

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ZİRKONYUM DİBORÜR-TİTANYUM DİBORÜR KOMPOZİT SERAMİK
TOZLARININ KENDİLİĞİNDEN İLERLEYEN YÜKSEK SICAKLIK
SENTEZİ YÖNTEMİ ile ÜRETİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ayşe Ece YILDIZÇELİK

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilimdalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği

MAYIS 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ZİRKONYUM DİBORÜR-TİTANYUM DİBORÜR KOMPOZİT SERAMİK
TOZLARININ KENDİLİĞİNDEN İLERLEYEN YÜKSEK SICAKLIK
SENTEZİ YÖNTEMİ ile ÜRETİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Ayşe Ece YILDIZÇELİK
506121203**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Müh.

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Onuralp YÜCEL

MAYIS 2015

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506121203 numaralı Yüksek Lisans **Ayşe Ece YILDIZÇELİK**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **“ZİRKONYUM DİBORÜR-TİTANYUM DİBORÜR KOMPOZİT SERAMİK TOZLARININ KENDİLİĞİNDEN İLERLEYEN YÜKSEK SICAKLIK SENTEZİ YÖNTEMİ ile ÜRETİLMESİ”** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

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

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Onuralp YÜCEL**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Nilgün KUŞKONMAZ
Yıldız Teknik Üniversitesi

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

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

ÖNSÖZ

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

Deneylelerdeki yardımları ve tezin oluşturulmasındaki önerileri için Dr. Murat ALKAN'a ve tez çalışmam boyunca desteğini gördüğüm Yük. Met. Müh. Mehmet BUĞDAYCI'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Deneysel çalışmalarım boyunca kimyasal analizlerdeki yardımları için Kim. Müh. Z. İnci KOL'a teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans hayatım boyunca, benden yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarım Met. Müh. Buket TUNÇER'e, Met. Müh. Meltem BOLLUK'a, Met.Müh. Emre YILMAZ'a, ve birlikte çalıştığım tüm arkadaşlarıma ve meslektaşlarıma teşekkür ederim.

Hayatım boyunca bana destek olan, annem Sevim YILDIZÇELİK'e ve abim Eren YILDIZÇELİK'e, aileme ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Mayıs 2015

Ayşe Ece Yıldızçelik
(Metalurji ve Malzeme Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
KISALTMALAR.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xv
SUMMARY.....	xvii
1. GİRİŞ.....	1
2. TEORİK İNCELEME	3
2.1 Bor	3
2.1.1 Borun genel özellikleri.....	3
2.1.2. Bor mineralleri	4
2.1.3. Bor rezervleri	5
2.1.4 Borun kullanım alanları	7
2.2 Kompozit Malzemeler	8
2.3 Borürler.....	9
2.3.1 Metal borürler	9
2.3.2 Metal borürlerin kullanım alanları	9
2.4 Zirkonyum diborür	10
2.4.1 Zirkonyum diborür üretim yöntemleri.....	13
2.5 Titanyum diborür	16
2.5.1 Titanyum diborür üretim yöntemleri	18
3. SHS YÖNTEMİ.....	23
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	27
4.1 SHS Deneyleri	27
4.1.2 SHS deneylerinde kullanılan hammaddeler ve cihazlar	27
4.1.3 SHS deneylerinin yapılışı	28
4.2 Liç Deneyleri	29
4.2.1 Liç deneylerinde kullanılan hammadde ve cihazlar	29
4.2.2 Liç deneylerinin yapılışı	30
5. DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ	33
5.1 Termodinamik İncelemeler	33
5.2 SHS Deneylerinin Sonuçları ve İrdelenmesi	35
5.3 Liç Deneylerinin Sonuçları ve İrdelenmesi	38
6. GENEL SONUÇLAR	45
KAYNAKLAR.....	47
ÖZGEÇMİŞ.....	49

KISALTMALAR

ΔH°	: Oluşum Entalpi Değişimi
ΔG°	: Oluşum Serbest Enerji Değişimi
ΔS°	: Oluşum Entropi Değişimi
SE	: Scanning Elektron Microscope
T_0	: Başlangıç Sıcaklığı
T_{ig}	: Tutuşma Sıcaklığı
T_{ad}	: Adyabatik Sıcaklık
T_c	: Gerçek Tutuşma Sıcaklığı
C_p	: Isı Kapasitesi
XRD	: X Işını Difraksiyonu

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Bor elementinin genel özellikleri	4
Çizelge 2.2 : Dünya toplam bor rezervleri ve rezerv ömürleri.	6
Çizelge 2.3 : ETİ Holding A.Ş. 'nin bor rezervleri	6
Çizelge 2.4 : ZrB ₂ 'ün Fiziksel ve Mekanik Özellikleri	12
Çizelge 2.5 : ZrB ₂ 'ün termodinamik özellikleri	12
Çizelge 2.6 : ZrB ₂ 'ün reaktifler ile etkileşimi	13
Çizelge 2.7 : TiB ₂ 'ün Fiziksel ve Mekanik Özellikleri.	19
Çizelge 2.8 : TiB ₂ 'nin çözünme davranışları.....	19
Çizelge 2.9 : TiB ₂ 'nin Termodinamik Özellikleri.	29
Çizelge 4.1 : SHS deneylerinde kullanılan B ₂ O ₃ 'in içerdiği safsızlıklar.....	30
Çizelge 4.2 : SHS deneylerinde kullanılan magnezyum tozunun analizi.....	30
Çizelge 4.3 : SHS deneyleri için hazırlanan şarj bileşimlerinin ağırlıkları.....	31
Çizelge 4.4 : Liç deneyleri şartları	32
Çizelge 4.5 : Çözümleme deneylerinde kullanılan asit miktarı	33
Çizelge 5.1 : SHS deneylerinde farklı oranlarda kullanılan hammaddelere göre oluşan ürünlerin ağırlıkları.....	32
Çizelge 5.2 : SHS ürünlerinde X-ışını analizi sonucu tespit edilen fazlar.....	40
Çizelge 5.3 : Çözümleme işlemi sonrası filtre kekinde kalan ürün miktarları....	42
Çizelge 5.4 : Liç sonrası ürüne yapılan X-ışını analizi sonucu tespit edilen fazlar...	45
Çizelge 5.5 : Liç sonrası çözeltiye yapılan kimyasal analiz sonucu tespit edilen elementler ve miktarları	45

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Zirkonyum – Bor faz diyagramı.....	10
Şekil 2.2 : ZrB ₂ kristal yapısının farklı yönlerden görünüşü.....	11
Şekil 2.3 : Sol-jel metodu ile ZrB ₂ üretiminin gerçekleştirilmesi	16
Şekil 2.4 : CVD prosesinin şematik görünüşü.....	17
Şekil 2.5 : Titanyumdiborür faz diyagramı.....	18
Şekil 2.6 : TiB ₂ kristal yapısının görünüşü	18
Şekil 2.7 : Aerosol Prosesi.....	24
Şekil 3.1 : Kendiliğinden ilerleyen biçimin gösterimi.....	10
Şekil 4.1 : Çözümlendirme deneylerinde kullanılan deney setinin gösterimi	23
Şekil 5.1 : Ellingham diyagramı	33
Şekil 5.2 : Mg oranına bağlı ZrB ₂ için adyabatik sıcaklık hesaplanması.....	37
Şekil 5.3 : Artan Mg oranına göre oluşan SHS ürünlerinin simülasyonu	38
Şekil 5.4 : SHS ürünlerinin XRD paterni.....	41
Şekil 5.5 : Liç ürünlerinin filtre keklerinin X-ışını analizi sonuçları.....	44
Şekil 5.6 : SHS ve liç sonrası numunelere ait SEM görüntüleri.....	46

ZİRKONYUM DİBORÜR-TİTANYUM DİBORÜR KOMPOZİT SERAMİK TOZLARININ KENDİLİĞİNDEN İLERLEYEN YÜKSEK SICAKLIK SENTEZİ YÖNTEMİ İLE ÜRETİLMESİ

ÖZET

Bu çalışmada, ileri teknolojileri seramiklerinden biri olan zirkonyum diborür ve titanyum diborür kompozit seramik tozlarının kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi yöntemi (SHS) ile üretiminin koşulları araştırılmıştır. Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS), ekzotermik reaksiyonlarla inorganik bileşikler üretmek için kullanılan bir yöntemdir. Proses çok yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiği için bu metod refrakter malzemelerinin üretimi için uygundur. Bu yöntemle yüksek sertlik, yüksek saflık, ve yüksek sıcaklıkta mükemmel korozyona direncine sahip metal alaşımlar, seramikler ve tozlar üretilebilmektedir.

Çalışma SHS deneyleri ve çözümlendirme deneyleri olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi deneylerinde başlangıç karışımında, zirkonyum di oksit (ZrO_2), titanyum di oksit (TiO_2) ve bor oksit B_2O_3 tozları redükleyici magnezyum (Mg) tozu yardımıyla kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi yöntemi kullanılarak ZrB_2 - TiB_2 yapısı oluşturulmaya çalışılmıştır. Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi deneyleri sonucunda oluşan ZrB_2 , TiB_2 , MgO ve $Mg_3B_2O_6$, ağırlıklı ürün olarak oluşturulmuştur. Ayrıca bunların yanında yapıda bir miktar ZrO_2 ve TiO_2 eser miktarda kalmaktadır. HCl asit kullanılarak çözümlendirme deneyleri gerçekleştirilmiş olup magnezyum oksit (MgO) ve magnezyum borat ($Mg_3B_2O_6$) içeriğinden arındırılması amaçlanmıştır.

SHS deneyleri zirkonyum oksit (ZrO_2) ve titanyum oksit (TiO_2) tozlarından ağırlıkça % olarak farklı oranlara sahip dokuz adet başlangıç karışımı ile gerçekleştirilmiştir.

Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi deneyleri hava atmosferi altında bakır potada gerçekleştirilmiştir. Deneylerin sonucunda siyah renkte sinterleşmiş yapıda ürünler elde edilmiştir. X-ışını difraksiyonu analizi sonuçlarında, kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi deneyleri ürünleri ZrB_2 , TiB_2 ve MgO ana fazlarının yanı sıra, ZrO_2 , TiO_2 ve $Mg_3B_2O_6$ yapılarının oluştuğu gözlemlenmiştir.

Çözümlendirme deneyleri ile MgO ve magnezyum boratların çözümlendirilmesi sağlanmıştır. MgO ve magnezyum borat yapılarının çözümlendirme deneyleri ile elimine edildiği liç keklerine yapılan X-ışını difraksiyonu analizi sonuçlarında görülmektedir.

Deneyler sonucunda oluşan çözeltilere uygulanan kimyasal analizler sonuçlarında, özeltide Mg ve B bulunduğu, diğer elementler olan zirkonyum ve titanyumun bulunmadığı gözlemlenmiştir.

Deneysel çalışmaların sonucunda, SHS ve çözümlendirme prosesleri ile ZrB_2 - TiB_2 yapısının oluştuğu ispatlanmıştır.

PRODUCTION OF ZIRCONIUM DIBORIDE-TITANIUM DIBORIDE COMPOSITE CERAMIC POWDERS BY SELF HEATING SYNTHESIS PROCESS

SUMMARY

ZrB₂ and TiB₂ are one of the most significant metal borides. They are being used in various industrial areas from space technology to nuclear industry owing to their physical properties such as high melting point, high thermal/electrical conductivity and low density.

Present study was conducted in two main stages: Self-propagating high-temperature synthesis (SHS) reactions and leaching. ZrO₂, TiO₂, B₂O₃ were used as starting material and Mg used as a reductant to produce ZrB₂-TiB₂ powders via self propagating high temperature synthesis. Therefore, it was aimed to determine production parameters, leaching conditions and comprehensive examination of final product features. The samples were characterized by using chemical analysis (AAS), XRD, XRF and SEM/EDS techniques.

As known, Turkey has the biggest reserve of boron minerals minerals. This potential must be manipulated to produce valuable high technology ceramic materials. Apparently, ZrB₂ and TiB₂ which are called as high-tech ceramics have auspicious potential for industrial usage. The reason is that why ZrB₂ and TiB₂ is chosen as a research topic.

Metal borides generally have a metallic (grey colored) appearance. The most remarkable properties of the binary metal borides are high melting point and very high hardness. Other important properties of binary metal borides are high thermal shock resistance, resistance to corrosion, high wear resistance and chemical stability at high temperatures. On the other hand, like other advanced ceramic materials, metal borides are brittle. They become a more ductile as temperature increases but at the same time their hardness decreases.

Zirconium and titanium are transition metal,so ZrB₂ and TiB₂ are transition metal borides. Its atomic distribution is one zirconium and two boron atoms. ZrB₂ consists of two dimensional networks of boron atoms. It has a melting point temperature near 3250°C. Titanium diboride has hexagonal crystal structure. . It has a melting point temperature approximately 3225°C. It is covalently bonded atomic structure provides the hardness values as high as 45 GPa.

There are many usage area of metal borides in industry such as, impact resistant armors, cutting tools, aluminium evaporation crucibles, wear resistant coatings and aluminium electrolysis cathodes.

SHS process can be used for the production of advanced ceramics, Intermetallics, Organic and inorganic compounds, Oxygen free single crystals, Polymers. Reaction is initiated from the surface of the mixture with heat flux, such as heated wire or laser.

After initiation reaction becomes self sustaining and propagates into reaction mixture. All of the mixture was reacted and SHS products obtained.

The SHS process has some important advantages such as a very short processing time, Less energy requirement, Simple processing, Sub-micron sized particles, High purity products without carbon content.

Specific heat is the main process parameter; it is to estimate whether a SHS reaction process is self sustaining or not. The Specific Heat is the amount of heat required to change a unit mass of a substance by one degree in temperature. Furthermore, for the main reaction in the present study specific heat was calculated and it is between the value of 2250-4500 J/g.

Another main process parameter is adiabatic temperature and also it shows to reaction is self-sustaining or not. According to adiabatic temperature the $\text{ZrB}_2 - \text{TiB}_2$ production reaction is high enough for self sustaining. Adiabatic temperature was calculated by using FactSage Thermodynamic Databases. Effects of initial mixture on SHS products was also investigated by using Factsage programme.

The first step of the study is the self-propagating high-temperature synthesis process. Boron oxide, the technical grade of ZrO_2 , TiO_2 and Mg powder as raw materials. 100 gram specimens of the powder mixtures prepared with different molar ratios were examined during the SHS process. Nine different sample of initial mixture had been created.

The powder mixture was charged into the crucible and the W resistance wire was placed at the top of the mixture. A cover was used to close the crucible and inert argon gas was purged into the system. The reaction was realized by passing electricity through the resistance wire. By the end of the SHS experiments, a black and spongy solid form had been obtained.

Second step is the leaching process where the MgO and Mg-borates were tried to remove from ZrB_2 by HCl leaching process due to this exothermal reaction. The theoretical HCl acid concentration required was calculated.

All the leaching experiments were investigated at a 1/5 S/L ratio and 400 rpm stirring rate with 20 gram specimens. After the S/L separation $\text{ZrB}_2 - \text{TiB}_2$ based filter cakes were obtained.

The XRD analysis of the SHS products obtained from the reaction given in the literature is given. The main phases were determined as ZrB_2 , TiB_2 and MgO. Unreacted ZrO_2 and TiO_2 phases were determined also. These phases can not be removed by HCl leaching. Also some Mg-borates phases have formed.

The XRD analysis of the leach-cake products we observed that approximately MgO and Mg-borates phases was eliminated. Optimum condition of leaching was defined as at 80°C using HCl acid and during 60 minutes.

The result of chemical analyses which were conducted to leaching solution and XRD analyses of leaching cake, it is observed that ZrB_2 - TiB_2 composite ceramic powder was formed and within the determined nine different sample it can be seen that MgO and Mg-borates phases mostly eliminated.

The powder mixture was charged into the crucible and the W resistance wire was placed at the top of the mixture. A cover was used to close the crucible and inert argon gas was purged into to the system. The reaction was realized by passing electricity through the resistance wire. By the end of the SHS experiments, a black and spongy solid form had been obtained.

This is an ongoing study and we aim to sintering this powders and make target for thin film applications, and determine this materials, hardness, densification and other mechanical properties.

Consequently, standart zirconium diboride and titanium diboride composite ceramic powders has been produced. Also high technologic $\text{TiB}_2\text{-ZrB}_2$ ceramic composite powders has been produced by one stage.

1. GİRİŞ

Günümüzde teknolojinin hızla ilerlemesine bağlı olarak ileri teknoloji seramiklerin endüstride tüketimi artmaktadır. İleri teknoloji seramikleri kendi içinde karbürler, borürler, nitrürler ve silisitler şeklinde alt gruplara ayrılabilirler.

Borürler, ileri teknoloji seramikler içerisinde önemli bir alt gruptur. Bor elementinin metal veya ametal ile yaptığı bileşikler borür olarak adlandırılmaktadır. IVB grubu metal borürlerinden olan ZrB_2 ve TiB_2 bu grubun genel özellikleri olan yüksek sertlik, yüksek ergime noktası, yüksek termal iletkenlik, yüksek elektriksel iletkenlik, düşük yoğunluk ve yüksek kimyasal kararlılık gibi özellikleri taşırlar. Bu özellikler sayesinde metalurji, uçak-uzay sanayi, nükleer uygulamalar gibi geniş bir alanda kullanılmaktadırlar. IVB grubu metal borürler, karbotermik redüksiyon, metalotermik redüksiyon, ergimiş tuz elektrolizi ve toz metalurjisi yöntemleri ile üretilebilmektedir [1].

Zirkon ($ZrSiO_4$) ve baddeleyit (ZrO_2) mineralleri bilinen en önemli zirkonyum kaynaklarıdır. Bu minerallerin ağırlıklı olarak ABD, Avustralya, Brezilya, Hindistan ve Rusya'da bulunmakta olup Dünya rezervinin yaklaşık 56 milyon ton olduğu öngörülmektedir [2].

Bilinen en önemli titanyum kaynakları rutil (TiO_2) ve ilmenit ($Fe-TiO_3$) mineralleridir. Bu minerallerin ABD, Avustralya, Sri Lanka, Yeni Zelanda, Uruguay ve Mozambik'de bulunmakta olup dünya rezervi yaklaşık 600 milyon ton olduğu tespit edilmiştir [3].

Dünya bor rezervlerinin %76'sı ülkemizde bulunmaktadır. En yüksek bor (ağırlıkça %) içeriğine sahip minerallerden olan kolemanit (%50,8 B_2O_3), üleksit (%43 B_2O_3), ve boraks (%36,5 B_2O_3) ülkemizde bulunmaktadır. Ülkemizde bulunan rezervler genellikle kolemanit ağırlıklıdır ve kolemanit rezervi 1,4 milyar ton civarındadır [4].

Bu çalışmada, nispeten kolay bir üretim methodu olan kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) yöntemi ile zirkonyum diborür- titanyum diborür kompozit seramik tozlarının birlikte üretim koşulları belirlenmeye çalışılmıştır. Hammadde olarak ZrO_2 , TiO_2 , B_2O_3 ve redükleyici olarak magnezyum metal tozu kullanılmıştır.

Tez çalışması kapsamında, SHS yöntemi ile elde edilen ZrB_2 - TiB_2 kompozit seramik tozunun üretilmesi ve elde edilen ürünlerin hidrometalurjik yöntemlerle saflaştırılarak son ürünün özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

2. TEORİK İNCELEME

2.1 Bor

Türkiye bor yatakları, Dünya'nın en büyük ve yüksek tenörlü kolemanit, üleksit ve boraks (tinkal) yatakları olup (sırasıyla %30, %29 ve %25 B_2O_3), dünya ihtiyacını 500 yıl tek başına karşılayabilecek boyuttadır. Türkiye' deki bor yatakları, madencilik yönünden kolay çıkarılabilir niteliği ve ulaşım noktalarına yakınlığı bakımından dünyada rakipsizdir. Tüm dünya ülkeleri, çok yaygın kullanımı olan üleksit ve kolemanit mineralleri yönünden Türkiye'ye bağımlıdır. Dünya ham bor gereksiniminin % 95'i Türkiye tarafından karşılanmaktadır. Ülkemiz, bor kaynaklarının bu zenginliğine karşın dünyanın toplam 1,2 milyar dolarlık konsantre ve rafine bor üretimindeki gelirinin ancak % 21'ini alabilmektedir [5].

2.1.1 Borun genel özellikleri

Atom numarası 5, atom ağırlığı 10.81 olan ametal özelliklere sahip periyodik sistemin 3A grubunda yer alan bor elementi kütle numaraları 10 ve 11 olan iki karalı izotoptan oluşmaktadır. Doğada serbest olarak bulunmayan bor; ortoborik asit, alkali metal ve toprak alkali metal boratlar formundaki oksijene bağlanmış bileşikler halinde bulunmaktadır [5].

Elementer bor, ilk defa 1808 yılında Gay-Lussac ve Sir Humphry Davy tarafından keşfedilmiştir. Ancak 1895 yılında ilk defa Henry Moissan, bor oksitin magnezyum ile indirgenmesiyle %86 saflıkta bor elde etmiştir. Moissan prosesi halen yüksek saflıkta amorf borun ticari olarak üretimine temel oluşturmaktadır. Daha yüksek saflıktaki bor ancak BCl_3 'ün bozunmasıyla elde edilebilir [2].

Yeryüzün 51. yaygın elementi olan bor yer kabuğunda, toprakta, kayalarda ve suda bolca bulunmaktadır. Toprağın ve suyun bor içerikleri sırasıyla 10–20 ppm, 0.5–9.6 ppm aralığındadır. Yüksek konsantrasyonda ve ekonomik boyuttaki bor yatakları, daha çok Türkiye ve Amerika'nın kurak volkanik ve hidrotermal aktivitesinin yüksek olduğu bölgelerde bulunmaktadır [5].

Çizelge 2.1 :Bor elementinin genel özellikleri [2].

Genel Özellikler	
Renk	Beyazımsı gri
Kristal Yapı	Rhombohedral
Atom numarası	5
Atom ağırlığı	10,81 g/mol
Ergime noktası	2100 °C
Kaynama noktası	3930 °C
Yoğunluk	2,34 g/cm ³
Özgül Isı (25 °C)	0,309 cal/g
Elektriksel Direnç (20 °C)	1,5 x 10 ⁴ ohm-m
Termal İletkenlik (27 °C):	27,4 W / m K
Sertlik	49000 MPa (Vicker's)

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. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda saf oksijen ile reaksiyona girerek bor oksit (B₂O₃), aynı koşullarda azot ile bor nitrit, ayrıca bazı metaller ile magnezyum borit (Mg₃B₂) ve titanyum diborit (TiB₂) gibi endüstride kullanılan bileşikler oluşabilmektedir [2] .

Kristal bor, önemli ölçüde hafiftir, serttir, çizilmeye karşı mukavemetlidir ve ısıya karşı dayanıklıdır. Bor yanıcıdır ancak tutuşma sıcaklığı yüksektir. Yanma sonucunda kolaylıkla aktarılabilecek katı ürün vermesi ve çevreyi kirletecek emisyon açığa çıkarmaması gibi özelliğe sahip olduğundan dolayı katı yakıt hücresi olarak kullanılmaktadır [2].

2.1.2. Bor mineralleri

Tabiatta yaklaşık 230 çeşit bor minerali mevcuttur, fakat ekonomik açıdan önemli olanlar kalsiyum, sodyum ve magnezyum elementleri ile hidrat bileşikleri halinde bulunan bor mineralleridir. Bor madenlerinin değeri genellikle içindeki % B₂O₃ ile ölçülmekte ve yüksek oranda B₂O₃ bileşiğine sahip olanlar daha değerli kabul edilmektedir [5].

En zengin borat yatakları kimyasal çökelme sonucu gölsel ortamlarda meydana gelmektedir. Volkanik etkinlik, birikim oluşturabilecekleri bir havza olması ve bölgede kurak, yarı kurak iklim olması önemli koşullardır. Borat oluşumu gölsel ortamlar dışında denizde oluşan tuz yatakları içinde de görülmektedir. Ancak bu tür ortamlarda meydana gelen boratlar genellikle ekonomik değere sahip değildir. Bor mineralleri yeraltındaki mağmanın yeryüzüne doğru yükselirken kristallenmesi sonucu da oluşmaktadır. Bunların dışında bir başka oluşum biçimi ise mağmanın yer altından yükselirken sokulum yapması ve yüzeye yaklaşırken soğuma sırasında çevredeki farklı kayaçların yüksek ısı ve basınçtan etkilenmesi ve bu değişimle birlikte bor elementinin oluşmasıdır.

Ülkemizde yer alan borat yatakları; Miyosen yaşlı playa-göl ortamlarında oluşmuştur. Yataklara bor minerallerinin çökelişi Ca-boratlar ile başlayarak Ca-Na ve Na-boratlar olarak devam etmektedir. Borat yataklarını oluşturan playa göllerindeki tortulların litolojisi, birbirlerinden az çok farklılıklar göstermesine karşın, genellikle çakıltı, kumtaşı, tuf, tüfit, kıltaşı, marn ve kireçtaşlarından oluşur.

Ekonomik boyutlardaki bor yatakları, borun oksijen ile bağlanmış bileşikleri halinde daha çok Türkiye, ABD, Rusya, Arjantin, Kazakistan, Çin, Bolivya, Peru ve Şili'nin kurak, volkanik ve hidrotermal aktivitesi yoğun olan bazı bölgelerinde bulunmaktadır. Türkiye dünya bor rezervlerinin % 64'lük kısmına sahip olmasının yanı sıra, son ürünlerin karakterlerini olumsuz yönde etkileyen istenmeyen safsızlık oranının çok düşük olması ve yüksek miktarda B_2O_3 içermesi nedeniyle bor minerallerinin işletmeciliğinde daha avantajlıdır. Türkiye rezervlerinin % 37'si Bigadiç, % 34'ü Emet, % 28' i Kırka ve % 1'i Kestelek bölgesinde bulunmaktadır [5].

2.1.3. Bor rezervleri

Ülkemiz bor rezervleri açısından çok zengin bir coğrafyada konumlanmaktadır. Bor oksit (B_2O_3) bazında 1 milyar 297 milyon ton olan dünya toplam bor rezervinin ülkelere göre dağılımı ve dünya tüketimini tek başına karşılama kapasitelerine göre rezerv ömürleri Çizelge 2.2 'de verilmektedir. Türkiye bor rezervlerinin % 37'si Balıkesir (Bigadiç, Susurluk), % 1'i Bursa (Kestelek), % 28'i Eskişehir (Kırka), % 34'ü Kütahya (Emet) illerinde yer almaktadır. ve bu rezervlerden Eskişehir-Kırka bugüne kadar bilinen dünyanın en büyük rezervidir.

Çizelge 2.2 : Dünya toplam bor rezervleri ve rezerv ömürleri [5].

Ülke	Toplam Rezerv (bin ton B ₂ O ₃)	Rezerv Oranı (%)	Rezerv Ömrü (yıl)
Türkiye	803.000	62	514
ABD	209.000	16	134
Rusya	140.000	10.7	87
Çin	36.000	2.8	23
Şili	41.000	3.2	26
Bolivya	19.000	1.5	12
Peru	22.000	1.7	14
Arjantin	9.000	0.7	6
Sırbistan	3.000	0.2	2
Kazakistan	15.000	1.2	3
Toplam	1.297.000	100	821

Ülkemizdeki görünür bor rezerv miktarı ve bu rezervin mineral gruplarına göre dağılımı Çizelge 2.3’ de verilmektedir. Çizelge 2.3’ de ki veriler, ekonomik olarak kullanılabilecek cevherlerin % 100 B₂O₃ bazındaki miktarlarını esas almaktadır ve ülkemiz rezervlerinin ağırlıklı olarak kolemanitten oluştuğunu göstermektedir. Ülkemizdeki 1.4 milyar ton dolaylarındaki kolemanite karşılık diğer ülkelerdeki toplam kolemanit rezervi 100 milyon ton civarındadır [5].

Çizelge 2.3: ETİ Holding A.Ş.’nin bor rezervleri [5]

Mineral	Bulunduğu Yer	Rezerv (Milyon Ton)	Tenör (%B ₂ O ₃)
Tinkal	Eskişehir/Kırka	605,5	25,8
	Kütahya/Emet	835,6	27,5-28,5
Kolemanit	Balıkesir/Bigadiç	576,4	29,4
	Bursa/Kestelek	7,7	25,3
Üleksit	Balıkesir/Bigadiç	49,2	29,1

Ülkemiz dünya bor rezervlerinin çoğuna ve bununla birlikte, kullanıldığı alanlarda ürünlerin karakterini olumsuz yönde etkilediği için istenmeyen safsızlıkların çok düşük olmasının sağladığı yüksek talep ve açık işletmeciliğin getirdiği maliyet

avantajlarına da sahiptir. Bu nedenle, dünya ham bor ticaretinin tamamına yakını ülkemizin elinde bulunmaktadır.

Son 30 yılda dünya bor üretiminin büyük bölümü Rusya, Türkiye ve ABD tarafından gerçekleştirilmiştir. Dünyadaki iki ana üretici, Rio Tinto/ABD ve Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü/Türkiye'dir. Dünya üretimindeki artışın en önemli etkenlerinden biri, Türkiye'nin üretiminin son 30 yılda 300 bin tondan 1.5 milyon tonlara ulaşan artışıdır. Üretimde toplam tonaj bazında Türkiye birinci sırada iken, B2O3 bazında ABD birinci sırada bulunmaktadır. Eti Holding A.Ş.'nin, ham ürün olarak pazarladığı ve rafine ürün üretiminde kullandığı konsantre bor cevherleri tinkal ve kolemanittir. Üleksit ise, sadece konsantre ürün olarak satılmaktadır. Elde edilen rafine ürünler ise, boraks, borik asit ve sodyum perborattır. ABD'nin katma değeri yüksek işlenmiş bor ürünleri üretirken, Ülkemizin ham bor üretimine ağırlık verdiği görülmektedir. Bu sebeple, US Borax şirketi, dünyadaki bor pazarının yaklaşık % 65'lik, Eti Holding ise % 21'lik payına sahip olmuştur. Rezervlerimizin diğer ülkelere göre çok yüksek olmasına ya da pazarın ikinci büyük pay sahibi olmamıza karşın, elde ettiğimiz gelir çok düşük kalmaktadır [5].

2.1.4 Borun kullanım alanları

Bor elementi sanayide çok geniş bir kullanım alanına sahiptir ve ilerleyen teknolojiye bağlı olarak kullanım alanları günden güne genişlemektedir. Bor elementinin kullanıldığı başlıca alanlar şu şekildedir [7]:

1. Cam sanayi: Bor, ergimiş haldeki cam ara mamulüne katıldığında onun viskozitesini arttırıp, yüzey sertliğini ve dayanıklılığını yükselttiğinden ısıya karşı izolasyonunun gerekli görüldüğü cam mamullerine katılmaktadır.
2. Seramik sanayi: Emayelerin vizkozitesini ve doyunlaşma ısını azaltan borik oksit % 20'ye kadar kullanılabilir. Seramiği çizilmeye karşı dayanıklı kılan bor ağırlıkça % 3-24 miktarında kolemanit halinde sırlara katılmaktadır.
3. Nükleer sanayi: Atom reaktörlerinde borlu çelikler, bor karbürler ve titan bor alaşımları kullanılmaktadır. Paslanmaz borlu çelik, nötron absorbanı olarak tercih edilmektedir.
4. Temizleme ve beyazlatma sanayi: Sabun ve deterjanlara mikrop öldürücü (jermisit) ve su yumuşatıcı etkisi nedeniyle ağırlıkça % 10 boraks dekahidrat ve

beyazlatıcı etkisini artırmak için toz deterjanlara ağırlıkça % 10-20 oranında sodyum perborat katılmaktadır.

5. Yanmayı önleyici maddeler: Borik asit ve boratlar selülozik maddelere, ateşe karşı dayanıklılık sağlarlar. Tutuşma sıcaklığına gelmeden selülozdaki su moleküllerini uzaklaştırırlar ve oluşan kömürün yüzeyini kaplayarak daha ileri bir yanmayı engellerler. Bor bileşikleri plastiklerde yanmayı önleyici olarak giderek artan oranlarda kullanılmaktadır.

6. Tarım: Bor mineralleri bitki örtüsünün gelişmesini artırmak veya önlemek amacıyla kullanılmaktadır.

7. Metalurji: Boratlar yüksek sıcaklıklarda düzgün, yapışkan, koruyucu ve temiz, çapaksız bir sıvı oluşturma özelliği nedeniyle demir dışı metal sanayinde koruyucu bir curuflaştırıcı (flaks) ve ergitmeyi hızlandırıcı madde olarak kullanılmaktadır. Bor bileşikleri, elektrolit kaplama sanayinde, elektrolit elde edilmesinde sarf edilmektedir. Borik asit nikel kaplamada, fluoboratlar ve fluoborik asitler ise; kalay kursun, bakır, nikel gibi demir dışı metaller için elektrolit olarak kullanılmaktadır. Alaşımlarda, özellikle çeliğin sertliğini artırıcı olarak kullanılmaktadır. Bu konuda ferrobora oldukça önem kazanmıştır. Çelik üretiminde 50 ppm bor ilavesi çeliğin sertleştirilebilme niteliğini geliştirmektedir .

2.2 Kompozit Malzemeler

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 [8].

2.3 Borürler

2.3.1 Metal borürler

Metal borürler, bor elementinin metal ve ametaller ile oluşturduğu bileşiklere verilen genel isimdir. Diborür bileşimindeki borürler bu bileşik ailesi içerisinde önemli bir yer teşkil eder.

Metal borürler, kimyasal formüllerindeki metal:bor oranına göre tanımlanır. Günümüzde 5:1 ile 1:66 arasında değişen 24 farklı metal:bor oranına sahip metal borür bileşiği mevcuttur. Birçok metal-bor sistemi birden fazla metal borür içermekle beraber en çok rastlanan metal borür formları monoborür, diborür, tetraborür, hekzaborür, dekaborür ve hektaborürdür.

Metal borürlerin en belirgin özellikleri, oksitli yapıdaki seramiklere göre yüksek ergime sıcaklığı, yüksek sertlik, yüksek termal ve elektriksel iletkenlik, iyi aşınma, termal şok ve korozyon direncine sahip olmalıdır. Diborürlerin çoğu geçiş metallerinin bileşikleridir. Metal diborürler yüksek sıcaklık malzemeleri oldukları için karbürler, nitrürler ve silisidler gibi refrakter sert metalik bileşikler grubuna dahil edilirler. Yüksek sıcaklıkta en kararlı diborürler titanyum, zirkonyum ve hafniyum diborürleridir. İki'den fazla bor elementi içeren metal borürler en yüksek ergime sıcaklığına sahip metal borürlerdir. Öte yandan metalce zengin metal borürlerin ergime sıcaklığı, yapısında yer alan metalin ergime sıcaklığına yakın olacak kadar düşüktür. [9]. Zirkonyum ve titanyum elementleri IVB grubuna ait geçiş metallere aittir ve IVB grubu metal borürlerin genel özellikleri şu şekilde özetlenebilir:

1. Yüksek sertlik
2. Yüksek ergime noktası
3. Yüksek termal iletkenlik
4. Yüksek elektrik iletkenliği
5. Düşük yoğunluk
6. Yüksek kimyasal kararlılık

2.3.2 Metal borürlerin kullanım alanları

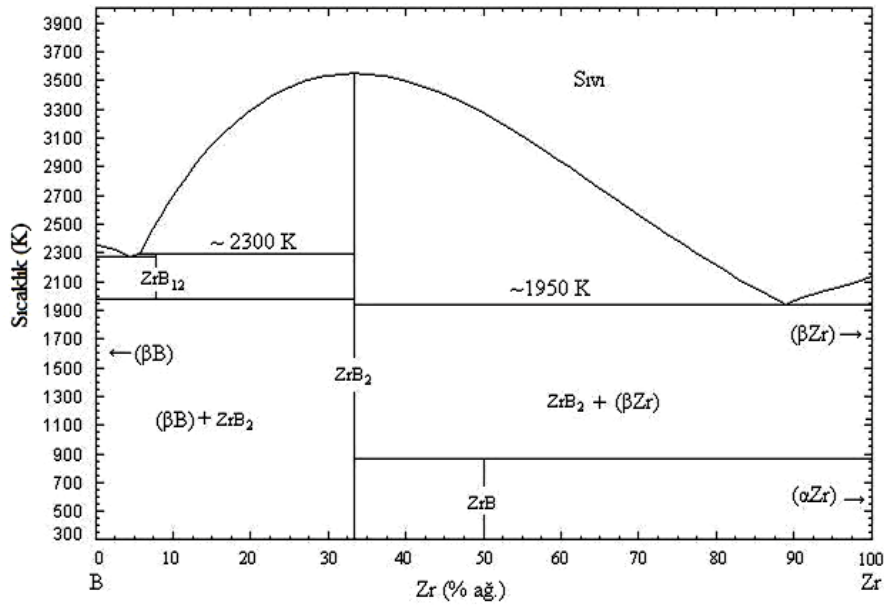
Metal borürler yüksek aşınma direnci, yüksek sıcaklıklarda oksidasyon dayanımı özelliklerinin yanı sıra yüksek sertlik, elektrik iletkenliği, asit ve erimiş metal

dayanımı ve yüksek ısıda elastikiyet gibi üstün özellikleri sayesinde endüstride çok geniş bir kullanım alanına sahiptir ve ilerleyen teknolojiye bağlı olarak bu kullanım alanları günden güne genişlemektedir. Metal borürlerin genel kullanım alanları aşağıda verilmektedir [9].

1. Nükleer Sanayi
2. Uzay-havacılık sanayii
3. Savunma Sanayii (Kurşun geçirmez malzemeler)
4. Kesici takımlar
5. Isıya dayanıklı kaplama malzemeleri

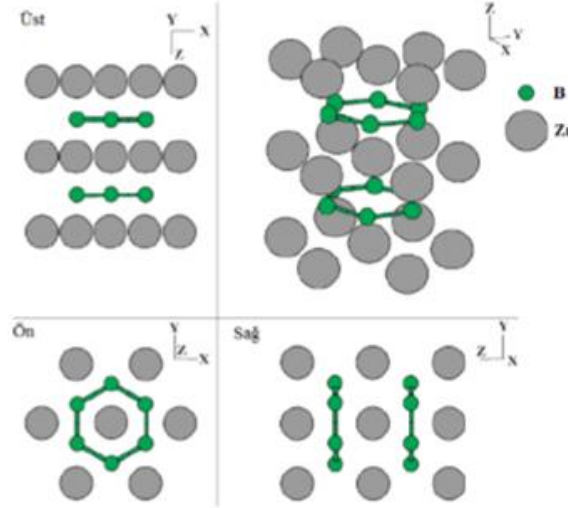
2.4 Zirkonyum diborür

Şekil 2.1’de Zr-B sistemine ait faz diyagramı görülmektedir. Faz diyagramından da açıkça anlaşılabacağı gibi 3250 °C sıcaklıkta ergime noktasına sahiptir. Zr-B sisteminde çeşitli fazlar olmasına rağmen termal ve kimyasal olarak kararlı olan faz ZrB_2 dir [10].



Şekil 2.1 : Zirkonyum – Bor faz diyagramı [10].

Zirkonyum diborür hekzagonal yapıda kristallenir. Şekil' 2.2 de ZrB_2 nin kristal yapısının şematik gösterimi bulunmaktadır. Şekil 2.2' den de anlaşılğı üzere birim hücre MB_2 formülündedir ve her bor atomu, 3 adet bor ve 6 adet zirkonyum atomu tarafından çevrelenmektedir [9].



Şekil 2.2 : ZrB_2 kristal yapısının farklı yönlerden görünüşü [9].

ZrB_2 yüksek sertlik, yüksek ergime noktası, yüksek termal şok direnci, yüksek elektriksel iletkenlik, düşük yoğunluk ve yüksek kimyasal kararlılık gibi özelliklere sahiptir [9]. ZrB_2 'nin fiziksel ve mekanik özellikleri Çizelge 2.4.' de gösterilmiştir. Çizelge 2.5' de ZrB_2 ' ye ait termodinamik özellikler gösterilmektedir. ZrB_2 'nin çözünme ve oksidasyon davranışları ise çizelge 2.6 da gösterilmiştir.

Çizelge 2.4: ZrB_2 'ün Fiziksel ve Mekanik Özellikleri [9].

Fiziksel Özellikler	
Mol Ağırlığı (g/mol)	112,8
Renk	Gri
Kristal Yapısı	Hegzagonal
Latis parametreleri (nm)	a=0,3169
Termal Genleşme Katsayısı α ($10^{-6}/K$)	5,9 – 6,5
Termal İletkenlik Katsayısı κ (W/m.K)	23,6 – 24,1
Mikro sertlik (1N) (GPa)	17,9
Young Modülü, E (GPa)	496
Poisson Oranı, ν	0,144
Eğme Mukavemeti, $\sigma_{eğme}$ (MPa)	265
Basma Mukavemeti, σ_{basma} (MPa)	1587
Çekme Mukavemeti, σ_c (MPa)	198
Elektriksel Direnç, $\rho \times 10^8$ ($\Omega.m$)	9,7

Çizelge 2.5: ZrB₂'ün termodinamik özellikleri [9].

Termodinamik Özellikler (ZrB ₂)	
ΔH°_{298} (kJ/mol)	322,6
ΔG°_{298} (kJ/mol)	- 318,2
S°_{298} (J/mol.K)	36,0
$\Delta H^{\circ}_{\text{ergime}}$ (kJ/mol)	104,6

Çizelge 2.6: ZrB₂'ün çeşitli reaktifler ile etkileşimi [9].

Reaktif	Etkileşim Şartları	Çözünen miktar (% ağı.)	Kütle değişimi cinsinden oksidasyon miktarı, (g/m ²)
H ₂ O	-	0	-
HCl (1:1)	373K, 1 saat	> 50	-
HCl + H ₂ O ₂	1 saat	> 50	-
H ₂ SO ₄ (1:1)	1 saat	> 50	-
H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂	1 saat	> 50	-
HNO ₃ (1:1)	1 saat	< 5	-
H ₂ O ₂	1 saat	< 5	-
H ₂ O ₂ + H ₂ C ₂ O ₄	1 saat	> 50	-
H ₃ PO ₄ (1:1)	1 saat	100	-
NaOH (% 5)	353K, 1 saat	< 5	-
NaOH (% 25)	353K, 1 saat	25	-
NaOH (% 25)	1273K, 150 saat	-	300
	1373K, 20 saat	-	220
	1573K, 1 – 5 saat	-	90 – 270
	1673K, 0,5 – 3 saat	-	160 – 300

2.4.1 Zirkonyum diborür üretim yöntemleri

ZrB₂ üretimi birçok bilim adamı tarafından çalışılmış bir konu olup yüksek saflıkta ZrB₂ tozu üretmek için birçok yöntem geliştirilmiştir.

2.4.1.1 ZrB₂' nin elementlerinden direkt üretimi

ZrB₂ üretim yöntemlerinden birisi elementlerden direk sentezlenmesidir. Elementlerinden direkt üretilmesi için 1450 ° C'nin üzeri gibi yüksek aktivasyon sıcaklıklarına ihtiyaç vardır. ZrB₂' nin elementlerinden direkt olarak üretilmesi için gereken reaksiyon aşağıdaki gibidir [2]



2.4.1.2 ZrB₂' nin ergimiş tuz elektrolizi ile üretimi

Ergimiş tuz elektrolizi işleminde, kimyasal reaksiyonlar serbest bir alkali ya da alkalın toprak metal tahliyesi ile başlar. Serbest kalan metal, banyo içindeki borik oksidi azaltır ve ortamda serbest bor bulunmaktadır. Metalik borun bir kısmı ile zirkonyum ve metal borür üretimi ile reaksiyona girer. Ergimiş tuz elektrolizi banyosu ise CaO – CaF₂ – B₂O₃ – ZrO₂ ' den olmaktadır [11].

2.4.1.3 ZrB₂' ün karbotermik redüksiyon ile üretimi

Karbotermik redüksiyon; karbür, borür ve nitrür yapıları bileşikler üretmek için kullanılan yüksek enerji gereksinimi duyan bir üretim yöntemidir. Borür sentezi için metal oksit ve karbonun yanı sıra bor kaynağı olarak elementel bor veya bor içeren bir karbon kaynağı kullanılması gerekmektedir. Bütün karbotermik redüksiyon reaksiyonları yan ürün olarak CO gazı açığa çıkaran, çok enerji gerektiren endotermik oluşumlar olmakla beraber, termodinamik olarak redüksiyonun gerçekleşmesi çok yüksek sıcaklıklarda mümkün olmaktadır [9,12].



2.4.1.4 ZrB₂'nin metalotermik redüksiyon ile üretimi

Metalotermik redüksiyon, bir metal oksit veya metal halojenür ile diğer bir metal arasında meydana gelen bir yer değiştirme reaksiyonudur.



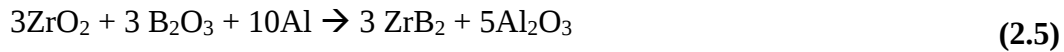
Termodinamik olarak reaksiyonun gerçekleşmesi için reaksiyonun Gibbs serbest enerjisinin negatif olması gereklidir, bu da Me₂'nin oksijene veya halojenürlere olan ilgisinin Me₁'e göre daha fazla olmasını gerektirmektedir [9]. Metalotermik redüksiyon redükleyen cinsine göre farklı sınıflara ayrılır;

1. Kalsiyotermik Redüksiyon

2. Magnezyotermik Redüksiyon

3. Alüminotermik Redüksiyon

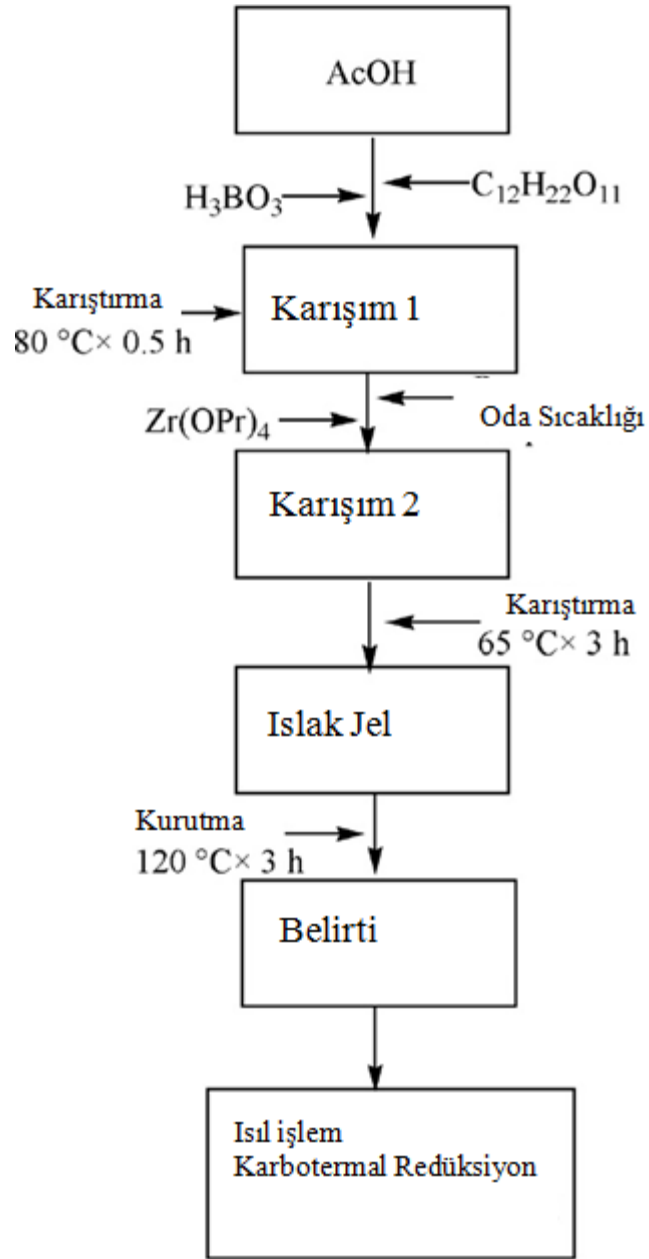
Aşağıdaki denklemlerde ise aluminotermik ve magnezyotermik reaksiyonlar görülmektedir.



2.4.1.5. Sol-Jel prosesi ile üretimi

Moleküler ön başlatıcıların hidroliz ve kondenzasyonuna dayanan sol- jel sentezi, inorganik malzemeler hazırlamak için geniş bir yelpazede kullanılmaktadır. Sol- jel tekniği hem inorganik hem de organik-inorganik hibrit polimerlerin elde edilmesinde çok kullanışlı bir yöntemdir. Bu tekniğin temel avantajı tüm prosesin oldukça ılımlı koşullarda yürütülmesidir. Katı hal proseslerinin aksine sol- jel prosesi, son ürüne ön başlatıcı türlerinin dönüşümü sırasında reaksiyon yolunda moleküler seviyede kontrol imkânı sunmaktadır.

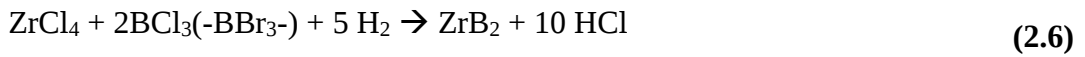
Yüksek saflıkta ZrB₂ parçacıklar zirkonyum N-prop oksit (Zr(OPr)₄), borik asit (H₃BO₃), sukroz (C₁₂H₂₂O₁₁) ve asetik asit kullanılarak sol-jel yöntemi ile sentezlenebilmektedirler. AcOH kimyasal modifiye edici ve Zr(OPr)₄ hidrolizi kontrol etmek için bir çözücü olarak kullanılmaktadır. Sol-Jel method akış şeması şekil 2.3'de gösterilmektedir [13].

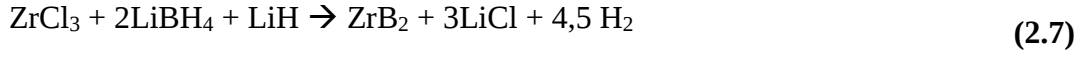


Şekil 2.3: Sol-Jel metodu ile ZrB_2 üretiminin gerçekleştirilmesi [13].

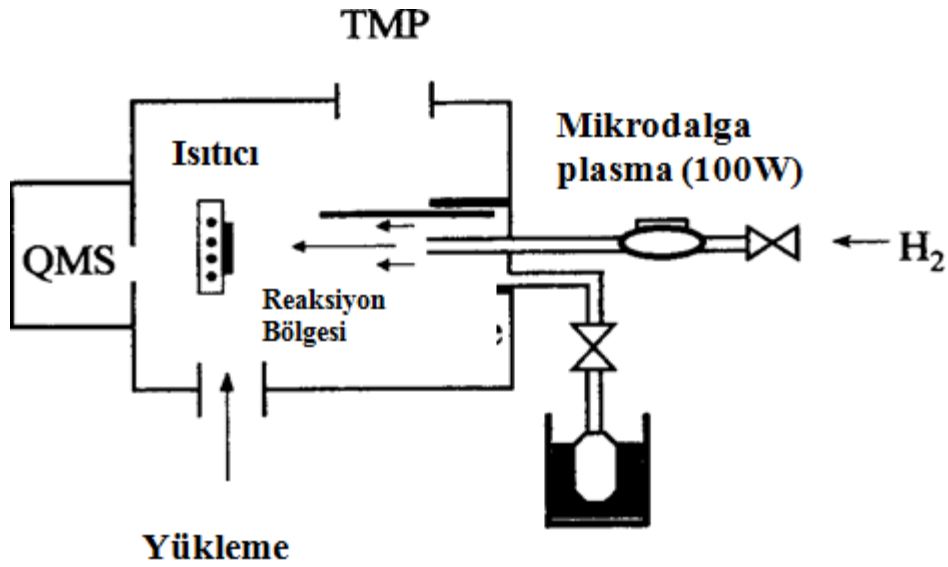
2.4.1.6 CVD yöntemi ile üretim

Bu yöntemde, bir gaz karışımı sıcak bir alt tabaka yüzeyine gönderilerek ve ince bir borür film yüzeyi bu alt-tabaka yüzeyi üzerinde meydana getirilmektedir. Gaz fazı sentezinde kullanılan reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir.





Gaz fazı sentezi yöntemi ise Şekil 2.4 de şematik olarak gösterilmiştir. Substrat yüzeyi elektrikli ısıtıcılarla veya indüksiyon yöntemi ile ısıtılmaktadır. Sıcak yüzey üzerinde gönderilen gaz karışımının redüksiyonu ile ince bir film tabakası oluşur. Bu yöntem, chemical vapor deposition (CVD) olarak adlandırılır. Sıcaklık değişimi 700-1300 C° aralığındadır.



Şekil 2.4: CVD prosesinin şematik görünüşü [26].

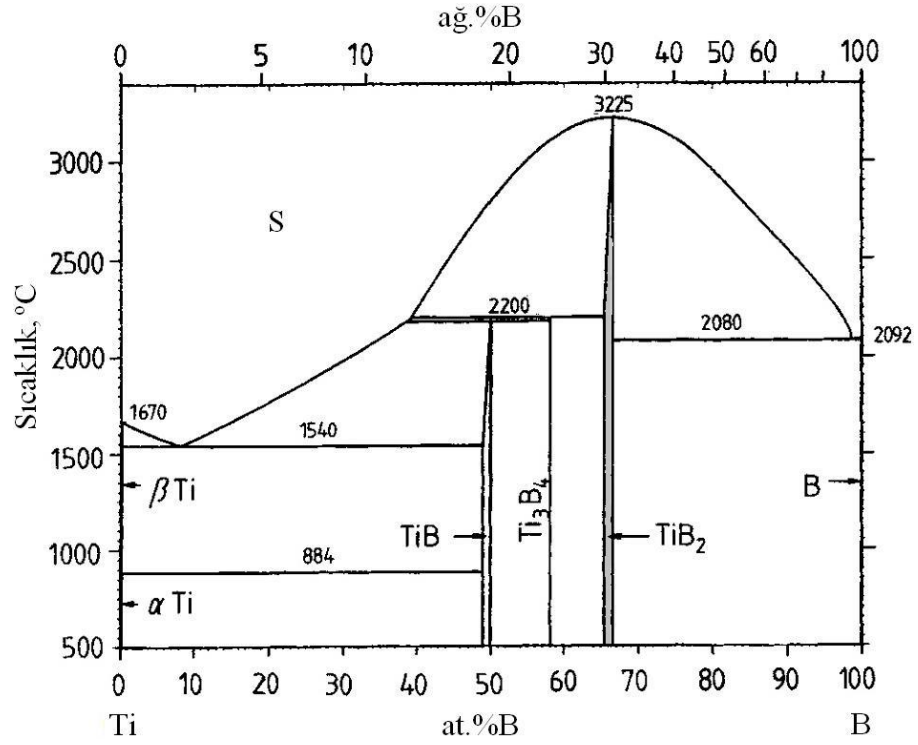
2.5 Titanyum diborür

TiB₂ bir geçiş metali borürü olup, Ti-B sistemine ait ağırlıkça %31,1 bor içeren bir titanyum borürüdür. Şekil 2.5'te Ti-B sistemine ait faz diyagramı görülmektedir. Faz diyagramından da açıkça anlaşılacağı gibi TiB₂ 'nin ergime noktası 3215 °C' dir. TiB₂, zirkonyum seramik bileşikler gibi metalik bağlara da sahip bir bileşik olup, ileri teknoloji sert seramik malzemeler grubuna dahil edilmektedir [15].

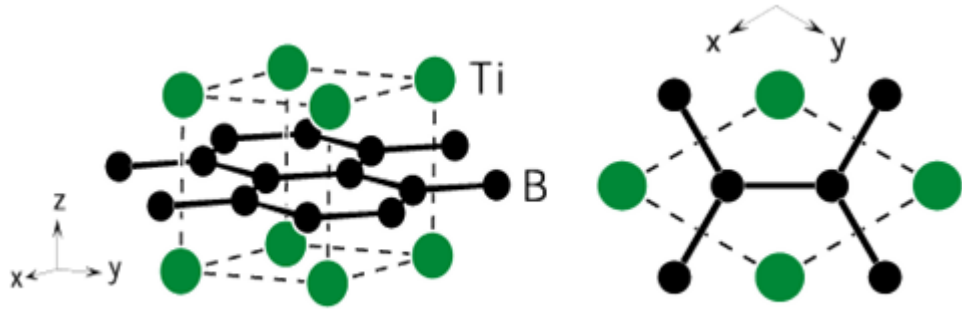
Titanyum diborür hekzagonal yapıda kristallenmekte olup Şekil 2.6'de ise TiB₂' ye ait kristal yapı gösterilmiştir.

TiB₂ yüksek ergime sıcaklığı, yüksek sertlik, yüksek aşınma direnci, yüksek elektriksel iletkenliği ile asit ve ergimiş metallere karşı iyi korozyon direncine sahiptir. TiB₂' ye

ait fiziksel ve mekanik özellikler ise Çizelge 2.7’de gösterilmiştir [15]. TiB_2 ’ ye ait termodinamik özellikler çizelge 2.8 de gösterilmiştir.



Şekil 2.5: Titanyum Diborür Faz Diyagramı [16].



Şekil 2.6: TiB_2 kristal yapısının görünüşü [15].

TiB_2 ’ e ait üç boyutlu ve iki boyutlu düzlemde ki kristal yapısının görünüşü Şekil 2.6’da verilmektedir.

Çizelge 2.7 : TiB₂'ün Fiziksel ve Mekanik Özellikleri [15].

Fiziksel ve Mekanik Özellikler	
Mol Ağırlığı (g/mol)	69,48
Renk	Gri
Teorik Yoğunluk (kg/m ³ .10 ⁻³)	4,52
Ergime Sıcaklığı (°C)	3215
Kristal Yapısı	Hegzagonal
Latis parametreleri	a=0,3023 (nm)
Termal Genleşme Katsayısı α (10 ⁻⁶ /K)	6,4 – 9,2
Termal İletkenlik Katsayısı κ (W/m.K)	24,24-25,92

Çizelge 2.8 : TiB₂'nin Termodinamik Özellikleri [2].

Termodinamik Özellikler	
ΔH° , kJ/mol	-279,5
ΔG° , kJ/mol	-275,3
S° , J/mol·K	28,5
ΔH_{erg} , kJ/mol	100,4

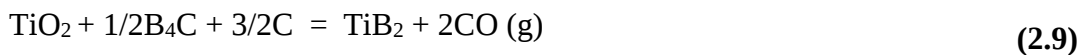
2.5.1 Titanyum diborür üretim yöntemleri

TiB₂'nin literatürde yer alan çok çeşitli üretim yöntemleri vardır. Ticari TiB₂ üretimi karbotermik yöntemle, TiO₂, B₄C ve karbon kullanarak yapılmaktadır. Bunun dışında metalotermik redüksiyonu takiben asitte çözümlendirme, ergimiş tuz elektrolizi, toz metalurjisi ve aerosol prosesleriyle de TiB₂ üretmenin mümkün olduğu literatürde belirtilmiştir.

2.5.1.1 TiB₂'nin Karbotermik Redüksiyon ile Üretimi

Karbotermik redüksiyon; karbür, borür ve nitrür yapıları bileşikler üretmek için kullanılan yüksek enerji gereksinimi duyan bir üretim yöntemidir. Borür sentezi için metal oksit ve karbonun yanı sıra bor kaynağı olarak elementer bor veya bor içeren bir karbon kaynağı kullanılması gereklidir. Bütün karbotermik redüksiyon reaksiyonları yan ürün olarak CO gazı açığa çıkaran, çok enerji gerektiren endotermik oluşumlar olmakla beraber, termodinamik olarak redüksiyonun gerçekleşmesi çok yüksek sıcaklıklarda mümkün olmaktadır. [2]

TiB₂'nin üretimi iki farklı reaksiyon üzerinden gerçekleşmektedir.





Reaksiyon sonucunda karbonmonoksit çıkışı gözlemlenir. Bu iki reaksiyon arasındaki temel fark ise başlangıç bileşiklerinin farklı olmasıdır. İkinci reaksiyon sonucu daha yüksek miktarda CO çıkışı görülmektedir. Bor oksitin düşük ergime noktasına sahip olmasından ve daha düşük boroksit kayıpları nedeniyle genellikle endüstriyel uygulamalarda redüksiyon yolu olarak birinci reaksiyon tercih edilir. Bu iki reaksiyon aslında katı ve gaz halinde gerçekleşen aşamaların sadeleştirilmiş halidir. Reaksiyon sırasında $2 \text{TiB}_2 / \text{B}_4\text{C} / 3\text{C}$ kompozisyonu ancak 2073°C 'nin üzerinde dengeye ulaşmaktadır. TiO_2 'nin karbotermik redüksiyonu $1173\text{-}1973^\circ\text{C}$ arasında çok yavaş gerçekleşmektedir. Bu sıcaklık aralığında hammaddelerden $\text{TiC}_{1-x}\text{O}_x$ oluşmakta, düşük sıcaklıkta oksikarbürün redüksiyonu imkansız olduğundan redüksiyon daha fazla ilerlememektedir. Oluşan oksikarbürün borlanması da TiB_2 üretimi için bir yoldur fakat bu reaksiyonun gerçekleşmesi termodinamik olarak mümkün olsa da kinetik açıdan mümkün olmadığı literatürde verilmiştir. Bu sebeplerden dolayı, kinetik engelleri aşmak için karbotermik redüksiyon işleminin 2000°C ve üzerinde gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Karbon ile TiB_2 üretimi termodinamik olarak mümkün olsa da kinetik açıdan tercih edilmeyen bir durumdur, çünkü TiB_2 eldesi önce $\text{TiC}_{1-x}\text{O}_x$ oluşumu daha sonrasında ise oksikarbürün redüklenmesi ile gerçekleşmektedir. 2000°C 'nin üzerinde 1 saat süreyle gerçekleşen reaksiyon sonucunda %99 başarı ile TiB_2 oluşmaktadır.

2.5.1.2 TiB_2 'nin metalotermik redüksiyon ile üretimi

Metalotermik redüksiyon, bir metal oksit veya metal halojenür ile diğer bir metal arasında meydana gelen bir yer değiştirme reaksiyonudur.



Termodinamik olarak reaksiyonun gerçekleşmesi için reaksiyonun Gibbs serbest enerjisinin negatif olması gereklidir, bu da Me_2 'nin oksijene veya halojenürlere olan ilgisinin Me_1 'e göre daha fazla olmasını gerektirmektedir. [2]

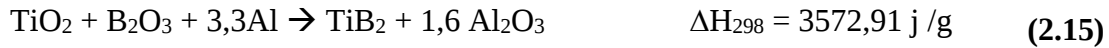
Metalotermik redüksiyon redüktan cinsine göre farklı sınıflara ayrılmaktadır.

1. Kalsiyotermik redüksiyon
2. Magnezyotermik redüksiyon
3. Alüminotermik redüksiyon

Literatür çalışmalarında metalotermik reaksiyon denince genelde Al, Si veya Mg kullanıldığı görülmüştür. TiB₂ üretebilmek için Mg kullanılmasını nedeni ise MgO'nun TiB₂'den ayrılmasının kolay olmasıdır. Aşağıdaki reaksiyonda TiB₂ oluşumuna ait reaksiyon görülmektedir.



Metalotermik yöntemle TiB₂ eldesi; TiO₂ ve B₂O₃ 'nin çeşitli redüktanlar (Al, Mg, Ca) tarafından indirgenmesi sonucu meydana gelmektedir.



2.5.1.3 TiB₂ 'nin magnezyotermik redüksiyon ile üretimi

B₂O₃-TiO₂-Mg sisteminde magnezyotermik olarak TiB₂ 'nin üretilmesi sırasında gerçekleşen reaksiyonlar ile TiB₂ oluşumunu sağlayan reaksiyon mekanizmasını inceleyen iki ayrı çalışma literatürde bulunmaktadır. Bunlardan ilki Weimin ve arkadaşlarının iken; diğeri ise Sundaram ve arkadaşlarının çalışmalarıdır.

Magnezyotermik redüksiyon yolu ile titanyum diborür üretimi aşağıdaki reaksiyona göre gerçekleşmektedir [3].



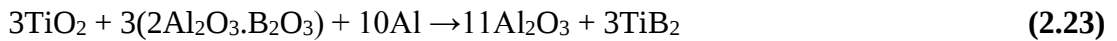
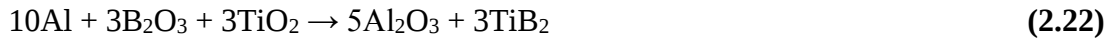
2.5.1.4 TiB₂ 'nin kalsiyotermik redüksiyon ile üretimi

Kudaka ve arkadaşları, TiO₂, kalsiyum ve amorf bor tozlarından kalsiyotermik redüksiyon ve asitte çözündürme ile TiB₂ üretmişlerdir. İlk aşamada toz hammadeler gezegen tipi öğütücü de öğütülerek kalsiyotermik redüksiyon ile TiB₂ üretilmiştir. Kalsiyotermik redüksiyon yolu ile titanyum diborür üretimi aşağıdaki reaksiyona göre gerçekleşmektedir [2].



2.5.1.5 TiB₂' nin alüminotermik redüksiyon ile üretimi

Alüminotermik redüksiyon yolu ile titanyum diborür üretimi aşağıdaki reaksiyona göre gerçekleşmektedir [2].



2.5.1.6 TiB₂' nin mekanik alaşımlama methodu ile üretimi

Mekanik alaşımlama işlemi, toz karışımının doldurulması, (öğütme süresince oksitlenme ve nitratlasmayı 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 sterik asit) ilave edilir. Mekanik alaşımlamada genelde su soğutmalı ve Ar, He, H₂ veya N₂ gazı öğütme sırasında oluşacak oksitlenmeyi minimuma indirmek için kullanılır.

Yüksek enerjili bir bilyalı öğütücü içinde, tekrarlanan soğuk kaynaklanma, kopma ve yeniden kaynaklanma sonucu kontrollü ve ince bir mikroyapıya sahip kompozit tozlarının üretilbildiği bir toz metalurjisi yöntemidir [17].



2.5.1.7 TiB₂' nin ergimiş tuz elektrolizi ile üretimi

Makhta ve Matiasovsky ergimiş LiF-KF-K₂TiF₆-KBF₄ elektrolitiyle TiB₂ eldesini incelemiştir. Bu amaçla ilk önce LiF-KF-K₂TiF₆ sisteminde titanyum eldesi, LiF-KF-KBF₄ sisteminde de bor eldesi incelenmiştir. Deneyler korozyona dayanıklı bir elektroliz hücresi içerisinde 750 °C'de gerçekleştirilmiştir[10]. Ergimiş tuz elektrolizi sonucu elektrokimyasal olarak TiB₂ üretimi için paslanmaz çelik, molibden katod veya camsı karbon katod kullanılmıştır. Elektroliz 700 °C üzerinde Argon atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Üretim için korozyona dayanıklı elektroliz hücreleri

kullanılmıştır. Elektrolit; NaCl-NaF-KCl-K₂TiF₆-KBF₄ tuzlarının bir kompozisyonudur.

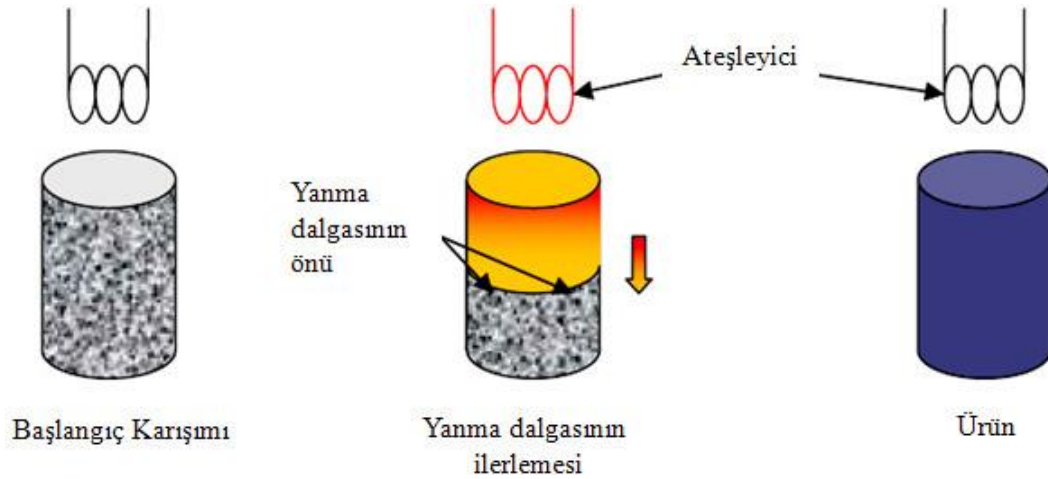
Katodun akım yoğunluğu 25-30 mA/cm²'dir. LiF-KF-K₂TiF₆ elektrolitindeki titanyum oluşumu LiF-KF-KBF₄ elektrolitindeki bor oluşumu, LiF-KF-KBF₄-K₂TiF₆ elektrolitindeki TiB₂ oluşumu aşağıdaki reaksiyonlar ile açıklanmaktadır [17].



Aerosol prosesleri, gaz fazında gerçekleşen reaksiyonlar ile üretimi amaçlayan proseslerdir. Bu prosesler, hammaddelerin gaz veya parçacık (katı veya sıvı) olmasına göre iki ana gruba ayrılmaktadır. Bu prosesler, tek aşamalı üretime yönelik, fazla reaksiyon kademesi içermeyen ve katı hammaddeler ile gerçekleştiren işlemlere göre daha kısa süreler gerektiren süreçlerdir. Aerosol prosesleri yüksek saflıkta ürünlerin yüksek verimlerle üretilebilmesini sağlayabilen yöntemlerdir [18]. Aerosol prosesi; çelik kaplı yatay tüp fırınlarda gerçekleşmekte olup, reaksiyon sıcaklığı 1473 K'nin altıdır. 0,1 mm boyutlarında uniform siyah renkli TiB₂ tozu elde edilmektedir. İlk olarak Lamprey, Culbertson ve Ripley (1963) TiB₂'yi Na buharı ile redükleyerek üretmiştir (TiCl₄ ve BCl₃ gaz ortamında). Svanstrom aynı prosesi Na buharı yerine H₂ kullanmıştır. Ayrıca ortama MoCl₅ vererek çekirdeklenmeyi hızlandırmıştır.

3. SHS YÖNTEMİ

Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS), ekzotermik reaksiyonlarla inorganik bileşikler üretmek için kullanılan bir yöntemdir. Proses çok yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiği için bu metod refrakter malzemelerinin üretimi için uygundur. Bu yöntemle yüksek sertlik, yüksek saflık, ve yüksek sıcaklıkta mükemmel korozyona direncine sahip metal alaşımlar, seramikler ve tozlar üretilmektedir. SHS benzeri bazı işlemler önceden biliniyor olmasına rağmen, modern SHS süreci 1971 yılında yayınlanmış ve patenti alınmıştır [19]. SHS prosesi, numunenin küçük bir kısmının (genellikle üst) noktası ısıtılması ile başlatılmaktadır. Ateşlenme olduktan sonra, ekzotermik reaksiyon dalga halinde tüm şarja yayılmaktadır. Reaksiyonlar belirli koşullarda bir vakum içinde inert veya reaktif gazların altında yapılabilmektedir. Şekil 3.1’ de SHS sürecine ait örnek bir deney düzeneği görülmektedir [19].



Şekil 3.1: Kendiliğinden ilerleyen biçimin şematik gösterimi [20].

SHS yönteminin avantajları aşağıda sıralanmaktadır [20];

1. Reaksiyon çok hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir bu yüzden ilave enerji ihtiyacı bulunmamaktadır.

2. İnce taneli yapıda ürünler elde edilmektedir.

3. Uygulanabilirliği basit olan bir yöntemdir.

SHS ürünleri endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. SHS ürünlerinin kullanıldığı endüstri kolları aşağıdaki gibidir [19]:

1. Sert alaşımlar ve aşındırıcılar,
2. İleri teknoloji yapısal ve ısıya dirençli seramikler,
3. Elektrik endüstrisi için malzemeler,
4. Modern süper iletken malzemeler
5. Korozyona dayanıklı koruyucu ve aşınmaya dirençli kaplamalar,
6. Kimya endüstrisi için katalizörler,
7. Tıp alanında kullanılan şekil hafızalı alaşımlar

SHS sentezinde reaksiyonlar 6 temel grupta incelenebilir ve bu gruplara ait örnek reaksiyonlar aşağıda verilmiştir [20]:

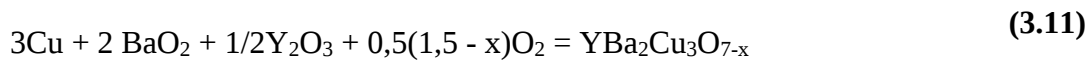
1. Elementlerinden sentezleme:



2. Redoks reaksiyonları:



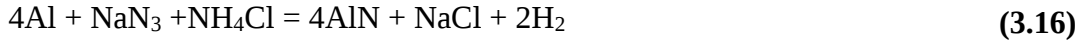
3. Kompleks oksitler ile metal oksit sentezi:



4. Bileşiklerden sentez



5. Elementler ile bileşiklerin yer değiştirme reaksiyonları:



6. Termal bozunma



Yanma sentezi reaksiyonu esnasındaki, dört önemli sıcaklık şu şekilde tanımlanabilmektedir [20,21]:

1. Başlangıç sıcaklığı (T_0): Tutuşma gerçekleşmeden önceki, reaksiyona giren tüm tozların ortalama sıcaklığıdır.

2. Tutuşma sıcaklığı (T_{ig}): Reaksiyonun başladığı sıcaklıktır. Reaksiyonun kinetik karakteristiklerine bağlıdır (reaksiyon türü gibi; ör: katı-katı, katı-gaz, katı-sıvı, sıvı-gaz reaksiyonları).

3. Adyabatik sıcaklık (T_{ad}): Adyabatik şartlar altında çıkılabilen en yüksek (maksimum) sıcaklıktır. Bu değer termodinamik (ekzotermik durum) ve başlangıç sıcaklığı ile alakalıdır.

4. Gerçek tutuşma sıcaklığı (T_c): Adyabatik olmayan koşullar altındaki çıkılabilen maksimum sıcaklıktır. Reaksiyon önünde meydana gelen, ısı kaybı ile alakalı olduğundan kinetik olarak kontrol edilebilmektedir.

T_0 , T_{ig} ve T_c sıcaklıkları genellikle SHS deneysel çalışmalarında doğrudan ölçülürken, adyabatik sıcaklık ise başlangıç sıcaklığından yararlanılarak termodinamik hesaplamalar yardımıyla belirlenmektedir. Bir SHS prosesinin gerçekleşmesi için adyabatik sıcaklık değeri 1527°C 'den büyük olmalıdır [20,21].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalardaki amaç, zirkonyum diborür- titanyum diborür toz karışımlarının kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) yöntemi ile üretim parametrelerinin incelenmesidir. Bu doğrultuda yapılan deneysel çalışmalar iki aşamadan oluşmaktadır. Deneysel çalışmaların ilk aşamasında SHS redüksiyonu yapılmıştır. Deneylerde, bor kaynağı olarak B_2O_3 , redükleyici olarak Mg kullanılarak titanyum oksit (TiO_2) ve zirkonyum oksitten (ZrO_2) metalotermik redüksiyon ile ZrB_2 - TiB_2 seramik tozlarının üretimi gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmaların ikinci aşamasında ise, elde edilen SHS ürünlerinde ki MgO, $Mg_3B_2O_6$ fazlarının liç yoluyla uzaklaştırılması araştırılmıştır. Deneyler öncesinde ise Factsage 6.1 termodinamik veri tabanı kullanılarak SHS deneylerinin simülasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

4.1 SHS Deneyleri

4.1.2 SHS deneylerinde kullanılan hammaddeler ve cihazlar

Deneysel çalışmaların ilk aşaması olan SHS deneylerinde kullanılacak olan başlangıç karışımı çeşitli oranlarda ZrO_2 TiO_2 , B_2O_3 ve metalik magnezyum tozundan oluşmaktadır. Deneysel çalışmalar sırasında kullanılan B_2O_3 ' ün içerdiği safsızlıklar Çizelge 4.1 de verilmiştir. Redükleyici hammadde olarak kullanılan magnezyum tozu % 99,7 safiyette olup elek analizi Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 : SHS deneylerinde kullanılan B_2O_3 'in içerdiği safsızlıklar.

Element	Ağırlık Yüzdesi
Fe	105 ppm
Ca	1485 ppm
Mg	507 ppm
Ni	45 ppm
Co	58 ppm
H_3BO_3	% 1,2

Çizelge 4.2 : SHS deneylerinde kullanılan magnezyum tozunun elek analizi.

Boyut aralığı (µm)	Ağırlık Yüzdesi (%)
+ 500	0,19
-500 +250	0
-250 +150	0,39
-150 +106	18,18
-106 +75	37,55
-75 +53	20,16
-53 +45	12,25
-45	11,26
Toplam	100

SHS ürünlerinin içerdiği fazların tespiti için PANalytical PW3040/60 marka X-ışını analiz cihazı kullanılmıştır. X-ışını analizi her numune için 20° – 90° tarama açısı aralığında gerçekleştirilmiştir.

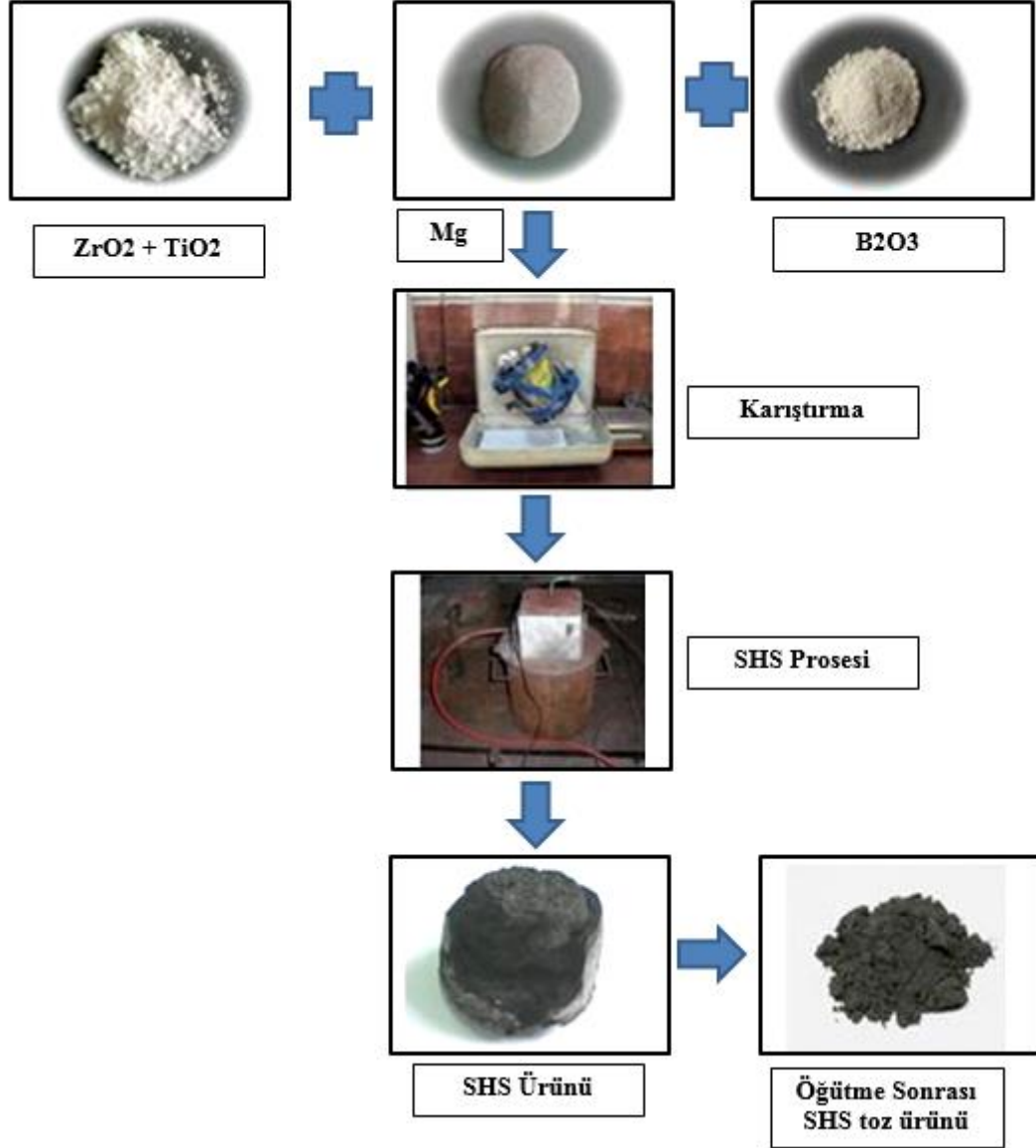
4.1.3 SHS deneylerinin yapılışı

Deneysel çalışmaların ilk aşaması olan SHS deneylerinde, zirkonyum kaynağı olarak ZrO_2 , titanyum kaynağı olarak TiO_2 , bor kaynağı olarak B_2O_3 ve redükleyici olarak metalik magnezyum tozu kullanılmıştır. SHS deneyleri öncesi ZrO_2 , TiO_2 , B_2O_3 ve Mg tozları ağırlıkça çeşitli oranlarda hazırlanıp, hassas terazide tartılmıştır. Daha sonra etüvde 100 C’de kurutulan bu tozlar harman turbula karıştırıcıda 15 dk boyunca karıştırılarak başlangıç toz karışımları hazırlanmıştır. Reaktan toz karışımları uygun stokiyometride gerçekleştirilmiştir. Tam stokiyometride hazırlanan karışımlar için reaksiyon potasına 100 g toz karışımı şarj edilmiştir ve tam stokiyometri için şarj bileşenlerinin kısmi ağırlıkları Çizelge 4.3 de gösterilmektedir.

Çizelge 4.3 : SHS deneyleri için tam stokiyometride hazırlanan şarjın kısmi ağırlıkları.

No	Ağırlıkça %, Zr/Ti	ZrO_2 ,g	TiO_2 ,g	B_2O_3 ,g	Mg,g
1	90/10	23,20	2,96	41,9	31,92
2	80/20	20,64	5,92	40,12	33,33
3	70/30	18,04	8,89	38,32	34,31
4	60/40	15,46	11,85	36,53	36,14
5	50/50	12,89	14,82	34,74	37,54
6	40/60	10,31	17,78	32,94	38,95
7	30/70	7,73	20,74	31,2	40,40
8	20/80	5,15	23,71	29,3	41,70
9	10/90	2,57	26,67	27,57	43,16

Karıştırma işleminden sonra başlangıç karışımları bakır potaya konulmuştur. Karışımın üst kısmına tungsten direnç teli yerleştirilerek güç kaynağı ile bağlantısı sağlanmıştır. Bakır potanın ağzı kapatılarak reaksiyon için ateşleme yapılmıştır. Pota soğuduktan sonra reaksiyon ürünü çıkarılıp halkalı değirmende öğütülmüştür. SHS prosesinin akış şeması gerçek görünümüleri ile beraber Şekil 4.1’ de gösterilmiştir.



Şekil 4.1: SHS deneylerinin akışı ve hammaddeleri.

4.2 Liç Deneyleri

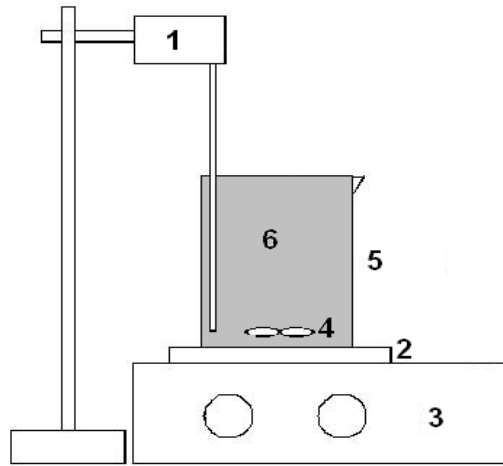
4.2.1 Liç deneylerinde kullanılan hammadde ve cihazlar

Çözündürme deneylerinde stokiyometrik reaksiyon sonucu oluşan SHS ürünleri kullanılmıştır. Çözündürme deneylerinde, Merck kalite % 37’lik HCl, seyreltmeler

için saf su, ısıtıcılı karıştırıcı, katı-sıvı ayrımı için mavi bant filtre kağıdı, vakum pompası ve nuçe erlen kullanılmıştır.

4.2.2 Liç deneylerinin yapılışı

Çözümlendirme deneylerinin ilk aşamasında Merck kalite % 37'lik HCl asit kullanılmıştır. Deney özeltisi hazırlanırken gerekli seyreltmeler saf su ile yapılmıştır. Liç deneyleri, 100 ml olarak hazırlanan çözeltide yapılmıştır. Liç deneyleri 20 gramlık numune için 80 °C'lik sıcaklıkta, manyetik karıştırıcı kullanılarak karıştırılıp ısıtılması ile birlikte gerçekleştirilmiştir. Deneylerin sonunda, katı sıvı ayrımı mavi bant filtre kağıdı ile vakum pompası ve nuçe erlen kullanılarak yapılmıştır. Liç işleminin sonucu elde edilen çözelti 100ml'lik balon jojelerde stoklanıp kimyasal analiz için hazırlanmıştır. Filtre kağıdında kalan liç kekleri ise 24 saat boyunca etüvde kurutulmuştur. Şekil 4.2 de liç deneylerinde kullanılan düzeneğin şematik gösterimi verilmektedir.



Şekil 4.2 : Çözümlendirme deneylerinde kullanılan deney setinin şematik gösterimi

Çözümlendirme deneyleri sonucunda elde edilen çözeltilere gerekli seyreltmeler yapıldıktan sonra Horiba-Jobin Yvon YJ 138-Ultrase marka ICP cihazı ile Mg, B, Ti, Zr analizleri yapılmıştır. Filtre keklerine ise PANalytical PW3040/60 marka X-ışını analiz cihazı ile 20 ° – 90 ° tarama açı aralığında X-ışını analizi uygulanmıştır. Liç deneyleri şartları izelge 4.4' de gösterilmektedir. Liç deneylerine ait kullanılan asit miktarı ve filtre kekinde kalan ürün miktarı izelge 4.5' de verilmektedir

Çizelge 4.4: Liç deneyleri şartları.

Deney Şartları	
Liç Sıcaklığı	80 °C
Liç Süresi	1 saat
Katı faz ağırlığı	20g
Katı-Sıvı oranı	1:5

Çizelge 4.5: Çözömlendirme deneylerinde kullanılan asit miktarı.

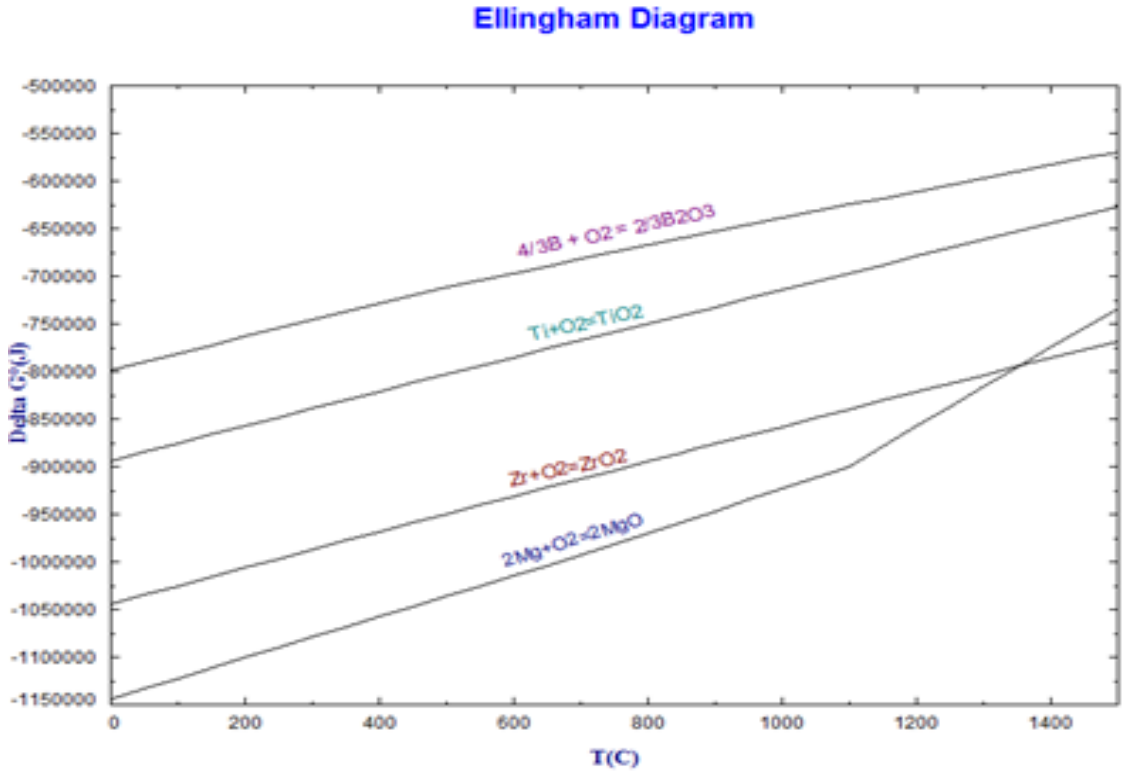
No	%37 lik HCl (M)
1	14,3
2	14,9
3	15,5
4	16,1
5	16,8
6	17,4
7	18,1
8	18,6
9	19,3

Çözömlendirme deneylerinin ikinci aşamasında , optimum numune seçilen 5 numaralı SHS numunesine HCl asit çözeltisi konantrasyonu yükselttilerek (22,7M) çözömlendirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Filtre keklerine ise PANalytical PW3040/60 marka X-ışını analiz cihazı ile 20 ° – 90 ° tarama açı aralığında X-ışını analizi uygulanmıştır.

5. DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ

5.1 Termodinamik İncelemeler

SHS deneylerinde redüktan seçimi de önemli parametrelerden biridir. Ellingham diyagramına göre, daha elektronegatif olan elementler daha elektropozitif olan elementleri redükleyebilmektedir. Şekil 5.1’deki Ellingham diyagramından da görüldüğü üzere Mg ve Al elementleri ile TiO_2 ve ZrO_2 redüklenebilmektedir. Çalışma kapsamında redüktan olarak Mg seçilmiştir, çünkü alüminyum ve alüminyum oksit bazlı ürünler ile kalan empüriteler asit çözömlendirme yoluyla giderilememekte ve böylece reaksiyon sonucu oluşan TiB_2 ve ZrB_2 tozları saflaştırılamamaktadır.



Şekil 5.1: Ellingham Diyagramı.

Reaksiyonun kendiliğinden ilerleyip ilerlemeyeceğine karar verebilmek için spesifik ısı kavramından yararlanılmaktadır. Spesifik ısı, reaksiyon sırasında açığa çıkan ısının

belirlenmesi ve elde edilen sıcaklık ile, farklı yoğunluğa metal ve cürufu ayırmak için yeterli olup olmadığını tahmin etmek amacıyla kullanılmaktadır. Reaksiyon ürünlerinin moleküler ağırlıkları (Mw) toplamı ile 25 ° C 'de reaksiyon entalpisine bölünmesi ile hesaplanmaktadır.

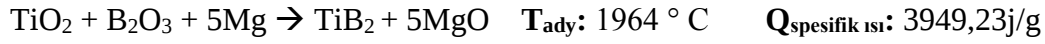
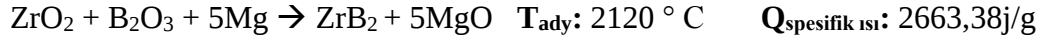


Spesifik Isı < 2250 J/g, ergimiş metal-curuf karışımını ayırmak için yetersiz

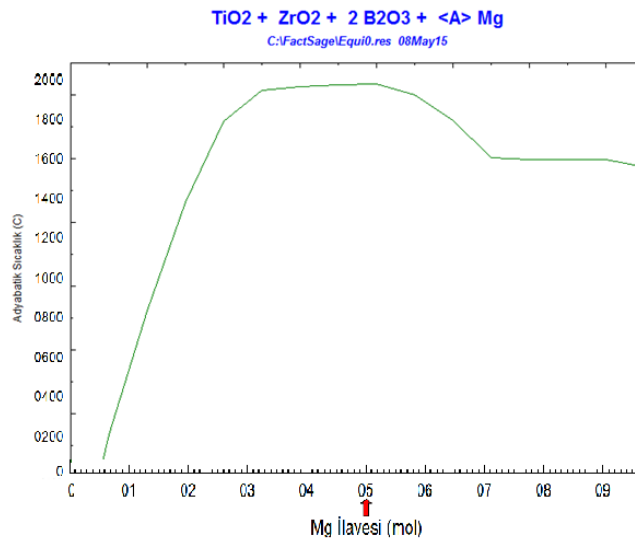
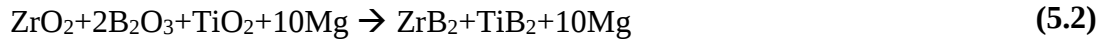
Spesifik Isı > 4500 J/g, patlama etkisi

Spesifik Isı 2250 – 4500 J/g, kontrollü ve kendiliğinden ilerleyen reaksiyon

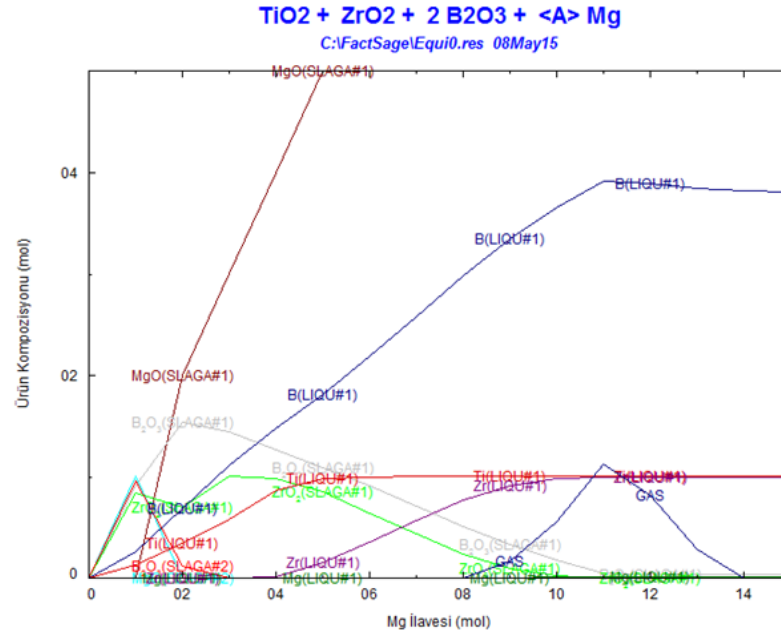
Aşağıda ise ZrB₂ ve TiB₂ reaksiyonlarına ait adyabatik sıcaklık ve spesifik ısı değerleri görülmektedir.



FactStage programı ile yapılan hesaplamalarda ZrB₂-TiB₂ oluşumu için artan Mg oranına bağlı olarak adyabatik sıcaklık hesaplanmış olup Şekil 5.2.' de gösterilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan ZrO₂, B₂O₃, TiO₂ ve Mg için denkleştirilmiş reaksiyon, adyabatik sıcaklık ve reaksiyon enerjisi değerleri FactStage programı ile hesaplanmıştır.



Şekil 5.2: Artan Mg oranına bağlı olarak ZrB₂ için adyabatik sıcaklık hesaplanması



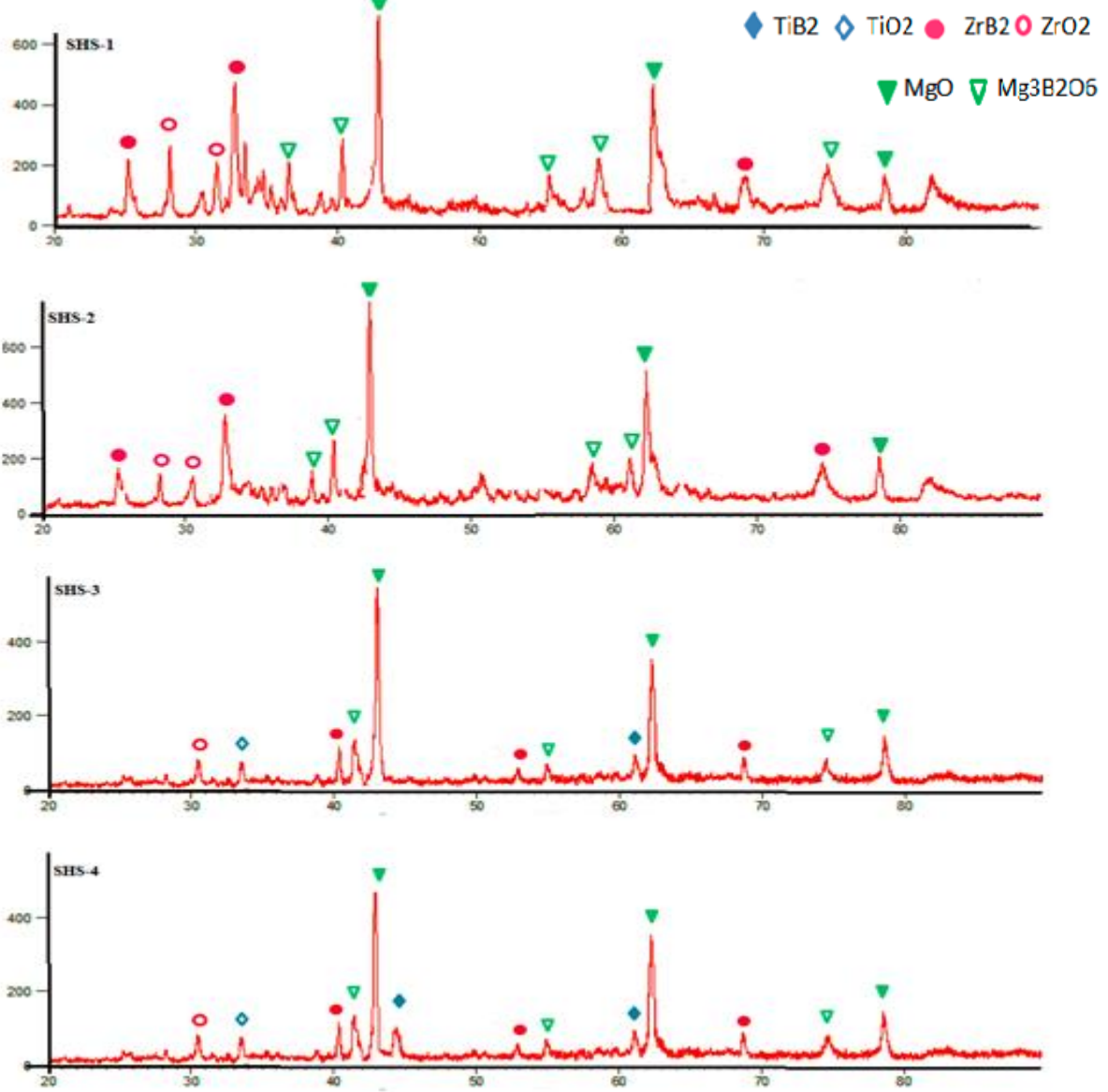
Şekil 5.3. Artan Mg oranına bağlı olarak oluşabilecek SHS ürünlerinin simülasyonu

5.2 SHS Deneylerinin Sonuçları ve İrdelenmesi

Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) yönteminde kullanılan farklı oranlardaki hammaddelerin reaksiyonu sonucu oluşan ürün ağırlıkları Çizelge 5.1 de verilmiştir.

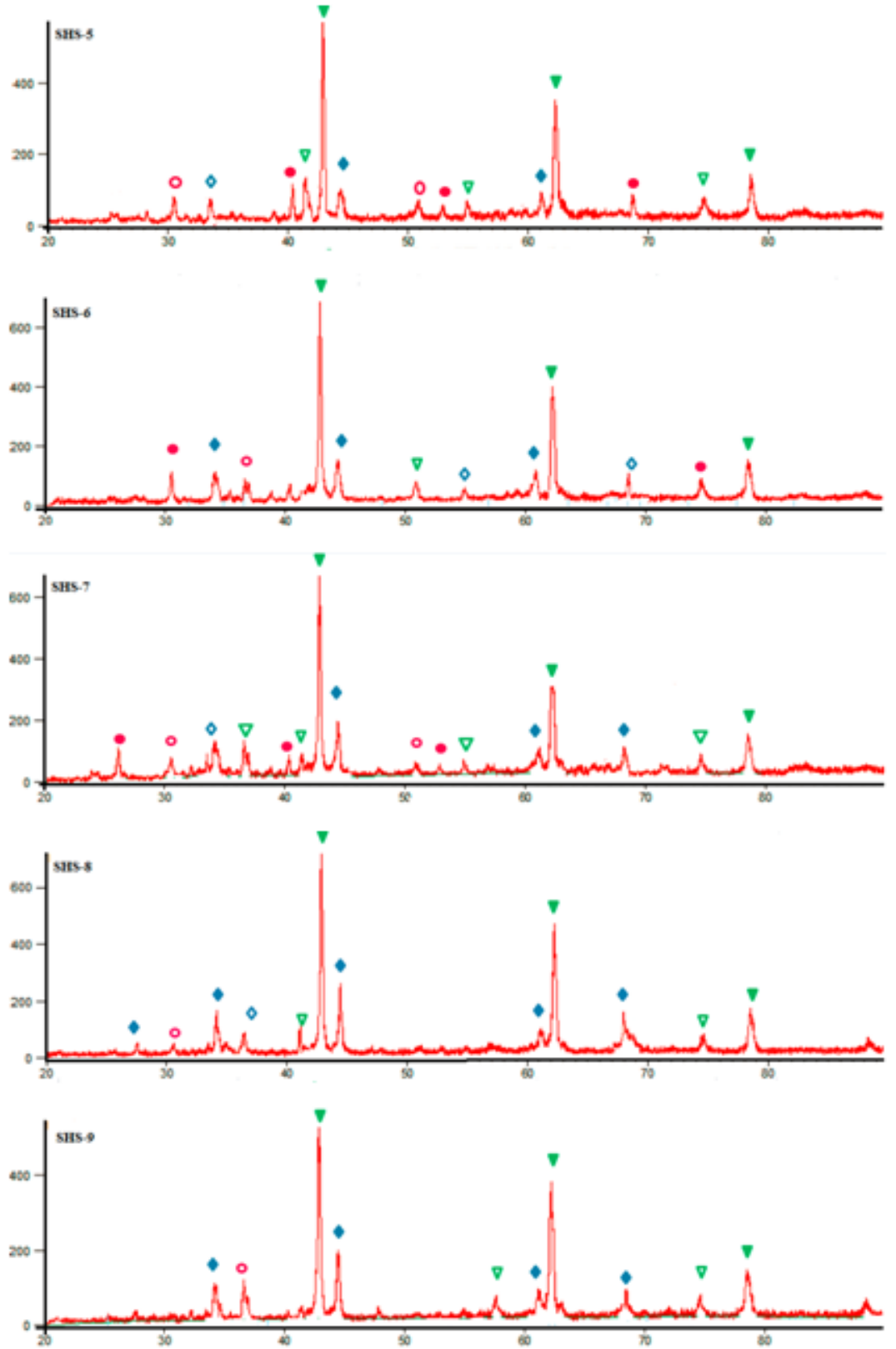
Çizelge 5.1. : SHS deneylerinde oluşan ürünlerin ağırlıkları.

No	Ağırlıkça %, Zr/Ti	Başlangıç şarjı	SHS sonucu Elde Edilen Ürün Miktarı,g
1	90/10	100	90
2	80/20	100	90,3
3	70/30	100	71,9
4	60/40	100	71,8
5	50/50	100	91,2
6	40/60	100	94,9
7	30/70	100	57
8	20/80	100	97,5
9	10/90	100	60,3



Şekil 5.2. : SHS ürünlerine ait XRD analizi grafikleri

Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi deneyleri sonucunda elde edilen ürünlerin tamamı siyah-süngerimsi yapıdadır. SHS deneyleri sonucunda yapıda tespit edilen başlıca fazlar: titanyum diborür (TiB₂), zirkonyum diborür (ZrB₂), zirkonyum oksit (ZrO₂), titanyum oksit (TiO₂), magnezyum oksit (MgO) ve magnezyum borat (Mg₃B₂O₆) fazları tespit edilmiştir. Şekil 5.2’ de farklı başlangıç oranlarına göre oluşan ürünlerin X-ışını analizleri verilmektedir.



Şekil 5.2. : SHS ürünlerine ait XRD analizi grafikleri

SHS ürünlerinin XRD analizleri incelendiğinde, ağırlıkça TiO_2 miktarının az olduğu numunelerde TiB_2 fazının oluşmadığı gözlemlenmiştir. Aynı şekilde ZrO_2 miktarının

daha az olduğu örneklerde ise ZrB_2 fazının oluşmadığı gözlemlenmiştir. Çizelge 5.2.de ağırlıkça % oranlar ve tespit edilen fazlar gösterilmiştir.

Çizelge 5.2: SHS ürünlerinde X-ışını analizi sonucu tespit edilen fazlar.

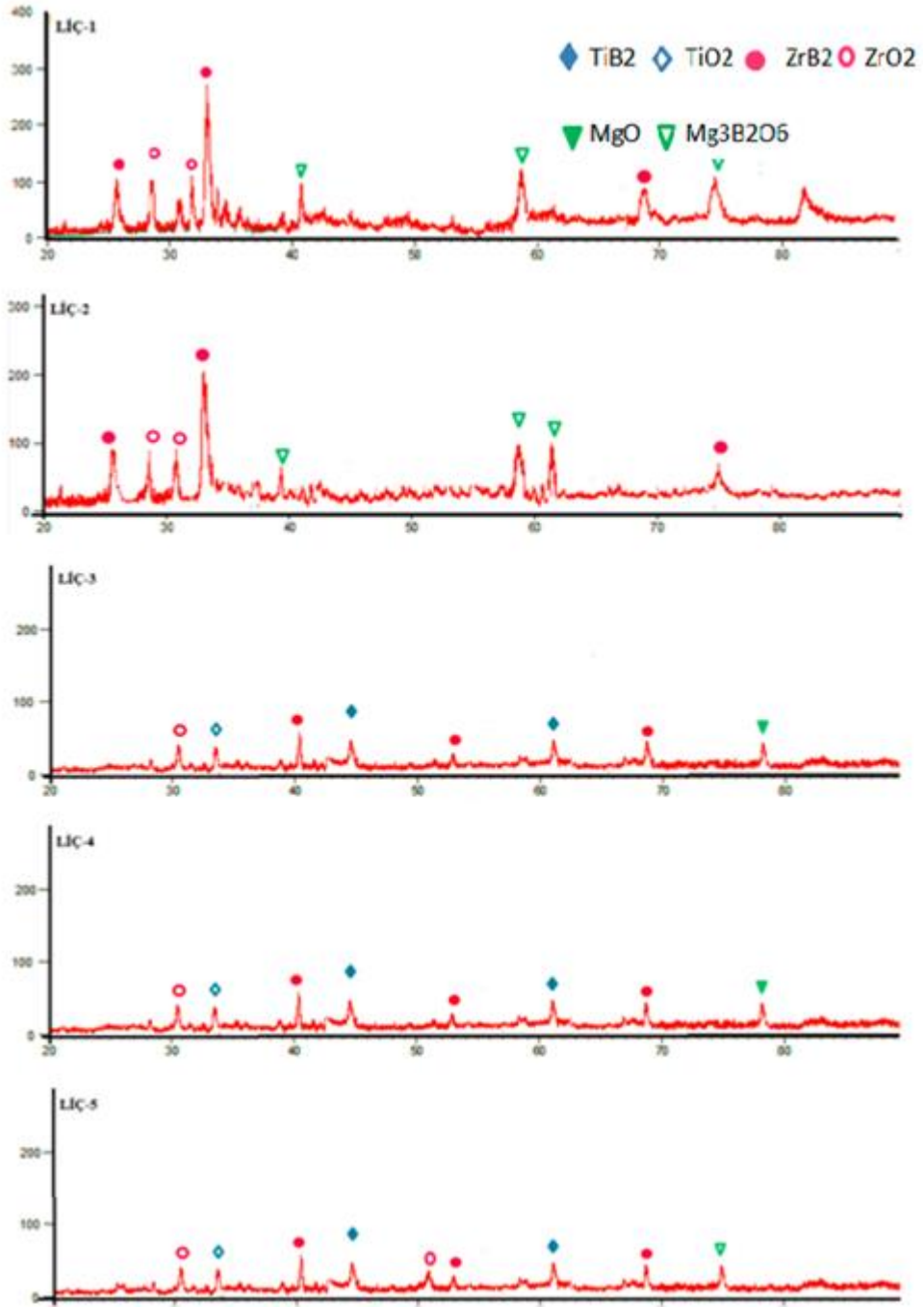
No	Ağırlıkça %, Zr/Ti	Tespit Edilen Fazlar
1	90/10	$ZrB_2, ZrO_2, Mg_3B_2O_6, MgO$
2	80/20	$ZrB_2, ZrO_2, Mg_3B_2O_6, MgO$
3	70/30	$ZrB_2, ZrO_2, TiO_2, TiB_2, Mg_3B_2O_6, MgO$
4	60/40	$ZrB_2, ZrO_2, TiO_2, TiB_2, Mg_3B_2O_6, MgO$
5	50/50	$ZrB_2, ZrO_2, TiO_2, TiB_2, Mg_3B_2O_6, MgO$
6	40/60	$ZrB_2, ZrO_2, TiO_2, TiB_2, Mg_3B_2O_6, MgO$
7	30/70	$ZrB_2, ZrO_2, TiO_2, TiB_2, Mg_3B_2O_6, MgO$
8	20/80	$ZrO_2, TiO_2, TiB_2, Mg_3B_2O_6, MgO$
9	10/90	$ZrO_2, TiO_2, TiB_2, Mg_3B_2O_6, MgO$

5.3 Liç Deneylerinin Sonuçları ve İrdelenmesi

SHS yöntemiyle elde edilen toz karışımından saflaştırılmış zirkonyum diborür ve titanyum diborür tozu elde edebilmek amacıyla HCl asit çözeltisi kullanılarak çözümlendirme deneyleri gerçekleştirilmiştir. Çözümlendirme deneyleri tek aşamada yapılmıştır. Çözümlendirme işlem, yapıldıktan sonra filtre kekinde kalan ürün miktarı çizelge 5.3 de belirtilmiştir. Liç işlemi gerçekleştirildikten sonra kalan filtre keklerine yapılan X-ışını analizi sonuçları Şekil 5.3. de verildiği gibidir.

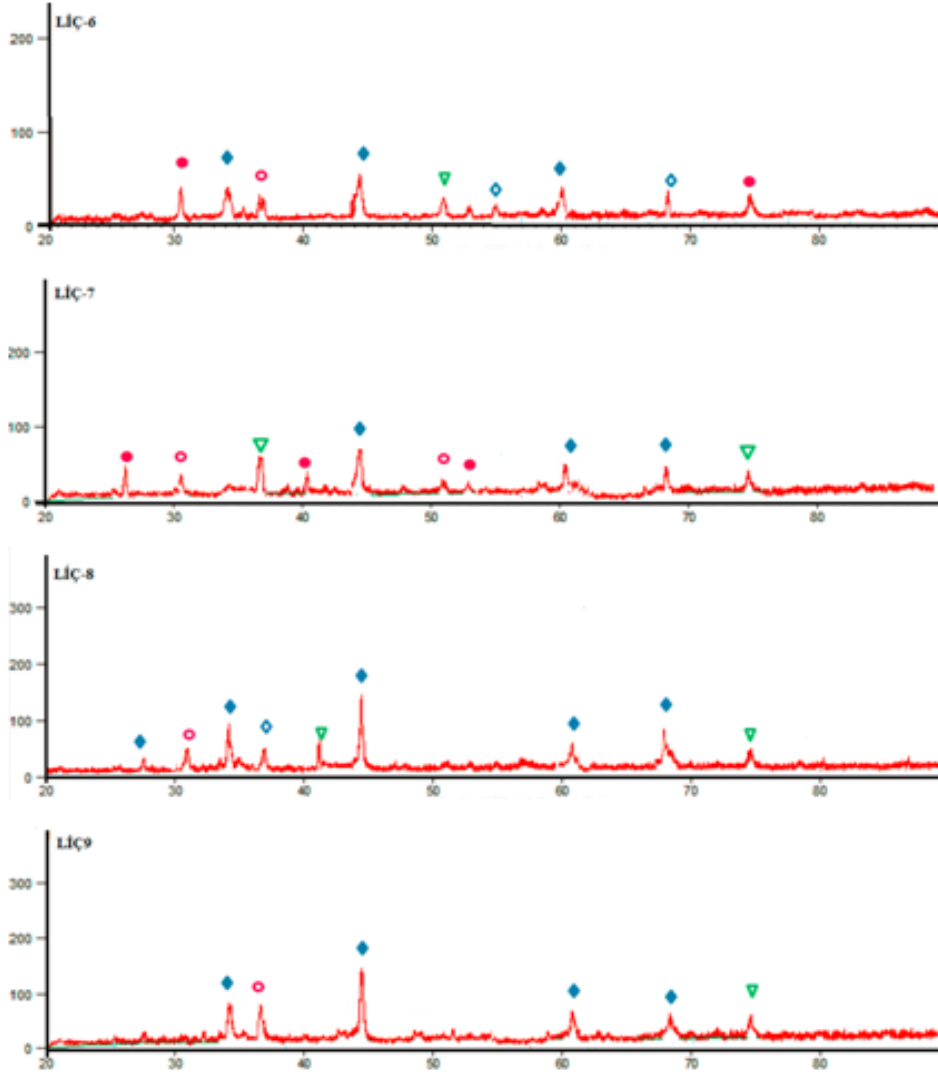
Çizelge 5.3: Çözümlendirme işlemi sonrası filtre kekinde kalan ürün miktarları.

No	Filtre keki, (g)
1	6,22
2	5,62
3	6,14
4	3,37
5	7,96
6	7,34
7	7,85
8	7,91
9	7,77



Şekil 5.3 : Liç ürünlerinin filtre keklerine yapılan X-ışını analizi sonuçları.

Liç işlemi gerçekleştirildikten sonra kalan filtre keklerine yapılan X-ışını analizi sonuçları incelendiğinde yapıda ki istenmeyen fazlar olan magnezyum oksit ve magnezyum borat fazlarının kısmen giderildiği tespit edilmiştir.



Şekil 5.3 : Liç ürünlerinin filtre keklerine yapılan X-ışını analizi sonuçları.

Liç sonrası filtre keklerinin XRD analizleri incelendiğinde, 80 C’de 60 dk süre ile HCl asit ile yapılan çözündürme deneyi sonucunda tüm numunelerde yapıda bulunan magnezyum oksitin elimine edildiği gözlenmiştir. Yapıda bulunan diğer bir empürite olan magnezyum borat ($Mg_3B_2O_6$)’ ların da büyük ölçüde elimine edildiği sadece bazı örneklerde eser miktarda bulunduğu tespit edilmiştir. ekilde ZrO_2 miktarının daha az olduğu örneklerde ise ZrB_2 fazının oluşmadığı gözlemlenmiştir. Ayrıca sonuç ürünlerde eser miktarda ZrO_2 ve TiO_2 varlığı da tespit edilmiştir. Çizelge 5.4 de ağırlıkça farklı Zr/Ti oranına sahip SHS numunelerine yapılan liç sonrası elde edilen ürünün X-ışını analizi sonucu tespit edilen fazları gösterilmektedir.

Çizelge 5.4: Liç sonrası ürüne yapılan X-ışını analizi sonucu tespit edilen fazlar.

No	Ağırlıkça %, Zr/Ti	Tespit Edilen Fazlar
1	90/10	ZrB ₂ ,ZrO ₂ ,Mg ₃ B ₂ O ₆
2	80/20	ZrB ₂ , ZrO ₂ ,Mg ₃ B ₂ O ₆
3	70/30	ZrO ₂ ,TiO ₂ ,ZrB ₂ ,TiB ₂ ,Mg ₃ B ₂ O ₆
4	60/40	ZrO ₂ ,TiO ₂ ,TiB ₂ ,ZrB ₂
5	50/50	ZrO ₂ ,TiO ₂ ,TiB ₂ ,ZrB ₂ ,Mg ₃ B ₂ O ₆
6	40/60	ZrO ₂ ,TiO ₂ ,TiB ₂ ,ZrB ₂ ,Mg ₃ B ₂ O ₆
7	30/70	ZrO ₂ ,ZrB ₂ ,TiB ₂ ,Mg ₃ B ₂ O ₆
8	20/80	ZrO ₂ ,TiB ₂ ,TiO ₂ ,
9	10/90	TiB ₂ ,ZrO ₂ ,Mg ₃ B ₂ O ₆

Çözümleme deneylerinden sonra liç sularına yapılan kimyasal analiz ile magnezyum, bor, titanyum ve zirkonyum analizi yapılmıştır ve sonuçlar Çizelge 5.5’ de gösterilmektedir. 1,2 ve 3 numaralı numunelerde magnezyumun yanı sıra bir miktar titanyum ve zirkonyumunda çözündüğü görülmektedir. 4,5,6,7,8 ve 9 numaralı numunelerde ise zirkonyum ve titanyum kaybı olmadan magnezyum ve bor çözülerek, magnezyumoksit ve magnezyumboratlardan elimine edildiği görülmektedir.

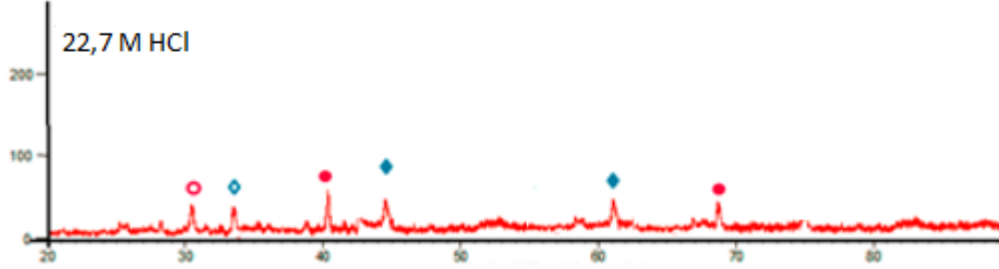
Çizelge 5.5: Liç sonrası çözeltiye yapılan kimyasal analiz sonucu tespit edilen elementler ve miktarları

mg/L	Mg	B	Ti	Zr
1	100198	3501	42,4	187,8
2	100413	1097	14,6	43,9
3	100104	3594	476	YOK
4	101087	357	YOK	YOK
5	100439	708	YOK	YOK
6	100085	1691	YOK	YOK
7	100173	814	YOK	YOK
8	101059	1187	YOK	YOK
9	102684	1092	YOK	YOK

Şekil 5.4’ de çözümleme deneylerinin ikinci aşamasında ise daha yüksek konsantrasyona sahip asit çözeltisi kullanılarak çözümleme işlemi yapılan numuneye ait X-ışını analizi sonucu elde edilen grafik ve oluşan fazlar görülmektedir.

Çözümleme işlemlerinin ikinci aşamasında optimum numune olarak seçilmiş olan beş numaralı SHS numunesi kullanılmıştır.

Konsantrasyon artırılarak yapılan çözümlendirme işleminde yapıda kalan $Mg_3B_2O_6$ ' ın elimine edildiği görülmüştür. Çizelge 5.5' de SHS ürünlerinden dört, beş ve altı numaralı numunelere ait liç keklerine yapılan kimyasal analiz sonuçları görülmektedir.

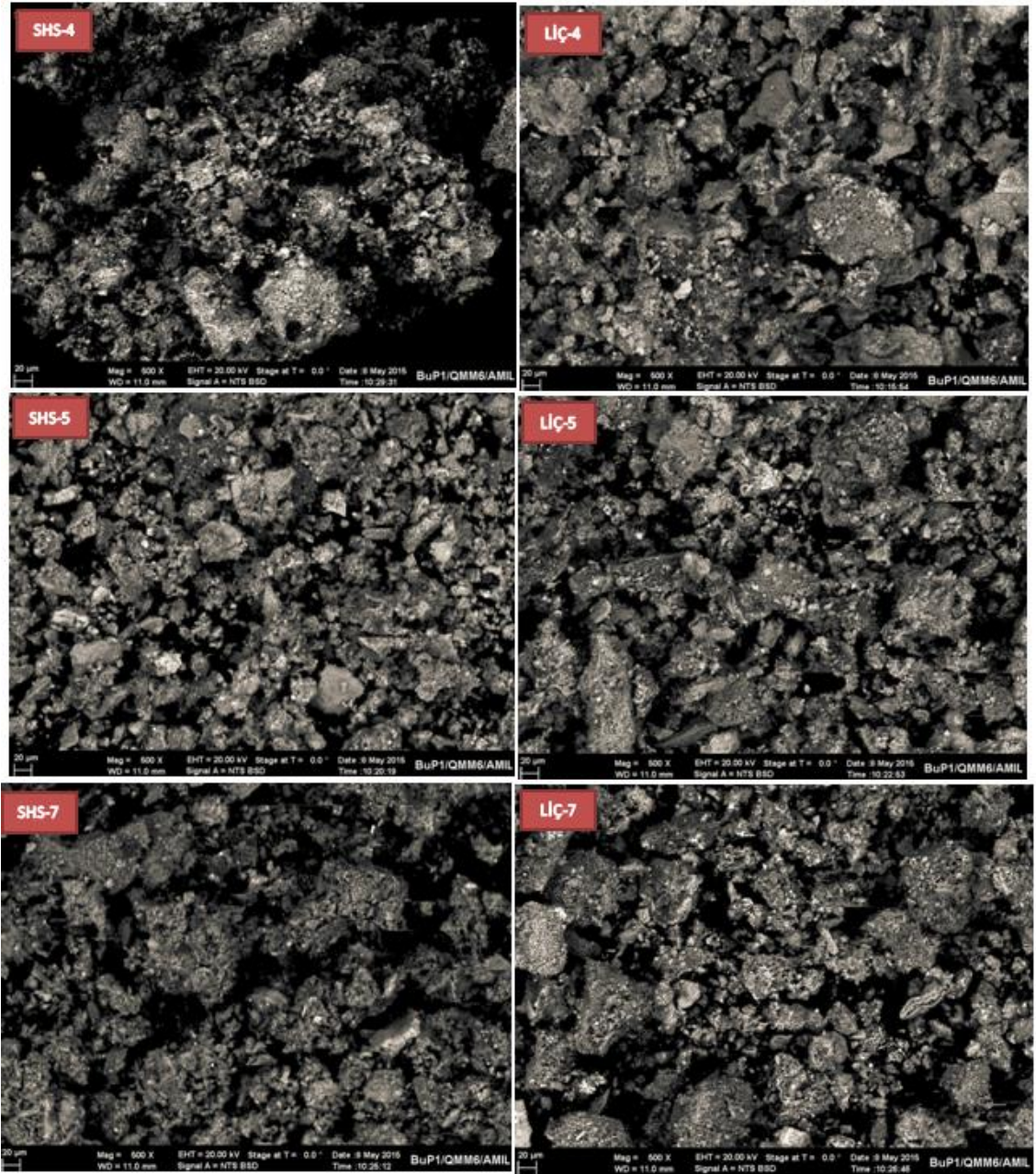


Şekil 5.4 : İkinci aşama liç ürünlerinin filtre keklerine yapılan X-ışını analizi

Çizelge 5.6: Liç sonrası filtre keklerine yapılan kimyasal analiz sonucu (% Ağırlıkça)

No	Mg	B	Ti	Zr
4	8,6	21,3	31,7	38,4
5	6,3	12,7	39,5	41,5
6	7,8	17,6	38,9	35,7

Çözümlendirme deneyleri sonrası tespit edilen fazlara bakıldığında, optimum koşulları sağlayan numunelerin MgO ve $Mg_3B_2O_6$ içeren empüritelerin giderildiği ve yapıda eser miktarda TiO_2 ve ZrO_2 içeren 4 ve 5 numaralı numuneler olduğu görülmektedir. Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi deneyleri ve bu aşamada oluşan empüriteleri gidermek amacıyla yapılan çözümlendirme deneyleri sonucunda elde edilen ürünlerin tane boyutlarını tespit etmek ve tane yapılarını görüntülemek amacıyla SEM (Scanning Electron Microscopy) analizi yapılmıştır. Optimum şartlarda ki numuneler olarak tespit edilen dört, beş ve bunun dışında da yedi numaralı numunenin SHS sonrası ve liç sonrası olmak üzere SEM görüntüleri çekilmiştir. Şekil 5.4' de dört, beş ve yedi numaralı numunelere ait SEM görüntüleri verilmektedir.



Şekil 5.5 : SHS sonrası ve liç sonrası numunelere ait SEM görüntüleri.

6. GENEL SONUÇLAR

1. Bu çalışmada kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi yöntemi (SHS) ile ZrB_2 - TiB_2 tozunun üretim koşulları araştırılmıştır. Deneyler, SHS ve çözümlendirme deneyleri olmak üzere iki aşamadan oluşmaktadır. Deneyler sonucunda titanyum diborür-zirkonyum diborür tozlarının SHS yöntemi ile başarı ile üretilbildiği görülmüştür.
2. SHS deneylerinde zirkonyum kaynağı olarak ZrO_2 , titanyum kaynağı olarak TiO_2 , redükleyici olarak Mg tozu ve bor kaynağı olarak B_2O_3 kullanılmıştır. Tüm SHS deneyleri hava atmosferi altında gerçekleştirilmiştir ve deneylerin sonucunda siyah renkte toz ürünler elde edilmiştir.
3. SHS deneyleri öncesinde uygun koşulların belirlenebilmesi amacıyla FactSage 6.1 programı ile planlanan reaksiyonun termodinamik simülasyonu oluşturulmuştur.
4. Gerçekleştirilen SHS deneyleri sonucunda ZrO_2 miktarı az olan numunelerde ZrB_2 fazının oluşmadığı, aynı zamanda TiO_2 miktarının da az olduğu numunelerde TiB_2 fazının oluşmadığı gözlemlenmiştir.
5. SHS ürünlerine yapılan XRD analizi sonucunda ZrB_2 , TiB_2 , MgO, $Mg_3B_2O_6$ fazlarının oluştuğu belirlenmiştir. Bunun yanında ise daha az miktarlarda reaksiyona girmeden kalan ZrO_2 ve TiO_2 bulunmaktadır.
6. SHS ürünü içerisinde ki istenmeyen MgO ve $Mg_3B_2O_6$ yapıları optimum liç koşulları olan 80C'de 60 dk boyunca HCl asit ile çözümlendirilerek giderilmiştir. K
7. Deneyler sonrasında ağırlıkça %60 ZrO_2 ve %40 TiO_2 içeren numunenin en optimum koşulları sağladığı görülmektedir.
8. Nihai ürün olarak elde edilen ZrB_2 - TiB_2 toz karışımlarında ana empürite olan magnezyum ve bileşikleri çözümlendirme işlemleri ile ancak belirli miktarda düşürülebilmıştır (%5 Mg). Daha düşük empürite değerleri içeren numune üretimi için farklı asit tipi, konsantrasyonu, süre ve sıcaklık gibi parametrelerin etkisinin incelenmesi önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Riedel, R. (2000). Handbook of ceramic hardmetals Vol. 1, sf.875-876, WILEY-VCH Verlag GMBH, Weinheim.
- [2] Habashi, F. (1997). Boron in Handbook of Extractive Metallurgy, Vol. 4, Wiley-VCH, New York.
- [3] Demircan, U. (2004). Magnezyotermik yöntemle TiB_2 üretimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [4] Karadayı, E. (2008). Bor Karbür üretimi ve karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [5] Eti Maden İşletmeleri, (2013). Bor Sektör Raporu.
- [6] Lyday, P.A. (2007). *Boron in Mineral Commodity Summaries*, pp. 34-35 United States Government Printing Office, Washington, USA.
- [7] Url-1 <<http://www.etimaden.gov.tr/bor-kullanım-alanlari-77k.htm>> , alındığı tarih: 21.04.2015.
- [8] Maraşhoğlu, M. (2005). Titanyum Diborür Üretimi, *Yüksek Lisans Tezi*, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [9] Weimer, A.W. (1997). “Carbide, nitride and boride materials synthesis and processing”, Springer, ISBN: 978-94-010-6521-4.
- [10] Massalski, T.B., Okamoto H., Subramanian P.R., Karcprzak L. (1990). “Binary alloy phase diagrams”, ASM International.
- [11] Nicholson, K.C., Falls, N. (1951). Method of making metal borides, *United States Patent* No:2957754.
- [12] Mishra et al. (2004). Process for the production of zirconium boride powder, *United States Patent* No: 0022712, dated 05.01.2004.
- [13] Weimer, A. W. (1997). Thermal Aerosol Processes, in *Carbide, nitride and boride materials synthesis and processing*, pp. 307-342, Chapman & Hall, ISBN 0-412-54060-6.
- [14] Gutmanas, E.Y. and Gotman., I. (1999). Dense high-temperature ceramics by thermal explosion under pressure, *Journal of European Ceramic Society*, 19, 2381-2393.
- [15] Munro, R.G., (2000) “Material properties of titanium diboride”, *Journal Of Research Of The National Institute Of Standards And Technology*, 105, 709-720.
- [16] Massalski, T.B., Okamoto H., Subramanian P.R., Karcprzak L. (1990). “Binary alloy phase diagrams”, ASM International.
- [17] Hwang, Y., and Lee, J.K. (2002). “Preparation of TiB_2 by mechanical alloying”, *Materials Letters*, 54, 1-7.

- [18] **Kartal, G.** (2004). Ergimiş tuz elektroliz yöntemiyle çeliklerin borlanması ve proses parametrelerinin optimizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [19] **Munir, Z.A. and Tamburini, U.A.** (1989). Self-propagating exothermic reactions: The synthesis of high-temperature materials by combustion, *Mater. Sci. Rep.*, Vol. 3, No.7-8, 227-365.
- [20] **M. Martinez Pacheco,** (2007). Self-sustained High-temperature Reactions-Initiation, propagation and synthesis, PhD., Delft University of Technology, Hollanda.
- [21] **Gutmanas, E.Y. and Gotman., I.** (1999) Dense high-temperature ceramics by thermal explosion under pressure, *Journal of European Ceramic Society*, 19, 2381-2393.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad : Ayşe Ece Yıldızçelik
Doğum Yeri ve Tarihi : Üsküdar / 12.01.1990
E-Posta : eyildizcelik@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2012, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
- **Yükseklisans** : 2015, İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği