.1., Çizelge 3.2. ve Çizelge 3.3'de verilmektedir.

Çizelge 3.1. B_2O_3 kimyasal bileşimi

	% Safiyet	%Nem	Safsızlık	Ortalama Tane Boyutu, μm
B_2O_3	98,00	1,50	Ca, Na, Mg	600

Çizelge 3.2. TiO₂ kimyasal bileşimi

	%Safiyet	Safsızlık	Ortalama Tane Boyutu, µm
TiO ₂	99,62	Fe, Al	20

Çizelge 3.3. Mg kimyasal bileşimi

	%Safiyet	%MgO	Safsızlık
Mg	93,00	6,50	Fe, Na,Ca

TiO₂, B₂O₃ ve TiB₂ nin çeşitli çözücülerdeki çözünürlükleri Çizelge 3.4’de verilmiştir (16).

Çizelge 3.4. Proses girdi ve ürünün bazı çözücülerdeki çözünürlükleri

	Çözünürlük, %			
	H ₂ O kaynatma 0,5 saat	HCl(%1) kaynatma 0,08 saat	H ₂ SO ₄ (1:1) kaynatma 2 saat	HNO ₃ (1:1) karıştırma 24 saat 20°C
B ₂ O ₃	100	100	100	100
TiO ₂	çözünmez	çözünmez	2,82	çözünmez
TiB ₂	çözünmez	0,5	99,5	100

3.2. Yardımcı Malzemeler

3.2.1. İnert atmosfer

Çalışmalarda inert atmosfer olarak Argon gazı tercih edilmiştir. Azot gazı tercih edilmemesinin nedeni azot gazının girdi malzemesi olan TiO₂ ile reaksiyona girerek TiN oluşturmasıdır.

İnert atmosfer sağlanması amacıyla kullanılan Argon gazı Oksan Koll.Şti. firmasından temin edilmiştir. Ar gazı % 99,99 saflıkta olup nem içermemektedir.

3.3. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar

3.3.1. Atritör öğütücü

Atritör 1945 yılında Dr. Andrew Szegvari tarafından geliştirilmiş ve döneminde devrim olarak nitelendirilmiştir. Öğütme sonucu, tane boyutu dağılımı mikrometre fraksiyonları şeklindedir ve dağılımın dar bir aralıkta olduğu görülür.

Atritör kullanım avantajları

- Hızlı ve etkili,
- Birçok fonksiyona sahip (Soğutma suyu, inert atmosfer gibi),
- Tekrarlanabilir,
- Ölçülebilir kapasite,
- Kullanım kolaylığı,
- Düşük bakım maliyeti,

Atritör uygulama alanları

- İleri teknoloji laboratuvarlarında,
- Tungsten karbür üretiminde,
- Mekanik alaşımlamada,
- Metal tozları üretiminde,
- Metal oksit üretiminde,
- Pigment sanayiinde,
- Boya, toner, mürekep sanayiinde,
- Yiyecek sanayiinde,

- Kimya, eczacılık ve ziraat sektöründe

kullanımı mevcuttur.

Deneylerde kullanılan atritör; karışma hızı ayarlanabilen, soğutma suyu sistemi bulunan inert atmosferde çalışılabilen Union Process (A.B.D) marka ve 01-HD modeldir. Karbon çeliği, paslanmaz çelik, tungsten karbür ve seramik bilyeler ve bunlarla aynı malzemedan öğütme - karıştırma tankları mevcuttur.



Resim 3.1. Atritör öğütücü

3.3.2 Spex öğütücü

Yaklaşık 40 yıldır kullanılmaktadır ve “Spex Mill” olarak bilinmektedir. Shaker mill veya yüksek enerjili bilyeli öğütücü olarak da tanımlanır. Deneylerde kullanılan, Certiprep (A.B.D) marka 8000m Miker/Mill model cihazdır. 25 ml öğütme hacmine sahiptir ve bunun maksimum %40 ının numune + bilye olması istenir. Karbon çeliği, paslanmaz çelik, tungsten karbür ve seramik bilyeler ve bunlarla aynı malzemedan öğütme - karıştırma tankları mevcuttur.

Spex öğütücü kullanım avantajları

- Hızlı ve etkili,
- Tekrarlanabilir,
- Ölçülebilir kapasite,
- Kullanım kolaylığı,
- Düşük bakım maliyeti,
- nm boyutunda öğütme,

Spex öğütücü uygulama alanları

- İleri teknoloji laboratuvarlarında (XRF gibi cihazlar için),
- Mekanik alaşımlamada,
- Metal tozları üretiminde,
- Kaya, kum, çimento, seramik gibi malzemeleri öğütmede,
- Boya, toner, mürekkep, eczacılıkta,



Resim 3.2. Spex öğütücü

3.3.3. X-ışınları difraktometresi (XRD)

Deneyisel çalışmalar sonucu elde edilen ürünün bileşeni XRD kullanılarak tespit edilmiştir. Kullanılan XRD Siemens marka olup numuneler 1°/dakikalık tarama hızı ile 5-75° ler arasında ve CuK α , radyasyonu kullanılarak incelenmiştir.

3.3.4. Endüktif eşleşmiş plazma (ICP-OES)

Deneysel çalışmalarda elde edilen ürünlerin elementel analizlerinin yapılmasında Varian marka MPX model ICP-OES kullanılmıştır. ICP-OES cihazı, sıvı numunelerde ppm ve ppb mertebesinde elementel analiz yapabilmektedir.

3.3.5. Tane boyut ölçüm cihazı

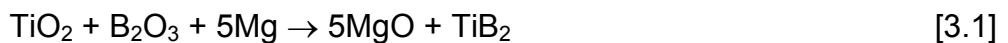
Deneysel çalışmalarda kullanılan TiO_2 , B_2O_3 ve elde edilen TiB_2 nin tane boyut analizleri, Malvern marka Mastersizer 2000 model lazerli tane boyut ölçüm cihazında yapılmıştır. Cihaz ölçüm aralığı 0,02-2000 μm dir.

3.4. Numunelerin Hazırlanması ve TiB_2 Elde Edilmesi

3.4.1. Atritör öğütücüde yapılan çalışmalar

Yapılan çalışmalarda, iki parametre üzerinde değişiklik yapılarak denemeler yapılmıştır. Birinci olarak karıştırma hızı parametresi değiştirilmiştir. 200 rpm ve 400 rpm de denemeler yapılmıştır. İkinci olarak Numune/Bilye oranı değiştirilmiştir. 1/10 ve 1/43 oranları kullanılmıştır. 1/10 cihaz üreticisinin önerdiği oran, 1/43 ise literatürde yapılan çalışmalarda kullanılan Numune/Bilye oranıdır. Deneylerde paslanmaz çelik bilyeler (1/4 in.) ve tank kullanılmıştır (37-39).

Reaksiyon denklemi (21);



I. çalışma: Reaksiyon denklemindeki stokiyometrik orana göre, Mg un %10 fazlası ilave edilerek, toplam girdi 45 g olacak şekilde numuneler tartılmıştır. Numune/Bilye oranı 1/10 olacak şekilde bilyeler tartılmıştır.

Atritörde inert atmosfer oluşturmak için 210 ml/dk ayarlı argon gazı açılmış ve 5 dk değirmen içindeki normal atmosferin sürüklenmesi için değirmen 200 rpm de çalıştırılmıştır. Çalışır durumdaki Atritöre bilyeler ilave edilmiştir, daha sonra malzemeler ilave edilmiştir. Numuneler 10-15-20-25 ve 50 saat tutulmuştur.

II. çalışma: Reaksiyon denklemindeki stokiyometrik orana göre, Mg un %10 fazlası ilave edilerek, toplam girdi 45 g olacak şekilde numuneler tartılmıştır. Numune/Bilye oranı 1/43 olacak şekilde bilyeler tartılmıştır.

Atritörde inert atmosfer oluşturmak için 210 ml/dk ayarlı argon gazı açılmış ve 5 dk değirmen içindeki normal atmosferin sürüklenmesi için değirmen 200 rpm de çalıştırılmıştır. Çalışır durumdaki Atritöre bilyeler ilave edilmiştir, daha sonra malzemeler ilave edilmiştir. Numuneler 10 ve 20 saat tutulmuştur.

III. çalışma: Reaksiyon denklemindeki stokiyometrik orana göre, Mg un %10 fazlası ilave edilerek, toplam girdi 45 g olacak şekilde numuneler tartılmıştır. Numune/Bilye oranı 1/10 olacak şekilde bilyeler tartılmıştır.

Atritörde inert atmosfer oluşturmak için 210 ml/dk ayarlı argon gazı açılmış ve 5 dk değirmen içindeki normal atmosferin sürüklenmesi için değirmen 400 rpm de çalıştırılmıştır. Çalışır durumdaki Atritöre bilyeler ilave edilmiştir, daha sonra malzemeler ilave edilmiştir. Numuneler 10-20 ve 50 saat tutulmuştur.

IV. çalışma: Reaksiyon denklemindeki stokiyometrik orana göre, Mg un %10 fazlası ilave edilerek, toplam girdi 45 g olacak şekilde numuneler tartılmıştır. Numune/Bilye oranı 1/43 olacak şekilde bilyeler tartılmıştır.

Atritörde inert atmosfer oluşturmak için 210 ml/dk ayarlı argon gazı açılmış ve 5 dk değirmen içindeki normal atmosferin sürüklenmesi için değirmen 400 rpm de çalıştırılmıştır. Çalışır durumdaki Atritöre bilyeler ilave edilmiştir, daha sonra malzemeler ilave edilmiştir. Numuneler 10 ve 20 saat tutulmuştur.

3.4.2. Spex öğütücüde yapılan çalışmalar

Reaksiyon denklemindeki stokiyometrik orana göre, Mg un %10 fazlası ilave edilerek, toplam girdi 10 g olacak şekilde numuneler tartılmıştır. Numune/Bilye oranı 1/1 olacak şekilde bilyeler tartılmıştır. Deneylerde sertleştirilmiş çelik bilyeler(1/4 in.) ve tank kullanılmıştır.

Öğütücüde inert atmosferi sağlamak için numune ve öğütücü tank glove box a yerleştirilerek yaklaşık 30 dk Argon gazı altında tutulmuştur. Öğütücünün sabit tek karıştırma hızı olan 1425 rpm de çalıştırılmıştır. Numuneler 10-20-25 ve 30 saat tutulmuştur.

25. saatte elde edilen ürün asit liçi yapılarak MgO fazı ayrılmıştır.

4. DENEYSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

TiB₂ üretiminde, girdi maddelerinin bilye miktarına oranı prosesin verimi açısından çok önemlidir. Literatür araştırmalarında görülüyor ki bu oran 1/40-45 civarındadır. Atritör ile yaptığımız çalışmada bu oran, cihaz firmasının önerdiği oran olan 1/10 ve literatür değeri 1/43 kullanılmıştır. Karıştırma hızı literatürde yaklaşık 160 rpm gibi bir değerle çalışılırken bizim çalışmalarımızda bu değer 200 ve 400 rpm denenmiştir.

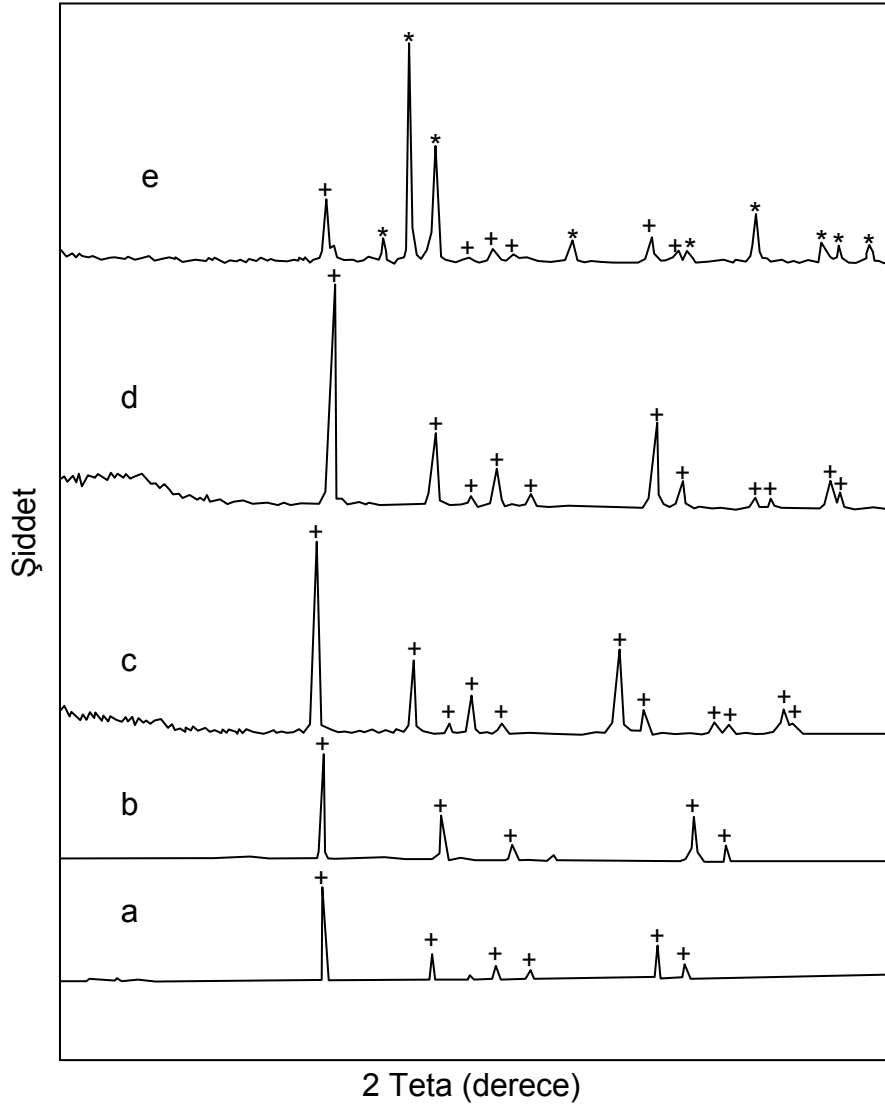
TiB₂ üretiminde, indirgen olarak Al, Mg ve C gibi maddeler kullanıldığı literatürde görülmüştür. Özellikle yüksek sıcaklık fırınlarındaki (1700-1800°C) üretimlerde elementel C kullanıldığı görülmüştür. Son yıllarda elementel C kullanımında azalma olmaktadır bunun başlıca nedenlerinden biri de proses sırasında C nun tamamının üründen uzaklaştırılamaması ve üretilen TiB₂ nin safiyetinin düşük olması ve kullanımı sırasında C dan doğan sorunlarla karşılaşılmasıdır.

İndirgen olarak Al kullanımı da yaygın olmasına rağmen son yıllarda bu indirgenden de vazgeçildiği görülmektedir. Hem yüksek sıcaklık fırınlarında hem de mekanik alaşımlamada kullanılan bu metal yine üründen uzaklaştırılmasında yaşanan sorunlar yüzünden kullanılmamaya başlanmıştır.

Diğer bir indirgen madde olan Mg son yıllarda kullanımı hızla artmıştır. Yine bunun başlıca nedenlerinden ikisi hem üründen çok kolay bir şekilde uzaklaşması hem de elektronegatifliğinin yüksek olmasıdır.

4.1. Atritörde Yapılan Deneyler

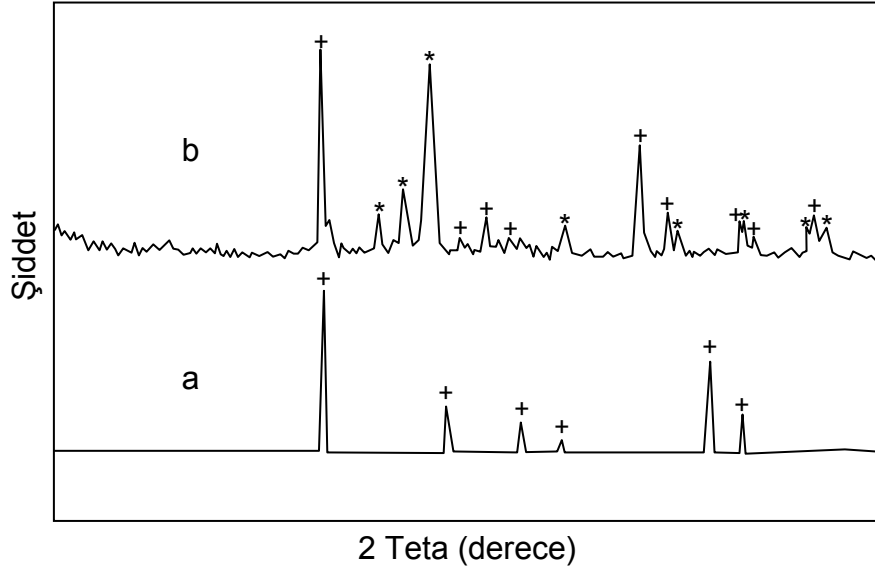
Atritörde yaptığımız ilk çalışmanın sonucunda Şekil 4.1. de görüldüğü üzere elde etmek istediğimiz ürünümüz olan TiB_2 pikine rastlanmamıştır.



Şekil 4.1. XRD grafikleri, +: TiO_2 , *: Mg

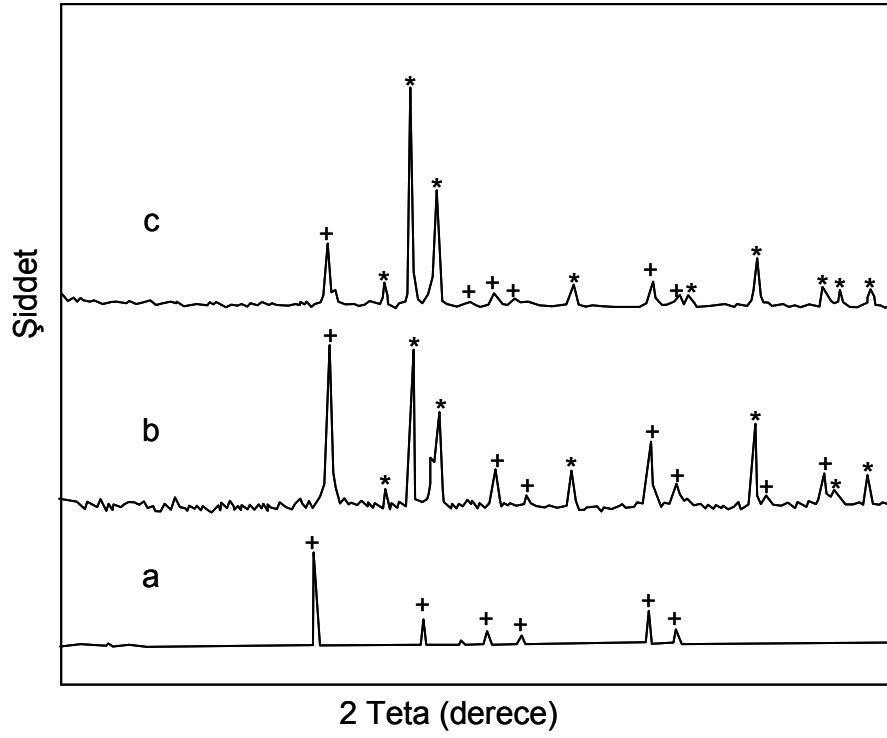
- a) 10. saat ürünün asit liçinden sonra
- b) 15. saat ürünün asit liçinden sonra
- c) 20. saat ürünün asit liçinden sonra
- d) 25. saat ürünün asit liçinden sonra
- e) 50. saat ürünü

Atritörde yaptığımız ikinci çalışmada Şekil 4.2. de verilen XRD piklerinde görüldüğü üzere istediğimiz ürün olan TiB_2 ün üretilemediği görülmüştür.



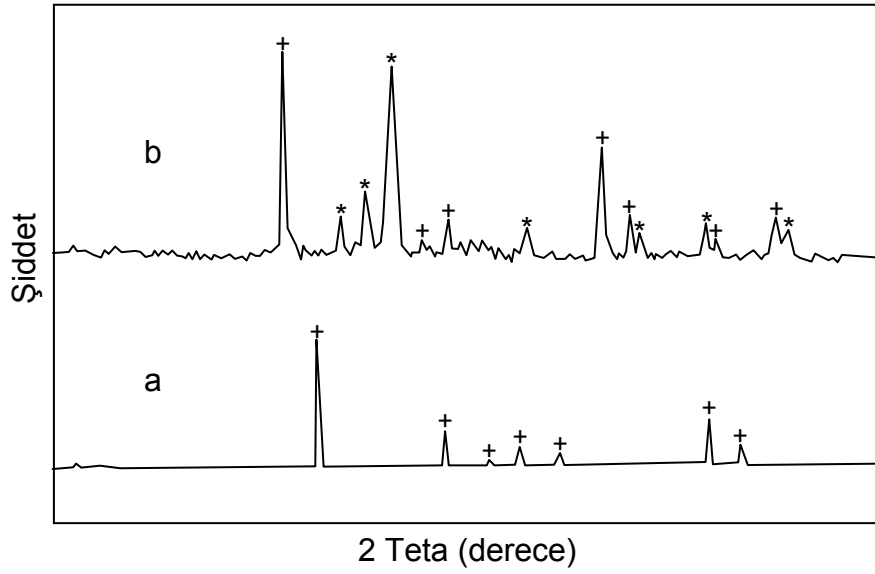
Şekil 4.2. XRD grafikleri, +: TiO_2 , *: Mg
a) 10. saat ürünün asit liçinden sonra
b) 20. saat ürünü

Atritörde yapılan çalışmalardan üçüncüsünde elde edilen ürünlerde Şekil 4.3. deki XRD piklerinde görüldüğü üzere istediğimiz ürün olan TiB_2 nin üretilemediği görülmüştür.



Şekil 4.3. XRD grafikleri, +: TiO_2 , *: Mg
a) 10. saat ürünün asit liçinden sonra
b) 20. saat ürünü
c) 50. saat ürünü

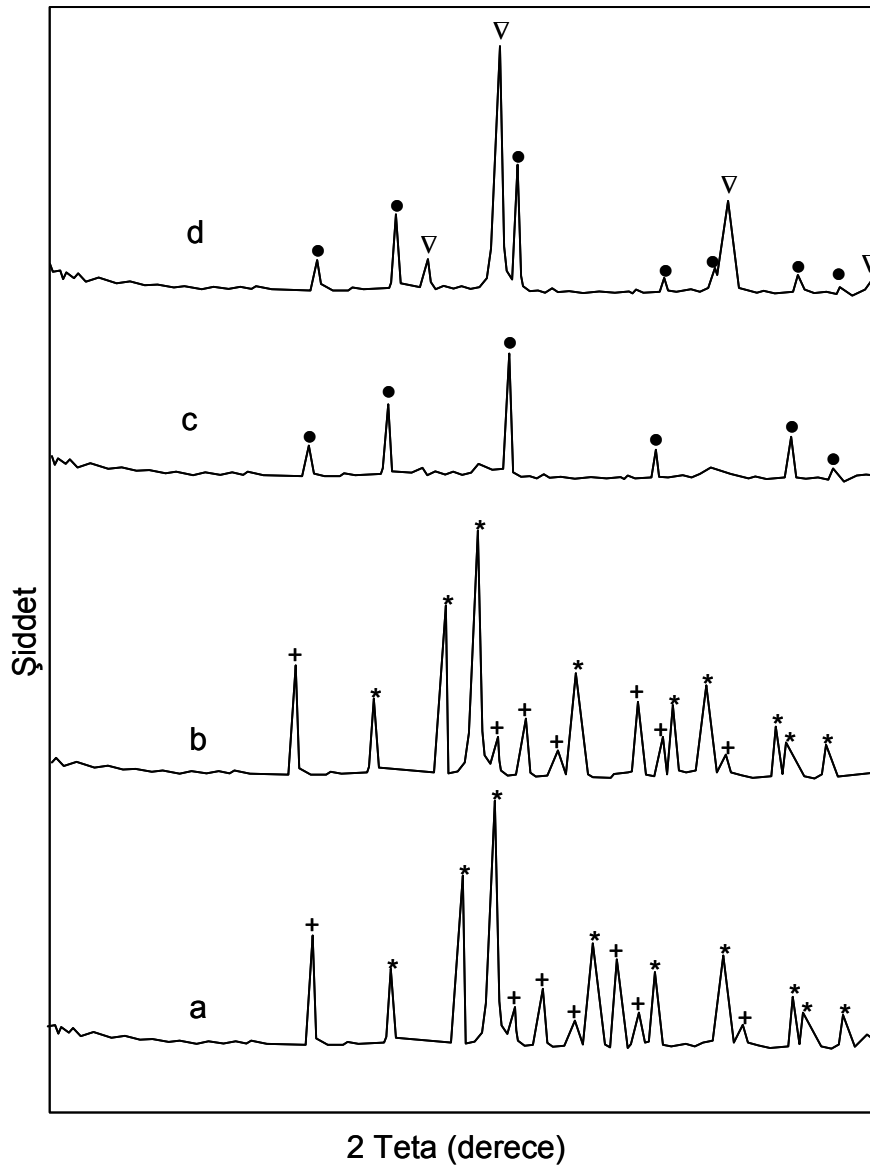
Atritörde yapılan çalışmalardan dördüncüsünde elde edilen ürünlerde Şekil 4.4. deki XRD piklerinde görüldüğü üzere istediğimiz ürün olan TiB_2 nin üretilemediği görülmüştür.



Şekil 4.4. XRD grafikleri, +: TiO_2 , *: Mg
a) 10. saat ürünün asit liçinden sonra
b) 20. saat ürünü

4.2. Spex Öğütücüde Yapılan Deneyler

Spex öğütücüde yapılan çalışmalarda elde edilen ürünlerde Şekil 4.5. de verilen XRD sonuçlarından istediğimiz ürün olan TiB_2 ün 25. saatte üretildiği görülmüştür.



Şekil 4.5. XRD grafikleri, +: TiO_2 , *: Mg, •: TiB_2 , ▽: MgO

- a) 10. saat ürünü
- b) 20. saat ürünü
- c) 25. saat ürünü asit liçinden sonra
- d) 30. Saat ürünü

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

- Atritör öğütücüde yapılan üretim denemeleri sonucu TiB_2 elde edilememiştir.
- Atritör öğütücüde yapılan çalışmalarda, öğütme süresi uzadıkça bilyelere ve öğütme tankına numunenin yapıştığı ve öğütmenin tam olarak yapılamadığı görülmüştür.
- Spex öğütücüde yapılan üretim denemeleri sonucu 25. saatte TiB_2 elde edilmiştir. Elde edilen TiB_2 nin kimyasal analizi sonucu; min. % 98 saflıkta olduğu ve safsızlıkları Al, Ca, Fe, Mg ve Na un oluşturduğu görülmüştür. Ortalama çap 10 μm olarak ölçülmüştür.

5.2. Öneriler

- Atritör öğütücüde yapılan çalışmalarda bilyelerde ve tankta oluşan birikmeler ve yapışmaları önlemek için, varsa uygun bir maddenin denenmesi,
- Çalışmalarımızda kullandığımız Spex öğütücünün tank hacmi küçük olduğu için zorunlu olarak numune/bilye oranı 1/1 çalışılmıştır. Bu oranı değiştirilerek denenmesi,
- Yapılan bu çalışmalarda kullanılan susuz borik asit olarak isimlendirilen (B_2O_3) yerine borik asit (H_3BO_3) kullanılarak bu prosesin tekrar denenmesi,
- Fiziksel ve kimyasal olarak TiB_2 den daha üstün kompozitlerinin üretilmesi,

KAYNAKLAR

1. Bilen, M., "MgAl₂O₄/Al kompozit malzeme üretimi" Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 1-11 (2003).
2. Bateman, M. A., "Economic Mineral Deposits", **John Wiley and Sons**, New York, 75 (1971).
3. Göncü, N., "Dünyada ve Türkiye'de Titanyum Mineralleri Madenciliği, Ekonomisi ve Geleceği", **MTA**, Ankara, 15-18 (1983).
4. Blake, M., "Geology and Resources of Titanium", **Geological Survey Professional**, 12 (10): 21-23 (1976).
5. Clarke, G., "Titanium Minerals", **Industrial Minerals**, 6 (6): 47-49 (1986).
6. Force, E.R., "Titanium Content and Titanium Partitioning in Rocks", **Geological Survey Professional**, 12 (10): 959 (1976).
7. Court K., "Value Added in the Mineral Sands Industry", **Industrial Minerals**, 17 (5): 40 (1987).
8. Loughbrough, R., "TiO₂ Pigment", **Industrial Minerals**, 42 (6): 47 (1992).
9. "Mineral Commodity Summaries", **U. S. Department of Interior, Bureau of Mines**, ABD, 101-103 (1991).
10. Gültekin, A. H., "Çiniyeri-Küre (Menderes Masifi)", **Türkiye Jeoloji Bülteni**, 35(1): 35 (1992).
11. Açıkalın, İ., "Demirci-Gördes (Benlieli ovası)", **MTA, Derleme No:1826**, Ankara (1983).
12. Ertok H., "Küçük Menderes Havzası", **MTA, Derleme No:7716**, Ankara (1985).
13. Yılmaz, A., "Her Derde Deva Hazineimiz Bor", **TÜBİTAK- Bilim ve Teknik Dergisi**, Mayıs (2002).
14. İnternet: Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, http://www.etimaden.gov.tr/tr/0_sayfa_ortakSayfa.asp?hangisayfa=11_sayfa_a_17 (2005)

15. "The Economics of Boron", **Roskill Information Service Ltd.**, London (2002).
16. Sokol, I.V. and Krosnova, T.V., "Composition of Titanium Boride Synthesis Products", **Plenum Publishing Corporation** (1993).
17. İnternet: Georgia Institute of Technology, Technology Bulletin <http://gtresearchnews.gatech.edu> (1995).
18. İnternet: Georgia Institute of Technology, Research News and Publications office <http://gtresearchnews.gatech.edu/newsrelease/TIB2.html> (1995).
19. Munro, R. G., "Material Properties of Titanium Diboride", **Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology**, 105(5): 709-720 (2000).
20. "CRC Handbook of Chemistry and Physics", **CRC Press, INC.**, Florida, F-24 (1980-1981).
21. Yalçın, H., Gürü, M., "Malzeme Bilgisi", **Palme Yayıncılık**, Ankara, 47-49 (2002).
22. Gündüz, O., Bozkurt, Y., Gülsoy, H.Ö., Salman, S., "Mekanik Alaşımlama ve Uygulama Alanları" **Metal Dünyası**, 124(9): 85-88 (2003).
23. Welham, N.J., "Formation of TiB₂ From Rutile By Room Temperature Ball Milling", **Minerals Engineering**, 12 (10): 1213-1224 (1999).
24. Sundaram, V., Logan, K.V., Speyer, R.F., "Reaction path in the magnesium thermite reaction to synthesize titanium diboride", **Journal of Materials Research**, 12: 2657-2664 (1997).
25. Takeyasu, S., Tomayuku, F., Hideaki, M., Katsuki, K., "Synthesis of Ultrafine Titanium Diboride Particle by Rapid Carbotermal Reduction In A Particulate Transport Reactor", **J. Material Science**, 32: 3933-3938 (1997).
26. Millet, P., Hwang, T., "Preparation of TiB₂ and TiB₂/FeB composites by mechanically activated boratermic reduction of ilmenite", **Journal of Materials Research**, 11: 955-961 (1996a).
27. Maurice, D. and Courtney, T.H., "Milling dynamics 3. integration of local modeling of mechanical alloying devices", **Metallurgical and Materials TransactionsA**, 27: 1981-1986 (1996).

28. Yang, H. and McCormick, P.G., "Mechanochemical reduction of V_2O_5 ", ***Journal of Solid State Chemistry***, 110: 136-141 (1995)
29. Yang, H., Nguyen, G. and McCormick, P.G., "Mechanochemical reduction of CuO by graphite", ***Scripte Metalurgica et Materialia***, 32: 681-684 (1995).
30. Hwang, Y., Lee, J.K., "Preparation of TiB_2 powders by mechanical alloying", ***Materials Letters***, 54: 1-7 (2002).
31. Welham, N.J., "Mechanically induced of ilmenite ($FeTiO_3$) and rutile (TiO_2) by magnesium", ***Journal of Alloys and Compounds***, 274: 260-265 (1998c).
32. Kerr, A., Welham, N.J., Willis, P.E., "Low temperature formation of titanium carbonitride", ***Nanostructured Materials***, 11: 233-239 (1999).
33. Welham, N.J., "Mechanical activation of solid-state reaction between Al and TiO_2 ", ***Materials Science and EngineeringA***, 255: 81-89 (1998b).
34. Welham, N.J., Llewellyn, D.J., "Formation of nanometric hard materials", ***Journal of the European Ceramic Society***, (1999).
35. Matsudaira, T., Itoh, H., Naka, S., "Synthesis of TiB_2 Powder from a Mixture of TiN and Amorphous Boron", ***J. Material Science***, 23: 288-292 (1988).
36. R.L. Axelbaum, D.P. DuFaux, C.A. Frey, K.F. Kelton, S.A. Lawton, L.J. Rosen, and S.M.L. Sastry, "Gas-phase Combustion Synthesis of Titanium Boride [TiB_2] Nanocrystallites," ***Journal of Materials Research***, 11 (4): 948-954 (1996).
37. R.L. Axelbaum, D.P. DuFaux, C.A. Frey, and S.M.L. Sastry, "A Flame Process for Synthesis of Unagglomerated, Low-Oxygen Nanoparticles: Application to Ti and TiB_2 ," ***Metallurgical and Materials TransactionsB***, 28B, 1199-1211 (1997).
38. Weimin, W., Zhengyi, F., Hao, W., Runzhang, Y., "Chemistry reaction processes during combustion synthesis of $B_2O_3 - TiO_2 - Mg$ system", ***Materials Processing Technology***, 128: 162-168 (2002).
39. Steven, A., "From tank armor to cutting tools", ***Mechanical Engineering***, 117(7): 12-13 (1995).

ÖZGEÇMİŞ

1976 yılında Kırşehir’de doğdu. 1997 yılında Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü’nden mezun oldu. 1998 yılında Eti Bor A.Ş. Genel Müdürlüğüne bağlı Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletme Müdürlüğünde mühendis olarak çalışmaya başladı. 2000 yılından bu yana Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Ar-Ge Dairesi Başkanlığı Laboratuvar Müdürlüğünde çalışmaktadır.