



**T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI**

VAKUMLU KARBOTERMİK İNDİRGEME METODUYLA TiB_2 ÜRETİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ŞEYMA GÜLEÇ

DANIŞMAN: DOÇ. DR. MEHMET BUĞDAYCI

**YALOVA
08/2023**



T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI

VAKUMLU KARBOTERMİK İNDİRGEME METODUYLA TiB_2 ÜRETİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ŞEYMA GÜLEÇ
218110008

DANIŞMAN: DOÇ. DR. MEHMET BUĞDAYCI

YALOVA
08/2023

ETİK BEYAN

Yalova Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez/Proje Yazım Kuralları'na uygun olarak hazırladığım “Vakumlu Karbotermik İndirgeme Metoduyla TiB_2 Üretimi” başlıklı bu tez çalışmada; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu bildirir, aksinin tespiti halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi taahhüt ve beyan ederim.

İmza

Şeyma Güleç



ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca benden yardımlarını esirgemeyen, akademik anlamda bana her zaman destek olan ve doğru yolu gösteren sayın danışman hocam Mehmet Buğdaycı'ya teşekkür ederim. Her zaman yanımda oldukları ve benden desteklerini hiçbir zaman esirgemedikleri için aileme teşekkür ederim.

Bu tez çalışması desteklenmesine olanak sağlayan Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinasyon Birimine (Proje No: 2022/YL/0009) teşekkür ederim.

Ağustos – 2023

Şeyma Güleç





İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN	i
ÖNSÖZ	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ	vii
TABLolar LİSTESİ	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ	xi
ÖZET	xiii
ABSTRACT	xv
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK BİLGİ	3
2.1. Titanyum	3
2.1.1. Titanyumun kullanım alanları	5
2.1.2. Dünyadaki mevcut durum	5
2.1.3. Türkiyedeki rezerv ve mineralleri	6
2.2. Bor	7
2.2.1. Borun kullanım alanları	7
2.2.2. Dünyadaki mevcut durum	7
2.2.2. Türkiyedeki bor rezervleri	8
2.3. Titanyum Diborür	9
2.3.1. TiB_2 'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri	9
2.3.2. TiB_2 'nin termodinamik özellikleri	11
2.3.3. Ti-B faz diagramı	12
2.3.4. TiB_2 'nin kullanım alanları	13
2.3.5. TiB_2 'nin dünyadaki durumu	14
3. TİTANYUM DİBÖRÜR'ÜN ÜRETİM METODLARI	15
3.1. Titanyum Ve Borun Katı Hal İndirgeme Reaksiyonu	15
3.2. Metalotermik İndirgeme Metodu	15
3.3. Ergimiş Tuz Elektrolizi Metodu	16
3.4. Aerosol Prosesisi Metodu	17
3.5. PDV Metodu	17
3.6. Karbotermik İndirgeme Metodu	18
3.6.1. Ticari ölçekte TiB_2 üretimi	19
3.6.2. Karbotermik indirgeme metoduyla literatürde yapılan çalışmalar	21
4. DENEYSEL ÇALIŞMA	27

4.1. Deneyde Kullanılan Hammaddeler	27
4.2. Deneyde Kullanılan Teçhizatlar ve Karakterizasyon Cihazları	27
4.3. Deneyin Yapılışı	27
5. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN SONUÇLARI	29
5.1. Termodinamik Sonuçları	29
5.2. XRD Sonuçları	30
5.3. SEM Sonuçları	37
6. SONUÇ	39
KAYNAKLAR	41
ÖZGEÇMİŞ	47



SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ

SİMGELER

°C	: Santigrat Derece
Δ	: Delta
K	: Kelvin

KISALTMALAR

B	: Bor
B ₄ C	: Bor Karbür
BCl ₃	: Bor Triklörür
B ₂ O ₃	: Boron Trioksit
C	: Karbon
CO	: Karbon Monoksit
H ₂	: Hidrojen
H ₃ BO ₃	: Borik Asit
HCl	: Hidroklorik Asit
N	: Sodyum
O	: Oksijen
PSA	: Parçacık Boyutu Analizi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
Ti	: Titanyum
TiB ₂	: Titanyum Diborür
TiC	: Titanyum Karbür
TiCl ₃	: Titanyum Triklörür
TiCl ₄	: Titanyum Tetraklorür
TiO ₂	: Titanyum Dioksit
XRD	: X-Işını Kırınımı Yöntemi



TABLÖLER LİSTESİ

Tablo 2.1. Önemli titanyum mineralleri.....	4
Tablo 2.2. Dünyada titanyum rezervleri.....	6
Tablo 2.3. Türkiyede titanyum rezervleri.....	6
Tablo 2.4. Ruhatlı titanyum rezervleri.....	6
Tablo 2.5. Ticari önem taşıyan bor mineralleri.....	8
Tablo 2.6. Türkiyedeki önemli bor rezervleri.....	9
Tablo 2.7. TiB_2 'nin tipik fiziksel özellikleri.....	10
Tablo 2.8. TiB_2 'nin kimyasal özellikleri ve diğer kimyasallar ile etkileşimi.....	11
Tablo 2.9. TiB_2 'nin termodinamik özellikleri.....	12
Tablo 2.10. Titanyumun diborür üreticileri ve ülkeleri.....	14
Tablo 3.1. Karbotermik üretim yöntemi ile üretilmiş bazı TiB_2 tozlarının içerikleri ve özellikleri.....	21
Tablo 4.1. Kullanılan hammadde ve safiyet oranları.....	27



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Armstrong prosesi ile üretilen CP-Ti'nin düşük büyütmede (solda) ve yüksek büyütmede (sağda) görünümü.....	4
Şekil 2.2. Titanyum cevheri tüketim dalları.....	5
Şekil 2.3. Titanyum diborürün kristal yapısı.....	10
Şekil 2.4. (2.1) ve (2.2) reaksiyonlarının ellingham diyagramları.....	12
Şekil 2.5. Faz diagramı.....	13
Şekil 2.6. TiB ₂ sermetlerin sertlik ve kırılma tokluğu değerlerinin geleneksel sementle karbürler ile karşılaştırılması.....	14
Şekil 3.1. Karbotermik TiB ₂ üretimi akış diyagramı.....	19
Şekil 3.2. İtme fırını şematik gösterimi.....	20
Şekil 3.3. TiB ₂ 'nin SEM görüntüleri.....	20
Şekil 4.1. Deneysel çalışmanın akış şeması.....	28
Şekil 5.1. TiO ₂ -B ₂ O ₃ -C'un indirgeme sistemindeki fazları.....	29
Şekil 5.2. 1,2,4 ve 8 saatlik çalışma vakum altında karbotermik indirgeme XRD sonuçları.....	31
Şekil 5.3. Bilyalı değirmen destekli XRD grafikleri (1sa, 4sa, 8sa and 16sa) vakum karbotermal indirgeme (4sa, 0,1 mbar, 1200°C).....	33
Şekil 5.4. Vakum karbotermal indirgeme üzerine %2,5 NaCl ilavesinin XRD grafikleri (1h,2h,4h,8h, 0,1 mbar, 1200°C).....	35
Şekil 5.5. Vakum karbotermal indirgeme üzerine %5 NaCl ilavesinin XRD grafikleri (1h,2h,4h,8h, 0,1 mbar, 1200°C).....	36
Şekil 5.6. Vakumlu karbotermal indirgemenin SEM mikrografları (a:1sa, b: 2sa, c:4sa, d:8sa) 5000X.....	37
Şekil 5.7. Bilyalı değirmen destekli SEM mikrografları (a:1h, b:4h, c:8h, d:16h) vakumlu karbotermal indirgeme (4sa, 0,1 mbar, 1200°C)5000X.....	38



VAKUMLU KARBOTERMİK İNDİRGEME METODUYLA TiB₂ ÜRETİMİ

ÖZET

Bu çalışmada ana üretim yöntemi karbotermal indirgeme olan TiB₂'nin ek işlemlerle (vakum, mekanik aktivasyon ve fonksiyonel ekleme etkisi) daha düşük sıcaklıklarda oluşum koşulları incelenmiştir. Bu çalışmada oksitli titanyum ve bor 1200°C'de vakum altında kendilerini redükleyebilecek %100 stokiyometrik karbon miktarı ile değişken deney sürelerinde redüklenmiştir. Optimum redüklenme süresi 4 saat olarak belirlendikten sonra şarjlar bu sürede redüklenmek üzere, mekanik aktivasyona tabi tutularak en verimli aktivasyon süresi deneylerin ikinci aşamasında belirlenmiştir. Deneylerin son aşamasında ise ilk seri deneylerdeki karışımlara %2,5 ve %5 NaCl ilavesinin etkisi incelenmiştir. Test sonrası elde edilen numuneler XRD ve SEM teknikleri ile karakterize edilmiş ve 16 saatlik mekanik aktivasyon deneyi sonucunda gerçekleştirilen indirgeme sonucunda istenmeyen fazların tamamen ortadan kaldırıldığı görülmüş ve en uygun testin bu deney olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: TiB₂, karbotermal indirgeme, XRD, vakum, mekanik aktivasyon



PRODUCTION OF TiB_2 BY VACUUM CARBOTHERMIC REDUCTION

ABSTRACT

In this study, the formation conditions of TiB_2 , the main production method of which is carbothermal reduction, with additional processes (vacuum, mechanical activation and functional addition action) at lower temperatures were investigated. In this study, the 100% stoichiometric mixture was first reduced at 1200 °C under vacuum for different experimental durations. Then, the effect of the amount of mechanical activation on TiB_2 formation was determined by using the 4-hour reduction time, which was determined to be optimal in the first series of experiments. At the last stage of the experiments, the effect of adding 2.5% and 5% NaCl to the mixtures in the first series of experiments was determined. The samples obtained after the test were characterized by XRD and SEM techniques, and it was observed that the unwanted phases were completely eliminated as a result of the reduction performed after 16 hours of ball-shaft work, and this test was determined as the most suitable test condition.

Keywords: TiB_2 , carbothermal reduction, XRD, vacuum, ball mill

1. GİRİŞ

Teknoloji gün geçtikçe dünya çapında hızla ilerlemekte ve malzeme üretimi bu gelişimde önemli bir rol oynamaktadır. Bugün ve gelecekte yüksek fiziksel ve kimyasal performansa sahip malzemeler üretmek için çalışmalar yapılmaktadır. Pek çok ülke konuyla ilgili kapsamlı çalışmalar yaparak üretim sürecine hizmet edecek malzemeyi bulmaya çalışmaktadır. Ülkemizde gelişen teknolojiye ayak uydurabilmek için bu tür malzemelerin imalatı araştırılmalı ve üretim süreçleri geliştirilmelidir.

İleri teknoloji seramikler sınıfında yer alan karbürler, nitrürler ve borürler bir çok alanda kullanım imkanına sahip oldukları için ekonomik değeri yüksek olan malzemelerdir.[1] Adı geçen bu bileşikler oldukça kararlı bir yapıya sahip olmalarının yanı sıra yüksek sertlikleri, korozyon dirençleri ve ısı dirençleri ile de ön plandadırlar.[2] Sahip oldukları bu olağan üstü özellikler sebebiyle bir çok araştıma ve geliştirme konusu olmalarıyla birlikte ileri teknoloji seramik uygulamalarında geniş kullanım alanına sahip olmuşlardır. [3] Bu özelliklere sahip olan TiB_2 'nin hekzagonal bir yapıya sahip olmakla birlikte yüksek erime sıcaklığına ($3225^{\circ}C$) ve 45 GPa mukavemetine sahip olması, bu bileşiği ileri teknoloji uygulamaları kullanımında önemli bir aday yapmaktadır. Üstün özelliklere sahip olan bu malzeme, kesici takımlarında zırlarda ve korozyona dayanıklı kaplamalarda kullanılmaktadır.[3], [4] Titanyum diborür üretiminde hem laboratuvar hem de pilot ölçekte birçok yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemler; mekanik alaşımlama, kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi, sol-jel işlemleri, karbotermal indirgeme olarak literatürde bildirilmiştir. Bu yöntemler karşılaştırıldığında, SHS ve mekanik alaşımlama yöntemlerinde indirgeme sonucu indirgeme kaynaklı safsızlıkların yapıda kaldığı, dolayısıyla indirgeme sonucu saflaştırma için ikincil bir işleme ihtiyaç duyulduğu görülmektedir. Sol-jel işlemi kullanılarak büyük ölçekli üretim mümkün değildir. [5] Ekonomik boyuttaki üretimler için karbotermik indirgeme yöntemi kullanılmaktadır. Ancak bu yöntemin dezavantajı ise çok yüksek sıcaklıklarda ($1600^{\circ}C$) üretim yapılabilmesidir. Bu koşulları optimize etmek için vakum altında üretim yapmak gerek enerji ihtiyacını gerekse iş gücünün azalmasını sağlayacaktır.

Litaratür incelemesi yapıldığında bu yöntem ile üretim için birçok çalışma olduğu görülmektedir. Fakat bir çok çalışma min. Sıcaklığın $1500-1600^{\circ}C$ arasında olduğunu ve korunmasız ortamda $1800^{\circ}C$ olduğu yönündedir. Fakat Kang ve ark. vakum altında

1300°C'de TiB₂ üretimini başarmışlardır. [6] Titanyumdiborürün karbotermal yöntem ile üretiminin daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmesi için bu çalışmada vakum, mekanik aktivasyon ve fonksiyonel ilavelerin etkisi incelenmiştir.



2. TEORİK BİLGİ

2.1. Titanyum

Titanyum demire benzeyen, gümüşü beyaz ve çok sert bir elemettir. Periyodik cetvelin 4. grubunda yer alan titanyumun simgesi Ti 'dir.[7] Son derece güçlü ve dayanıklı bir elementtir. Bunun yanı sıra titanyum alaşımları örneğin Ti-3%Al-8%V-6%Cr- 4%Zr-4%MO'da dayanım açısından çok güçlü olabilirler. Metalik halindeyken kuvars gibi bir malzemeyi çizebilecek kadar yüksek dayanıma sahiptir. Ayrıca titanyum düşük yoğunluğa (4500 kg/m^3 sahip olmasıyla birlikte çelikten daha hafif olmasına rağmen yakın bir mukavemet değeri göstermektedir. Ayrıca titanyum alaşımları oksidasyon ve korozyona karşı oldukça dayanıklıdır. Kısaca titanyumun çok reaktif olması ve hızlıca TiO_2 'e dönüşerek alt malzemenin üzerinde koruyucu bir film tabakası oluşturur ve malzemeyi çevresel faktörlerden korur. Bu üstün özelliklerden dolayı işlenmesi zor olduğu için kullanımı özel alanlar ile sınırlıdır. [8], [9]

Üstün korozyon direncine sahip titanyum alaşımlarını günlük yaşamda kullandığımız paslanmaz çeliklerle kıyasladığımızda; titanyum alaşımlarının 4-5 kat daha güçlü, yaklaşık %40 daha hafif olduğu bilinmektedir. Titanyumun paslanmaz çeliğin yerine kullanılmamasının en büyük nedeni çok fazla maliyetli olmasıdır. Maliyetinin çok yüksek olmasının başlıca nedeni hızlı bir şekilde oksit oluşturmasıdır. Metalik titanyumu oksit içeren alaşımdan elde etmek çok zordur.

Nadir olarak bilinen Ti aslında dünya üzerinde yer kabuğunda en fazla bulunan altı elementten biridir. Değerli bir element olmasının nedeni azlığı değil cevherden titanyum eldesinin zor olmasından kaynaklanmaktadır. [10]

Başlıca titanyum cevherleri; ilmenit ve rutildir.[8]

Rutil: Tetragonal sistemde kristalleşir. Sertlik 6-6.5; özgül ağırlık 4.2-4.4; g/cm^3 'ün rengi sarımsı kırmızı, siyah ve kırmızımsı kahverengidir. Kimyasal bileşimi TiO_2 'dir.

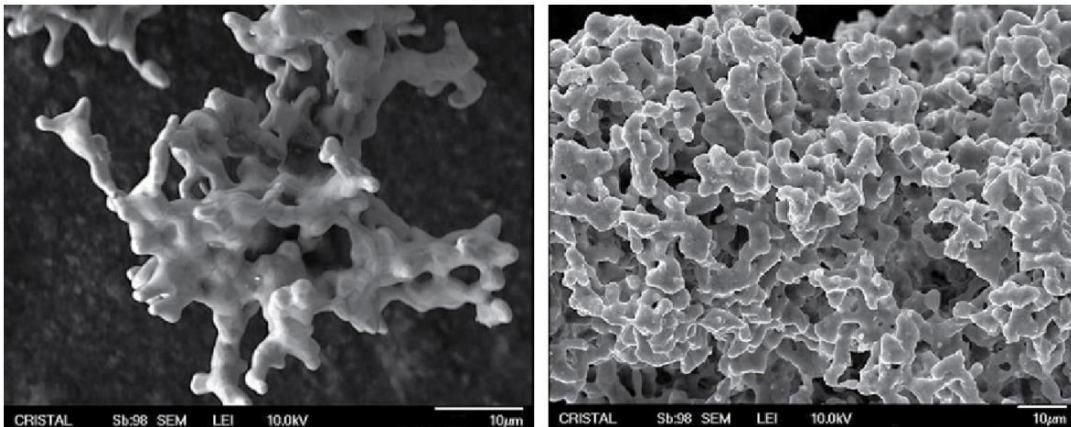
İlmenit: Trigonal sistemde kristalleşir. Sertliği 5-6, özgül ağırlığı 4-4,5 g/cm^3 'tür. Rengi siyah, metalik ve yarı metalik cilalı, kimyasal bileşimi FeTiO_3 'tür.[11]

Tablo 2.1'de en önemli titanyum mineralleri; kimyasal yazılımları ve tenörleri ile verilmiştir.[12]

Tablo 2.1. Önemli titanyum mineralleri

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

Titanyum ve titanyum alaşımları düşük yoğunlukları, yüksek dayanımları, yüksek sertlikleri, iyi korozyon direnci ve yeterli kırılma tokluğu nedeniyle endüstriyel uygulamalar için cazip bir malzemedir. Ancak titanyumun yüksek fiyatının bazı alanlarda kullanımını için bir engel olmuştur ve bunun başlıca nedeni elde etme yöntemindeki zorluktur.[13] Günümüz dünyasındaki farklı titanyum tozu uygulamaları, kütle yoğunluğu, parçacık boyutu dağılımları ve morfoloji gibi çeşitli toz parçacık özellikleri gerektirir. Tüm bu özelliklerin toz akışı ve sıkıştırma davranışı üzerinde önemli etkileri vardır.[14] Titanyum eldesi yöntemlerinden biri olan Armstrong süreci erimiş bir sodyum akışına enjekte edilen TiCl₄ buharının indirgenmesi yoluyla titanyum tozu üretir. Sodyum akış hızı, gelen TiCl₄ ile stokiometrik reaksiyon için gerekeni aştığı için, fazlalık reaksiyon ürünlerini soğutur ve onları hem sodyum hem de tuz yan ürününün çıkarıldığı bir ayırma kabına taşır. İşlem, sürekli bir ticari olarak saf titanyum tozu akışı sağlar. Şekil 2.1’de armstrong prosesi ile üretilen CP-Ti’in SEM görüntüleri verilmiştir.[15]



Şekil 2.1. Armstrong prosesi ile üretilen CP-Ti’nin düşük büyütmede (solda) ve yüksek büyütmede (sağda) görünümü

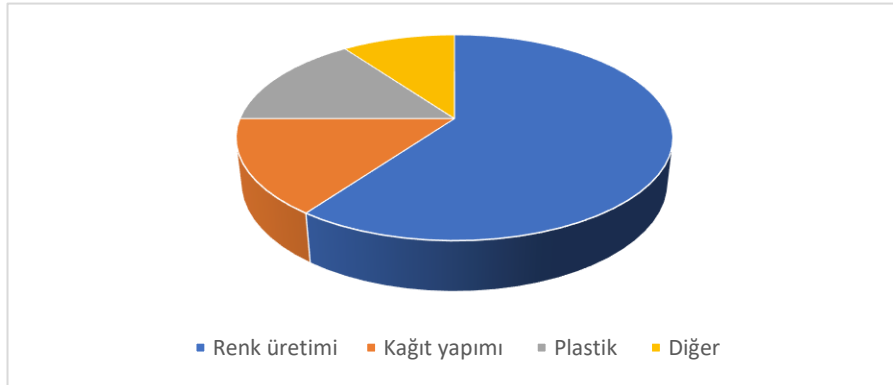
2.1.1. Titanyumun kullanım alanları

Titanyum alaşımları uçaklarda(Ti-Al), tuzdan arındırma, kimyasal işleme tesislerinde, petrol ve gaz endüstrisinde, yüksek performanslı bisikletlerde, mücevherlerde, gözlük çerçevelerinde ve saatlerde kullanım alanlarına sahiptir. Ayrıca bazı kimyasal reaksiyonlarda küçük parçalar halinde katalizör olarak kullanılabilir.

Bir diğer önemli uygulama alanı ise biyouyumluluğu sayesinde daynımın ve korozyon direncinin önemli olduğu diş uygulamaları ve diz implantlarıdır.

Titanyum, havacılık sektöründe de önemli bir geçmişe sahiptir. Bunun nedeni yüksek mukavemette daha hafif olması ve yüksek sıcaklıklara karşı dirençli olmasından kaynaklanır. Titanyumun yüksek mukavemeti, düşük yoğunluğu ve yüksek erime noktası da çok sayıda füze kullanılması sebebi olarak gösterilebilir. Titanyum alaşımlarından Titanyumdioksitin açık ara en fazla kullanım alanı boyalar, kağıt ve plastiklerdir.[8], [16]

Dünya titanyum cevheri üretimi 3-3,5 milyon ton/yıl civarındadır. Başlıca tüketim dallarına göre dağılımı Şekil 2.2'deki gibidir. [12]



Şekil 2.2 Titanyum Cevheri Tüketim Dalları

2.1.2. Dünyadaki mevcut durum

Tablo 2.2'de titanyum elementinin mevcut rezervleri ve hangi ülkelerde yer aldığı verilmiştir. Tablo incelendiğinde Dünyada en çok titanyum rezervine sahip olan ülkelerin Amerika ve Avustralya olduğu görülmektedir.[12], [17]

Tablo 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 Zelanda	17 000 000 ile 31 000 000 ton arası
Uruguay	3 300 000 ton
Mozambik	166 000 000 ton

2.1.3. Türkiyedeki rezerv ve mineralleri

Ülkemizde yapılan ilk çalışmalarda; Şile yakınlarındaki Karadeniz sahilindeki jeolojik tetkit Dr. H. Kleinsorge tarafından, manyetit ile birlikte büyük miktarlarda titanomagnetit ve zirkon içeren bir manyetit plaserin ekonomik olmadığını bildirilmiştir. En önemli titanyum kaynakları ise Aydın-Karacasu, Hatay-Payas (%3 tenör 18,11 milyon ton rezerv), Bingöl-Avnik bölgeleri, (%0,5-2,1 tenörlü 4,57 milyon ton rezerv) olarak görülmektedir. Karadeniz, Ege ve Akdeniz kıyılarından alınan numuneler ağır mineral konsantresi elde etmek amacıyla zenginleştirilmiştir. İlmenitin neden olduğu TiO₂ içeriği Karadeniz'den alınan plaser örneklerinden belirlenmiştir. Ege Denizi, Çanakkale, Ezine ve Geyikli'den alınan plaser örneklerinin nispeten yeterli seviyelerde titanit içerdiği bulunmuştur. Tablo 2.3 ve 2.4'te rezerv türleri ve miktarları verilmiştir. [10], [18]

Tablo 2.3. Türkiye titanyum rezervleri

Yeri	Rezerv(Görünür)	Tenör ve Yatak Tipi
Sakarya-Karasu	161.348.413	%0,87-0,98 TiO ₂ Plaser Yatak
Manisa-Alaşehir	5.131.969	&4,95 TiO ₂ , Primer Yatak

Tablo 2. 4. Ruhatlı titanyum rezervleri

Yeri	Rezerv Türü	Miktarı (ton)
Manisa	Görünür Rezerv	111540000
Afyonkarahisar	Görünür Rezerv	1312500
Toplam Miktar		112852500

2.2. Bor

Kimyasal sembolü B olan, şekilsiz, amorf, kahverengimsi bir elementtir. Ayrıca iletken özelliğe sahiptir.[7] 19. yılın başlarında bor elementini araştırmaya başlayan Joseph Louis Gay-Lussac ve LouisJacques Thenand ile İngiliz bilimadamı Sir Humphrey Davy, aynı zamanda bu elenti keşfetmiş oldular. Bu na rağmen %99 saflıkta ilbor elementi 1909 üretilenmiştir.[19, 20]

10.82 g ataom ağırlığına, $2190 \pm 20^{\circ}\text{C}$ ergime sıcaklığına ve 2250°C kaynama noktasına sahip olan bor elementi metalik bir iletken olmasının yanında yarı iletken sanayinde de kullanılır. Bu element yaygın olarak yer kabuğunda yalnız olarak değil, bileşikler halinde bulunur. Yaygın olarak boratlar ve borasilikatlar şeklinde bulunan bu element 150 den fazla mineralin bileşiminde; yerkürede, suda ve kayalarda bulunmaktadır.[19, 20]

Oksijene olan yüksek afinitesinden kaynaklı bor elementinin doğada serbest halde bulunamaz. Birçok bileşiğe sahip olan bor minerallerini ticari açıdan değerlendirilirse; bunların başında gelen mineraller tinkal, kolemanit, üleksit, kernit ve probetit olarak sıralanabilir. Bu minerallere ait özellikler ve bulunduğu coğrafya Tablo 3'te ayrıntılı bir şekilde verilmiştir.[21]

2.2.1. Borun kullanım alanları

Uygarlığın başlangıcından bugüne kadar boratlar; metallerin yüzeyindeki oksit tabakasını çözmeözellği nedeniyle altın ve gümüş işletmecisinde, lehim olarak, cam üretiminde, antiseptik olarak ve ilaç olarak oldukça geniş kullanım alanı bulmuştur.[19]

Boratların M.Ö. 300 yıllarından kalan Çin seramiklerinde ve Babil uygarlığı zamanından önce altın dökümü için ergitici olarak kullanıldığı bilinmektedir. Marco Polo 13. yüzyılın sonlarında boraksı Tibet'ten Avrupa'ya getirmiş ve bu tarihlerde boraks lehimleme ve sırlama malzemesi olarak kullanılmaya başlamıştır. Türkiye'deki boratlar ise bilinmesine rağmen çok az kullanılmıştır.[21]

2.2.2. Dünyadaki mevcut durum

Bor doğada serbest olarak oluşmaz. Bor elementi doğada 150'den fazla mineralin yapısında bulunan bor oksit (B_2O_3) ile değişen oranlarda bulunmasına rağmen;

ekonomik olarak bor mineralleri kalsiyum, sodyum ve magnezyum elementleri ile hidrat bileşikleri halinde bulunur. Ticari değeri olan bor mineralleri; tinkal, kolemanit, üleksit, probertit, borazit, pandemit, szyabelit, hidroborazit ve kernit'tir.

Ekonomik büyüklükteki bor yatakları ağırlıklı olarak Türkiye, ABD, Arjantin, Rusya, Kazakistan, Çin, Bolivya, Peru ve Şili'nin bazı bölgelerinde oksijen bağlı bor bileşikleri olarak kurak, volkanik ve hidrotermal aktivite ile bor mineralleri Tablo 2.5'te verilmiştir.[12, 21, 22]

Tablo 2.5. Ticari önem taşıyan bor mineralleri

MİNERAL	KİMYASAL FORMÜL	B70-i %	BULUNDUĞU YERLER
Sasolit	B(OH),	56.4	İtalya'daki volkanik sular
Tinkal	Na70.2B70, 10H7O	36.5	Türkiye, A.B.D., G. Amerika
Kernit (Razorit)	Na70.2 B703 4 H7O	51	A.B.D., G. Amerika
Kolemanit	2Ca0.3 820^5 H70	50.8	Türkiye, A.B.D., G. Amerika
Üleksit	Na,0.2Ca0.5 B70^ 16H20	43	Türkiye, A.B.D., G. Amerika
Probertit	Na70.2Ca0.5 B70^ 10 H70	49.6	A.B.D., Türkiye
Inyoit	2Ca0.3 B20} 13 H70	37.6	A.B.D., Türkiye
Hidroborasit	CaO.MgO.3 B70s 6 H70	50.5	B.D.T. (Rusya)
Borasit	MR,B7OnCl	62.2	Potas yataklarında yan ürün
Szaibelyite	MgB07(OH)	41.4	B.D.T. (Kazakistan), Çin
Datolit	Ca7B4Si70 2-2H7O	26.7	B.D.T. (Kazakistan,Rusya)

2.2.2. Türkiyedeki bor rezervleri

Ülkemizde bulunan ekonomik mineraller yapılarında bulunan kalsiyum, sodyum ve magnezyum elementlerine göre sınıflandırılmaktadır. Sodyum bazlı olanlara tinkal, kalsiyum bazlı olanlara kolemanit, sodyum-kalsiyum bazlı olanlara üleksit denir. Türkiye bor rezevleri Tablo 2.6'da verilmiştir.

Dünya bor rezervleri B₂O₃ bazında 369 milyon tonu görünür, 807 milyon tonu muhtemel ve mümkün olmak üzere toplam 1.176 milyon tondur. Bu rezervlerden Türkiye'nin payı %72,3, ABD'nin %6,8 ve Rusya'nın payı %8,5'tir. Türkiye'deki bor rezervlerinin ömrü 567 yıl iken, dünyanın en büyük ikinci rezerv ülkesi olan Rusya'daki bor rezervlerinin ömrü 67 yıldır.[23, 24]

Tablo 2.6. Türkiye'deki önemli bor rezervleri

Mineral	Bulunduğu Yer	Rezerv, Milyon Ton	Tenör, %B ₂ O 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

Dünya bor rezervinin %72,3'üne sahip olan ülkemiz, söz konusu madenin dünyanın en büyük ihracatçısı durumundadır. Bor minerallerinin madenciligi, üretimi ve pazarlaması kanunla Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü'ne bırakılmıştır. Eti Maden İşletmeleri, Colemanite, Ulexite ve Tinkal gibi konsantre bor ürünlerinin yanı sıra rafine ürünler de üreterek dünya pazarlarına sunmaktadır. Eti Maden şirketleri, ülke ekonomisine daha fazla katkı sağlamak ve sektörün rekabet gücünü artırmak için son yıllarda bor yatırımı girişimi başlattı.[23, 24]

2.3. Titanyum Diborür

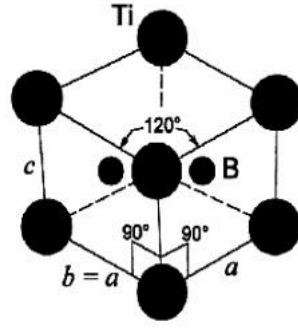
Genel olarak, metal diborür bileşikler yüksek mukavemete, yüksek sertliğe, yüksek aşınma direncine, yüksek erime sıcaklığına ve yüksek kimyasal dirence sahiptir. Sinterlemeye karşı dirençlidir ve genellikle sıcak presleme veya izostatik presleme ile yoğunlaştırılır.[25]

TiB₂ bir geçiş metali olup %31,1 bor içeren bir bileşiktir. Oldukça kararlı bir bileşik olan TiB₂ hegzagonal kristal yapıya sahiptir ve bir çok kullanım alanına sahiptir. TiB₂ metalik bağlı bir bileşik olup ileri teknoloji seramikler sınıfına dahildir.[26, 27]

Genel olarak yüksek mukavemete, yüksek sertlik ve aşınmaya dayanımlı olan metal diborür bileşikler bir çok sanayi alanında tercih edilmektedir. Bunlardan biri olan TiB₂ 100°C'nin üzerinde hava ile oksidasyona karşı dirence sahiptir.[12, 25]

2.3.1. TiB₂'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri

TiB₂ kristal yapısı hegzagonal ve metalik bağlı seramik bir malzemedir. Kristal yapısı Şekil 2.3'te gösterilmiştir.[26, 28]



Şekil 2.3. Titanyum diborürün kristal yapısı

Fiziksel özellikleri ise Tablo 2.7’de detaylandırılmıştır.

Tablo 2.7. TiB₂ ‘nin tipik fiziksel özellikleri

Yoğunluk (g cm ⁻³)	4,52
Saflığı (%)	>98,5
Erime Noktası (°C)	2970
Vickers mikrosertliği (Gpa)	25,5
Kırılma tokluğu (MPa.m ^{-1/2})	6,4 ± 0,4
Young modülü (GPa)	541
Kristal Yapısı	Hekzogonal
Kayma modülü (GPa)	255
Çekme mukavemeti (MPa)	127
Basma mukavemeti (MPa)	1350
Eğme mukavemeti (MPa)	450 ± 70

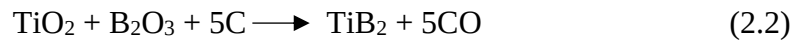
Kimyasal özelliklerine ve diğer kimyasallar ile etkileşimi Tablo 2.8’deki gibidir. Diğer geçiş grubu metal diborürler gibi TiB₂ de birçok sıvı aşındırıcı ortama karşı yüksek dirence sahiptir. Tablodaki özellikler incelendiğinde TiB₂’nin düşük yoğunluğa sahip, sıcaklığa karşı yüksek direnci olduğunu ve sert bir malzeme olduğunu görmekteyiz. [29, 30]

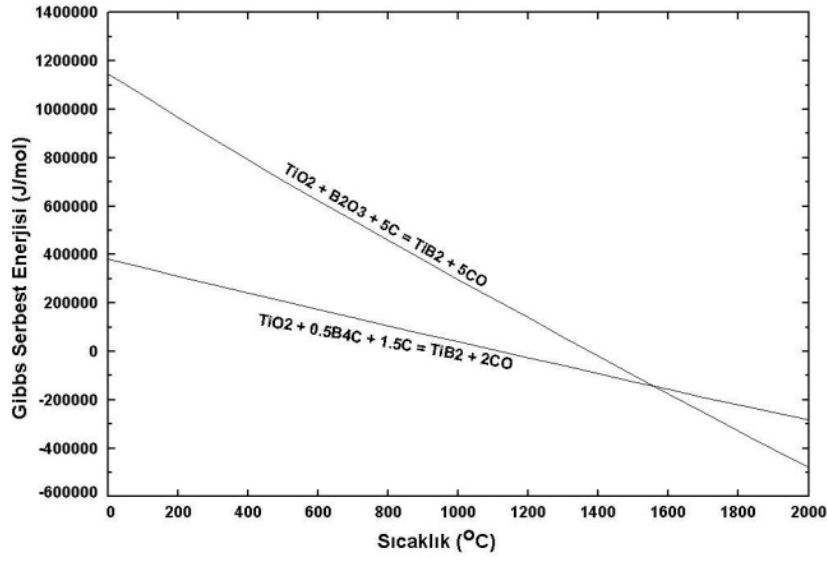
Tablo 2.8. TiB₂'nin kimyasal özellikleri ve diğer kimyasallar ile etkileşimi

H ₂ O	-	0	-
HCl (1:1)	Isıtma, 1 saat	40	-
HCl (d=1,19) + H ₂ O ₂	12 dakika	100	-
HCl + H ₂ C ₂ O ₄	Isıtma, 1 saat	40	-
H ₂ SO ₄ (1:1)	Isıtma, 12 dakika	100	-
H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂	1 saat	>50	-
H ₂ SO ₄ + H ₂ C ₂ O ₄	-	100	-
HNO ₃ (1:1)	12 dakika	100	-
H ₂ O ₂	-	100	-
NaOH (% 5)	353 K, 1 saat	0	-
NaOH (% 20)	353 K, 1 saat	15	-
NaOH (% 5) + H ₂ O ₂	-	100	-
Na ₂ CO ₃	Ergitme	100	-
O ₂	1273 K, 0,68 –102 saat	-	4 -200
	1373 K, 20 saat	-	60 -300
	1473 K, 2 –100 saat	-	260
Hava	1573 K, 1 –5 saat	-	100 -740
	1673 K, 1 saat	-	130 -220
	1773 –1873 K, 1 –5 saat	-	40 -110

2.3.2. TiB₂'nin termodinamik özellikleri

Şekil 4'den de görüldüğü gibi (2.1) no'lu reaksiyon ile TiB₂ üretimi, termodinamik olarak, 1173 °C'nin üzerinde başlamaktadır. (2.2) no'lu reaksiyonun termodinamik olarak başlama sıcaklığı ise 1430 °C civarındadır. Şekil 2.4'te Ellingham diagramı verilmiştir. [27]





Şekil 2.4. (2.1) ve (2.2) reaksiyonlarının ellingham diyagramları

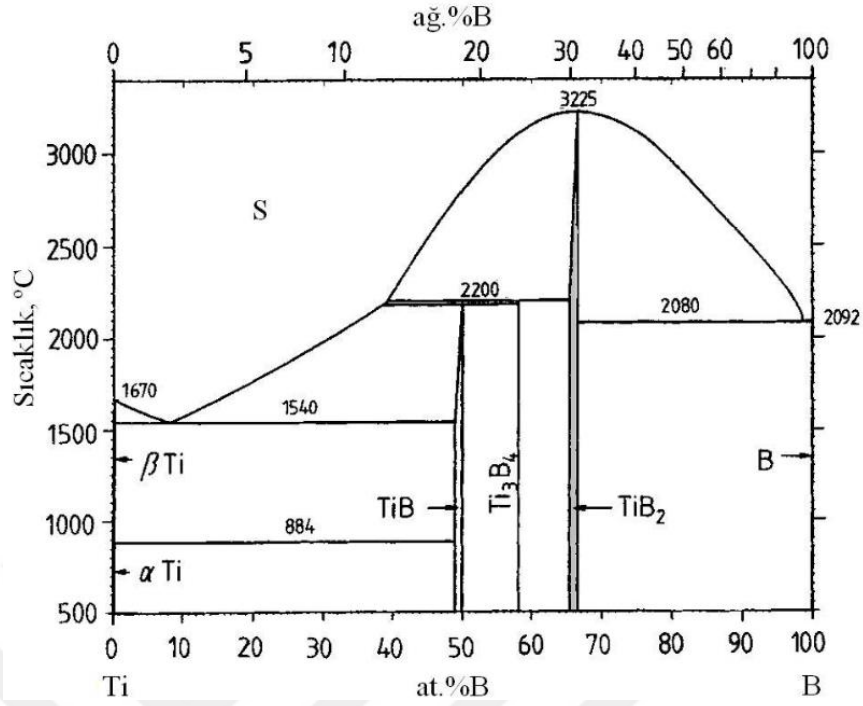
Termodinamik özellikler Tablo 2.9'da verilmiştir.

Tablo 2.9. TiB₂'nin termodinamik özellikleri

$\Delta H^{\circ}298$ (kJ/mol)		-2795	
$\Delta G^{\circ}298$ (kJ/mol)		-2753	
$S^{\circ}298$ (J/mol.K)		28,5	
$\Delta H^{\circ}ergime$ (kJ/mol)		100.4	
Cp1	298-3193 K	A	59,463
		B	18,807
		C	-15,071
		D	0
	3193-3500 K	A	125,52
		B	0
		C	0
		D	0

2.3.3. Ti-B faz diagramı

Titanyum ve bor elementlerinin ikili faz diyagramı Şekil 2.5'te görülmektedir. Diyagramdan da görülebileceği gibi, TiB₂ ağırlıkça yaklaşık %31 B içeren bir bölgede oluşur ve 3225°C'de sıvı faza geçer. 2200 °C'ye kadar daha düşük bor oranlarında da TiB₂ ve Ti₃B₄ fazları oluşur. 2200 °C'nin üzerinde, katı fazda ilk sıvı fazlar görünür. TiB₂'nin olduğu aralıktan daha yüksek bor oranlarında, 2080°C'deki katılaşma eğrisine kadar kararlı faz yapıları TiB₂ ve B'dir. [31, 32]



Şekil 2.5. Faz diagramı

2.3.4. TiB₂'nin kullanım alanları

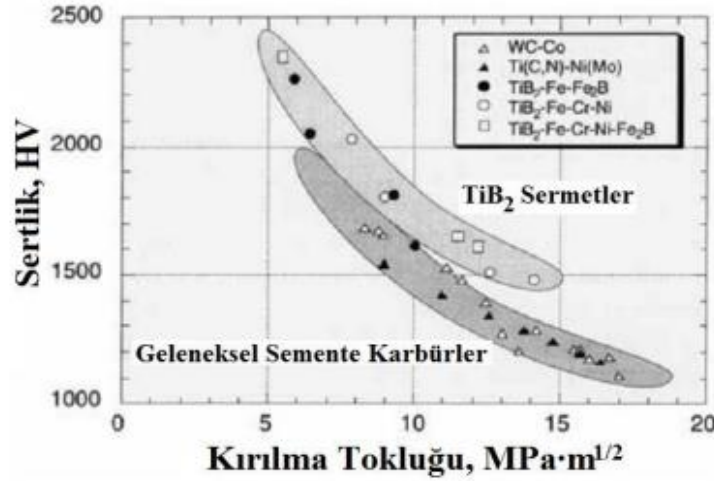
TiB₂ üstün mekanik özellikleri, yüksek erime noktası ve kimyasal kararlılığı nedeniyle önemli bir mühendislik malzemesidir. Bu nedenle TiB₂'nin çok geniş uygulama alanları her geçen gün genişlemektedir.[33]

Yüksek sertliği, nispeten yüksek yoğunluğu ve TiB₂ tahrikini oluşturmadaki zorlukları nedeniyle birçok endüstriyel alanda tercih edilse de, yüksek maliyetleri maalesef kullanım alanını kısıtlamaktadır.[12]

TiB₂ oksit olmayan seramiklerde kesici takımı, aşınma plakaları, contalar, nozüller ve yüksek sıcaklıkta bağlantı parçaları olarak kullanımı mevcuttur. Korozyon ve aşınmaya dayanıklı yerlerde, yüksek sıcaklıklarda elektrik kontak malzemesi olarak, kompozit malzeme üretiminde, yüksek sıcaklığa ve kimyasala maruz kalankısımlarda kaplama malzemesi olarak, askeri malzemelerde, refrakter ve seramik olarak kullanılır.[12]

Ağırlıkça %30 TiB₂ içeren Ti (C, N) TiB₂ kompozitlerinin kesici takımlarda geleneksel kesici takımlara göre çok daha iyi bir ömre sahip olduğu ve bu alanda önemli bir yer bulmaya başladığı bilinmektedir. Bu elementlerin Fe, Cr, Ni ve boridleri ile TiB₂'den yapılan sermetler, geleneksel olarak kullanılan WC-Co ve Ti (C, N) -Ni

(Mo) çimento karbürlerine kıyasla sertlik ve kırılma tokluğu açısından üstün özellikler gösterir (Şekil 2.6). Bu nedenle TiB_2 , şu anda WC-Co'nun kullanıldığı tüm kesici takım uygulamalarında önemli bir alternatif haline gelmiştir. Ek olarak, TiB_2 ve kompozit malzemeleri savunma endüstrisinde hem savunma araçları için zırh kaplaması hem de bireysel zırhlı koruyucu yelekler olarak kullanılabilir.[34]



Şekil 2.6. TiB_2 sermetlerin sertlik ve kırılma tokluğu değerlerinin geleneksel sement karbürleri ile karşılaştırılması

2.3.5. TiB_2 'nin dünyadaki durumu

1997 yılında dünya TiB_2 üretimi 80 ton idi. 2000'li yıllarda bu miktar 100 tona çıktı. Bu miktarın büyük bir kısmı evaporatör teknelerinin yapımında kullanılmaktadır. TiB_2 tozunun fiyatı toz özelliklerine göre değişmekle birlikte 15-35\$/kg civarındadır. Dünyadaki ana titanyum diborür üreticileri Amerika ve Batı Avrupa'dadır. TiB_2 üreticileri ve ülkeleri Tablo 2.10'da listelenmiştir.[33]

Tablo 2.10. Titanyum diborür üreticileri ve ülkeleri

Ülke	Firma
Amerika	Advanced Refractory Technologies Inc.
	Advanced Ceramics Corp.
	Ceradyne Inc.
	G.E. Advanced Ceramics
Almanya	H.C. Starck

3. TİTANYUM DİBÖRÜR'ÜN ÜRETİM METODLARI

Titanyum dibörürün literatürde bir çok üretim methodu bulunmaktadır.

- Titanyum ve borun katı hal indirgeme reaksiyonu
- Karbotermik indirgeme methodu
- Metalotermik indirgeme methodu
- Ergmiş tuz elektrolizi methodu
- Aerosol prosesi methodu
- PDV methodudur. [35]

Bu tezde karbotermik redüksiyon yöntemini daha düşük sıcaklıkta vakum fırını kullanmak yüksek verimde üretebilmeyi amaçladık. Böylece diğer yöntemlere kıyasla daha az enerji sarf ederek aynı kalitede malzeme üretmeyi hedefledik.

Öncelikle diğer üretim yöntemlerinden ve tez konusu olan karbotermik üretim methodundan daha detaylı bahsedelim.

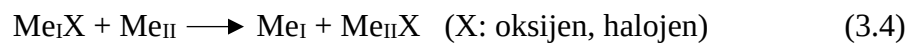
3.1. Titanyum Ve Borun Katı Hal İndirgeme Reaksiyonu

Titanyum ve bor elementi arasındaki reaksiyon eşitlik (3.3)'te verilmiştir. TiB_2 üretimi için en saf yöntemidir. Bu yöntemin en büyük avantajı toz formunda ve yüksek saflıkta bileşik üretimi sağlamasıdır. Her ne kadar avantajlı bir yöntem olarak gözükse de endüstriyel üretim için kullanılmamasının nedeni Ti ve B tozları oksijene karşı çok yüksek reaktiviteye sahip olduğu için yüzeylerine oksit tabaka oluşturmalarıdır. Bu yöntemin diğer bir dezavantajı ise güçlü egzotermik reaksiyonlar sonucu tehlikelere sebebiyet verebilmesidir. [35]



3.2. Metalotermik İndirgeme Methodu

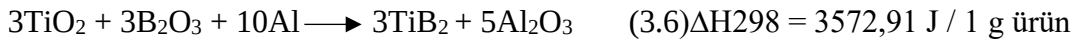
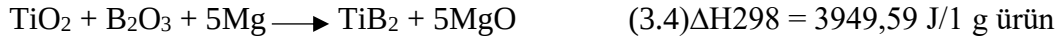
Metalotermik indirgeme yöntemi kısaca bir metal oksit veya halojenür ile metal arasında gerçekleşen aşağıdaki gibi ifade edilen bir yerdeğiştirme reaksiyonudur.



Bu yöntemin adlandırılması kullanılan metal halojenür veya metal oksite göre değişiklik göstermektedir. Örneğin alüminyum kullanıldığında alüminotermik,

magnezyum kullanıldığında magnezyotermik, kalsiyum kullanıldığında kalsiyotermik gibi çeşitli isimlendirmeler yapılmaktadır. Bu yöntem için termodinamik olarak önem arz eden değerlerden biri spesifik ısı değeri olan; reaksiyon sonucu oluşan curuf ve metal malzemenin ergidikten sonra yoğunluk farkına dayanarak ayrıştırılıp ayrıştırılamayacağıdır. Bu değer -2500 J/g'den büyükse reaksiyon eriyen metal-curufun ayrışması için yeterli olmaz. -4500 J/g'dan küçükse reaksiyon patlamalardaki kadar şiddetli olmaktadır. Reaksiyonun kontrollü ve kendiliğinden ilerleyebilmesi için gereken spesifik ısı değeri -4500 ve -2500 j/g arasında olmalıdır. Eğer reaksiyonun başlaması için yeterli ısı malzemeler tarafından sağlanamıyorsa dışarıdan bir ön ısıtma yapılabilir, elektrik ark fırınında reaksiyon gerçekleştirilebilir veya redükleyici bir metal ile ısı sağlanabilir. [26, 36]

Metalotermik indirgeme yönteminde kullanılan indirgeyiciler silisyum, magnezyum, alüminyum ve kalsiyumdur. TiO_2 termodinamik olarak silisyum ile indirgenemediği için TiB_2 sentezi için uygun bir redükleyici değildir. Diğer redükleyiciler hem TiO_2 'yi hem de B_2O_3 'yi redükleyebildiği için TiB_2 sentezinde kullanılabilir.



Redükleyici olarak daha çok magnezyumunun kullanılmasının nedeni reaksiyon sonucu oluşan MgO 'nin hidroklorik asit kullanılarak liç yöntemiyle sistemden uzaklaştırılarak daha zengin bir alaşım edesidir. [35]

3.3. Ergimiş Tuz Elektrolizi Metodu

TiB_2 , TaB_2 , ZrB_2 , SrB_6 , YbB_6 gibi çeşitli borür bileşiklerinin ergimiştuz elektrolizi ile elektrokimyasal olarak sentezlenmesi mümkündür. TiB_2 , $NaCl-KCl-TiCl_3-KBF_4$, $LiF-KF-B_2O_3-TiO_2$ ve $KCl-KF-K_2TiF_6-KBF_4$ gibi elektrolit çözeltileri kullanılarak sentezlenebilmektedir. [37]

L. Andrieux, elektrokimyasal Me_xB_y 'nin ergimiş yüksek sıcaklık tuz banyolarından sentezi ile ilgili ilk çalışmaları 1929 yılında gerçekleştirmiş ve bu yöntemle yaklaşık

yirmi farklı borür oluşturmıştır. Prosesin ana prensibi, kaplanacak Me_xBy yapısını oluşturan bileşenleri içeren elektrolitten iyonları ayrı reaksiyonlarda ve aynı zamanda başka bir baz malzeme üzerine belirli bir stokiyometride indirgeyerek kaplamaktır. Difüzyon esaslı kaplama işlemlerinin aksine, temel malzemeye metal difüzyonu yoktur; metal borür doğrudan yüzeye çökeltilir veya yüzeye uygulanır. Refrakterlerin erimiş tuz sistemleri kullanılarak elektrokimyasal sentezinin başlıca avantajları; diğer kaplama yöntemlerine (KBB, FBB, termal sprej vb.) kıyasla daha ucuz ekipman kullanılır, ortaya çıkan kaplama bileşimi tüm kaplanmış yüzeyde elde edilebilir, çökme hızı elektrokimyasal delme gibi difüzyonla engellenmez ve orada yüzeyde belirli bir kalınlık sınırı yoktur. Elektroliz parametreleri (elektrolit bileşeni, sıcaklık, akım yoğunluğu) değiştirilerek istenen stokiyometri ve kalınlıkta elde edilen borürler, kompakt kaplama veya toz şeklinde olabilmektedir.[38]

Makhta ve Matiasovsky, TiB_2 'yi erimiş $LiF-KF-K_2TiF_6-KBF_4$ elektrolitiyle üretmeyi araştırdı. İlk olarak iki ayrı elektroliz sisteminde titanyum ve bor ürettir. $LiF-KF-K_2TiF_6$ sisteminde titanyum üretimi ve $LiF-KF-KBF_4$ sisteminde bor üretimi incelenmiş ve deneyler $750^{\circ}C$ 'de gerçekleştirilmiştir.[39]

$LiF-KF-K_2TiF_6$ elektroliti ile katot üzerindeki titanyum metal oluşumu ve $LiF-KF-KBF_4$ elektroliti katot üzerinde bor oluşumu, üçlü sistemlerden elde edilen veriler ve $LiF-KF-K_2TiF_6-KBF_4$ ile yapılan deneylerde ise, sistemde katotta TiB_2 oluşumu göstermiştir.[40, 41]

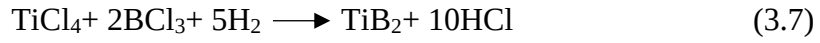
3.4. Aerosol Prosesisi Metodu

Bu method gaz fazında gerçekleşen reaksiyonlar yardımıyla toz malzeme üretimini hedefler. Hammaddenin gaz veya parçacık olmasına göre ikiye ayrılmaktadır. Bu prosesler çoklu reaksiyon kademeleri gerektirmeyen ve katı hammaddeyi işlemeye göre daha kısa sürede gerçekleşmektedir. Bu yöntem ile malzeme yüksek saflıkta yüksek verim ile elde edilebilir. [42]

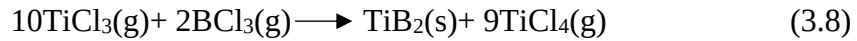
3.5. PDV Metodu

PDV methodu çeşitli refrakter malzemeleri erime sıcaklığının altında kaplama olarak kullanılmasına imkan sağlayan bir prosestir. Bu method ile zamana bağlı olarak kalınlığı 1 mikron ile birkaç mm arasına kaplama yapmak mümkün kılınmıştır.[43]

Titanyum diborür 1 atm basınçta 1000-1300°C arasında titanyumtetraklorür ve bortettraklorürün hidrojen ile tepkimeye girmesiyle üretilir.(3.7)



Bu yöntemle küçük tanecik boyutuna sahip TiB_2 elde edilmesinin sebebi, çok güçlü egzotermik bir reaksiyon sonucu, reaksiyonun gerçekleştiği sıcaklıklarda hızlı tane büyümesinden kaynaklı mümkün olmamasıdır.[44] Bu nedenle aşağıdaki alternatif eşiktlik kullanılmaktadır.(3.8)

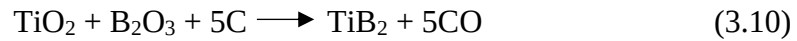
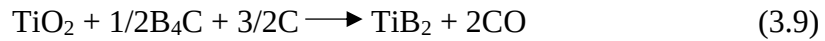


Bu şekilde mikron altı TiB_2 tozu üretilabilmektedir.

3.6. Karbotermik İndirgeme Metodu

Karbotermik indirgeme işlemi kullanılan hammaddelerin ucuzğu nedeniyle ticari olarak en yaygın yöntem olarak öne çıkmaktadır.[45]

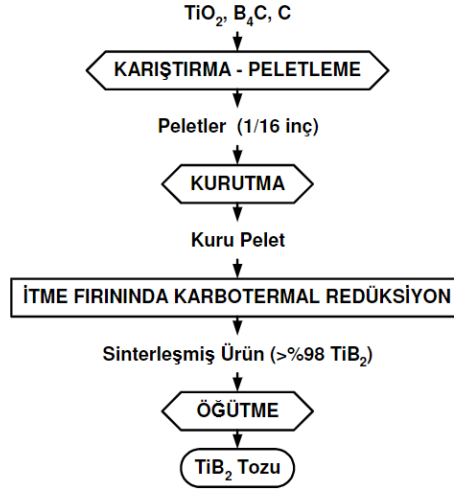
Karbotermik sentez özellikle borür ve karbür bazlı ileri teknoloji seramiklerin üretiminde kullanılan oldukça yaygın bir yöntemdir. TiB_2 'nin karbotermik sentezi aşağıdaki reaksiyonlardan biri üzerinden gerçekleştirilebilir. [46, 47]



Bu iki reaksiyon kimyasal olarak birbirlerini çok benzemelerine rağmen 3.9 numaralı reaksiyon sonucu oluşan CO miktarı daha azdır ve diğer reaksiyona göre daha az sıcaklık ve enerji gerektirir. Termodinamik hesaplamaların sonuçları bize 1300°C'nin üzerinde Gibbs değerinin negatif olduğunu göstermektedir. Gibbs değerinin 0'a eşit olduğu sıcaklıklar ise sırasıyla 1309 °C ve 987 °C olarak hesaplanmıştır.[48]

Daha yakından incelendiğinde 3.9 numaralı reaksiyon, 3.11 ve 3.12 numaralı reaksiyonların yarısıdır. Bu durumda 3.9 ve 3.10 numaralı reaksiyonların enerji ihtiyaçları ve karbonmonoksit salınımları aynıdır. Ancak tek kademeli proses için 3.9 numaralı reaksiyon TiB_2 üretimi için daha elverişlidir. [46, 49]

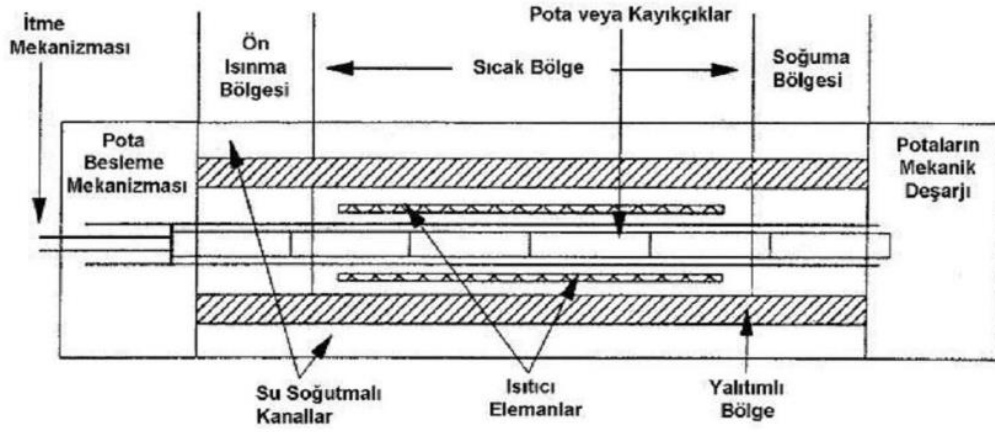
Aşağıdaki Şekil 3.1’de TiB_2 ’nin karbotermik redüksiyon ile üretimi için akış şemasını görebilirsiniz.



Şekil 3.1. Karbotermik TiB_2 üretimi akış diyagramı

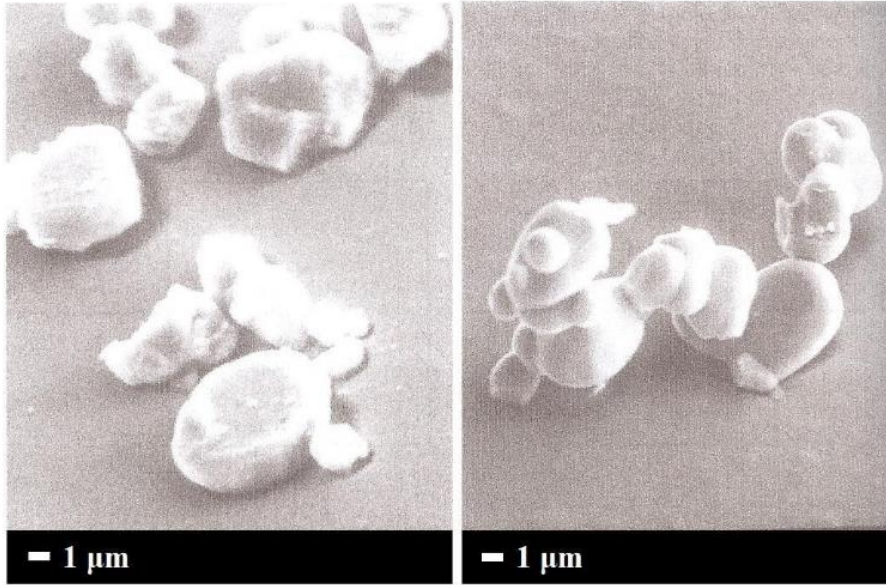
3.6.1. Ticari ölçekte TiB_2 üretimi

Ancak ticari ölçekte titanyum diborür üretimi karbotermik redüksiyon yöntemiyle yapılmaktadır. TiB_2 , B_4C ve C’nin reaksiyona girmesiyle üretilir. Ticari ölçekte TiB_2 üretimi reaksiyon 3.9 kullanılarak itme fırınlarında yapılmaktadır. İtme fırınları oksit olmayan tozların yüksek sıcaklıklarda sürekli üretimi için önemli bir araçtır. Sistem kısaca tüp içerisindeki reaktanların sürekli olarak korumalı atmosfer ve yüksek sıcaklıkta çalışarak üretim yapılması olarak tanımlanabilir. Buradaki en önemli iki parametre malzemenin fırında kalma süresi ve sıcaklıktır. Aşağıda itme fırınına ait şematik gösterim Şekil 3.2’de verilmiştir. Fakat endüstriyel anlamda 3.9 daha verimli olmasına rağmen 3.10 numaralı reaksiyonun hammadesi daha ucuz olduğu için daha çok tercih edilmektedir. Ucuz hammadde bulunması durumunda 3.9 numaralı reaksiyon tercih edilir. Bunun nedeni ise B_2O_3 ’ün B_4C ’den daha ucuz olmasıdır. İkinci reaksiyonun en büyük dezavantajı, başlangıç malzemesinin erime sıcaklığı $410^\circ C$ olduğu için reaksiyonda sıvı fazda bulunarak buharlaşma kayıplarının fazla olmasıdır. Karbotermik redüksiyon yöntemi hem hammaddelerin reaksiyona girmesi için uygun sıcaklığa getirilmesi hem de reaksiyonun gerçekleşmesi için oldukça yüksek enerji gerektiren bir süreçtir.[46, 49]



Şekil 3.2. İtme fırını şematik gösterimi

Ticari ürün kalitesi açısından bakıldığında, üretilen TiB_2 'nin büyük tanecikli (yaklaşık olarak 31 mikron) ve %1'den az karbon ve oksijen içerdiği ekolarakda %1'den az nitrür formda bileşik içerdiği görülmektedir. Şekil 3.3'te SEM elektron mikroskobunda çekilmiş görüntüler verilmiştir.



Şekil 3.3. TiB_2 'nin SEM görüntüleri

Ticari ölçekte karbotermik redüksiyon ile üretim yapan firmaların TiB_2 'lerine ait özellikler ve üretilen tozların özelliklerinin anlaşılabilmesi için aynı zamanda bu tezde daha düşük sıcaklıkta üretilen TiB_2 tozları ile karşılaştırması Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 11. Karbotermik üretim yöntemi ile üretilmiş bazı TiB₂ tozlarının içerikleri ve özellikleri

İçerik ve Özellik	A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3
Ti(%)	67-69	67-69	67-69	67-69			
B(%)	29-32	29-32	29-32	29-32	Min.30	Min.30	Min.29.5
C(max%)	0,50	0,75	0,50	0,50	0,5	0,5	0,4
O(max%)	0,50	0,75	0,50	3,0	1,1	1,5	2,5
N(max%)	0,20	0,20	0,20	0,20	0,6	0,7	0,5
Fe(%)	0,02	0,03	0,15	0,03	0,1	0,3	0,1
Zr(%)	0,015	0,015		0,015			
Co(%)			0,15				
Ni(%)			0,15				
Yüzey alanı (m ² /g)	0,25	0,25	0,25	1,0			
O. Tane Boyutu (µm)	14	14	14	3-6			
Elek Analizi(Meş)	-395	-325	-325	-325			

Tablodan çıkarılan sonuca göre ticari ölçekteki tozların en fazla %0,75'e kadar karbon içerdiği anlaşılmıştır. %3'e kadar çıkan oksijen miktarı borun oksijene karşı yüksek afinitesinden kayanmaktadır.

3.6.2. Karbotermik indirgeme metoduyla literatürde yapılan çalışmalar

B. Shahbahrami ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada; <1 lm parçacık boyutuna sahip TiO₂, <5 lm parçacık boyutuna sahip H₃BO₃ ve petrokok başlangıç malzemeleri 1:2.4:5 molar oranına göre göre tartılıp planeter değirmende 1 saat boyunca karıştırılmıştır. Sonrasında 1 saat boyunca argon atmosferinde elektrikli gaz geçirmez bir ortamda 1000, 1100, 1200, 1300, 1400, 1500 ve 1600°C'ye ısıtılmıştır. Parçacıkların yakın temas etkisini karşılaştırabilmek için 1:3:5 mol oranında 1500°C'de 1, 1.5 ve 2 saat boyunca hem gevşek toz hem de sıkıştırılmış peletler halinde ısıtılmıştır. Sentezlenen numuneler X-ışını kırınımı(XRD), parçacık boyutu analizi (PSA) ve taramalı electron mikroskobu (SEM) yöntemleri ile analiz edilmiştir. Sentezlenen numunelerde 1000°C'de sadece TiO₂ fazının ve eser miktarda karbonun mevcut olduğu açıktır. Bu sıcaklıkta (1000°C) TiC ve TiB₂ fazları oluşmamasına

rağmen, bileşimdeki karbon ve borun buharlaşması karbotermik indirgemenin bu sıcaklıkta gerçekleştiğini göstermektedir. 1100°C'de işlemten sonra numunede TiC ve TiB₂ fazları oluşmuştur. Sıcaklık 1200°C'ye yükseldiğinde ve daha yüksek olduğunda, TiO₂'den Ti₂O₃'e dönüşmüştür. Numune 1500°C'de ısıtıldığında TiO₂, Ti₂O₃ ve karbon fazları kaybolduğu ve TiC fazının pik yoğunluğu önemli ölçüde azaldığı gözlemlenmiştir. Sıcaklığın 1600°C'ye yükseltilmesiyle, salınan fazlar aynıdır ve sadece TiC fazından gelen yoğunluk hafifçe artmıştır. TiB₂ fazının tam sentezi için 1100–1400°C sıcaklıklarının düşük olduğu kabul edilmiştir. TiB₂ oluşumunun Gibbs serbest enerjisi, TiC ve diğer fazlara kıyasla daha küçük olmasına rağmen, bu, mutlaka tüm TiO₂ ve karbonun reaksiyona girdiği ve TiC fazının tamamının TiB₂ fazına dönüştüğü anlamına gelmez. 1500°C'de TiB₂ ana fazdır, ancak sistemdeki borun yetersiz olmasıyla ilgili olarak az miktarda TiC fazı da görülebilmektedir. Sıcaklık 1600°C'ye çıkarıldığında TiC yükseldiğini gözlemlenmiştir. Tozlar 1:3:5 mol oranında 1.5 saatte sentezlendiğinde safsızlık görülmemiştir. Ayrıca reaksiyon süresinin 2 saate çıkarılmasıyla taneciklerin büyüdüğü gözlemlenmiştir. Bu nedenle, reaksiyon süresinin artmasıyla tane büyümesi üzerinde önemli bir etki ve daha geniş bir partikül dağılımı meydana geldiği sonucuna varılmıştır.[45]

Bin Huang ve arkadaşları tarafından karbotermik indirgeme methoduyla yapılan çalışmada; TiO₂, B₂O₃ ve grafit tozu başlangıç malzemeleriyle 1:2:5.4 mol oranında tartılmış ve bilyalı öğütücüde sırasıyla 1 saat, 48 saat, 100 saat ve 200 saat süreyle öğütülmüştür. 100 gözlü kalburla elenen karışım tozları daha sonra vakumda (1-50 Pa) 5 °C/dak ısıtma hızıyla 600–1400 °C'ye 1 saat ısıtıldı. Öğütülmüş ve ısıtılmış tozlar, X-ışını kırınımı ile analiz edildi. Öğütülmüş ve ısıtılmış tozların morfolojisi, taramalı elektron mikroskobu tekniği ile analiz edildi. Sonuçlara göre nihai tozlar, izotermal tavlamaadan sonra X-ışını kırınımı (XRD) ve X-ışını fotoelektronik spektroskopisi (XPS) ile incelenerek TiB₂ oluşumu üzerinde uzatılmış öğütmenin sentez mekanizması belirlendi. Öğütme sırasında, anataz-TiO₂'den dönüştürülmüş bir yüksek basınçlı faz olan TiO₂ gözlemlendi ve amorf B₂O₃'ün kristalleşmesinin meydana geldiği bulundu. Ayrıca, artan öğütme süresi ile TiO₂ miktarı ve B₂O₃'ün kristallliği arttı. Öğütme işleminden sonra kaplama yapısına sahip mikron altı lamel şeklinde bir partikül elde edildi. Sentez reaksiyonunun 200 saat öğütülmüş toz için 1200 °C kadar düşük ve daha az öğütülmüş tozlar için daha yüksek sıcaklıkta tamamlandığı gözlemlendi. TiB₂'nin oluşumunda iki farklı reaksiyon yolunu

temsil eden iki ara madde, $TiBO_3$ ve TiO gözlemlendi. Ayrıca, öğütme süresi uzadıkça $TiBO_3$ baskınlığı artmış ve TiB_2 sentez reaksiyonunun reaktif sıcaklığı azalmıştır. Ve TiB_2 'nin $TiBO_3$ aracılığıyla oluşum yolu, TiO 'ya kıyasla daha hızlı bir yoldur. Tavlama sonrasında ince dilim tanecikler elde edilmiş ve 100 saat öğütme sonrasında tane şekli altıgen yapıya yönelmiştir. [51]

Jincheng Yu ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada; karbotermik üretim methoduyla TiB_2 tozu üretmek için hammadde olarak bor karbür (B_4C), karbon siyahı (C) ve TiO_2 kullanılmıştır. Sitokiyometrik oranda tozlar hazırlanmıştır. Titanyum dioksit, bor karbür ve karbon karasının kütle yüzdeleri sırasıyla ağırlıkça %59,7–63,7, ağırlıkça %22,0–26,8 ve ağırlıkça %13,5–14,3 olarak belirlenmiştir. Farklı TiO_2 , B_4C ve karbon siyahı oranlarına sahip başlangıç malzemeleri alümina bilyeli öğütme potasında öğütme gövdesi olarak B_4C bilya taşı kullanılarak 40 dakika boyunca kuru bilyeli öğütme ile homojen bir şekilde karıştırılmıştır. Daha sonra numuneler argon atmosferinde 40 sccm (standart santimetre küp) oranında 101C/dk yükselme hızı ile 1600°C'de 30 dakika sinterlenmiştir. Daha sonra fırın birkaç saat oda sıcaklığına soğumaya bırakılmıştır. Sonunda gri tozlar elde edilerek alümina krozesinde öğütüldü. Ayrıca optimum grup sırasıyla 1400, 1600, 1800 ve 1900°C'de 30 dakika ısıtılarak ürünlerin bileşimleri karşılaştırılmıştır. Ayrıca, uygun tutma süresini belirlemek için optimum sıcaklıkta 15, 30, 60 ve 90 dakika ısıtılmıştır. Sonuçlara göre; kalsinasyon sıcaklığının son ürünlerin faz bileşimi üzerinde büyük etkisi olduğu gözlemlenmiştir. 1400°C sıcaklıkta TiB_2 baskın faz iken, TiC fazı da bulunmuştur. TiC 'nin yokluğu, sıcaklık 1600°C'ye yükseldiğinde reaktanların tamamen TiB_2 'ye dönüşmeye başladığını düşündürmüştür. Ayrıca, X-ışınlarıyla saf TiB_2 , 1600°C'nin üzerinde, TiB_2 'nin daralmış tepe noktaları ve artan bir sıcaklıkta azaltılmış yoğunlukları ile elde edilebilir, bu da kristal yapılarda kafes kusurlarının ortaya çıktığını ve ürünlerin tane boyutunun arttığını göstermiştir. Bu sonuçlara dayanarak, optimum kalsinasyon sıcaklığının 1600°C olduğu sonucuna varmışlardır.[52]

R.V. Krishnarao ve arkadaşları; karbotermik indirgeme methodu ile TiB_2 üretmek için TiO_2 , $NiCl_2$, K_2CO_3 , karbon karası ve B_2O_3 malzemelerini hammadde olarak kullanmışlardır. $NiCl_2$ çözeltisi, 5 g $NiCl_2$ 'nin 30 ml deiyonize suda çözülmesiyle hazırlanmıştır. Benzer şekilde, 5 g K_2CO_3 , 30 ml iyonu giderilmiş suda çözülerek bir K_2CO_3 çözeltisi elde edildi. 500 ml kapasiteli bir cam behere alınan $NiCl_2$ çözeltisine

20 gram TiO_2 tozu ilave edilmiştir. İyice karıştırıldıktan sonra K_2CO_3 çözeltisi eklenmiştir. Karışım 110°C 'de etüvde kurutulmuştur. Kurutulmuş karışım, 17.4 g B_2O_3 ve 12 gof karbon siyahı plastik bir kaba alındı ve 7 saat kuru bilyeli öğütüldü. 2,5 mm kalınlığına ve 40 mm iç çapa sahip silindirik grafit tutucuya toz karışım doldurulmuştur. Tutucu, reaktanlar ile fırın odası arasında gaz alışverişini sağlayan küçük delikli bir grafit kapakla kapatılmıştır. Grafit reaktörü, yüksek sıcaklıklı grafit dirençli fırının sıcak bölgesine yerleştirilmiştir. Fırın orta vakuma kadar boşaltılmış ve 1 atm argon ile geri doldurulmuştur. Deneyler 940, 1100, 1200, 1400, 1500 ve 1600°C 'de 45 dakika süreyle yapılmıştır. Reaksiyona giren tozların morfolojisi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Reaksiyona giren numuneler akik havanda öğütüldü ve X-ışını kırınımı (XRD) ile analiz edilmiştir. 940°C 'de reaksiyona girdikten sonra numuneler reaksiyona girmemiş tozlar gibi görünmüştür. 1200°C sıcaklıkta reaksiyona girdikten sonra gevşek toz halinde olduğu gözlemlenmiştir. 1200°C 'nin üzerinde aglomeralar oluşturmuşlardır. 1300°C 'nin üzerindeki reaksiyondan sonra parıldayan cam benzeri parçacıklar gözlemlenmişlerdir. 1100 – 1600°C sıcaklıkta reaksiyona girdikten sonra, ana faz olarak TiB_2 gözlemlenmişlerdir. Ana faz olarak TiB_2 oluşmasına rağmen, 1200 – 1500°C 'deki reaksiyondan sonra B_4C 'ye karşılık gelen pikler de gözlemlenmişlerdir.[53]

A. Blokhina ve arkadaşları tarafından yapılan TiB_2 'nin karbotermik sentez çalışmasında hammadde olarak; TiO_2 , C(karbon karası) ve H_3BO_3 (toz karışım) kullanmışlardır. Yaklaşık 50 mg'lık numuneler çelik kalıp kalıbında 100 Mpa'da oluşturulmuştur. upiter ekipmanı kullanılarak 15–25 mL/dk argon akışında, ısıtma hızı $q = 10 \text{ K/dk}$ ile 1673 K'ye kadar yapılmıştır, ardından Alundum potasında aynı oranda soğutma işlemi yapılmıştır. Yaklaşık 0,5 kg kütleyle sahip yukarıdaki toz karışımın numunesi, bir Alundum potasına yerleştirilmiş ve ardından agraftit ısıtıcılı bir elektrik dirençli fırına yerleştirililerek ve izotermal koşullar altında argon atmosferinde $T = 1473 \text{ K}$ 'de 3 saat boyunca inert bir ortamda tutulmuştur. Soğutulduktan sonra elde edilen ürünler, taramalı elektron mikroskobu kullanılarak görüntülenmiştir.

Deneysel sonuçlar, 1470 ila 1670 K gibi normalden daha düşük sıcaklıklarda TiB_2 karbotermal sentezinin nispeten yüksek oranlarda ve mikron boyutlu kristaller biçiminde nihai ürün veriminde mümkün olduğunu doğrulamaktadır. Doğrusal ısıtma koşulları altında, TiO_2 – B_2O_3 –C karışımındaki reaksiyon yaklaşık 1300 K'de başlar.

Titanyum oksikarbür ve TiC, gözlemlenen ara fazlardır. Sentez süresi arttıkça, TiB₂ kristalinin ortalama boyutunun büyümesinde arttığını gözlemlemişlerdir.[54]





4. DENEYSEL ÇALIŞMA

Tez çalışması, vakum altında karbotermik redüksiyon ile daha düşük sıcaklıkta TiB_2 üretimini amaçlamaktadır. Deneylerin ilk aşamasında değişen deney sürelerinde optimum redüksiyon zamanı belirlenmiştir. İkinci aşamada ise belirlenen redüksiyon süresi sabit tutularak sarj mekanik aktivasyona tabi tutulmuş ve en verimli olan öğütme koşulları belirlenmiştir. Son aşamada ise NaCl fonksiyonel ilavesinin redüksiyon verimi üzerindeki etkisi incelenmiştir.

4.1. Deneyde Kullanılan Hammaddeler

Karbotermik indirgeme deneyinde kullanılan hammaddeler; toz halinde TiO_2 , B_2O_3 ve indirgeyici olarak karbon karası kullanılmıştır. Kullanılan hammaddelerde TiO_2 Merck kalitedir ve şartnamede belirtilen safiyet miktarları, Etibor'dan temin edilen B_2O_3 kimyasal analiz sonuçları ile birlikte aşağıdaki Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Kullanılan hammadde ve safiyet oranları

Hammadde	Üretici	Safiyet, %
TiO_2	Merck	99%
B_2O_3	Etibor	98%

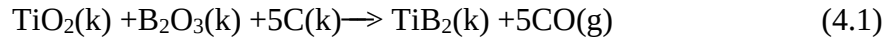
4.2. Deneyde Kullanılan Teçhizatlar ve Karakterizasyon Cihazları

Deneyler $1200^\circ C$ 'ye ulaşabilen 60 mm çapında bir vakum fırınında yapılmıştır. Öğütme işlemi için bilyalı değirmen kullanılmıştır. Ayrıca hassas terazi ve etüv kullanılmıştır. Son olarak karakterizasyon için XRD, PANalytical PW3040/60 - Cu Ka ve mikro yapı görüntüleri için SEM-EDS Zeiss - Gemini 500 cihazı kullanılmıştır.

4.3. Deneyin Yapılışı

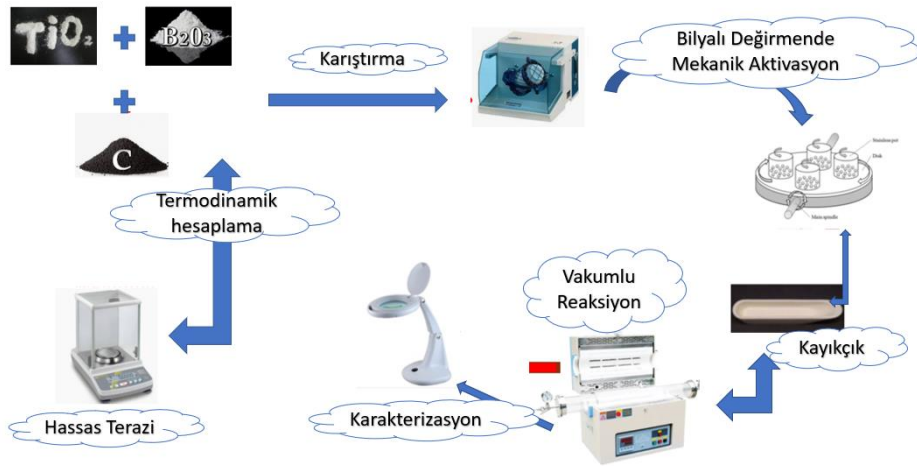
Deneylerin ilk aşamasında Denklem 4.1'e göre %100 stokiometrik karışımlar hazırlandı. Numuneler hassas bir terazide 25 g olarak tartıldı ve ardından nemi gidermek için $105^\circ C$ 'de ETUV içinde 60 dakika kurutuldu. Turbula mikserde 25 dakika karıştırılan numunelerin homojenleşmesi sağlandı. Homojenize edilen karışımlar Al_2O_3 kayıkçıklara konularak vakumlu tüp fırına yerleştirilmiştir. Daha sonra fırın basıncı 0,1 mbar'a getirilmiş ve sıcaklık kademeli olarak $1200^\circ C$ 'ye yükseltilmiştir. Son olarak karışımlar 1, 2, 4 ve 8 saatlik indirgeme periyotlarında

tutulmuş, fırın oda sıcaklığına soğutulmuş, kayıkçıklar çıkarılmış ve karakterizasyon çalışmalarına başlanmıştır.



Deneylerin ikinci aşamasında karışımlar bilyalı değirmen ile 1, 4, 8 ve 16 saat süreyle aktive edilmiş ve daha sonra her bir numune 4 saatlik indirgeme koşullarında 1200°C’de vakumlu fırına koyularak TiB₂ üretilmiştir.

Deneysel çalışmanın son aşamasında, reaksiyonun özgül ısısını artırmak için karışıma fonksiyonel katkı maddeleri eklenmiş ve bunların TiB₂ oluşumu üzerindeki etkileri incelenmiştir. İlk setteki prosedürlerin aynısı bu sette kullanılmıl ve karışıma %2,5 ve %5 NaCl eklenmiştir. Deneysel çalışmaların akış şeması Şekil 4.1’de gösterilmiştir.



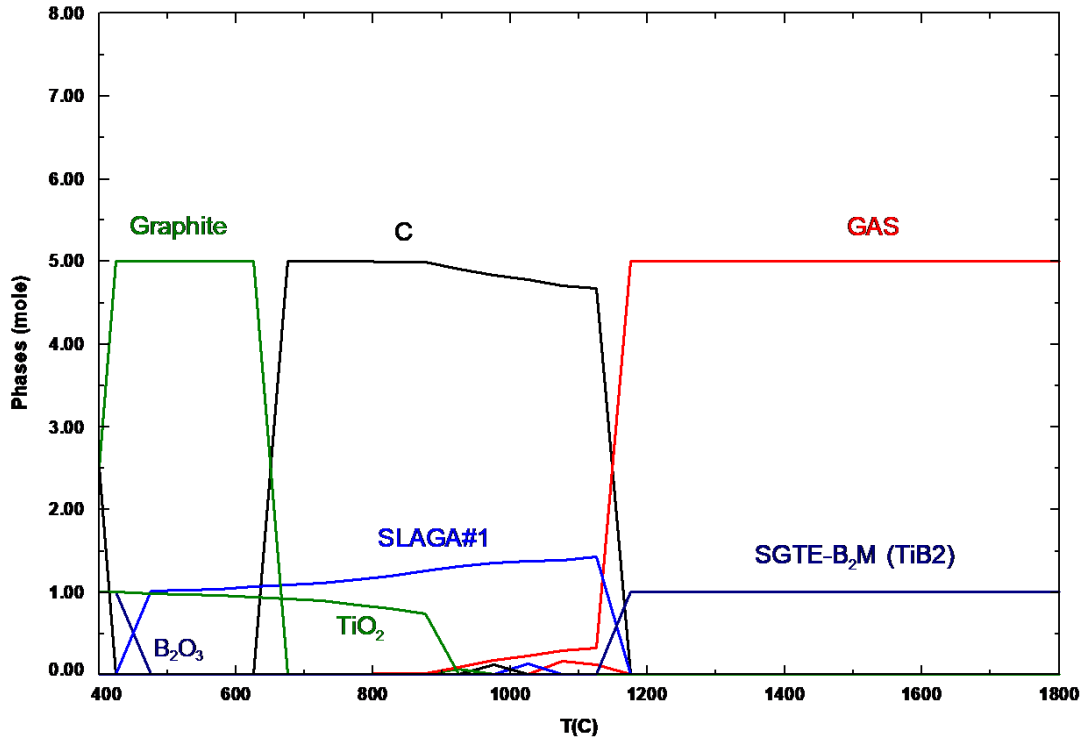
Şekil 4.1. Deneysel çalışmanın akış şeması

Üretilen alaşımların bileşimlerini belirlemek için X-ışını kırınım spektrometresi (XRD, PANalytical PW3040/60 - Cu Ka) kullanıldı ve elde edilen modeller X'Pert High Score veri tabanı ile yorumlandı. Alaşımların mikroyapı görüntüleri de taramalı elektron mikroskobu ile elde edilmiş ve görüntüler SEM-EDS, Zeiss - Gemini 500 cihazı ile elde edilmiştir.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN SONUÇLARI

5.1. Termodinamik Sonuçları

FactSage 7.1 programı ile sistem termodinamik olarak modellenmiş ve bulgular Şekil 5.1'de sunulmuştur. Şekil 5.1'e göre karbon 1100 °C'de gazlaştırılarak CO formuna dönüşmüştür. Karbonun 850 °C'den itibaren oluşmaya başlayan CO gazı formu, 1150°C'den itibaren maksimum seviyesine ulaşmış ve daha yüksek sıcaklıklarda bu formu koruyarak indirgeyici ajan olarak reaksiyona girmiştir. Oksitlerin Ellingham diyagramına göre, CO'nun oksijene ilgisi C'nin diğer formlarına göre oldukça yüksektir. Dolayısıyla bu sıcaklıktan sonra indirgeme çok daha kolay gerçekleşecektir. Bu sonuçlara paralel olarak TiO₂ miktarının 900°C'den itibaren katlanarak azaldığı görülmektedir. Bu, B₂O₃'te 450°C'de olur. Termodinamik analiz sonuçlarına göre vakum altında TiB₂ sentezi yaklaşık 1170°C'de mümkündür. Ayrıca TiB₂ oluşum miktarı incelendiğinde 1200 °C ile maksimum düzeye ulaştığı ve daha yüksek sıcaklıklarda bu durumun değişmediği görülmüştür.

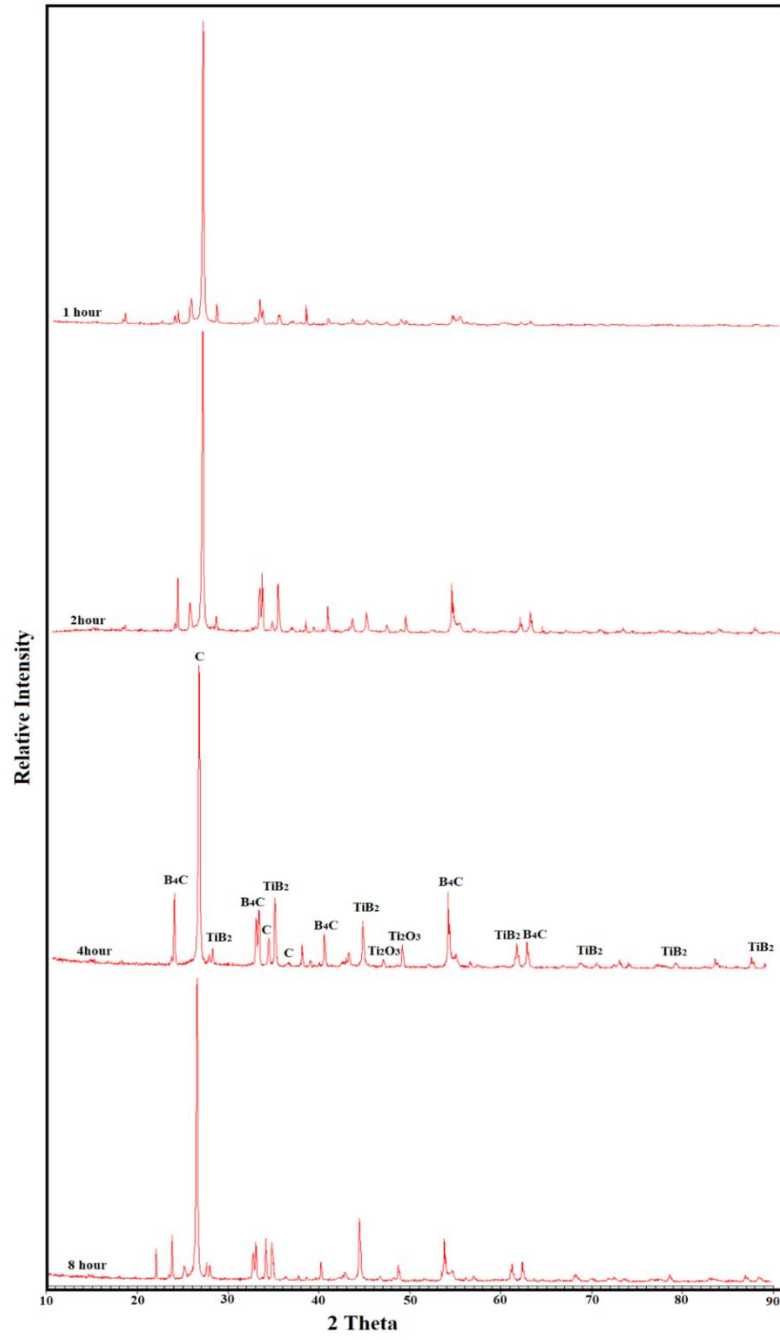


Şekil 5.1. TiO₂-B₂O₃-C'un indirgeme sistemindeki fazları

5.2. XRD Sonuçları

Termodinamik çalışmaların tamamlanmasının ardından deneysel çalışmalara geçilmiş ve ilk olarak birinci aşama deneylerinin vakum altındaki indirgenme koşulları incelenmiştir. Bu deney setinde 1, 2, 4 ve 8 saatlik deneyler yapıldı ve sonuçlar Şekil 5.2’de gösterilmiştir.

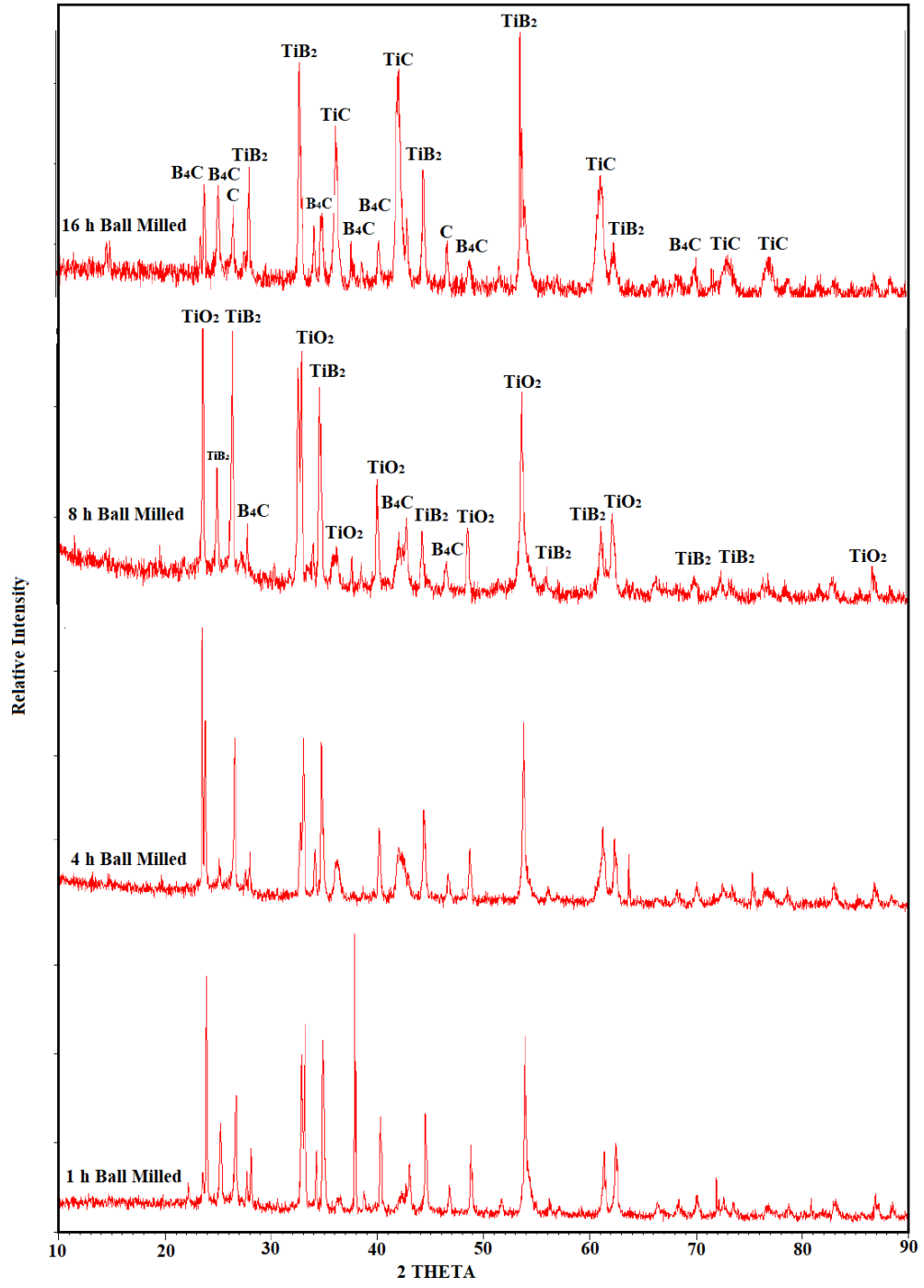
Şekil 5.2, indirgeme deneylerinde 4 saat sonra yüksek oranda TiB_2 oluşumunun meydana geldiğini göstermektedir. Özellikle 50 dereceden sonra tespit edilen TiB_2 ve B_4C yapılarının ilk 2 saat sonunda oluşmadığı gözlenmiştir. 8 saatlik deneyin XRD verileri incelendiğinde 4 saatlik deneye göre bariz bir fark gözlenmemiştir. Bu nedenle deneylere daha uzun süre devam edilmemiştir. Tüm deneylerde ana pik C olarak elde edilmiştir. Ayrıca 45 dereceden sonra az miktarda indirgenmemiş titanyum oksit yapısının olduğu görülmüştür. Daha yüksek miktarda TiB_2 elde etmek için 4 saatlik deney referans alınmış, önce Bilyalı değirmen destekli deneyler incelenmiş, ardından fonksiyonel NaCl ilavesinin etkisine geçilmiştir.



Şekil 5.2. 1,2,4 ve 8 saatlik çalışma vakum altında karbotermik indirgeme XRD sonuçları

İlk deney seti, vakumlu karbotermal yöntemle TiB_2 fazlarının elde edilmesi için 4 saatlik indirgeme süresinin yeterli olduğunu açıkça göstermektedir. Bu nedenle mekanik aktivasyon desteği ile yapılan ikinci aşama deneylerinde vakumlu karbotermal indirgeme çalışmalarında deney süresi olarak 4 saat kullanılmıştır. Bu süreçte reaktanlar sırasıyla 1, 4, 8 ve 16 saat bilyeli öğütüldü, ardından $1200^{\circ}C$ 'de 4 saat indirgendi. Deney sonucunda oluşan fazlar Şekil 5.3'teki XRD grafiğinde gösterilmiştir.

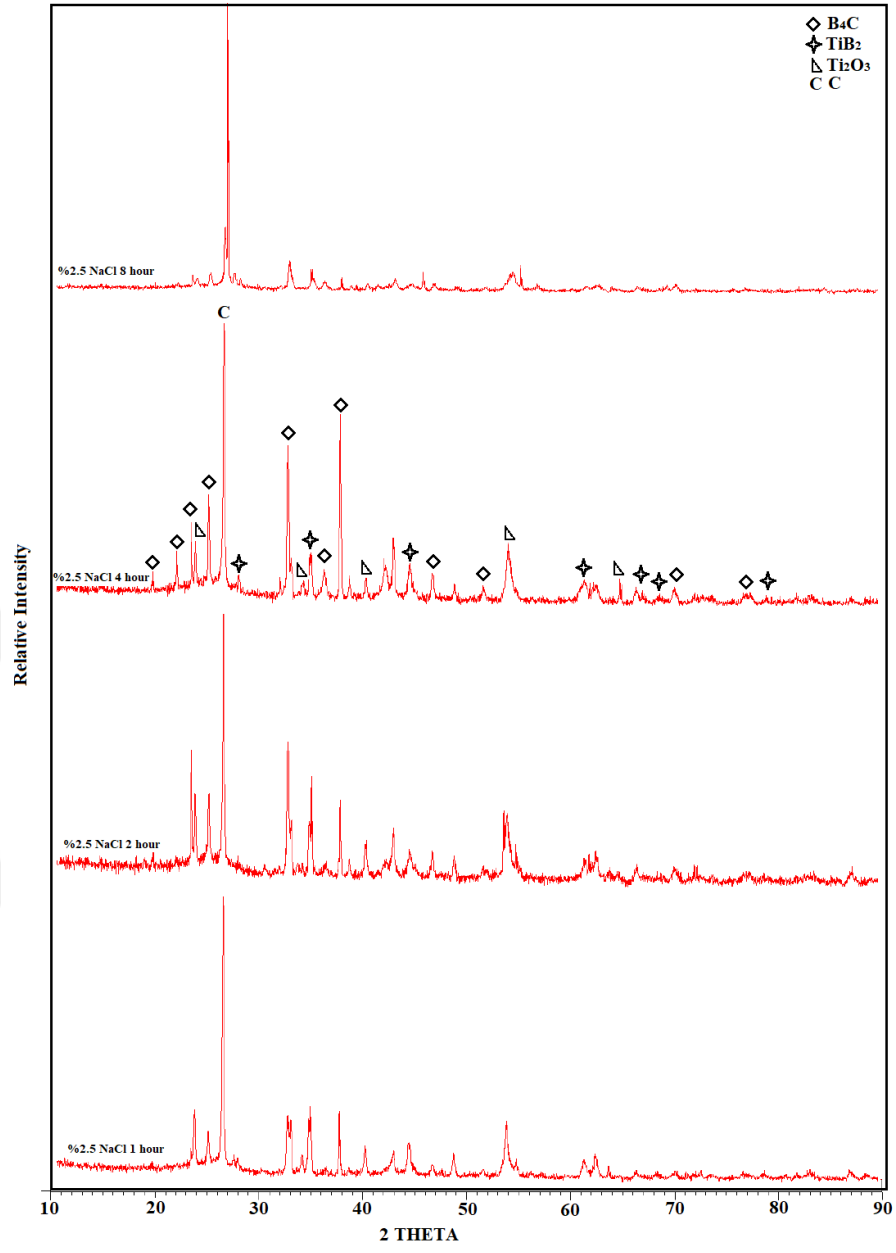
XRD grafiğine göre 1, 4 ve 8 saatlik mekanik aktivasyon sonucunda yüksek miktarda TiB_2 yapısı elde edilmesine rağmen yüksek miktarda reaksiyona girmemiş TiO_2 fazlarının da olduğu gözlenmiştir. Ayrıca bir diğer gelişmiş seramik olan B_4C fazı kendiliğinden oluşmuş ve TiB_2 - B_4C kompozit yapı elde edilmiştir. Öğütme işlemi arttıkça TiO_2 piklerinin şiddetinin azaldığı ve buna paralel olarak TiB_2 şiddetlerinin arttığı görülmektedir. Bu, artan mekanik alaşımlama süresinin TiB_2 oluşumunu desteklediğini göstermektedir. Bu sonuçlara ek olarak 16 saatlik mekanik alaşımlama sonucunda oluşan XRD grafiği incelendiğinde oksitlenmiş yapıların tamamen kaybolduğu ve indirgenme sonucunda yapının tamamen TiC , TiB_2 ve B_4C bileşimlerinden oluştuğu görülmüştür.



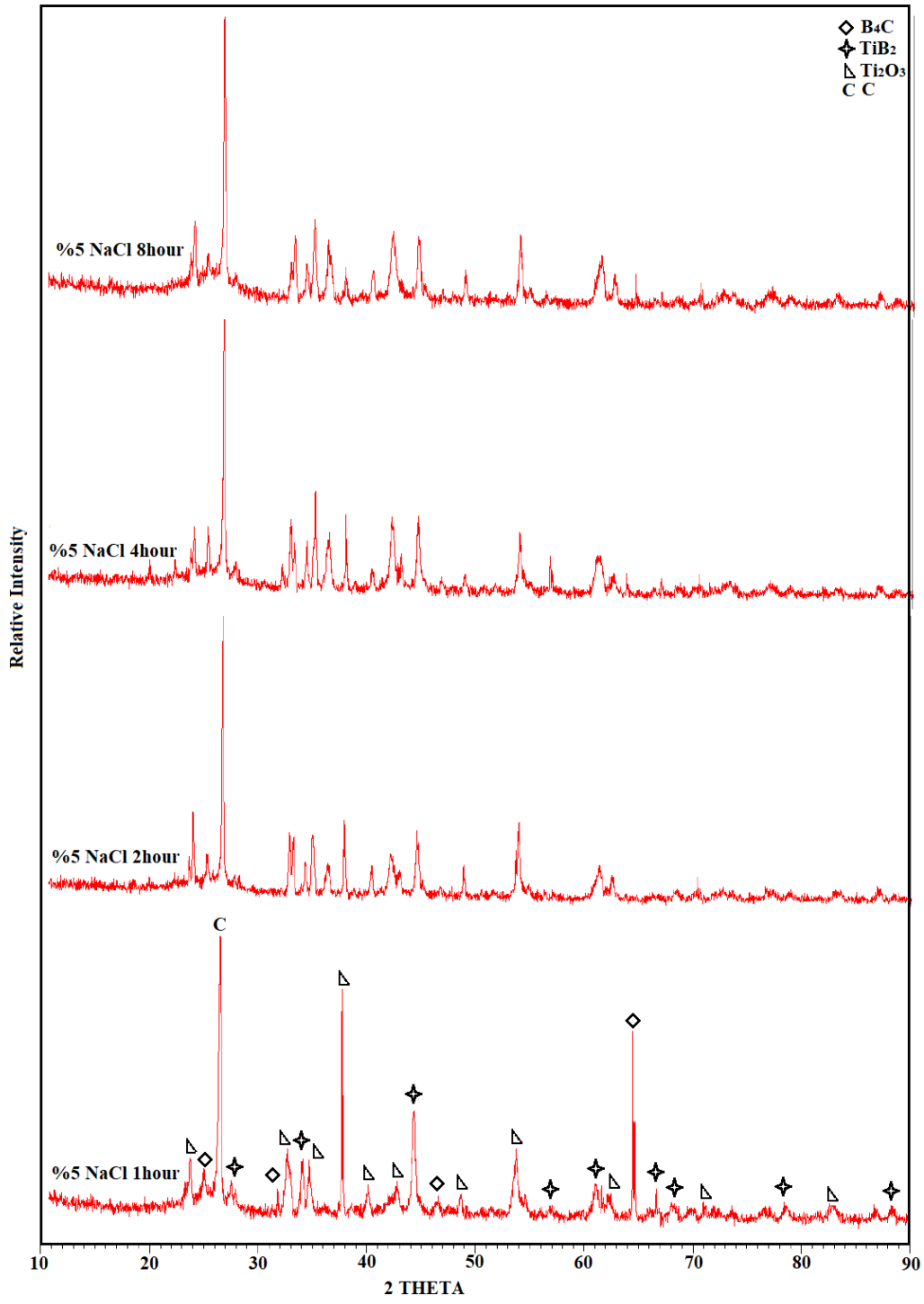
Şekil 5.3. Bilyalı değirmen destekli XRD grafikleri (1sa, 4sa, 8sa, 16sa) vakum karbotermal indirgeme (4sa, 0,1 mbar, 1200°C).

Deneysel çalışmaların ikinci aşamasında mekanik aktivasyonun TiB_2 oluşumu üzerindeki etkileri belirlenmiş, üçüncü aşamasında ise NaCl ilavesinin indirgeme sonuçlarına etkisi incelenmiştir. Son deney setinde birinci aşamada yapılan deneyler, yüke ağırlıkça %2,5 ve %5 NaCl ilave edilerek tekrarlanmıştır.

Şekil 5.4, %2,5 NaCl ilavesinin oluşan fazlar üzerindeki etkisini göstermektedir. Buna göre her indirgeme periyodu için en yüksek yoğunluk zirvesinin karbon olarak elde edildiği görülmektedir. Grafikte sadece 1 pik ile görülen karbona ek olarak B_4C , TiB_2 ve Ti_2O_3 fazları da elde edilmiştir. İndirgeme süresi 1 saatten 4 saate çıktıkça B_4C ve TiB_2 bazlı piklerin miktar ve yoğunluğunun arttığı bulundu. Ancak 8 saatlik deney sonucunda bu şiddetlerin düştüğü C dışında anlamlı bir pik bulunamamıştır. Buna göre %2,5 NaCl ilavesi ile TiB_2 ve B_4C yapıları elde edilebilmesine rağmen oksitlenmiş Titanyum ve reaksiyona girmemiş karbon yapısının giderilemediği görülmüştür. Ayrıca NaCl ilavesi ile yapılan deneylerde 4 saat sonraki indirgeme sürelerinin TiB_2 oluşumuna olumlu etkisinin olmadığı görülmüştür.



Şekil 5.4. Vakum karbotermal indirgeme üzerine %2,5 NaCl ilavesinin XRD grafikleri (1h,2h,4h,8h, 0,1 mbar, 1200°C).

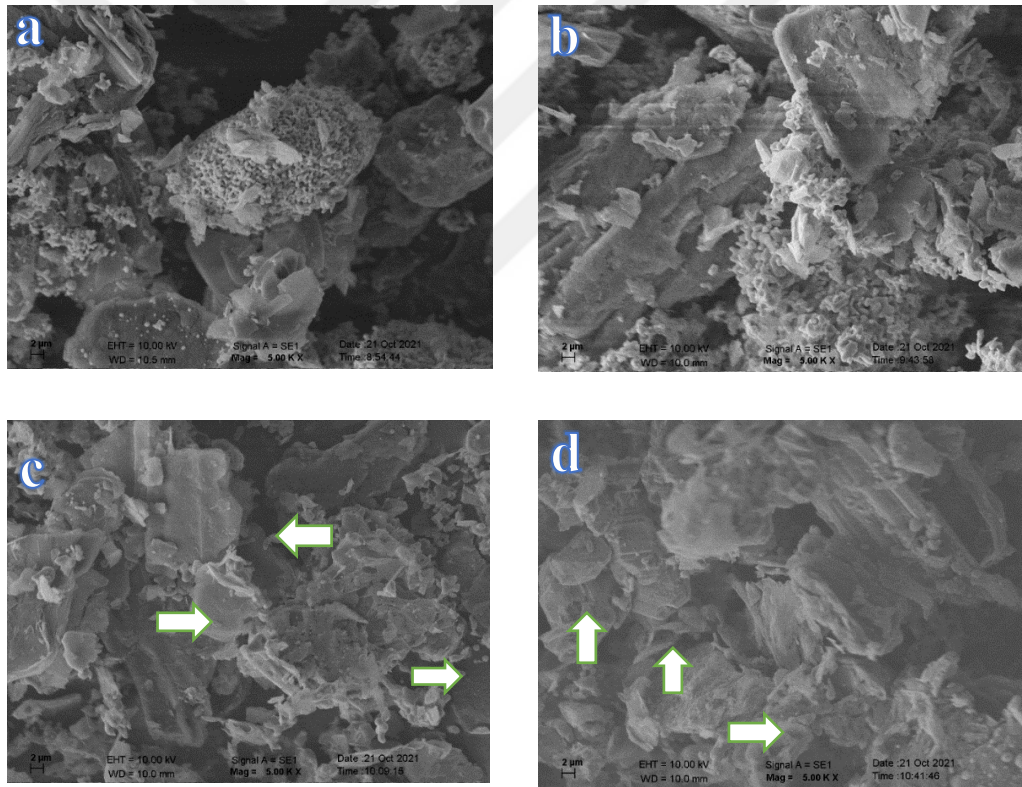


Şekil 5.5. Vakum karbotermal indirgeme üzerine %5 NaCl ilavesinin XRD grafikleri (1h,2h,4h,8h, 0,1 mbar, 1200°C).

Bu deney setinde indirgeme süresinin yanı sıra NaCl miktarındaki değişimin etkisi incelenmiş ve aynı deneyler %5 NaCl ilavesi ile tekrarlanmıştır. %5 NaCl ilavesi ile yapılan deneylerin XRD sonuçları Şekil 5.5’de verilmiştir. Burada her bir deney için en yüksek yoğunluk zirvesi karbon olarak belirlenmiştir. Ancak %5 NaCl ilavesi ile diğer indirgeme sürelerinde elde edilebilen B_4C ve TiB_2 fazları 1 saat sonra elde edilebilmektedir. Öte yandan, 1 saat sonunda nispeten yüksek yoğunluklu Ti_2O_3 fazları gözlenmiş ve artan redüksiyon süreleri ile bu fazın şiddetinde azalma gözlenmiştir.

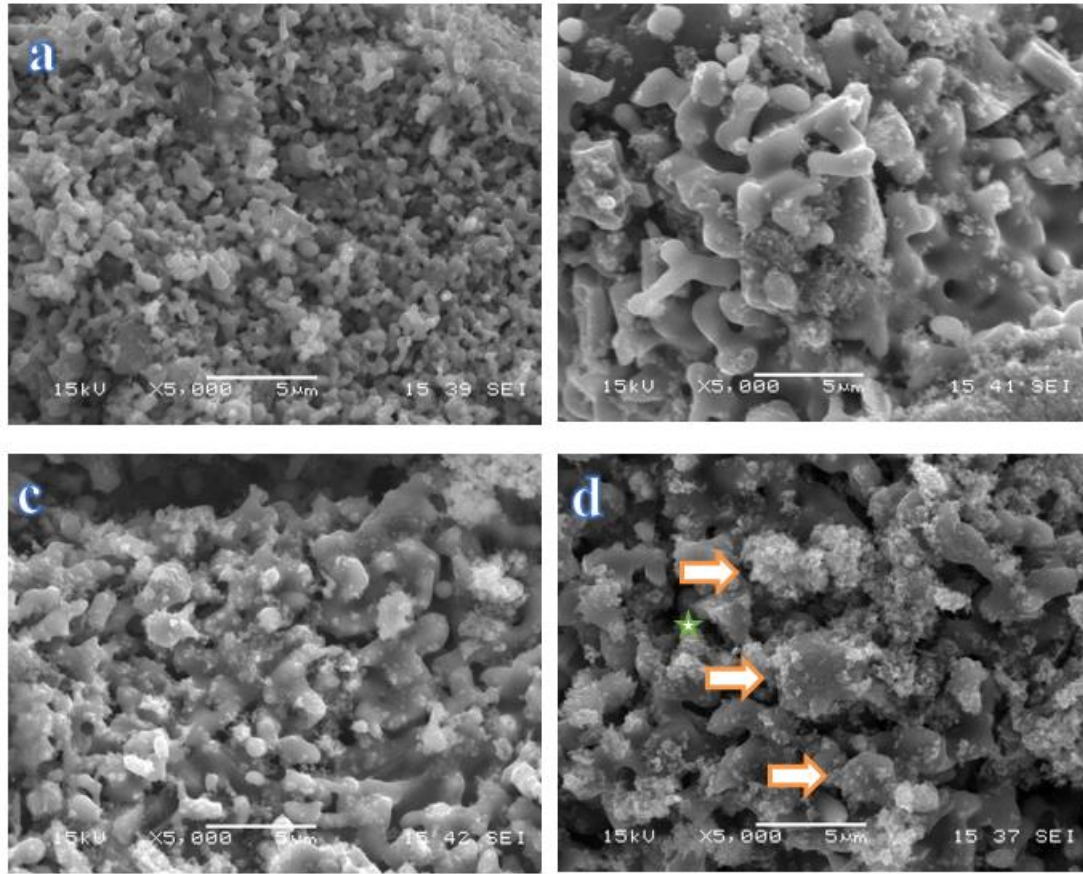
5.3. SEM Sonuçları

Birinci aşama deneylerinin XRD incelemelerinin yanı sıra SEM yöntemi ile de analiz edilmiş ve bulgular Şekil 16’da verilmiştir. Şekil 5.6 c ve d’de işaretlenen altıgen yapılar TiB_2 oluşumunu göstermektedir.



Şekil 5.6. Vakumlu karbotermal indirgemenin SEM mikrografları (a:1sa, b: 2sa, c:4sa, d:8sa) 5000X

Bilyalı değirmen destekli deneylerde ilk sette olduğu gibi numuneler SEM yöntemi ile ikinci aşama deneyleri içinde görselleştirilmiş ve bulgular Şekil 5.7’de sunulmuştur. 1 saatlik öğütme sonrasında elde edilen görüntüde sivri uçlu küçük yapıların olduğu görülmektedir. çizgiler, 4 ve 8 saatlik öğütme sonrasında aynı büyütme oranında küçültme sonucu daha kaba yapılar oluşmuş ve 16 saat sonunda çok daha belirgin altıgen kristaller oluşmuştur. Ayrıca B_4C 'nin trigonal yapısındaki morfolojisi Şekil 5.7’de yıldız işareti ile gösterilen kısımda açıkça görülmektedir. Bu da SEM görüntülerinin XRD sonuçları ile uyumlu olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.7. Bilyalı değirmen destekli SEM mikrografları (a:1h, b:4h, c:8h, d:16h)

Vakumlu Karbotermal İndirgeme (4sa, 0,1 mbar, 1200°C)5000X.

6. SONUÇ

Bu çalışmada karbotermal indirgeme yöntemi ile üretilen TiB_2 'yi daha düşük sıcaklıklarda üretmek için indirgeme sistemi modifiye edilerek optimum koşullar belirlenmiştir. Deneysel çalışmalara başlamadan önce FactSage ile oluşacak muhtemel fazlar belirlenmiştir.

Termodinamik incelemeler sonrasında $1200^{\circ}C$ 'de vakum altında en ilgili sonucu veren indirgeme süresi 4 saat olarak belirlenmiş ve bu koşullar altında numunelere mekanik aktivasyon uygulanarak TiB_2 oluşum parametreleri incelenmiştir. Elde edilen verilere göre $1200^{\circ}C$ 'de vakum altında TiB_2 üretiminin 16 saatlik mekanik aktivasyondan sonra mümkün olduğu belirlenmiştir. XRD sonuçlarına göre bu yapıda TiB_2 'nin yanı sıra TiC ve B_4C fazları da oluşmuştur. TiB_2 'ye benzer olan bu fazların oluşumu, sentezlenen tozun kullanımı için bir problem oluşturmamaktadır. Bahsedilen tozlar kristalografik, fiziksel ve kimyasal özellikler açısından TiB_2 ile uyumludur. Bu nedenle 16 saatlik aktivasyondan sonra TiO_2 B_2O_3 karışımının vakum altında karbotermal indirgenmesiyle TiB_2 - B_4C - TiC kompoziti üretilmiştir.

Deneylerin son aşamasında reaksiyonun özgül ısısını artırmak ve TiB_2 oluşumunu teşvik etmek amacıyla karışıma %2,5 ve %5 NaCl fonksiyonel katkıları yapılmıştır. XRD bulgularına göre %5 NaCl ilavesi ile reaksiyona girmemiş C yapısında kalmasına rağmen ilavesiz deneylerde 4 saat sonra görülen TiB_2 fazları bu deney koşullarında 1 saat sonra elde edilebilmiştir. Bu, NaCl'nin TiB_2 oluşumunu desteklediğini gösterir.



KAYNAKLAR

- [1] T. Ayode Otitoju, P. Ugochukwu Okoye, G. Chen, Y. Li, M. Onyeka Okoye, and S. Li, “Advanced ceramic components: Materials, fabrication, and applications,” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 85. Korean Society of Industrial Engineering Chemistry, pp. 34–65, May 25, 2020. doi: 10.1016/j.jiec.2020.02.002.
- [2] N. Ni, H. Zhang, and Y. Zhou, “Electronic structure, bonding characteristics, and mechanical behaviors of a new family of Si-containing damage-tolerant MAB phases M_5SiB_2 ($M = IVB\text{---}VIB$ transition metals),” *Journal of Advanced Ceramics*, vol. 11, no. 10, pp. 1626–1640, Oct. 2022, doi: 10.1007/s40145-022-0636-9.
- [3] M. Sam, R. Jothith, and N. Radhika, “Progression in manufacturing of functionally graded materials and impact of thermal treatment—A critical review,” *Journal of Manufacturing Processes*, vol. 68. Elsevier Ltd, pp. 1339–1377, Aug. 01, 2021. doi: 10.1016/j.jmapro.2021.06.062.
- [4] S. P. Yin, “Spark plasma sintering of B_4C - TiB_2 - SiC composite ceramics using B_4C , Ti_3SiC_2 and Si as starting materials,” *Ceram Int*, vol. 44, no. 17, pp. 21626–21632, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.08.245.
- [5] M. Fattahi, M. Najafi Ershadi, M. Vajdi, F. Sadegh Moghanlou, A. Sabahi Namini, and M. Shahedi Asl, “On the simulation of spark plasma sintered TiB_2 ultra high temperature ceramics: A numerical approach,” *Ceram Int*, vol. 46, no. 10, pp. 14787–14795, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.03.003.
- [6] H. K. Shin, S. K. Beom, and J. K. Deug, “The atmosphere effect on synthesis of TiB_2 particles by carbothermal reduction,” in *Materials Science Forum*, Trans Tech Publications Ltd, 2007, pp. 145–148. doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.534-536.145.
- [7] M. Manutchehr-Danai, *Dictionary of Gems and Gemology*, Third Edition, Springer Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2009.
- [8] I. Baker, “Titanium,” in *Fifty Materials That Make the World*, Cham: Springer International Publishing, 2018, pp. 241–245. doi: 10.1007/978-3-319-78766-4_45.
- [9] R.W. Boyle, *Gold Deposits-Placers*, Springer, Boston, MA, 1987.
- [10] M. Bayram, F. Etütleri, and D. Başkanlığı, *Dünyada ve Türkiye’de Titanyum “Hazırlayan Maden Tetkik Ve Arama Genel Müdürlüğü,”* Türkiye, 2018.
- [11] E.R. Force, M.C. Blake, A. Morgan, N. Herz, *Geology And Resources Of Titanium*, United States Government Printing Office, Washington, 1976.

- [12] D. Maraşoğlu, Titanyum Diborür (TiB₂) Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Kimya Mühendisliği Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Ağustos 2005.
- [13] W. Chen, “Cold compaction study of Armstrong Process® Ti–6Al–4V powders,” *Powder Technol*, vol. 214, no. 2, pp. 194–199, Dec. 2011, doi: 10.1016/J.POWTEC.2011.08.007.
- [14] K. Araci, D. Mangabhai, and K. Akhtar, “Production of titanium by the Armstrong Process®,” *Titanium Powder Metallurgy: Science, Technology and Applications*, pp. 149–162, Jan. 2015, doi: 10.1016/B978-0-12-800054-0.00009-5.
- [15] K. S. Weil, Y. Hovanski, and C. A. Lavender, “Effects of TiCl₄ purity on the sinterability of Armstrong-processed Ti powder,” *J Alloys Compd*, vol. 473, no. 1–2, pp. L39–L43, Apr. 2009, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2008.06.097.
- [16] D. Bernhardt, “mineral commodity summaries 2019,” U.S. Geological Survey, Reston, Virginia, 2016, <https://doi.org/10.3133/70202434>.
- [17] C. Perks and G. Mudd, “Titanium, zirconium resources and production: A state of the art literature review,” *Ore Geol Rev*, vol. 107, pp. 629–646, Apr. 2019, doi: 10.1016/J.OREGEOREV.2019.02.025.
- [18] M. Bayram, Dünyada ve Türkiye’de Titanyum, Dünyada Ve Türkiye’de Titanyum Hazırlayan Maden Tetkik Ve Arama Genel Müdürlüğü, Aralık, 2018.
- [19] Y. Pehlivan, “Bor Geleceğin Elementi,” AYDINLANMA 1923, pp. 36, 2014.
- [20] H. Yiğitbaşoğlu, “TÜRKİYE İÇİN ÖNEMLİ BİR MADEN: BOR An Important Ore for Turkey: Boron,” *Dergipark*, 2004, https://doi.org/10.1501/Cogbil_00000000046.
- [21] Ş. G. Özkan, H. Çebî, S. Delice, and M. Doğan, “Bor Minerallerinin Özellikleri ve Madenciligi”, 4. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu 18-19 Ekim, İzmir 2001.
- [22] C. Helvacı, “Borate deposits: An overview and future forecast with regard to mineral deposits”, *Dergipark*, 2017.
- [23] N. Yenmez, “Stratejik Bir Maden Olarak Bor Minerallerinin Türkiye İçin Önemi”, *Dergipark*, Sayı, vol. 19, 2009.
- [24] M. Burak Buluttekin, “Bor Maden Ekonomisi: Türkiye’nin Dünya Bor Piyasasındaki Yeri”, 2. Ulusal İktisat Kongresi, 20-22 Şubat, İzmir, 2008
- [25] C. Lee, A. Sanders, N. Tikekar, and K. S. R. Chandran, “Tribology of Titanium boride-coated titanium balls against alumina ceramic: Wear, friction, and micromechanisms,” *Wear*, vol. 265, no. 3–4, pp. 375–386, Jul. 2008, doi: 10.1016/j.wear.2007.11.011.

- [26] B. Uygun, “Bor Karbür – Titanyum Diborür Seramiklerinin Spark Plazma Sinterleme Yöntemiyle Üretilmesi Ve Karakterizasyonu,” Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi - Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2010.
- [27] K. Kurtoğlu, “Titanyum Diborürün Karbotermik Redüksiyon Yöntem İle Üretimi,” Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi- Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2007.
- [28] G. Will, “Electron deformation density in titanium diboride chemical bonding in TiB₂,” *J Solid State Chem*, vol. 177, no. 2, pp. 628–631, Feb. 2004, doi: 10.1016/J.JSSC.2003.04.008.
- [29] R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer, Handbook of Ceramic Hard Materials, WILEY-VCH, pp. 1020, New York, 1991.
- [30] R. G. Munro, “Material Properties of Titanium Diboride.” [Online]. Available: <http://www.nist.gov/jres>
- [31] A. Friedrich, B. Winkler, E. A. Juarez-Arellano, and L. Bayarjargal, “Synthesis of binary transition metal nitrides, carbides and borides from the elements in the laser-heated diamond anvil cell and their structure-property relations,” *Materials*, vol. 4, no. 10, pp. 1648–1692, 2011, doi: 10.3390/ma4101648.
- [32] J. L. Murray, P. K. Liao, and K. E. Spear, “The B-Ti (Boron-Titanium) System Equilibrium Diagram,” *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, Vol. 7, No. 6, 1986.
- [33] F. Habashi, “From the Selected Works of Fathi Habashi Handbook of Extractive Metallurgy, Volume 4,” 1997. [Online]. Available: https://works.bepress.com/fathi_habashi/24/
- [34] A. Varma, A. S. Rogachev, A. S. Mukasyan, and S. Hwang, “Combustion Synthesis of Advanced Materials: Principles and Applications,” *Advances in Chemical Engineering*, vol. 24, pp. 79–226, Jan. 1998, doi: 10.1016/S0065-2377(08)60093-9.
- [35] F. AKKURT, “Üstün Özelliklere Sahip İleri Teknoloji Seramiği: Titanyum Diborür,” *Journal of Boron*, Dec. 2019, doi: 10.30728/boron.614471.
- [36] M. Abdülnafi Özçelebi, “Düşük Tenörlü Tungsten Konsantrelerinden Ferrotungsten Üretim Koşullarının Belirlenmesi,” Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi- Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Haziran, 1996.
- [37] C. Kaptay and S. A. Kuznetsov, “Electrochemical synthesis of refractory borides from molten salts,” Elsevier Masson SAS, pp. 45-56, 1999.
- [38] P. Özkafat, “Ergimiş Tuz Elektrolizinde Ortak Redüksiyon İle Titanyum Diborür Sentezi Ve Kaplama Parametrelerinin Optimizasyonu,” Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi- Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Ocak 2014.

- [39] W. Wang, Z. Fu, H. Wang, and R. Yuan, "Influence of hot pressing sintering temperature and time on microstructure and mechanical properties of TiB₂ ceramics." [Online]. Available: www.elsevier.com/locate/jeurceramsoc
- [40] M. Makyta, K. Matias, and V. I. Taranenko, "Mechanism Of The Cathode Process In The Electrochemical Synthesis Of TiB₂, In Molten Salts-I. The Synthesis In An All-Fluoride Electrolyte," *Electrochimica Acta*, Vol. 34, pp. 861-866, 1989.
- [41] G. Pfurtscheller and A. Aranibar, "Evaluation of event-related desynchronization (ERD) preceding and following voluntary self-paced movement," *Electroencephalogr Clin Neurophysiol*, vol. 46, no. 2, pp. 138–146, Feb. 1979, doi: 10.1016/0013-4694(79)90063-4.
- [42] A. Burcu Üstünova, "Bor Karbür Titanyum Diborür Kompozitlerinin Reaktif Spark Plazma Sinterleme Yöntemiyle Üretilmesi Ve Karakterizasyonu," Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Haziran, 2012.
- [43] Ç. Çelik, "Nano Boyutta Titanyum Diborür Katkılı Sıcak Preslenmiş Hegzagonal Bor Nitrür-Titanyum Diborür Kompozitlerinin Özelliklerinin İncelenmesi," Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi -Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Eylül, 2010.
- [44] U. Şahin, "Bor Karbür Ve Titanyum Tozlarından Hareketle Sparkplazma Sinterleme Tekniği İle Bor Karbür Esaslı Kompozit Üretimi Ve Karakterizasyonu," Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi -Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Ocak, 2015.
- [45] B. Shahbahrami, F. Golestani Fard, and A. Sedghi, "The effect of processing parameters in the carbothermal synthesis of titanium diboride powder," *Advanced Powder Technology*, vol. 23, no. 2, pp. 234–238, Mar. 2012, doi: 10.1016/j.appt.2011.03.001.
- [46] A. Turan, "Yerli Hammaddelerden Hareketle TiB₂ Esaslı İleri Teknoloji Seramiklerin Üretilmesi," Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi -Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Eylül, 2014.
- [47] T. Saito, T. O. Fukuda, H. Maeda, K. Kusakabe, and S. Morooka, "Synthesis of ultrafine titanium diboride particles by rapid carbothermal reduction in a particulate transport reactor," 1997.
- [48] J. J. Kim and C. H. McMurtry, "TiB₂ Powder Production for Engineered Ceramics."
- [49] S.AKTOP "Mikron Altı Bor Karbür Katkısının Ve Reaksiyon Sinterlemenin Bor Karbür-Titanyum Diborür Kompozitlerine Etkilerinin İncelenmesi," İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, Haziran, 2010.

- [50] A.W. Weimer, Carbide, Nitride And Boride Materials Synthesis And Processing. 1st ed., Springer Dordrecht, Springer Book Archive, December 2012, <https://doi.org/10.1007/978-94-009-0071-4>.
- [51] B. Huang *et al.*, “Study of carbothermal synthesis of TiB_2 assisted by extended high-energy milling,” *Powder Technol*, vol. 275, pp. 69–76, May 2015, doi: 10.1016/j.powtec.2014.12.025.
- [52] J. Yu *et al.*, “Carbothermal reduction synthesis of TiB_2 ultrafine powders,” *Ceram Int*, vol. 42, no. 3, pp. 3916–3920, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.11.059.
- [53] R. V. Krishnarao and J. Subrahmanyam, “Studies on the formation of TiB_2 through carbothermal reduction of TiO_2 and B_2O_3 ,” *Materials Science and Engineering A*, vol. 362, no. 1–2, pp. 145–151, Dec. 2003, doi: 10.1016/S0921-5093(03)00523-9.
- [54] I. A. Blokhina, V. V. Ivanov, S. D. Kirik, and N. S. Nikolaeva, “Carbothermal synthesis of TiB_2 powders of micron size,” *Inorganic Materials*, vol. 52, no. 6, pp. 550–557, Jun. 2016, doi: 10.1134/S0020168516060017.



ÖZGEÇMİŞ

İlk ve orta öğrenimini İstanbul’da tamamladı. 2015 yılında girdiği Yalova Üniversitesi Kimya ve Süreç Mühendisliği Bölümünden 2021 yılında mezun oldu. Hemen ardından 2021-2023 yılları arasında Yalova Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde yüksek lisansa başladı.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYIN VE ESERLER

M. Buğdaycı, Ş. Güleç, “ Vacuum Carbotermal Synthesis of TiB_2 ,” 1 Temmuz 2023

<https://bilselkongreleri.com>

DİĞER YAYIN VE ESERLER

M. Bugdaycı, Ş.T. Çınar, A. Karaca, Ş. Güleç, L. Öncel, "Metalotermik FeMn üretiminde magnezotermik ve aluminotermik yöntemlerin karşılaştırılması ve redüksiyon sistemlerinin termodinamik modellenmesi," Int. Eng. Nat. Sci., c. 1, s. 1, ss. 1-14, Mayıs 2021.

<http://dx.doi.org/10.29228/JIENS.51192>