

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**IVB GRUBU METAL BORÜRLERİN VE LANTAN HEKZABORÜRÜN  
MEKANOKİMYASAL REAKSİYON ORTAMINDA SENTEZLENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Fikret AYNİBAL  
(506071211)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 04 Mayıs 2009**

**Tezin Savunulduğu Tarih : 04 Haziran 2009**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. İsmail DUMAN (İTÜ)  
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. M. Lütfi ÖVEÇOĞLU (İTÜ)  
Prof. Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU (YTÜ)**

**HAZİRAN 2009**





## ÖNSÖZ

Dünyaya gözlerimi açtıktan sonra eğitimimin temel taşlarını dizmeye başlayan; sevgiyi, saygıyı, adaleti, paylaşmayı, çalışma ahlak ve disiplinini bana öğreten, 7 yıldır kilometrelerce uzaktan her türlü desteklerini benden esirgemeyen babam Adnan Aynibal ve annem İkbal Aynibal'a

Kardeşten öte bana bir arkadaş olan, dertlerimi paylaştığım ve bu tezin hazırlanması esnasında yaşadığım zor dönemlerde yanımda olup destek veren kardeşim Gülşah Aynibal'a

İyi mühendis olmanın tüm niteliklerini öğretmeye çalışan, her zaman bizlere bir baba şefkati ile yaklaşan, en ufak sorunumuzda bile tüm içtenliği ile yardımlarını bizden esirgemeyen ve öteki olabilmeyi, yerine koyabilmeyi, geride durabilmeyi öğreten Prof. Dr. İsmail Duman hocama

Yaptığı çalışmalar sayesinde üniversite laboratuvarlarının gelişmesi sağlayan ve bu projenin o laboratuvarlarda hayat bulmasına vesile olan, malzeme biliminin temellerini öğreterek bu çalışmada yaşadığım sorunları çözmeme ve elde ettiğim sonuçları yorumlamama yardımcı olan Prof. Dr. Lütfi Öveçoğlu'na

Bu çalışmanın her kademesinde emeği olan, umutsuzluğa düştüğüm her an beni ayağa kaldırıp destek veren ve gece-gündüz demeden çalışmalarımı ilgilenip beni yönlendiren Araş. Gör. Duygu Ağaoğulları'na

Teknik gezi organizasyonu aşamasında arkadaşlığımızın geliştiği ve son iki yıldır aynı evi ve laboratuvarı paylaştığım, çalışmalarım bana yardımcı olan meslektaş ve arkadaşım Osman Cihan Demirhan'a

Tezin hazırlanması aşamasında yaşadığım zorlukları paylaştığım ve bana verdiği destekle yarımlara daha iyi bakmamı sağlayan arkadaşlarım Serap Karadağ, Elvan Ekiz, Özge Balcı, Mehmet Efe Çakıroğlu, Pınar Sümer, Övgü Gencer, Toygan Sönmez, Kübra Yumakgil, Sezen Seda Yakar, Burçak Ebin, Aziz Genç'e

Tezimin ve hayatımın en önemli virajında tanıma fırsatı bulduğum, bana kendim olabilmemde çok önemli destek çıkan ve bu güç ile yolun sonuna sağ salım ve güzelliklerle ulaşmama yardım eden Çoban Yıldızı'ma

Yüksek lisans eğitimim boyunca hem maddi hem manevi desteğini bizlerden esirgemeyen Teknotherm Ltd. Şti. Yönetim kurulu başkanı Sayın Lütfü Akalın'a

Kimyasal analiz çalışmalarında yardımını esirgemeyen Kim. Müh. İnci Kol ve Tek. Hüseyin Sezer'e

Teşekkürü bir borç bilirim.

Mayıs 2009

Fikret AYNİBAL

Metalurji ve Malzeme Mühendisi



## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

<b>KISALTMALAR.....</b>	<b>v</b>
<b>ÇİZELGE LİSTESİ.....</b>	<b>vi</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ.....</b>	<b>vii</b>
<b>ÖZET.....</b>	<b>xv</b>
<b>SUMMARY.....</b>	<b>xvii</b>
<b>1. GİRİŞ VE AMAÇ .....</b>	<b>1</b>
<b>2. GENEL BİLGİ VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI .....</b>	<b>5</b>
2.1 IV Grubu Metal Borürler .....	5
2.1.1 IVB grubu metal borürlerin özellikleri .....	10
2.1.2 IVB grubu metal borürlerin kullanım alanları .....	16
2.1.3 IVB grubu metal borürlerin üretim yöntemleri .....	17
2.2 Lantan Hekzaborür .....	23
2.2.1 Lantan hekzaborürün özellikleri.....	24
2.2.2 Lantan hekzaborürün kullanım alanları .....	24
2.2.3 Lantan hekzaborürün üretim yöntemleri .....	24
2.3 Mekanokimyasal Yöntemin Genel Özellikleri .....	26
2.3.1 Mekanik alaşımlama prosesi.....	26
2.3.2 Liç İşlemi .....	39
<b>3. MEKANOKİMYASAL YÖNTEM İLE IVB GRUBU METAL BORÜRLERİN VE LANTAN HEKZABORÜRÜN SENTEZLENMESİ .....</b>	<b>41</b>
<b>4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....</b>	<b>49</b>
4.1 Deneyleerde Kullanılan Hammaddeler .....	49
4.1.1 Bor kaynağı olarak kullanılan hammaddeler .....	49
4.1.1.1 Bor oksit (Susuz borik asit)	49
4.1.1.2 Metalik bor	51
4.1.2 Redüktan olarak kullanılan hammadde .....	52
4.1.3 TiB <sub>2</sub> üretimi için kullanılan hammaddeler.....	53
4.1.3.1 Titanyum	53
4.1.3.2 Titanyum dioksit	55
4.1.4 ZrB <sub>2</sub> üretimi için kullanılan hammaddeler .....	57
4.1.4.1 Zirkonyum	57
4.1.4.2 Zirkonyum dioksit	58
4.1.5 HfB <sub>2</sub> üretimi için kullanılan hammaddeler .....	60
4.1.5.1 Hafniyum	60
4.1.5.2 Hafniyum dioksit	62
4.1.6 LaB <sub>6</sub> üretimi için kullanılan hammaddeler .....	63
4.1.6.1 Lantan	63
4.1.6.2 Lantan oksit	63
4.2 Deneyleerde Kullanılan Teçhizat ve Cihazlar .....	65
4.2.1 Kapalı ortam kutusu (Glove-Box) .....	65
4.2.2 Spex 8000D mikser/öğütücü™ .....	65

4.2.3 Gezege tipindeki bilyalı değirmen .....	67
4.2.4 Turbula™ homojenleştirme cihazı.....	69
4.2.5 Ultrasonik banyo .....	69
4.2.6 Santrifüj cihazı .....	70
4.2.7 Etüv .....	70
4.3 Analizlerde Kullanılan Cihazlar .....	71
4.3.1 Bruker™ D8 Advance XRD.....	71
4.3.2 Malvern™ Mastersizer 2000-tane Boyutu ölçer .....	72
4.3.3 Jeol™ JSM-T330 taramalı elektron mikroskopu (SEM) .....	73
4.3.4 Perkin Elmer™ Diamond TG/DTA .....	74
4.3.5 Perkin Elmer™ AAnalyst 800 atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS).....	75
4.4 Deneylerin Yapılışı .....	75
<b>5. DENEYLERİN SONUÇLARI .....</b>	<b>81</b>
5.1 TiO <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ve Mg Hammaddeleri ile Yapılan Deneylerin Sonuçları.....	81
5.1.1 Spex 8000D mikser öğütücüde yapılan deneylerin sonuçları .....	81
5.1.2 Gezege tipi bilyalı değirmende yapılan deneylerin sonuçları.....	99
5.2 Ti, B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ve Mg Hammaddeleri ile Yapılan Deneylerin Sonuçları.....	104
5.3 Elementel Titanyum ve Bor Hammaddeleri ile Yapılan Deneylerin Sonuçları .....	105
5.4 ZrO <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ve Mg Hammaddeleri ile Yapılan Deneylerin Sonuçları.....	106
5.4.1 Spex 8000D mikser öğütücüde yapılan deneylerin sonuçları .....	106
5.4.2 Gezege tipi bilyalı değirmende yapılan deneylerin sonuçları.....	110
5.5 Elementel Zirkonyum ve Bor Hammaddeleri ile Yapılan Deneyin Sonucu ..	113
5.6 HfO <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ve Mg Hammaddeleri ile Yapılan Deneylerin Sonuçları .....	114
5.6.1 Spex 8000D mikser öğütücüde yapılan deneylerin sonuçları .....	114
5.6.2 Gezege tipi bilyalı değirmende yapılan deneylerin sonuçları.....	115
5.7 Elementel Hafniyum ve Bor Hammaddeleri ile Yapılan Deneyin Sonucu....	116
5.8 La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ve Mg Hammaddeleri ile Yapılan Deneylerin Sonuçları.....	116
5.8.1 Spex 8000D mikser öğütücüde yapılan deneylerin sonuçları .....	116
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>119</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>121</b>

## **KISALTMALAR**

<b>MA</b>	: Mekanik Alaşımlama
<b>PCA</b>	: Proses Kontrol Ajanı
<b>IPA</b>	: İzopropil Alkol
<b>XRD</b>	: X-Işın Difraktometresi
<b>ICBM</b>	: Intercontinental Ballistic Missile
<b>SEM</b>	: Taramalı Elektron Mikroskobu
<b>TEM</b>	: Transmisyon Elektron Mikroskobu
<b>DTA</b>	: Diferansiyel Termal Analiz
<b>AAS</b>	: Atomik Absorbsiyon Spektrometresi
<b>SHS</b>	: Self-Propagating High Temperature Synthesis
<b>BTO</b>	: Bilya-Toz Oranı





## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

Çizelge 2.1 : IVB grubu metal borürlerin fiziksel özellikleri .....	10
Çizelge 2.2 : Farklı tipteki değirmenlerin kapasiteleri .....	32
Çizelge 2.3 : Farklı araştırmalarda kullanılmış olan PCA'lar ve miktarları.....	37
Çizelge 4.1 : Elementer titanyuma ait fiziksel özellikler.....	54
Çizelge 4.2 : Yüksek saflıktaki titanyumun % empürite oranları .....	55
Çizelge 4.3 : TiO <sub>2</sub> fazlarının özellikleri.....	56
Çizelge 4.4 : Doğada bulunan Titanyum oksit mineralleri ve % TiO <sub>2</sub> oranları.....	56
Çizelge 5.1 : Liç adımı sonrası oluşan liç sıvısına ait AAS tablosu.....	89



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 2.1 : Hekzagonal sistemde kristal yapısına sahip IVB grubu metal borürlerin birim hücreleri.....	6
Şekil 2.2 : Ti-B faz diyagramı.....	7
Şekil 2.3 : Zr – B faz diyagramı.....	8
Şekil 2.4 : Hf-B faz diyagramı.....	9
Şekil 2.5 : TiB <sub>2</sub> için tane boyutu ile bükülme mukavemetinin değişimi.....	12
Şekil 2.6 : TiB <sub>2</sub> 'ye ait sıcaklık – modül değişimleri.....	12
Şekil 2.7 : TiB <sub>2</sub> 'ye ait yoğunluk-elastisite modülü değişimi.....	13
Şekil 2.8 : TiB <sub>2</sub> 'nin kütle fraksiyonu değişiminin elastisite modülüne etkisi.....	13
Şekil 2.9 : TiB <sub>2</sub> üzerine etki eden yük ile gösterdiği sertlik değişimi.....	14
Şekil 2.10 : TiB <sub>2</sub> için vickers çentik etkisi incelemesi.....	14
Şekil 2.11 : TiB <sub>2</sub> 'nin sıcaklık ile sürtünme katsayısı değişimi.....	15
Şekil 2.12 : TiB <sub>2</sub> 'nin sıcaklık-termal difüzyon-termal iletkenlik değişimleri.....	15
Şekil 2.13 : La-B ikili faz diyagramı.....	23
Şekil 2.14 : Mekanik alaşımlama prosesinin öğütme prensibi.....	26
Şekil 2.15 : (a) Spex 8000D Mikser değirmen,.....	28
(b) Tungsten karbür kavanoz, bilya ve sızdırmazlık ekipmanları.....	28
Şekil 2.16 : (a) Fritsch Pulveritte 4 hazneli bilyalı değirmen, (b) Değirmen içerisindeki bilya hareketlerinin şematik gösterimi.....	29
Şekil 2.17 : (a) Model 1-S atritör, (b) Atritör değirmende şaft üzerindeki dönme kollarının dizilişi.....	30
Şekil 2.18 : TiB <sub>2</sub> tozunun (a) Gezegen tipindeki bilyalı değirmen ve (b) Atritörde öğütülmesi sonucu öğütme süresi ile ortalama tane boyutunun değişimi ...	30
Şekil 2.19 : Öğütme süresinin partikül boyutu üzerine etkisi.....	33
Şekil 2.20 : Öğütme süresi-partikül boyutu değişimi grafiği.....	35
Şekil 2.21 : Öğütme süresi-tane boyutu değişiminde sıcaklığın etkisi.....	38
Şekil 2.22 : Amorfizasyon süresi-öğütme/ergime sıcaklığı oranı grafiği.....	38
Şekil 4.1 : % 98 oranında susuzlaştırılmış borik asit.....	50
Şekil 4.2 : Susuz borik asite ait tane boyut dağılım grafiği.....	50
Şekil 4.3 : Metalik bor tozu.....	51
Şekil 4.4 : Metalik bor tozuna ait tane boyutu dağılım grafiği.....	52
Şekil 4.5 : Magnezyum tozu.....	53
Şekil 4.6 : Magnezyum metaline ait tane boyut dağılım grafiği.....	53
Şekil 4.7 : Titanyum tozuna ait tane boyutu dağılım grafiği.....	55
Şekil 4.8 : Titanyum dioksit tozu.....	57
Şekil 4.9 : Titanyum dioksit tozuna ait tane boyutu dağılım grafiği.....	57
Şekil 4.10 : Zirkonyum dioksit tozu.....	59
Şekil 4.11 : Zirkonyum dioksit tozuna ait tane boyutu dağılım grafiği.....	60
Şekil 4.12 : Hafniyum tozu.....	61
Şekil 4.13 : Hafniyum tozuna ait tane boyutu dağılım grafiği.....	62
Şekil 4.14 : Hafniyum dioksit tozu.....	62

Şekil 4.15 : Hafniyum dioksit tozuna ait tane boyutu dağılımı grafiği.....	63
Şekil 4.16 : Lantan oksit tozu .....	64
Şekil 4.17 : Lantan oksit tozuna ait tane boyutu dağılım grafiği .....	64
Şekil 4.18 : Kapalı ortam kutusu (Glove-Box) .....	65
Şekil 4.19 : Spex 8000D mikser öğütücü .....	66
Şekil 4.20 : (a) Spex 8000D mikser öğütücüde kullanılan paslanmaz çelik kavanozun açık gösterimi.....	67
(b) Spex 8000D mikser öğütücüde kullanılan paslanmaz çelik bilyalar ..	67
(c) Bu cihaza ait öğütme kavanozunun içerisine bilyalar yerleştirildikten sonraki kapalı hali .....	67
Şekil 4.21 : Gezegen tipi bilyalı değirmen .....	68
Şekil 4.22 : (a) Gezegen tipi bilyalı değirmende kullanılan alümina kavanoz.....	68
(b) Gezegen tipi bilyalı değirmenin alumina kavanozunda kullanılan alumina bilyalar .....	68
Şekil 4.23 : (a) Gezegen tipi bilyalı değirmende kullanılan zirkon kavanoz .....	69
(b) Gezegen tipi bilyalı değirmenin zirkon kavanozunda kullanılan zirkon bilyalar .....	69
Şekil 4.24 : Turbula Homojenleştirme Cihazı .....	69
Şekil 4.25 : Ultrasonik Banyo.....	70
Şekil 4.26 : Santrifüj Cihazı .....	70
Şekil 4.27 : Nüve FN 500 Model Etüv.....	71
Şekil 4.28 : Bruker D8 Advance x-ışınları difraktometresi .....	72
Şekil 4.29 : Malvern Mastersizer 2000 tane boyutu ölçüm cihazı.....	73
Şekil 4.30 : JEOL marka SEM .....	74
Şekil 4.31 : Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analiz Cihazı (TG/DTA) ...	74
Şekil 4.32 : Perkin Elmer AAnalyst 800 spektrometre cihazı.....	75
Şekil 4.33 : $TiB_2$ 'ye ait 3 farklı mekanokimyasal üretimin Delta G-Sıcaklık değişimleri .....	76
Şekil 4.34 : $ZrB_2$ 'ye ait 3 farklı mekanokimyasal üretimin Delta G-Sıcaklık değişimleri .....	76
Şekil 4.35 : $HfB_2$ 'ye ait 3 farklı mekanokimyasal üretimin Delta G-Sıcaklık değişimleri .....	77
Şekil 5.1 : Bilya-Toz oranı 18:1 olan farklı saatlerdeki ürünlerin XRD analizlerine ait grafik .....	82
Şekil 5.2 : Ham toz ve 1-9 saat arası öğütme sürelerindeki liç öncesi ürünün XRD analizlerine ait grafik.....	83
Şekil 5.3 : Ham toza ait SEM görüntüsü .....	83
Şekil 5.4 : 1 saatlik öğütmeye ait SEM resimleri .....	84
Şekil 5.5 : (a) 3, (b) 4, (c) 5, (d) 6, (e) 7, (f) 9 saatlerdeki öğütmeler sonrası tozun 500 büyütmedeki SEM görüntüleri.....	85
Şekil 5.6 : (a) 4, (b) 7 ve (c) 9 saatlik öğütme işleminden alınmış tozun 2000 büyütmedeki SEM görüntüleri .....	86
Şekil 5.7 : 3, 5, 7, 9 saatlik öğütme tozlarına ve ham toza ait DTA analizleri grafiği .....	86
Şekil 5.8 : Farklı saatlerdeki öğütme ürünlerine ait DTA analizlerine ait grafik .....	87
Şekil 5.9 : Liç işlemi optimizasyonu için yapılan XRD analizlerine ait grafik.....	88
Şekil 5.10 : Öğütme ve liç işlemlerinin ardından elde edilen final toza ait DTA analizi grafiği .....	91
Şekil 5.11 : 5 saatlik öğütme ardından liç yapılmış final ürüne ait SEM görüntüleri	92
Şekil 5.12 : 4, 6, 7 ve 9 saatlik final ürünlerin XRD analizleri .....	93

<b>Şekil 5.13</b> : Farklı fazla Mg içerikli hammaddeler ile farklı öğütme sürelerindeki ürünlere ait XRD analizleri grafiği.....	94
<b>Şekil 5.14</b> : (a) %5, (b) %10 ve (c) %15 fazla Mg ilavesi ile hazırlanmış harmanın 5 saatlik öğütülmesi sonrasında elde edilen toza ait SEM görüntüleri.....	95
<b>Şekil 5.15</b> : (a) %5, (b) %10 ve (c) %15 fazla Mg içeren 5 saatlik öğütme numunesine ait 2000 büyütmedeki SEM görüntüleri.....	96
<b>Şekil 5.16</b> : (a) %5, (b) %10 ve (c) %15 fazla Mg içeren 5 saatlik öğütme numunesine ait 3500 büyütmedeki SEM görüntüleri.....	97
<b>Şekil 5.17</b> : %15 fazla Mg ilavesi ile yapılan çalışmanın 1000 büyütmedeki SEM görüntüleri.....	97
<b>Şekil 5.18</b> : % 2 oranında stearik asit ilavesi sonucu farklı öğütme sürelerine ait XRD analizleri.....	98
<b>Şekil 5.19</b> : % 2 stearik asit ve fazla Mg ilavesi ile 5 saatlik öğütme süresinde elde edilen ürünlere ait XRD analizleri.....	99
<b>Şekil 5.20</b> : 5-42,5 saat arası öğütme sürelerinde elde edilen tozların XRD analizlerine ait grafik.....	100
<b>Şekil 5.21</b> : Ham toza ve 5 saatlik öğütme sonrası elde edilen toza ait DTA analiz sonucu.....	100
<b>Şekil 5.22</b> : (a) 5, (b) 15, (c) 20, (d) 25, (e) 40 ve (f) 42,5 saatlik deneylerle gezegen tipi bilyalı değirmende elde edilmiş numunelere ait 500 büyütmedeki SEM görüntüleri.....	101
<b>Şekil 5.23</b> : (a) 5, (b) 15, (c) 20, (d) 25, (e) 40 ve (f) 42,5 saatlik deneyler sonrasında elde edilmiş olan numunelere ait 2000 büyütmedeki SEM görüntüleri.....	102
<b>Şekil 5.24</b> : (a) 5, (b) 15, (c) 20, (d) 25, (e) 40 ve (f) 42,5 saatlik deneyler sonrasında elde edilmiş olan numunelere ait 3500 büyütmedeki SEM görüntüleri.....	103
<b>Şekil 5.25</b> : 3, 5, 7 ve 9 saatlik öğütme adımları sonrası elde edilen tozlara ait XRD analizleri.....	104
<b>Şekil 5.26</b> : Normal harman ve stearik asit ilave edilmiş harmanın aynı öğütme sürelerinde karşılaştırılması.....	105
<b>Şekil 5.27</b> : Elementel hammaddeler ile üretilen $TiB_2$ 'ye ait XRD analizi.....	105
<b>Şekil 5.28</b> : 3-20 saat arası öğütme sürelerindeki liç öncesi ürünün XRD analizlerine ait grafik.....	106
<b>Şekil 5.29</b> : (a) 3, (b) 5, (c) 7, (d) 9 ve (e) 15 saatlik $ZrB_2$ üretimi deneylerine ait 500 büyütmedeki SEM görüntüleri.....	107
<b>Şekil 5.30</b> : (a) 3, (b) 5, (c) 7, (d) 9 ve (e) 15 saatlik $ZrB_2$ üretimi deneylerine ait 2000 büyütmedeki SEM görüntüleri.....	108
<b>Şekil 5.31</b> : 30 saatlik öğütmelere ait XRD analizleri.....	109
<b>Şekil 5.32</b> : Farklı stearik asit ilavelerinde 7 saatlik öğütmeler sonrası elde edilen ürünlere ait XRD analizleri.....	109
<b>Şekil 5.33</b> : Fazla Mg ilaveleri ile 7 saatlik öğütme sonucu elde edilen numunelere ait XRD analizleri.....	110
<b>Şekil 5.34</b> : 20-50 saat arası öğütme süreleri sonrasında elde edilen ürünlerin XRD analizleri.....	111
<b>Şekil 5.35</b> : (a) 5, (b) 20, (c) 25, (d) 30 ve (e) 40 saatlik $ZrB_2$ üretimi deneylerine ait 500 büyütmedeki SEM görüntüleri.....	112
<b>Şekil 5.36</b> : (a) 5, (b) 20, (c) 25, (d) 30 ve (e) 40 saatlik $ZrB_2$ üretimi deneylerine ait 2000 büyütmedeki SEM görüntüleri.....	113
<b>Şekil 5.37</b> : Elementel Zr-B tozlarında yapılan üretime ait XRD analizi.....	114
<b>Şekil 5.38</b> : 11 ve 30 saatlik $HfB_2$ üretimi denemelerine ait XRD analizleri.....	115
<b>Şekil 5.39</b> : 30 saat öğütme sonucu elde edilen toza ait XRD analizi.....	115

<b>Şekil 5.40</b> : Elementel Hf-B tozlarında yapılan üretime ait XRD analizi .....	116
<b>Şekil 5.41</b> : LaB <sub>6</sub> üretimi denemelerine ait XRD analizleri .....	117

## IVB GRUBU METAL BORÜRLERİN VE LANTAN HEKZABORÜRÜN MEKANOKİMYASAL REAKSİYON ORTAMINDA SENTEZLENMESİ

### ÖZET

Bu çalışmada, yüksek ergime noktasına, yüksek sertliğe, yüksek kimyasal kararlılığa sahip ve termal şok dirençleri yüksek malzemeler olan ileri seramikler grubuna giren borürlerin üretimi amaçlanmıştır. Söz konusu metal borürler, yaygın olarak yanıcı ve yakıcı metalik tozlarla sağlanan yüksek sıcaklık teknolojisi yoluyla üretilmektedir. Borürlerin yine metalotermik yöntem kullanılarak, ancak bu kez oda sıcaklığında ve kısmen mekanik alaşımlandırma yoluyla elde edilmesi, üzerinde çok az çalışılmış bir konudur. Mekanokimyasal yöntemle titanyum ve zirkonyum diborür üretimine ilişkin çalışmalar az olmakla birlikte hafniyumun diborür üzerine hiç çalışma mevcut değildir. Lantanit grubundan herhangi bir metal borürün de anılan yöntemle üretildiğine dair literatür bulunamamıştır. IV B Grubundan *hafniyum diborürün*, lantanit grubundan ise grubu temsilen *lantan hekzaborürün* mekanokimyasal üretimleri üzerine yapılacak bu çalışma, literatürde yer alacak ilk örnekleri verecektir.

Önerilen proje çerçevesinde, IV B Grubu geçiş metali borürlerinin ( $TiB_2$ ,  $ZrB_2$ ,  $HfB_2$ ) mekanokimyasal ortamda hem sadece metalik tozlardan sentezlenmesi hem de oksit tozlarından magnezyotermik redüksiyonu gerçekleştirilecektir. Bunun yanı sıra, lantan hekzaborür ( $LaB_6$ ) üretimi aynı yöntemlerle denenecek, ancak mekanokimyasal işlem kalsiyotermik redüksiyon ile birleştirilecektir. Çok eksenli değirmenlerde yapılan sentezleme işlemlerini takiben ara ürün liç yoluyla rafine edilecektir. Deneysel çalışmalarda proses verimi ve ürünlerin mikroyapısı üzerinde etkili olan, öğütme tipi, öğütme süresi, öğütme hızı, PCA katkısı, konveksiyon, asit konsantrasyonu, liç süresi ve sıcaklığı gibi parametreler incelenecektir. Ürün karakterizasyonu için Particle Analyzer, XRD, SEM/EDS, AAS, DTA cihazları kullanılacaktır.





## THE SYNTHESIS OF IVB GROUP METAL BORIDES AND LANTHANUM HEXABORIDE IN MECHANOCHEMICAL REACTION MEDIUM

### SUMMARY

The aim of this study is the production of borides classified as advanced ceramics, with their high melting points, high hardness values, high chemical stabilities and excellent thermal shock resistances. Said metal borides are commonly produced using high temperature technology provided by combustible and igniter metallic powders. Currently, room temperature fabrication of metal borides using metallothermic and/or mechanical alloying processes has not been investigated sufficiently. Studies concerning production of titanium and zirconium diborides by mechanochemical process are quite rare and there exists no accessible studies on hafnium diborides. In addition, there is no accessible literature regarding the production of any metal borides from lanthanide group using above mentioned processes. This study will provide the first accessible literature on the production of *hafnium diboride* from IV B group and *lanthanum hexaboride* representing the lanthanide group.

Within the scope of the proposed project, borides of IV B Group transition metals ( $\text{TiB}_2$ ,  $\text{ZrB}_2$ ,  $\text{HfB}_2$ ) will be synthesized mechanochemical processes not only from metallic powders directly but also by magnesiothermic reduction from oxides. In addition, production of lanthanum hexaboride will be aspired by the same methods, however the mechanochemical process will be coupled with calciothermic reduction. Following the synthesis of borides in multi-axial mills, the intermediate products will be refined by leaching. In experimental studies, the parameters (milling and leaching) affecting the microstructure of final product and the process efficiency, such as milling type, time and speed, PCA addition, leaching time and temperature, convection and acid concentration will be examined. Particle Analyzer, XRD, SEM/EDS, AAS and DTA will be used for the product characterization.



## 1. GİRİŞ VE AMAÇ

İnsanlık eski çağlardan beri oluşan problemlerini çözmek ve ihtiyaçlarına çözüm yaratmak için sürekli toprak ve madenler ile iç içe olmuştur. Bu durum sonucunda insanlar bazı problemlerini çözüme kavuştururken aynı zamanda da o günlerden itibaren malzeme biliminin temellerini farkında olmadan atmış ve her çözüm beraberinde bu bilimin bir adım daha ileriye gitmesine vesile olmuştur.

İlk çağlarda topraktan seramik kaplar yapan insanoğlu daha sonra metalleri birer birer keşfetmiş ve hızlıca hayatına bu malzemeleri sokarak yaşamın gelişebilmesini sağlamıştır. Bu gelişim ile beraber elde edilen bilgi birikimi sayesinde üretim çeşitlenmiş ve farklı yapıda malzemelere ihtiyaç duyulmaya başlanmıştır. Bu aşamada malzeme bilimi tekrar devreye girerek seramik, polimer ve kompozit malzemelerin üretimi ile dünyayı tanıştırmıştır. Ancak problem-çözüm döngüsü içerisindeki bilim adamlarının daha iyiyi elde etme istekleri onları ileri teknoloji seramik malzemelerini keşfetmeye itmiştir. Bunun sonucunda metallerin karbür, nitrür, silisit ve borür formları üretilmeye çalışılmıştır. Ancak sadece üretmek de bazen çözüm olmamış ayrıca bu malzemeleri yüksek safiyette üretmek kullanıldığı ortamlara göre yadsınamaz bir gereklilik haline gelmiştir.

Son yıllarda dünyadaki teknolojik gelişmeleri takip edecek olursak; malzeme sektöründeki değişim genellikle toz partikül temelinden yüksek saflıkta ve istenilen bileşimde, katma değeri yüksek ve kullanım alanı yaygın seramik malzemelerin üretimine kaymaktadır. İleri teknolojik seramik malzemeleri üreten kuruluşlar; müşteri ve son kullanıcılarla daha yakın bir işbirliği içerisinde, işlevsel ve yapısal amaçlı malzemelere olan talepleri karşılamaya çalışmaktadırlar. Yukarıda bahsettiğimiz seramik malzemelerin özel uygulamalarda safiyetlerinin hayli yüksek olması beklenmekte ve bu da daha iyi nitelikli ve gelişmiş malzemelerin üretimi için tercih edilen mekanokimyasal yöntemi, geleneksel metotlara (karbotermik, metalotermik, ergimiş tuz elektrolizi v.b.) nazaran bir adım öne çıkartmaktadır [15]. Bu yöntem ile birçok seramik malzeme (Metal oksit bazlı seramikler ve oksit olmayan seramikler) yüksek saflıkta, istenen fiziksel ve kimyasal özelliklerde ve

kullanım yerine göre istenen tane boyutlarında üretilebilir [5]. Bu metot ile bazı karbür, nitrür ve borür seramikleri (SiC, B<sub>4</sub>C, TiC, BN, TiN, AlN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub>) makine, uzay, metalurji, refrakter ve elektronik endüstrilerinde kullanılmak üzere üretilirler [2].

İleri teknoloji seramik malzemeleri içerisinde borürler, sahip oldukları üstün özellikleriyle özel ve çeşitli kullanım alanlarının mevcudiyeti nedeniyle önemli bir yere sahiptirler. Bu borürler arasında en önemli üretim IVB grubunun ilk sırasında yer alan titanyum metaline aittir. TiB<sub>2</sub> sahip olduğu sertliği, mukavemeti, kimyasal kararlılığı, ergimiş alüminyum tarafından ıslanabilirliği ve iyi elektrik iletkenliği sayesinde aşınma ve yüksek sıcaklık içeren uygulamalar için önem arz eden borürler arasında bir adım öne çıkmaktadır [1]. Bu özellikleri titanyum diborürün alüminyum üretim hücrelerinde kullanılmasının en önemli sebeplerindedir. Ayrıca TiB<sub>2</sub>, yapısındaki bor çiftinin nötron absorblama özelliğinden ötürü yüksek sıcaklık nükleer reaktörleri için kontrol malzemesi olarak kullanılmaktadır [15]. Bu gruba ait bir diğer borür olan zirkonyum diborür ise sahip olduğu özelliklerinden ötürü genellikle pota ve termokupl astarı yapımında ticari olarak tercih edilir. Ayrıca bu borürün sahip olduğu yüksek oksidasyon direnci kullanım alanlarını şekillendiren en önemli etkidir. Hafniyum diborür, hafniyum ve bor metallere sentezlenmiş ultra-yüksek sıcaklık seramiğidir. Bu borür çok yüksek ergime noktasına sahip olmasının yanı sıra çok iyi derecede aşınma direnci gösterir. Bu özellikleri sayesinde HfB<sub>2</sub> aşınma direnci kaplamalarında kullanılır. Ayrıca SiC ile yüksek sıcaklık içeren uygulamalarda kullanılmak üzere kompozit malzeme imalatında da tercih edilen bir seramiktir. İleri teknoloji seramik malzemeleri arasında geçiş metalleri dışında en göze çarpan borür olarak lantan heksaborür gelmektedir. Lantan heksaborür (LaB<sub>6</sub>) yüksek ergime sıcaklığına, iyi derecede termal dengeye ve yüksek sertliğe sahip bir refrakter bileşimdir. LaB<sub>6</sub> sahip olduğu düşük çalışma fonksiyonu, yüksek akım ve voltaj kapasitesi ve yüksek sıcaklıklarda düşük buhar basıncı özelliklerinden dolayı termiyonik elektron kaynaklarında yaygın olarak kullanılır. Bu borürlerin tamamı kompozit malzeme üretimine de ayrı bir yelpaze oluşturmaktadır.

Bu çalışmada periyodik tablonun IVB grubunda yer alan Ti, Zr ve Hf geçiş metallerinin ve de lantanit grubunu temsilen lantan metalinin mekanokimyasal yöntem ile borürlerinin üretilmeleri amaçlanmıştır.

Mekanokimyasal metodun tercih sebeplerinden biri, yüksek sıcaklık reaksiyonları içeren metotlar ile yapılan üretimlerde final ürün yapısında gözlenen farklı faz yapılarının (magnezyum borat ve titanat) oluşmamasıdır. Ayrıca mekanokimyasal proses, en bilinen yöntemler arasında yer alan kendiliğinden yürüyen yüksek sıcaklık sentezlemesi (SHS) metodu ile kıyaslandığında mikroyapı, tane boyutu ve saflık olarak daha istenen özelliklere sahip toz üretimine olanak sağlamaktadır. Bunun dışında elde edilen yapı nedeniyle iki proses arasında uygulanan liç işlemi adımları ciddi şekilde farklılık göstermekte ve SHS metodunun ekonomik olarak yürütülebilmesini engellemektedir.

Mekanokimyasal sentezleme işlemi sırasıyla; toz hazırlama, tozun öğütücü kavanozlara şarjı, inert atmosferde öğütme işlemi, hidroklorik asit liçi ve katı-sıvı ayrımı adımlarını içeriğinde barındırmaktadır.

Yapılan deneysel çalışmalarda IVB grubu metal borürleri ve lantan hekzaborür; elementer veya oksit fazları kullanılarak, bor oksit veya elementer bor ile redükten magnezyum tozu varlığında sentezlenmişlerdir. Sentezleme işlemi sonrasında üretilen yan ürünlerin giderilmesi ve bunun sonucu olarak daha saf ürün elde etmek için toz, hidroklorik asit liçi işlemine maruz bırakılmıştır.

Üretilen tozun karakteristik yapısı ve özellikleri kullanım alanları için çok büyük önem teşkil etmektedir. Bu nedenle ürün üzerinde birçok analiz gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada toz içeriği hakkında kesin ve bilimsel dayanaklara sahip olabilmek için liç öncesi ve liç sonrası tüm numuneler üzerinde x-ışınları difraktometresi (XRD) analizi yapılmış ve elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. Üretilen liç öncesi ve final tozun mikroyapı ve tane boyutu analizleri de taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımıyla gerçekleştirilmiş ve sonuçları irdelenmiştir. Ayrıca tane boyutlarının farklı bir analiz yöntemi ile incelenebilmesi ve kıyaslanabilmesi için tane boyutu ölçüm cihazı (Mastersizer) kullanılmıştır. Üretilen tozun ısı artışı karşısında göstermiş olduğu ağırlık ve enerji değişimlerini grafiksel olarak elde etmek ve kristalografik dönüşüm, erime, bozunma, su kaybı gibi özellikleri irdelemek için diferansiyel termal analizi (DTA) yapılmıştır.

Dünya bor rezervlerinin en az % 80'ine sahip olduğu bilinen Ülkemizde üretilen ileri teknoloji uç ürünleri bor oksit ve bor karbür ile sınırlıdır. Bu çalışmada susuz borik asit ve bor karbür hammaddelerinden yola çıkarak üretilen metal borürler; katma

değer yaratılmasını sağlayacak, ileri teknolojinin gelişmesine yardımcı ara ürün olacak ve endüstriye hayata geçirilebilecek ekonomik bir proses kazandıracaktır.

## 2. GENEL BİLGİ VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

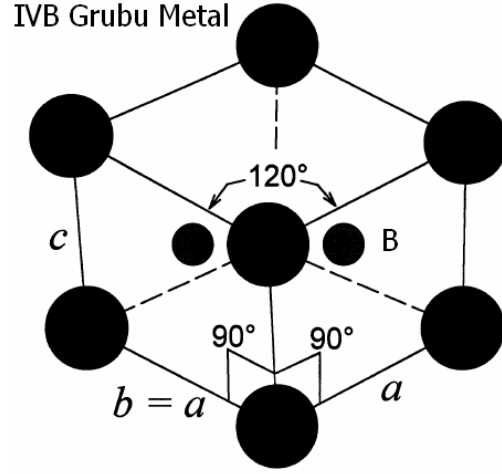
### 2.1 IV Grubu Metal Borürler

Periyodik tabloda geçiş metallere yer aldığı kısımda titanyum, zirkonyum ve hafniyum metallere yer aldığı bölüme IVB grubu adı verilir. Bu elementlerin bor metali ile bir proses yardımıyla sentezlenmesi durumunda IVB grubuna ait metallere borürleri elde edilmiş olur. Bu grubun borürleri literatürde genellikle ileri teknoloji seramikleri ve refrakter malzemeler alt başlığı altında incelenir. Bu grup metal borürleri keşfedildikleri andan itibaren sahip oldukları üstün özelliklerinden dolayı teknolojik olarak kullanılmalarının mümkün olduğu birçok endüstri dalında tercih edilmişlerdir. Çoğu proses ve sistemde uzun yıllardır kullanılan malzemelerin yerine geçmeyi başarmış bu borürler kullanım yerine göre istenen fiziksel ve kimyasal özellikte, safiyette ve mikroyapıda üretim teknikleri değiştirilerek sentezlenebilirler. Bu borürlerin üretim tekniklerinin şekillenmesinde, safiyet bir adım öne çıkmaktadır. Kullanım yerinin yüksek safiyet gerektirdiği uygulamalarda geleneksel üretim teknikleri (karbotermik ve metalotermik yüksek sıcaklık redüksiyonları vs.) yeterli olmazken daha ileri teknolojiye sahip teknikler (halojenür ve nano partikül metalurjisi ) kullanılarak üretmek de maliyetin aşırı artışına sebep olmaktadır. Ancak mekanokimyasal proses ile bu borürlerin sentezlenmesi ile hem yüksek maliyetten kurtulmuş hem de yüksek saflıkta toz ürün elde edilmiş olur.

IVB grubu geçiş metallere borürleri;  $TiB_2$ ,  $ZrB_2$  ve  $HfB_2$ , sahip oldukları yüksek sertlik ve buna bağlı yüksek dayanıklılık değerleri ile metal borür sistemlerinde ayrı bir önem teşkil etmektedir [1].

Şekil 2.1'de yukarı adı geçen metal borürlerin hegzagonal kristal yapısındaki görünümü yer almaktadır.



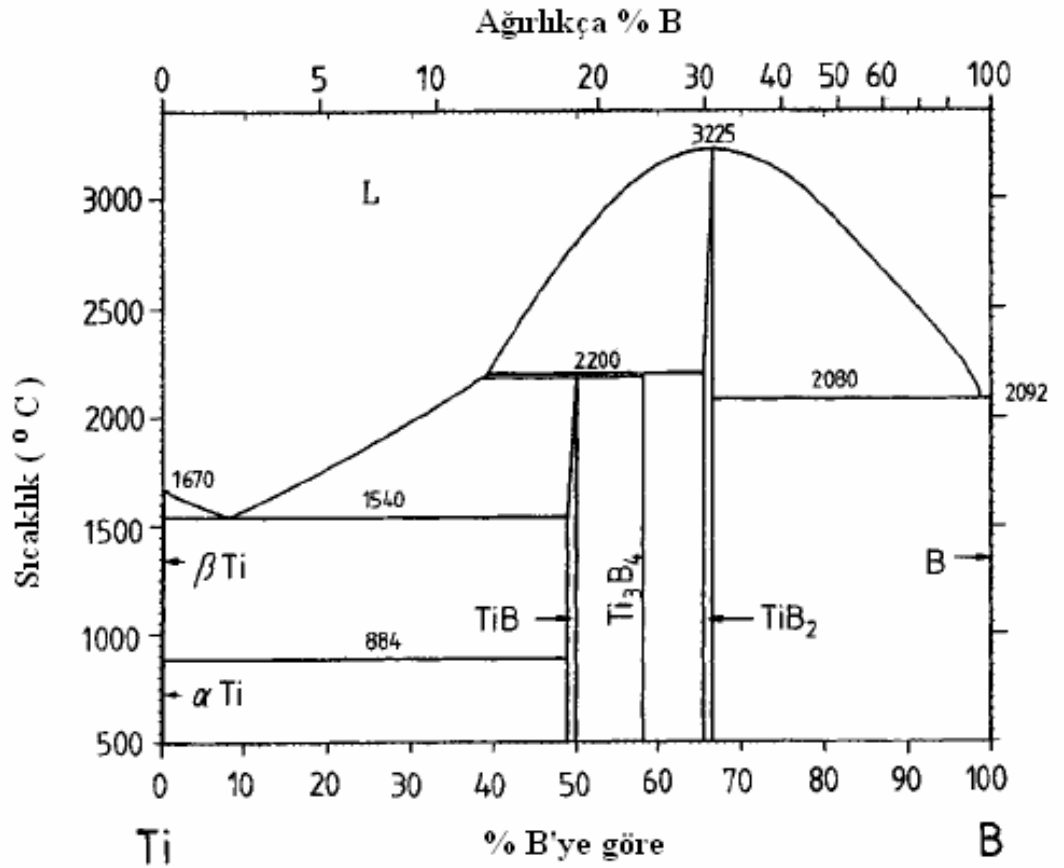


**Şekil 2.1 :** Hekzagonal sistemde kristal yapısına sahip IVB grubu metal borürlerin birim hücreleri.

Aşağıda IVB grubu metallerin bor metali ile oluşturdukları faz diyagramları incelenmiştir. Burada diyagramlardan ikili oluşumları hakkında genel bir bilgi edinilmiştir.

- Ti-B ikili faz diyagramı sistemi

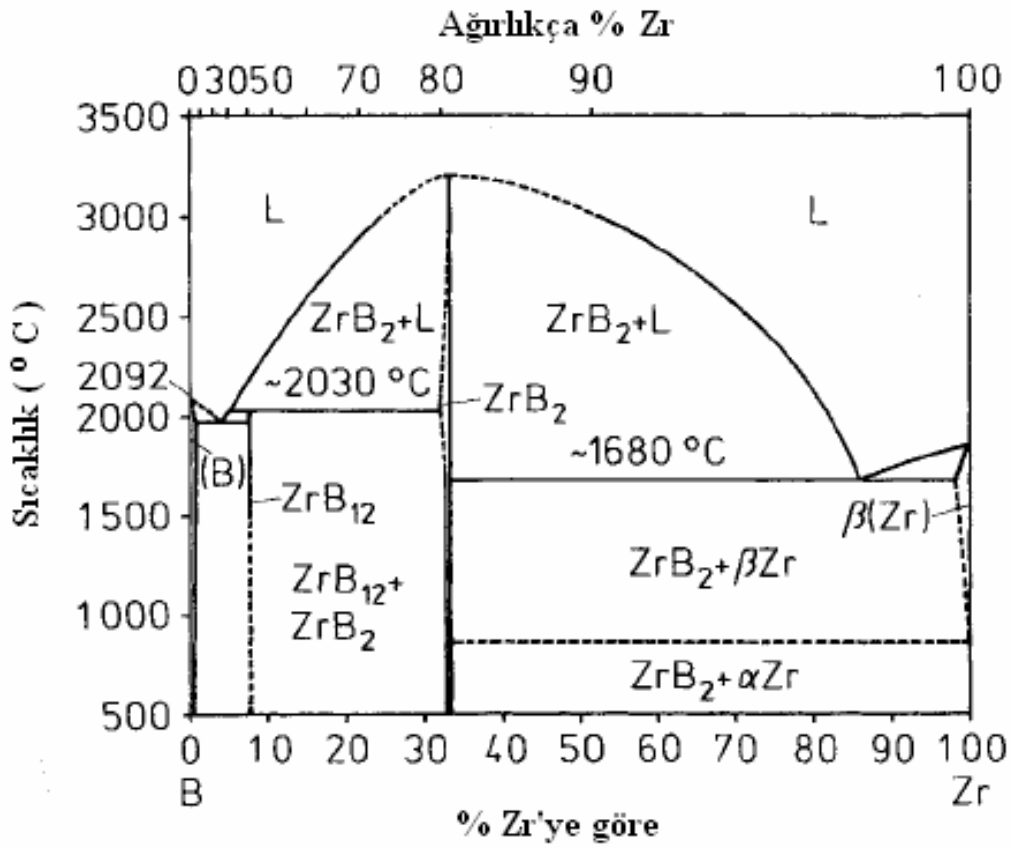
Ti-B ikili faz diyagramı (Şekil 2.2) sistemi üzerine geçmiş yıllarda yayınlanmış en iyi derleme Murray tarafından yapılmıştır. İyi derecede termodinamik hesaplamalar ile desteklenmiş şekil 2.2'de görülen bu faz diyagramı ortorombik TiB, ortorombik  $Ti_3B_4$  ve hekzagonal  $TiB_2$  şeklinde üç adet ara faz yapısını içerir. TiB ve  $Ti_3B_4$  fazları 2180 ve 2200 °C'lerde peritektik olarak ayrışırken,  $TiB_2$  fazı 3225 °C sıcaklıkta ergir. % 49-50 B oranlarında TiB fazı homojen bir şekilde bulunurken, % 7 B içeriğinde olduğu zaman bu faz katı Ti fazı ile 1540 °C sıcaklıkta ötektik noktada buluşur [2].



Şekil 2.2 : Ti-B faz diyagramı.

- Zr-B ikili faz diyagramı sistemi

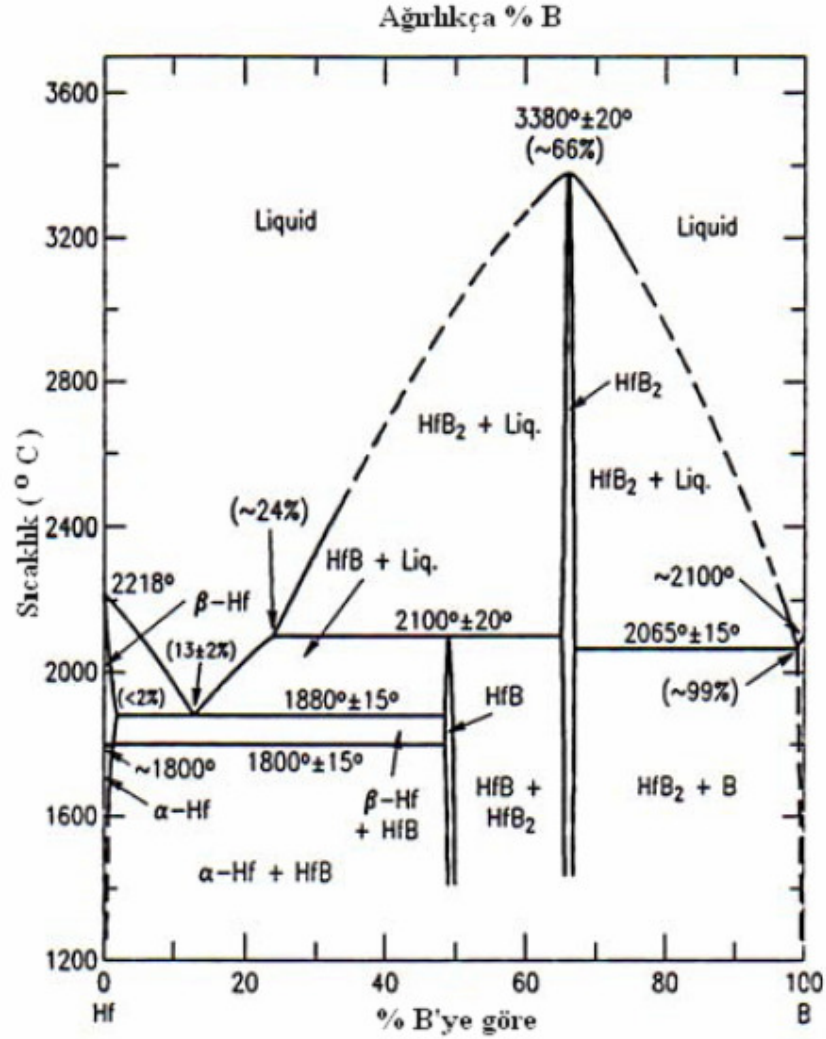
Zr-B ikili faz diyagramı sistemi Ti-B sistemi ile benzerlikler gösterir.  $ZrB_2$  şekil 2.3'deki faz diyagramından da anlaşılacağı gibi 3250 °C sıcaklıkta ergime noktasına sahiptir.  $ZrB_2$  1680 °C'de % 86'lık içeriğe sahip elementer Zr ile ötektik olarak reaksiyon verir. Bir diğer açıdan Ti-B sisteminde olduğu gibi Zr-B sisteminde  $Zr_3B_4$  ara fazı bulunmamaktadır. Fakat farklı bir yapıda olan  $ZrB_{12}$  fazı mevcuttur. Bu faz 2030 °C'de ergidiğinde  $ZrB_2$  ve sıvı faz yapısı oluşur. Ayrıca  $ZrB_{12}$  fazı 1990 °C'de elementer bor ile ötektik bir noktaya sahiptir[2].



Şekil 2.3 : Zr – B faz diyagramı.

- Hf-B ikili faz diyagramı sistemi

Aşağıda Şekil 2.4'te görülen Hf-B ikili faz diyagramında molce % 66 B oranına sahip yapı HfB<sub>2</sub> yapısıdır. Bu hekzagonal kristal yapısına sahip bileşim 3380°C sıcaklıkta ergimeye başlar. Ayrıca bu bileşim ve sıcaklık değerinde bu diyagrama ait peritektik noktada görülmektedir [2].



Şekil 2.4 : Hf-B faz diyagramı.

Yukarıda TiB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub> ve HfB<sub>2</sub> ileri teknoloji seramikleri hakkında genel bir bilgi ve faz diyagramlarının incelenmesinin ardından bu borürlerin özellikleri, kullanım alanları ve üretim yöntemleri genel anlamda aşağıdaki başlıklarda incelenmiştir.

### 2.1.1 IVB grubu metal borürlerin özellikleri

IVB grubu metal borürleri önemli fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olmalarının yanında göstermiş oldukları mekaniksel davranışlar sayesinde bilim dünyasının çok ilgisini çekmiş ve bundan dolayı keşfedilmeleri ve çeşitli üretim yöntemleri ile sentezlenmeleri çok uzun zaman almamıştır. Bu borürler düşük sıcaklık değerlerinde yüksek elektrik ve termal iletkenlik özellikleri gösterdikleri için ısıtma elemanı ve sensörlerde elektrot malzemesi olarak tercih edilirler.

Aşağıdaki Çizelge 2.1’de IVB grubu metal borürlerine ait bazı özellikler verilmiştir.

**Çizelge 2.1 : IVB grubu metal borürlerin fiziksel özellikleri.**

Fiziksel Özellikler	Birimi	TiB <sub>2</sub>	ZrB <sub>2</sub>	HfB <sub>2</sub>
Yoğunluk	g/cm <sup>3</sup>	4,52	6,17	10,5
Ergime Noktası	°C	3225	3246	3250
Termal İletkenlik	W/mK	24-59	23-24	*
Elektrik Direnci	μΩcm	20,4 (25 °C) 26 (200 °C) 36 (400 °C) 46 (700 °C) 56 (1000 °C) 68 (1300 °C)	9,2 (25 °C) 10 (200 °C) 11 (400 °C) 13,5 (700 °C) 17 (1000 °C) 20 (1300 °C)	10-12 (25 °C) * * * * *
Sertlik	kg/mm <sup>2</sup>	2600 (25 °C) 2400 (200 °C) 1800 (400 °C) 1050 (600 °C) 700 (1000 °C)	2100 (25 °C) 1850 (200 °C) 1000 (400 °C) 900 (600 °C) 800 (1000 °C)	2000 * * * *
Vickers Sertliği	GPa	15-45	22,5	25
Young Modülü	GPa	560	490	*
Kesme Modülü	GPa	490	220	*

\* Literatür araştırmaları sonucu elde edilememiş bilgidir.

Yukarıdaki Çizelge 2.1’de verilen borürlerin fiziksel özellikleri üretim yönteminden toz mikroyapısına kadar birçok yönden oluşan nedenlerden ötürü farklılık göstermektedir. Bu değişimler literatür araştırmaları sırasında birçok kaynaktan elde edilmiş olan deneyimler sonrası irdelenmiştir.

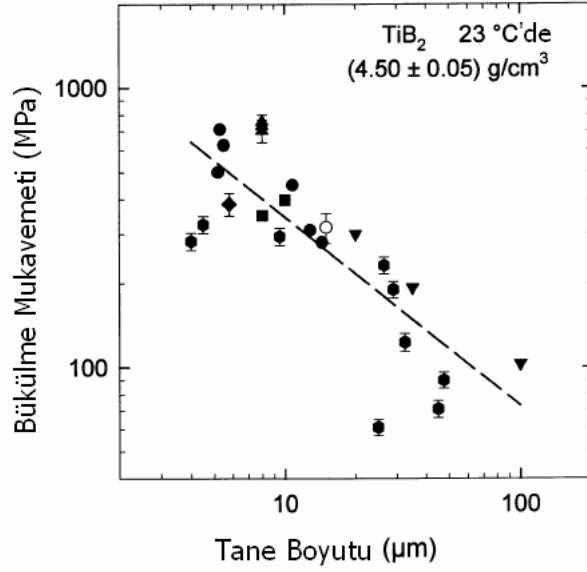
Titanyum diborür sahip olduğu yüksek ergime noktası (3225 °C), düşük yoğunluğu (4,5 g/cm<sup>3</sup>), yüksek sertliği (25 GPa), iyi derecede termal iletkenliği (96 W/mK) ve kimyasal kararlılığı ile aşınma ve yüksek sıcaklık içeren uygulamalar için önem arz eden bir borürdür. Hekzagonal kristal yapısına sahip TiB<sub>2</sub>'nin yapısındaki bor çiftinin nötron absorblama özelliğinden ötürü bu borür yüksek sıcaklık nükleer reaktörleri için kontrol malzemesi olarak kullanılmaktadır. Ayrıca TiB<sub>2</sub> ergimiş metaller içerisinde inert davranış gösterir [3].

Zirkonyum diborür hekzagonal sistemde kristallenir, 3040 °C ergime noktasına ve 30-36 GPa değerlerinde sertliğe sahiptir. Bu malzeme artan sıcaklık değerlerinde yüksek oksidasyon direnci gösterir. HCl ve HF gibi kimyasal asitlere karşı yüksek kimyasal dirence sahip olan zirkonyum diborür, bazı ergimiş metaller (Al, Cu, Mg, Zn, Cd, Fe, Pb), kriyolit ve bazik olmayan cüruflar içerisinde stabilitesini korur [4].

Ayrıca alümina ile zirkonyum diborürden oluşturulan kompozitler mekaniksel mukavemet bakımından alümina ile titanyum diborürden oluşturulmuş kompozitlere yakın değerlere sahipken yüksek sıcaklıklara karşı zirkonyum diborür ile üretilmiş kompozit daha dayanıklıdır. Bu borür kendi metali ile kıyaslandığında daha iyi elektriksel iletkenlik gösterir. ZrB<sub>2</sub> mohs sıkalasına göre sertliği 8'dir [5].

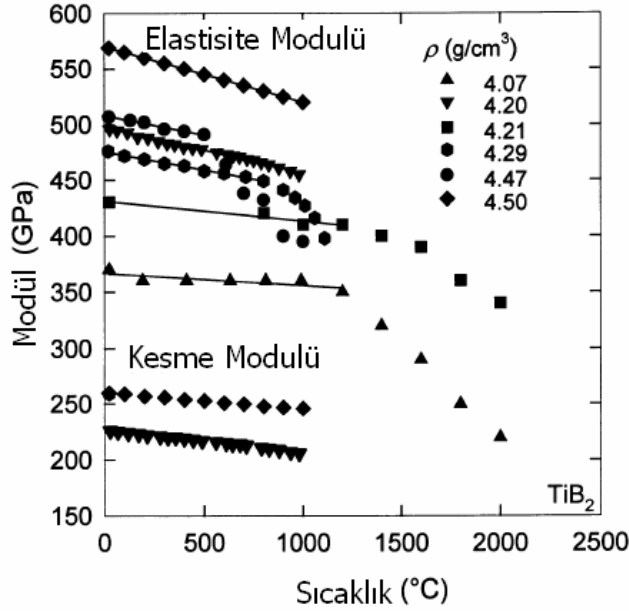
Hafniyum diborür hafniyum ve bor metallere sentezlenmiş ultra-yüksek sıcaklık seramiğidir. Bu borür 3250 °C ergime sıcaklığı sayesinde yüksek sıcaklık içeren uygulamalarda tercih edilir. HfB<sub>2</sub> sahip olduğu yüksek termal ve elektriksel iletkenlik değerleri sayesinde diğer borürlere nazaran daha olağandışı bir seramiktir. Metalik gri renge sahip bu borür hekzagonal kristal yapısında kristallenir. Ayrıca 200,11 g/mol atom ağırlığına ve 10,5 g/cm<sup>3</sup> yoğunluğa sahiptir [6].

Aşağıda IVB grubunu temsilen titanyum diborürün literatürde çalışılmış mekaniksel özellikleri hakkında bazı bilgiler verilmiştir. Bu bölümde titanyum diborüre ait tane boyutu, modül, sıcaklık ve yoğunluk değerlendirmeleri yer almaktadır [7].



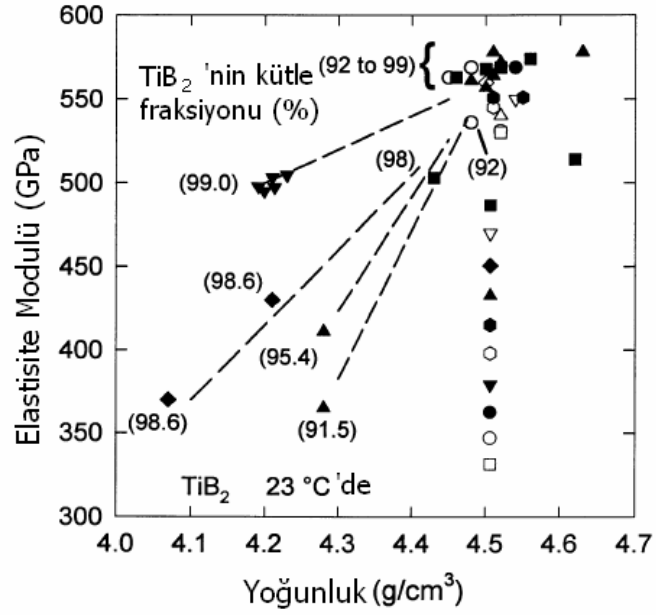
**Şekil 2.5 :** TiB<sub>2</sub> için tane boyutu ile bükülme mukavemetinin değişimi.

Şekil 2.5’de oda sıcaklığında sabit bir yoğunluk değerine sahip TiB<sub>2</sub> malzemesi üzerinde tane boyutunun artışı ile bükülme mukavemetinin çok hızlı bir düşüş gösterdiği irdelenmektedir [7].



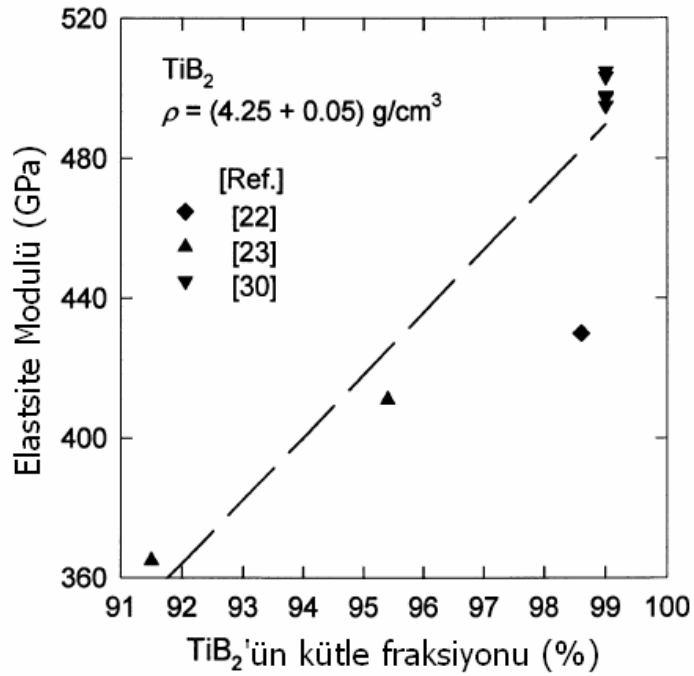
**Şekil 2.6 :** TiB<sub>2</sub>’ye ait sıcaklık – modül değişimleri.

Yukarıdaki Şekil 2.6’da verilen sıcaklık değişimleri ile beraber elastisite ve kesme modüllerindeki değişimi incelemekteyiz. Ayrıca bu grafik bize yoğunluk ile değişimin nasıl etkileneceği hakkında önemli bilgiler vermektedir [7].



Şekil 2.7 :  $\text{TiB}_2$ 'ye ait yoğunluk-elastisite modülü değişimi.

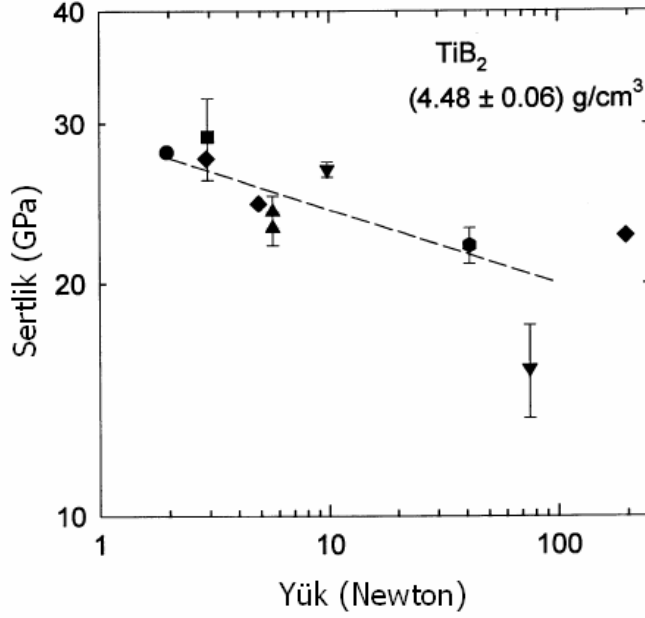
Şekil 2.7'de görülen grafik oda sıcaklığında yoğunluk değişimlerinin elastisite modülünü nasıl etkilediğini ve bu fonksiyonun farklı kütle fraksiyonlarındaki değişimini görmekteyiz [7].



Şekil 2.8 :  $\text{TiB}_2$ 'nin kütle fraksiyonu değişiminin elastisite modülüne etkisi.

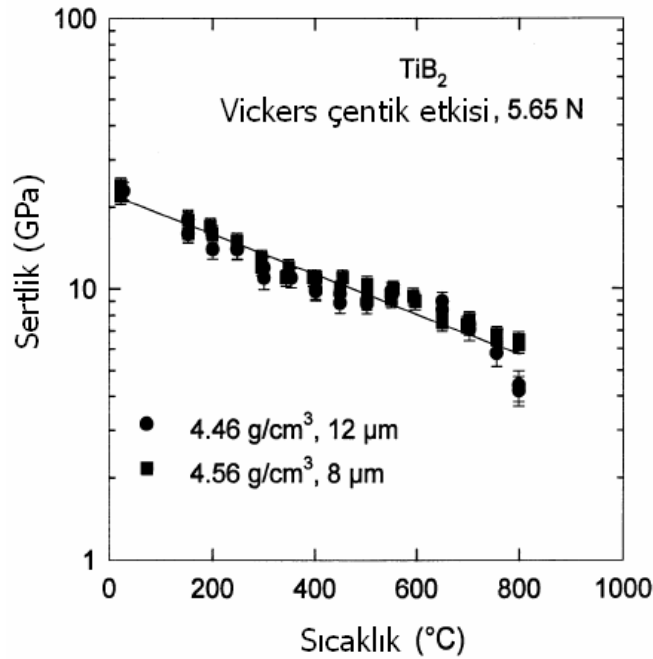


Şekil 2.8’de oda sıcaklığında yapılan analizler sonucunda  $TiB_2$ ’ün safiyetindeki artış sabit yoğunluk değerlerinde elastisite modülünde yadsınamaz bir artışa neden olmaktadır [7].



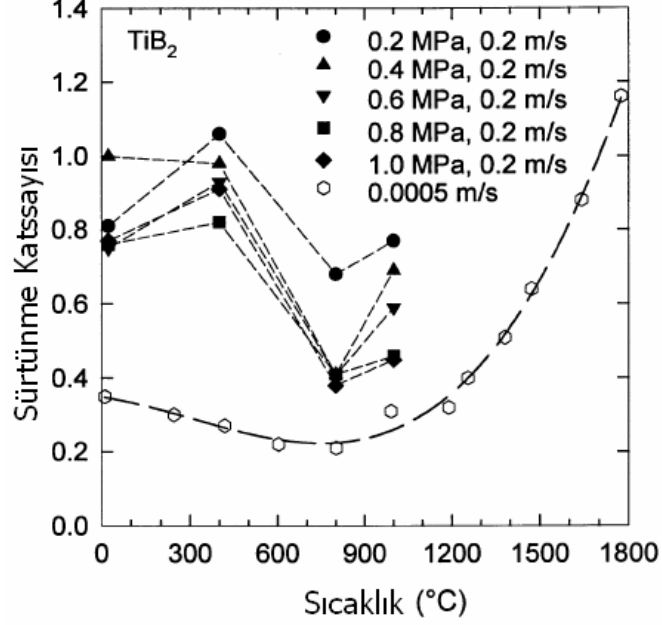
Şekil 2.9 :  $TiB_2$  üzerine etki eden yük ile gösterdiği sertlik değişimi.

Şekil 2.9’da oda sıcaklığında  $4,48 g/cm^3$  yoğunluğa sahip  $TiB_2$  üzerine uygulanan yük ile sertlik değerlerinin az da olsa azaldığı gözlenmektedir [7].



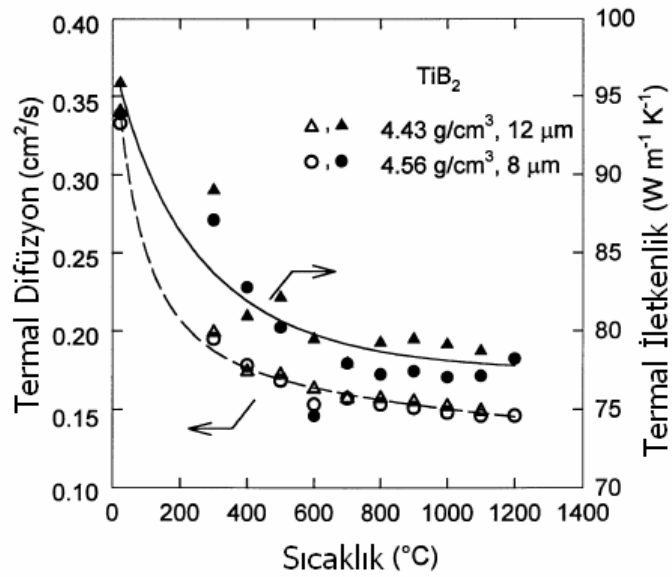
Şekil 2.10 :  $TiB_2$  için vickers çentik etkisi incelemesi.

Yukarıdaki Şekil 2.10'da  $4,46 \text{ g/cm}^3$  yoğunluk  $12 \mu\text{m}$  tane boyutunda ve  $4,56 \text{ g/cm}^3$  yoğunluk  $8 \mu\text{m}$  tane boyutunda iki numune üzerinde  $5,65 \text{ N}$  yük etkisi altında çentik deneyi yapılmıştır [7].



Şekil 2.11 : TiB<sub>2</sub>'nin sıcaklık ile sürtünme katsayısı değişimi.

Şekil 2.11'de görülen grafik sabit hız değerlerinde malzeme üzerine farklı yüklerin uygulanması ile elde edilen sürtünme katsayısı-sıcaklık değişimi değerlerini vermektedir. Ayrıca bu grafikte yük kullanılmaksızın sabit bir hızda sıcaklığın artışı ile sürtünme katsayısındaki hızlı artış gözlenmektedir [7].



Şekil 2.12 : TiB<sub>2</sub>'nin sıcaklık-thermal difüzyon-thermal iletkenlik değişimleri.

Yukarıdaki Şekil 2.12’de iki farklı  $TiB_2$  numunesine ait sıcaklık değişimi ile beraber termal iletkenlik ve termal difüzyon değerleri verilmiştir.

### **2.1.2 IVB grubu metal borürlerin kullanım alanları**

Bu bölümde IVB grubunda yer alan elementlerin borürleri ( $TiB_2$ ,  $ZrB_2$  ve  $HfB_2$ ) ile ilgili kullanım alanları incelenmiştir. Gösterdikleri üstün mekaniksel özellikleri bu borürlerin kullanım alanlarını şekillendiren en önemli parametredir. Ayrıca bu borürlerin kullanım alanları içinde ilk keşfedilen olmasının da avantajı ile  $TiB_2$  önemli bir yere sahiptir.

Titanyum diborür sahip olduğu yüksek ergime noktası, düşük yoğunluğu, yüksek sertliği, iyi derecede termal iletkenliği, yüksek elektriksel iletkenliği ve kimyasal kararlılığı ile aşınma ve yüksek sıcaklık içeren uygulamalar için önem arz eden bir borürdür. Bu özellikleriyle beraber  $TiB_2$  kesici takımlarda, aşınma direnci ekipmanlarında, zırh yapımında ve elektrolitik alüminyum üretiminde katot malzemesi olarak kullanılır. Savunma sanayinde günümüzde üretilen tanklarda ve bazı üst düzey askeri araçlarda zırh malzemesi olarak kullanılmaktadır. Daha önceleri edilgen savunma zırhlarında zırh çelikleri tercih edilirken yoğunluğu, yüksek sıcaklıklara karşı dayanımı ve yüksek aşınma direnci özellikleri daha iyi olmasından ötürü artık titanyum diborür kullanımına tamamen geçilmiştir.

$TiB_2$ 'nin yapısındaki bor çiftinin nötron absorblama özelliğinden ötürü bu borür yüksek sıcaklık nükleer reaktörleri için kontrol malzemesi olarak kullanılmaktadır.

Zirkonyum diborür sahip olduğu üstün özellikler (yüksek ergime noktası, sertlik, elastisite modülü, elektriksel iletkenlik ve HCl, HF gibi asitlere karşı yüksek direnç) sayesinde alüminyumun elektrokimyasal üretiminde katot olarak, aşındırma parçalarında, kesme takımlarında, nozullarda ve bazı zırh uygulamalarında kullanılır.

$ZrB_2$ 'nin genellikle en bilinen ticari kullanım alanı pota ve termokupl astarı yapımıdır. Ayrıca sahip olduğu yüksek oksidasyon direnci kullanım alanlarını şekillendiren en önemli etkidir [4].

Hafniyum diborür sahip olduğu mukavemet ve termal özelliklerinden ötürü yüksek hızlı araçlarında ICBM ısı kalkanı veya aerodinamik ana kenarlık olarak kullanılmaktadır. Ayrıca günümüzde bu borür nükleer reaktör kontrol çubuklarında yeni bir malzeme olarak kullanılmaktadır.

### 2.1.3 IVB grubu metal borürlerin üretim yöntemleri

IVB grubu metal borürlerinin büyük miktarlarda ticari olarak üretilmesi elektrik ark fırınlarında aşağıda bahsedilen yüksek sıcaklık reaksiyonlarına göre gerçekleştirilir [8].

- Metal oksitlerin grafit veya karbon siyahı yardımıyla karbotermik redüksiyonu



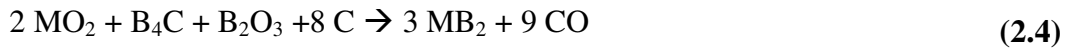
Bu yöntemle  $TiB_2$ ,  $ZrB_2$  ve  $HfB_2$  üretilbildiği gibi bazı hekzaborürlerde ( $CaB_6$ ,  $LaB_6$ ) bu metot kullanılarak üretilir.

- Bor karbür prosesi olarak bilinen, metal oksitlerin karbon ve bor karbür veya sadece bor karbür varlığında redüksiyonu



2.3 numaralı reaksiyonlarda M nadir toprak metallerini temsil etmektedir.

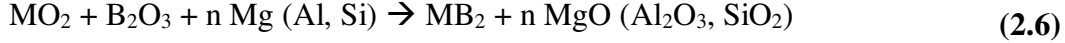
Yukarıda bahsedilmiş olan bor karbür prosesi için başlangıç hammaddesi olarak metal karbürler, metal hidrürler, bor oksit, bor karbür ve karbon siyahından oluşturulan bir harman da kullanılabilir.



Üretilen malzemeler genellikle az miktarda kalıntı karbon veya bor karbür içerirler fakat içeriklerinde metal bulunmaz. Bu özellik bu sistemi diğer üretim proseslerine göre nispeten az kirlenmiş borürün teknik sentezlenmesi için daha avantajlı hale getirir. Bu yöntemle büyük miktarlarla borür üretimi gerçekleştirilirken yüksek saflıkta malzeme üretimi bu nedenle yapılamamaktadır. Ancak uçucu karbon monoksit gazının ürün olarak çıkması borürün az kirlenmesini sağlamakta ve ekstra maliyet getiren ayrı bir saflaştırma işlemine gerek kalmamaktadır. Bu nedenlerden ötürü yüksek sıcaklık yöntemleri tercih edilmektedir. Bu proses bir tünel fırın

içerisinde vakum veya hidrojen atmosferi altında borürlerin ergime sıcaklıklarına yaklaşımdan 1600-2000 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilir.

- Metal oksit ve borik asit karışımının alüminotermik, silikotermik, magnezyotermik redüksiyonu



Bu metot ile üretilen borürler genellikle kalıntı metal veya oksitleri ile kirlenirler ve ürünün safiyeti fazlasıyla azalmış olur. Bu nedenle ürünün, liç veya yüksek sıcaklıkta vakum uygulamaları gibi saflaştırma proseslerine tabi tutulması gerekmektedir.

Yüksek saflıkta, istenen sitokiyometri ve kristal yapısına sahip IVB grubu metal borürleri laboratuvar boyutunda aşağıda verilen sentezleme metotlarına göre de üretilebilmektedir.

- Metal hidrür veya elementlerinden hareketle ark/direnç fırınlarında ergitme yöntemi veya sinterleme - sıcak presleme metotlarına göre üretim



- Metal oksitlerin borotermik redüksiyonu



- Toz metalurjisi yöntemleri kullanılarak metal karbürün bor veya bor karbür varlığında atomal düzeyde karbon ve borun yer değiştirmesi



- Metal oksit, bor oksit veya borat ve florür alkalileri ilave edilmiş hidroborik asit içeren ergimiş tuzların elektrolizi yöntemi ile üretimi yapılır.
- Metal ve bor halojenürlerin plazma şartları altında kimyasal buhar reaksiyonu metoduna göre üretilmesi ile IVB grubu metal borürlerin üretimi yapılabilmektedir [8].

Yukarıda verilen genel yöntemlerin dışında literatürde yer alan projelerde bundan sonraki kısımda incelenmiştir.

Yapılan literatür araştırmalarında farklı borür üretim prosesleri incelenmiştir. Steiger tarafından yayınlanan 4,266,977 numaralı patentte; mikron altı titanyum diborür ve diğer sert refrakter borür tozlarının hazırlanması buharlaştırılmış karbon ve bor kaynağı ile metal halojenürlerin buhar fazında reaksiyona sokulması sonucu gerçekleştirilir. Bu titanyum diborür tozları reaksiyon ortamında hidrojen gazı varlığında elde edilir [9].

Bir başka üretim tekniği ise elementer titanyum ile borun 2000 °C'lerde reaksiyona sokulmasıdır.

2,613,154 nolu patentte elementer titanyum ile bor karbürün reaksiyonundan  $TiB_2$  üretimi incelenmiştir. 2,735,155 numaralı patent titanyum hidrür ile elementer borun reaksiyonunu içerir. 3,096,149 numaralı çalışmada bir ergimiş metal matriks içerisinde ferrotitanyum ve ferrobör alaşımının reaksiyonu temeline dayanan üretim tekniği belirtilmiştir. Alkali metal veya toprak alkali metali reaksiyon ajanlarını içeren reaktanlardan yola çıkılarak titanyum diborür üretimi 3,520,656 numaralı patent çalışmasında anlatılmıştır. 3,775,271 numaralı çalışmada da titanyum ve zirkonyum diborürün elektrolitik olarak hazırlanması açıklanmıştır. Bu prosesin temeli, zirkon veya rutil hammaddelerinin ergimiş sodyum tuz elektrolitinde hazırlanmasına dayanır.

3,244,482 numaralı patentte titanyum, zirkonyum ve hafniyum borürün, titanyum tetraklorür gibi metal halojenürler ve bor triklorür veya bor tribromür gibi bor halojenürlerin buhar fazında reaksiyon yöntemiyle hidrojen varlığında 1000-1330 °C'den 1700-2500 °C'ye kadar sıcaklık aralıklarında üretimi rapor edilmiştir. Ayrıca bazı çalışmalarda sıcak flaman üzerine  $TiB_2$  kaplanmasında bu yöntemle gerçekleştirilmiştir.

2,957,754 ve 3,328,127 numaralı patentlerde karbotermik redüksiyon yöntemi ile üretim yapılmıştır. Bu proseste titanyum dioksit gibi metal oksit, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gibi bor kaynağı ve karbon kaynağı elektrik ark veya indüksiyon fırınında ısıtılmıştır [9].

Aşağıda ayrıntılı olarak incelenen patentte yukarıdaki çalışmaların dışında TiB<sub>2</sub> malzemesinin karbotermik yöntemle üretimi yer almaktadır.

Bu çalışmada mikron altı tane boyutunda metal borürlerin üretilmesi amaçlanmıştır. İnce öğütülmüş metal borür tozları yüksek sertlikleri sayesinde refrakter malzeme olarak kullanılırlar. Ayrıca ergimiş metaller içerisinde kimyasal olarak inert davranış gösterirler. TiB<sub>2</sub> hazırlamak için bilinen reaksiyonlardan biri aşağıdaki gibidir [9].



Bu patentte anlatılan uygulamalardan biri titanyum dioksit, borik asit ve karbon siyahı hammaddelerinden hareketle gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada 2 µm tane boyutundaki TiO<sub>2</sub>'den 160 g, 200 µm tane boyuna sahip borik asitten 321 g ve 0,4 µm tane boyutlu asetilen karbon siyahından 120 g alınarak karışım 7 litre su içerisine şarj edilmiştir. Hammaddelerin eklendiği sulu çözelti bulamaç haline getirilmiştir. Ayrıca bulamaç içerisine seyreltici olarak 70 ml Triton X-100 ilave edilmiştir.

Hazırlanan bulamaç sprey edilerek kurutma metoduna uygun bir şekilde sprey kurutma cihazına beslenir. Kurutma ünitesine giriş sıcaklığı 290 °C, çıkış sıcaklığı ise 104 °C'dir. Bu atomizer yardımıyla 100 g'lık toz üretimi yapılmıştır. Bu yöntemle 25 µm ortalama tane boyutunda toz üretilmiştir.

Bu patentte yer alan bir diğer üretim prosesinde de ısıtılmış bir reaktör içerisine grafit bir pota yerleştirilmiştir. Birkaç kez reaktörün argon gazı ile süpürülmesi sonrası sıcaklık 1970 °C'ye getirilmiş ve sprey kurutma işlemi sonrası elde edilen numunenin 1 gramı grafit pota içerisine yerleştirilmiştir. Deney süresi olarak 1 ila 1,5 dakikalık periyotlar belirlenmiştir. Deney sonrası pota içerisinden sürekli argon gazı geçirilerek soğutulmuştur. Üretim sonrası x-ışınları difraktometresi sonuçlarına göre TiB<sub>2</sub> eldesi sağlanmıştır. Numunenin SEM görüntülerine göre de 0,1 µm tane boyutu elde edilmiştir [9].

Bir diğer çalışmada titanyum diborür aşağıdaki reaksiyona göre, titanyum dioksitin bor karbür ile redüksiyonu şeklinde üretilmiştir [3].



TiB<sub>2</sub> üretimi termodinamik olarak 984 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda mümkündür.

Wang tarafından yapılan çalışmada sıcak presleme ile 2000 °C sıcaklık ve 30 MPa basınç altında yüksek yoğunluklu TiB<sub>2</sub> seramik üretilmiştir. Bir başka çalışmada % 99,9 yoğunluklu TiB<sub>2</sub> Konigshofer tarafından 1800 °C sıcaklık ve 45 MPa basınç altında sıcak preslenerek üretilmiştir. Bu çalışmalarda mikroyapının mekaniksel ve fiziksel özellikler üzerinde kuvvetli etkisi olduğu anlaşılmıştır.

Deneylerde; % 99 saflıkta 0,8 µm tane boyutunda, Merck marka TiO<sub>2</sub>; % 78,5 B ve % 19,5 C içeren, 6,7 µm tane boyutunda, Boron Carbide India firmasının ürettiği B<sub>4</sub>C ve % 99,4 oranında karbon içeriğine sahip, 18 µm tane boyutunda, Assam Carbon firmasından temin edilen kok kömürü kullanılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalar öncesinde tüm tozlar 250 °C'de kurutulmuştur.

Yapılan çalışmalarda kullanılan hammadde oranları TiO<sub>2</sub>:B<sub>4</sub>C:C→64,53:22,59:12,89 oranlarına göre hazırlanmıştır. Hazırlanan bu toz harmanı 4 saat boyunca IPA ortamında gezegen tipindeki bilyalı değirmen kullanılarak karıştırılmıştır. Bu elde edilen toz karışım 280 MPa basınç altında peletlenir.

Peletleme işleminin ardından peletler grafit pota içerisine şarj edilir. Bu işlemin devamında pota dinamik vakum altında indüksiyon fırınına yerleştirilir ve ısıtmaya başlanır. Sentezleme işlemi; 4x10<sup>-5</sup> mbar vakum altında, 1200-1800 °C sıcaklık aralığında, 3 saat sonra gerçekleştirilmiş olur. Reaksiyonun sonuçlanmasının ardından fırın vakum altında soğutulur ve peletler dışarı alınır. Alınan peletler tekrar kuru ortamda öğütülür.

Deneysel çalışma sonrası üretilen numune üzerinde yapılan analizlerde; 1230 °C'de TiB<sub>2</sub>'nin ara fazlarının oluşumu gözlenmiştir. Ayrıca % 9,48'lik bir kütle kaybı belirtilmiştir. 1360 °C'de yapılan deneylerde kütle kaybının % 28,5'lara ulaştığı kararsız fazların oranında da düşme olduğu açıklanmıştır. 1500-1600 ve 1700 °C'deki deneylerde kütle kaybının % 40 değerlerine ulaştığı ve TiB<sub>2</sub> dışında farklı ara fazlarının oluşumunun gözlenmediği belirtilmiştir [3].

Hindistan'da Savunma Metalurjisi Araştırma Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiş olan bir diğer proste yanma sentezlemesi reaksiyonu ile karbotermik redüksiyon ile TiB<sub>2</sub> eldesi sağlanmıştır [10].



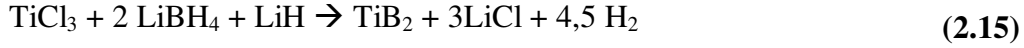
Bu araştırma projesinde yanma sentezlemesi metodu kullanılarak TiO<sub>2</sub> ve B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün Mg ile ikili ve her ikisinin birlikte bulunduğu üçlü reaksiyon sistemleri incelenmiştir. Karışımlar farklı oranlarda hazırlanılarak deneyler yapılmıştır. Deneyler sonunda XRD ve tane boyutu analizleri yapılmıştır.

Deneyel çalışmalarda; % 99 saflıkta 1 µm tane boyutuna sahip TiO<sub>2</sub>, % 97 safiyete sahip 70 µm tane boyutundaki B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve % 98 saflıkta 70 µm tane boyutunda Mg tozları kullanılmıştır.

Çalışmalar sonrasında TiO<sub>2</sub> ve B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün redüktan magnezyum varlığında nasıl davrandıkları, reaksiyon enerjileri, üretilme süreleri ve ikili-üçlü denge diyagramları incelenmiş ve irdelenmiştir [10].

Seoul National University'de yapılmış olan aşağıdaki çalışmada TiCl<sub>3</sub>, LiBH<sub>4</sub> ve LiH hammaddeleri kullanılarak TiB<sub>2</sub> sentezlenmeye çalışılmıştır [11].

Bu makalede TiCl<sub>3</sub>, LiBH<sub>4</sub> ve LiH moleküllerinin varlığında öğütülerek TiB<sub>2</sub> üretilmesi amaçlanmıştır.



Üretilen tozun tane boyutunu ve fazlarını incelemek için XRD ve SEM analizleri yapılmıştır.

Deneyel çalışmalar için Sigma-Aldrich firmasından temin edilen % 99 safiyette TiCl<sub>3</sub>, % 95 saflıkta LiBH<sub>4</sub> ve % 95 saflıkta LiH hammaddeleri kullanılmıştır. Ayrıca her karışıma sıcaklık artışını önlemek için % 99 saflıkta LiCl ilave edilmiştir. Öğütme işleminde WC-Co alaşımlı bilya ve kavanozlar kullanılmıştır. 3 g'lık toz karışımı deneylerde kullanılmış olup bilya / toz oranı olarak 30:1 seçilmiştir. Öğütme işlemi 500 devir ile çalışan gezegen tipindeki bilyalı değirmende 9 mm çaplı bilyaların yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Deney süresi olarak 4 saat seçilmiştir. Üretim adımının ardından toz saf su, etanol ve aseton yardımıyla yıkayıp temizlenmiştir. Katı-sıvı ayrımı membran filtreler yardımıyla yapılmıştır. Tozun tane boyutu 15-60 nm arasında değişmektedir [11].

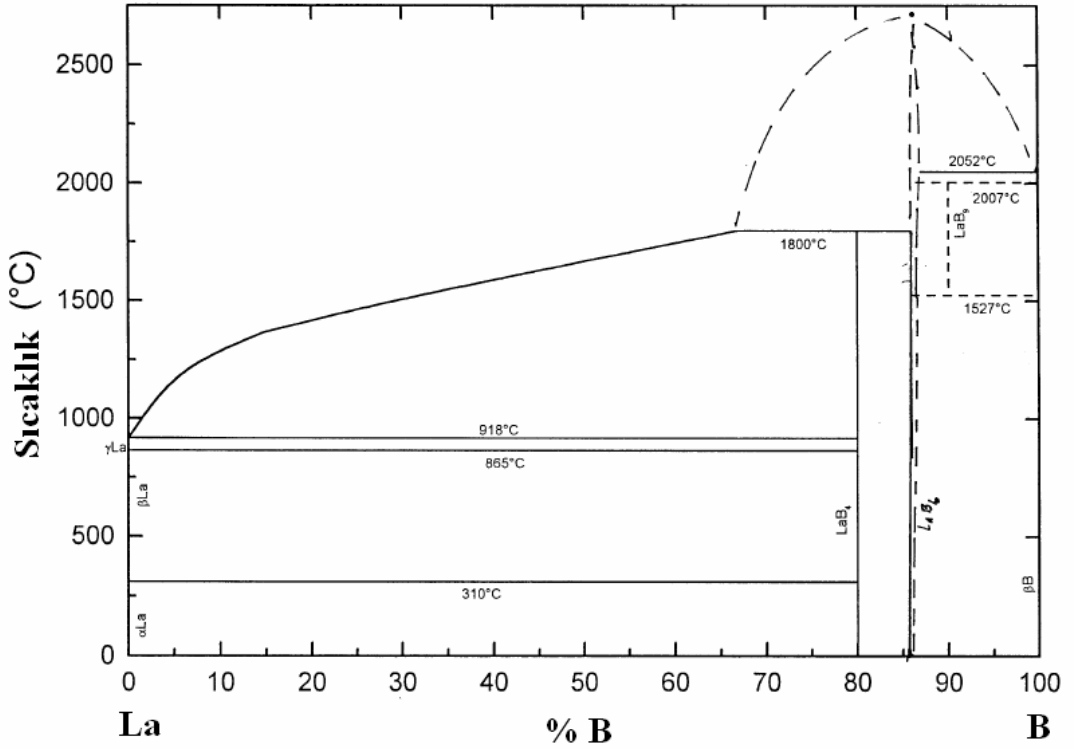
Literatür araştırmaları sonrasında elde edilen üretim yöntemlerinden mekanokimyasal hariç bütün prosesler bu bölümde incelenmiştir. Mekanokimyasal prosese ait literatür bilgileri Mekanokimyasal Yöntem ile IVB Grubu Metal Borürlerin ve Lantan Hekzaborürün Sentezlenmesi bölümde yer almaktadır.

## 2.2 Lantan Hekzaborür

Lantan lantanit grubunun ilk metalidir ve orbital yapısından ötürü 6 adet bor elementi ile beraber kararlı bir bileşik oluşturur. Lantan hekzaborür hakkında çok az çalışma olmasına rağmen özellikle bu borür katot malzemesi üzerine yapılan araştırmalar ile adını çok fazla duyurmaktadır. Bütün analiz cihazlarında sahip olduğu üstün özellikler nedeniyle artık tercihli olarak kullanılmaktadır.

- La-B ikili faz diyagramı

Aşağıda şekil 2.13'te yer verilen La-B ikili faz diyagramında % 86 B oranında görülen  $LaB_6$  kararlı bileşimi  $2710^{\circ}C$  sıcaklığında bir ötektik nokta oluşumunu sağlar. La-B kararlı bileşikleri arasında  $LaB_6$  en yüksek ergime değerine sahip bileşiktir.



Şekil 2.13 : La-B ikili faz diyagramı.

Şekil 2.13'de La-B ikili faz diyagramı yer almaktadır.

Lantan hekzaborüre ait özellik, kullanım alanları ve üretim yöntemleri ile ilgili genel bilgiler bu bölümün alt başlıklarında incelenmiştir.

### **2.2.1 Lantan hekzaborürün özellikleri**

Lantan hekzaborür 2710 °C ergime noktasına sahip, su ve hidroklorik asit içerisinde çözünme göstermeyen bir refrakter seramiğidir. Ayrıca bu borür düşük çalışma fonksiyonu özelliği gösterirken, en iyi bilinen termiyonik elektron emisyonu gösteren malzemedir. Sitokiyometrik oranlarda hazırlanmış lantan hekzaborür seramiği menekşe moru rengine sahipken daha yüksek bor oranlarına sahip olanı mavi renk verirler. Eğer mor renkteki LaB<sub>6</sub> tozu iyon bombardımanına tutulursa yeşil rengini aldığı bilgisi literatürde verilmiştir [12].

### **2.2.2 Lantan hekzaborürün kullanım alanları**

Lantan hekzaborür kristalleri yüksek çalışma performansı ve termiyonik kaynak olabilmesinden dolayı SEM, TEM ve XRD cihazlarında katot malzemesi üretiminde kullanılır. Bu uygulamalarda kullanılan tungsten flamana göre odağında daha fazla akım tutabilmesi ve uzun ömürlü katot malzemesi olabilmesinden ötürü LaB<sub>6</sub> tercih edilir [13].

### **2.2.3 Lantan hekzaborürün üretim yöntemleri**

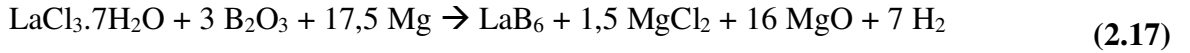
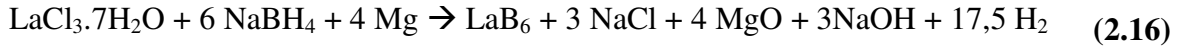
Lantan hekzaborür üzerine literatürde az çalışma yapılmasının yanında bu bilgilerin de büyük bir kısmı gizlilik teşkil ettiklerinden dolayı ulaşılamamaktadır. Ancak yapılan literatür taraması mekanokimyasal prosesin bu borürün üretimi için daha önce denenmediğini göstermektedir. Elde edilen bilimsel çalışmaların bir tanesi aşağıda verilmiş olup burada da maliyeti yüksek tuzlar üzerinden üretimi anlatılmıştır.

Aşağıda yer alan çalışma University of Science and Technology of China'da yapılmış olup lantan ve bor tuz hammaddelerinden üretim amaçlanmıştır [14].

Lantan hekzaborür yüksek ergime sıcaklığına, iyi derecede termal dengeye ve yüksek sertliği sahip bir refrakter bileşimidir. LaB<sub>6</sub> sahip olduğu düşük çalışma fonksiyonu, yüksek akım ve voltaj kapasitesi ve yüksek sıcaklıklarda düşük buhar basıncı özelliklerinden dolayı termiyonik elektron kaynaklarında yaygın olarak kullanılır.

Lantan hekzaborürün; elementer lantan veya lantan oksidin elementer bor ile 1800 °C'de direk katı faz reaksiyonu yöntemi kullanılarak, nadir toprak oksitleri ile borun akışkan bölge metodu kullanılarak 1700 °C'de, lantan oksit ve borun karbotermal redüksiyonuyla, alüminyum flaksında LaCl<sub>3</sub> ve B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hammaddeleri kullanılarak 1500 °C'de, LaCl<sub>3</sub> tozları ve BCl<sub>3</sub> gazının hidrojen ve azot atmosferinde 1150 °C'de kimyasal buhar biriktirme metodu kullanılarak yüksek sıcaklık reaksiyonu temeline dayanan üretimleri mevcuttur. Ayrıca lantan hekzaborürün kristalleri 850 °C'de ergimiş tuz elektrolizi yöntemi ile sentezlenebilir.

Bu makalede LaB<sub>6</sub> nano tozları, NaBH<sub>4</sub> ve LaCl<sub>3</sub> hammaddelerinin metalik magnezyum tozu varlığında 400 °C'de, katı hal reaksiyonu temelleri ile bir otoklav içerisinde üretilmiştir. Bu çalışmanın bir başka amacı da NaBH<sub>4</sub> yerine B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kullanılarak nano küp yapısında LaB<sub>6</sub> elde etmektir. Bu iki proses için aşağıda reaksiyonlar verilmiştir.



LaB<sub>6</sub> nano partiküllerinin hazırlanması için öncelikle 1,114 g LaCl<sub>3</sub>.7H<sub>2</sub>O, 1 g NaBH<sub>4</sub> ve 0,8 g Mg 25 ml kapasiteli bir paslanmaz çelik otoklav içerisine yerleştirilir. Daha sonra otoklav argon atmosferinde kapatılıp 400 °C sıcaklıkta 4 saat boyunca tutulmuştur. Ardından doğal ortamında oda sıcaklığına soğuması beklenmiştir. Ürün çıkarıldıktan sonra seyreltilmiş hidroklorik asit ve saf su ile birkaç kez yıkanmıştır. Bu işlem ile birlikte yapıdaki Na, NaCl, MgO ve diğer empüriteler giderilmiştir. Elde edilen final toz vakum altında 60 °C sıcaklıkta 4 saat boyunca kurutulmuştur.

Yukarıdaki deneyin bir benzer aynı şartlarda lantan hekzaborür nano küpler üretimi için yapılmıştır. Bu deneyde de 0,003 mol LaCl<sub>3</sub>.7H<sub>2</sub>O, 0,009 mol B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve 0,075 mol Mg tozu kullanılmıştır. Yıkama işleminin ardından da ürün yapısındaki MgO, MgCl<sub>2</sub> ve diğer empüriteler giderilerek final ürün elde edilmiştir.

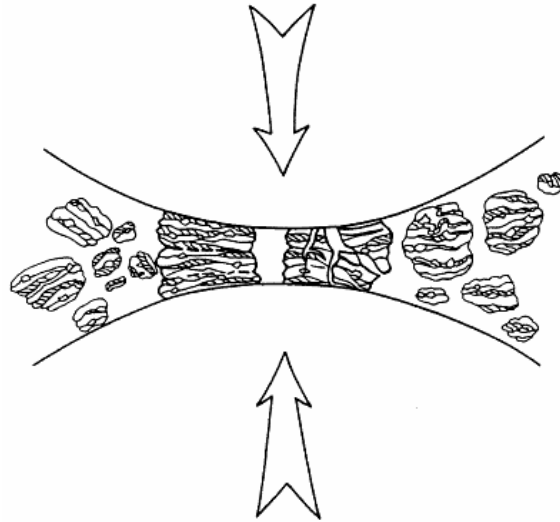
Final toz üzerinde XRD, EDS ve SEM analizleri yapılmış ve karakterizasyon işlemleri ile proses açıklanmıştır [14].

## 2.3 Mekanokimyasal Yöntemin Genel Özellikleri

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

### 2.3.1 Mekanik alaşımlama prosesi

Mekanik alaşımlamayı ayrıntılı olarak inceleyecek olursak; şekil 2.14'de de görüldüğü üzere sürekli tekrarlanan kaynaklanma, kırılma ve yeniden kaynaklanma adımlarının bütününden oluşan bir katı-durum proses tekniğidir. Bu teknikte toz partikül temelinden hareketle yüksek enerjili bilyalı değirmen içerisinde çalışılır. Bu teknik; uzay endüstrisinde kullanılmak üzere oksit dispersiyonu ile güçlendirilmiş nikel ve demir bazlı süper alaşımların üretimi için geliştirilmiştir. Günümüzde ise birçok farklı karakterde tozdan hareketle alaşım malzeme üretiminde kullanılmaktadır[15].



**Şekil 2.14 :** Mekanik alaşımlama prosesinin öğütme prensibi.

Mekanik alaşımlama yöntemi; harmanlanmış elementer tozlardan hareketle homojen malzeme üretimine izin veren bir toz üretim tekniğidir. Bu teknik 1966 yılında John

Benjamin eşliğinde birçok araştırmacının INCO laboratuvarlarında yaptıkları araştırmalar sonucunda geliştirilmiştir. Yapılan tüm araştırmalar sonrasında Benjamin;

- sođuk kaynaklama için gerekli olan plastik deformasyonu desteklediđi ve proses zamanını dūřürdüđu için yüksek enerjili deđirmen kullanmaya,
- elementer ve mastır alaşım tozlarının karışımını kullanmaya karar vermiştir.

1980'li yılların ortalarında MA yönteminin kullanılması ile birçok farklı üretimlerin yapılabileceği keşfedilmiştir. Bu çalışmalar sonucunda farkına varılmıştır ki; toz karışımları mekanik olarak kimyasal reaksiyona teşvik etmek için aktive edilebilirler. Örneğin; oda sıcaklığında mekanokimyasal reaksiyonlar veya en azından gerekli olandan çok daha düşük sıcaklıklarda saf metalleri, nano kompozitleri ve ticari olarak kullanılabilir birçok malzemenin üretimine olanak sağlar. MA'nın proses temelleri 1990'lı yıllardan beri bilinmektedir. Bu özel niteliklerinden ötürü, basit fakat efektif olarak kullanılabilen proses tekniği metal, polimer ve kompozit malzemelerde uygulanır [15].

Mekanik Alaşımlama prosesi tozları doğru oranlarda karıştırarak başlar. Daha sonra bu tozlar öğütücüler (genellikle paslanmaz çelik bilya) ile birlikte öğütme kavanozuna yerleştirilir. Toz karışımı istenen süre zarfında (tüm partiküllerin son formları oluşuncaya kadar) öğütülür ve elde edilen toz istenen şekilde preslenip ısıtılır. Bu işlem istenen mikroyapı ve özelliklere sahip olması için yapılır.

Mekanik alaşımlama prosesi genel olarak üç ana başlık altında incelenebilir. Bunlar;

- Hammadde,
- Öğütme cihazı türleri,
- Proses değişkenleridir.

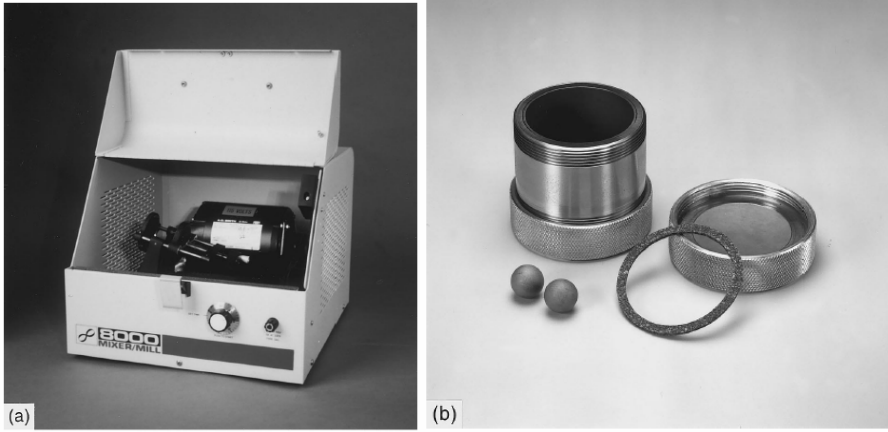
MA yöntemi için kullanılacak hammaddeler genellikle nispeten kolay elde edilebilir, ticari, safiyeti yüksek tozlardan seçilmelidir. Toz tane boyutu olarak 1 ila 200 mm arasındaki değerler mekanik işleme uygun olacaktır. Bu değer çok kritik bir seçim olmamakla beraber toz tane boyutunun öğütücü bilyadan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

Öğütme işleminin en önemli adımlarından biri hangi tip değirmen kullanılacağıdır. Bu cihazlar kapasitelerine, alaşımlama veya reaksiyon verimlerine göre ve soğumasına oranlarına göre sınıflandırılırlar.

➤ Spex Çalkalayıcı Değirmen

Spex değirmenler karıştırıcı şeklindeki öğütme cihazlarıdır; ki bunlar 10-20 g toz kapasiteli ve zaman ayarlı cihazlardır. Genellikle laboratuvar araştırmalarında kullanılan bu tipteki değirmenler dakikada birkaç bin kez ileri geri salınım yaparak öğütmeyi sağlarlar. Bu salınım genliği yaklaşık 5 cm'dir. Salınım dakikada 1200 devir ile gerçekleşmektedir. Bundan ötürü Spex değirmenlerde kullanılan öğütücü bilyaların hızları çok yüksektir. Sonuç olarak da bilyaların uyguladığı etki olağandışı bir şekilde büyük olduğundan bu tip değirmenler yüksek enerjili olarak adlandırılır.

Bu tarz değirmenler için kavanoz ve öğütücü bilya türleri çeşitlilik gösterir. Bunlar sertleştirilmiş çelik, alümina, tungsten karbür, zirkonyum, paslanmaz çelik, silisyum nitrid ve plastiktir [15].



Şekil 2.15 : (a) Spex 8000D Mikser değirmen,

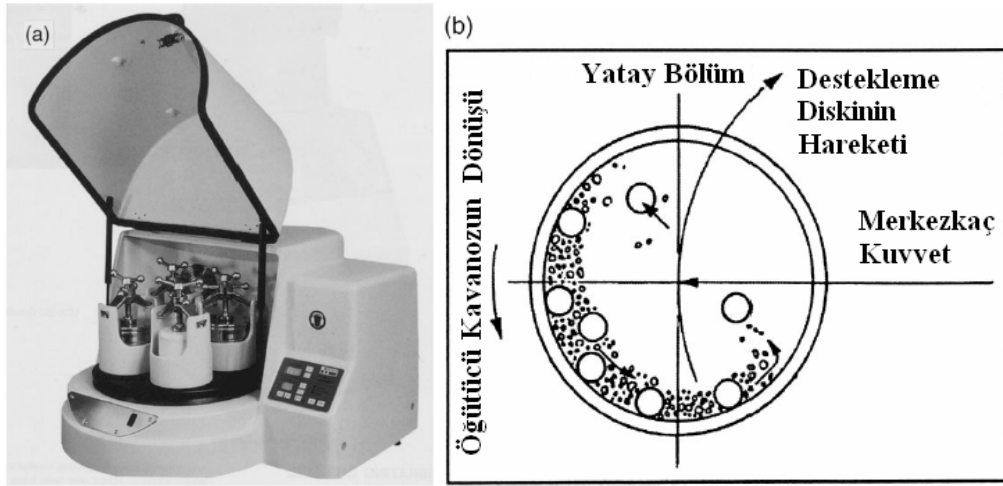
(b) Tungsten karbür kavanoz, bilya ve sızdırmazlık ekipmanları.

➤ Gezegen Tipindeki Bilyalı Değirmen

Bir diğer popüler değirmen çeşidi de gezegen tipindeki bilyalı değirmendir. Bu çeşit değirmenlerde birkaç yüz gram tozu aynı anda alaşımlandırabiliriz. Adını kavanozların gezegen gibi hareket etmelerinden alan bu cihazda kavanoz hem kendi ekseninde döner hem de altındaki büyük disk yardımıyla daha büyük çapta bir dönüş hareketi yapar. Kavanozların kendi eksenini etrafında dönmesi esnasında merkezkaç kuvvet üretilirken altındaki diskin dönüşü sayesinde bu kuvvet katlanmış olur. Bu

sayede yüksek basınçla toz malzeme bilyalar ile yüzey arasında öğütülmüş ve aşımlandırılmış olur. Çünkü kavanozlar ve destekleme diski zıt yönlerde dönerler. Bununla birlikte merkezkaç kuvvet dönüşümlü olarak aynı ve zıt yönlerde etki etmiş olur.

Bilyaların lineer hızları bu tarz değirmenlerde Spex'e oranla daha yüksek olsa da uygulanan etkinin verimi Spex değirmende biraz daha fazladır. Bundan ötürü Spex ile kıyaslandığında gezegen değirmen düşük enerjili değirmen olarak ifade edilebilir.



**Şekil 2.16 :** (a) Fritsch Pulveritte 4 hazneli bilyalı değirmen, (b) Değirmen içerisindeki bilya hareketlerinin şematik gösterimi.

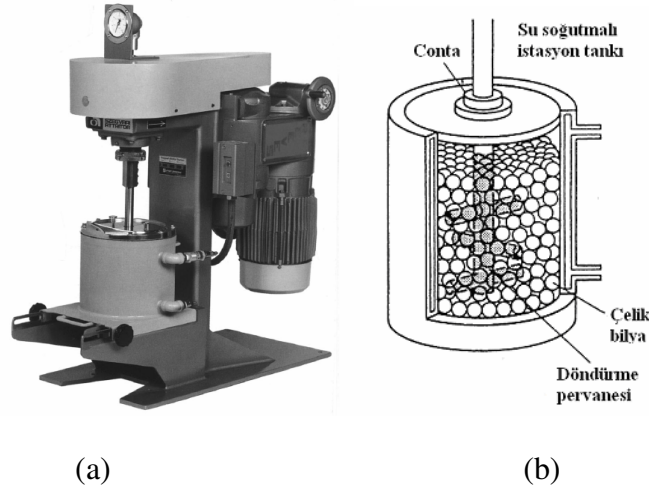
#### ➤ Atritör Değirmen

Bir geleneksel bilyalı değirmen yarısına kadar küçük çelik bilyalar ile doldurulmuş yatay sütunda dönme mekanizmasını içerir. Dönme hızı ile birlikte öğütme oranı artar Bununla birlikte yüksek hızlarda dönme oluşturulduğunda, çelik bilyalar üzerine etki eden merkezkaç kuvvet yerçekimi kuvvetini aşar ve bilyalar tambur çeperlerine iğnelenir. Prosesin bu noktasında öğütme işlemi durur. Ancak bir atritör, içerisinde birçok pervanesi olan dikey bir tamburdan meydana gelir. Her bir pervane birbiriyle doğru açı yapacak şekilde yerleştirilir ve pervaneler bilya şarjını harekete geçirir. Burada partikül boyutunun küçülme nedeni bilyalar arasındaki, bilyalar-kap duvarları arasındaki ve bilyalar-karıştırıcı mil-pervaneler arasındaki etkidendir. Bu sistemde güçlü bir motor pervaneleri döndürür, bununla beraber tambur içerisindeki çelik bilyalar çalkalanmaya başlar.

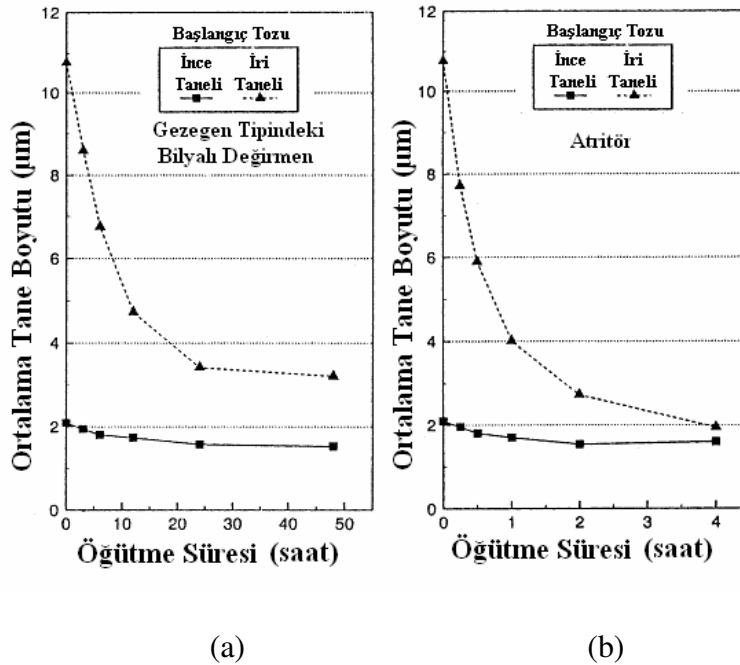
Atritörler diğer değirmenlere oranla daha büyük miktarlarda (0,5-40 kg) toz ile çalışmaya olanak sağlar. Öğütme ortamının hızı (0,5 m/s) diğer öğütücü tiplerine



göre (Spex ve Gezege değirmen) daha yavaştır. Bunun bir sonucu olarak atritörlerin enerjileri düşüktür. Farklı boyut ve kapasitelerde atritörler mevcuttur. Öğütme tankları veya kapları, öğütülen tozun niteliğine göre paslanmaz çelik veya dışı paslanmaz çelik içerisi alümina, silikon karbür, silikon nitrür, zirkon, kauçuk veya poliüretan kaplı şekilde seçilebilir. Seçilen kap malzemesi aynı zamanda öğütücü bilyanın malzemesini de belirler [15].



Şekil 2.17 : (a) Model 1-S atritör, (b) Atritör değirmende şaft üzerindeki dönme kollarının dizilişi.



Şekil 2.18 : TiB<sub>2</sub> tozunun (a) Gezege tipindeki bilyalı değirmen ve (b) Atritörde öğütülmesi sonucu öğütme süresi ile ortalama tane boyutunun değişimi.

Mekanik alaşımlama işlemi için hammadde ve değirmen seçiminden sonraki adım diğer proses değişkenlerinin irdelenmesidir.

Ayrıca MA işleminin kompleks bir proses olmasından ötürü istenilen ürünün faz yapısını ve mikroyapısını sağlamak için birçok değişkenin optimizasyonunun sağlanması gereklidir.

Tozun son yapısının elde edilmesinde etkin parametreler şöyledir:

- Değirmen tipi,
- Öğütme kabı,
- Öğütme hızı,
- Öğütme süresi,
- Öğütme ortamı,
- Bilya/Toz ağırlık oranı,
- Kavanozun doluluk derecesi,
- Öğütülen ortamın atmosferi,
- Proses kontrol ajanı (PCA),
- Öğütme ortamının sıcaklığı.

Yukarıda bahsi geçen parametreler bundan sonraki kısımda daha geniş kapsamlı olarak incelenmiştir.

o Değirmen Tipi

MA için kullanılan değirmenler kapasite, operasyon hızı ve öğütme sıcaklığının değişimi ile prosesin kontrol kabiliyetine göre farklılık gösterirler. Toz tipine, miktarına ve nihai ürün yapısına uygun olarak değirmen tipi seçilebilir. Spex mikser değirmen, yaygın olarak laboratuvar araştırmalarında kullanılır. Gezegen tarzındaki bilyalı değirmenler veya atritörler yüksek miktarlardaki tozların öğütülmesinde kullanılırlar. Çizelge 2.2’de farklı tipteki değirmenlere ait kapasite bilgileri yer almaktadır. Ayrıca bunların dışında farklı uygulamalar için kullanılan özel dizayn değirmenler de bulunmaktadır [15].

**Çizelge 2.2 : Farklı tipteki değirmenlerin kapasiteleri.**

Değirmen Tipi	Numune Ağırlığı
Mikser değirmen	2 x 20 g'a kadar
Gezegen değirmen	4 x 250 g'a kadar
Atritör değirmen	0,5-100 kg
Ticari değirmen	4 x 2000 g'a kadar

o Öğütme Kabı

Öğütme kabının malzemesi, mekanik işlem esnasında öğütücü bilyanın kap çeperlerine basınç uygulamasından ötürü çeperlerden kopan kap malzemesinin ürün tozun kirlenmesine sebebebiyet vermesi nedeniyle önemlidir. Bu çözünme, öğütülme sonrasında ürün tozun kimyasal işleme tabi tutulmasını gerektirebilir. Bu nedenle seçilebiliyorsa toz malzemenin içeriğine en uygun kap malzemesi seçilmelidir. Sertleştirilmiş çelik, takım çelikleri, sertleştirilmiş kromlu çelikler, temperlenmiş çelikler, paslanmaz çelik, WC-Co, WC astarlı çelikler en yaygın öğütme kabı için kullanılan malzeme türleridir. Ayrıca kavanozun iç yüzeylerinin şekli de çok önemlidir. Düz dipli ve oval dipli Spex öğütücü kavanozlarının her ikisi de kullanılabilir [15].

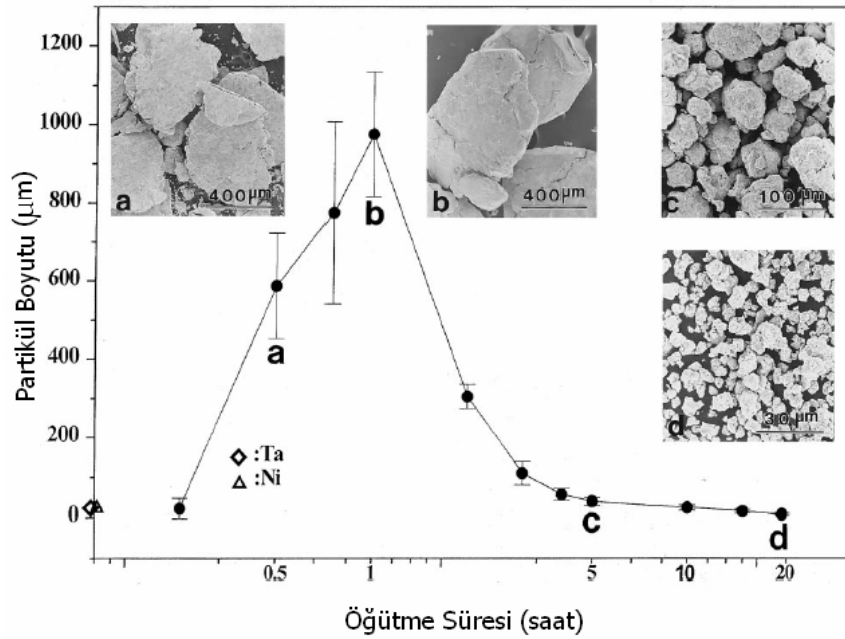
o Öğütme Hızı

Değirmenler üzerine yapılmış çalışmalar çok net bir şekilde gösterir ki; bir değirmen ne kadar hızlı dönerse toz üzerine etki edecek enerji de o kadar yüksek olur. Fakat; öğütücünün dizaynı kesin limit hızı belirleyen en önemli parametredir. Örneğin; geleneksel bilyalı değirmenlerde dönme hızının artışı bilyaların hareketine etki eden hızın artışını sağlar. Kritik hıza ulaşıldığında; bilyalar, kavanoz iç çeperlerine iğnelenirler ve herhangi bir etki kuvveti bulunmadığından ötürü düşmezler. Bununla beraber maksimum hız kritik hızın altında kalır. Böylelikle bilyalar maksimum yükseklikten düşerek maksimum çarpma enerjisini yaratır [15].

o Öğütme Süresi

MA'da öğütme süresi en önemli parametredir. Normal şartlarda; süre, tozun kırılma ve soğuk kaynaklanma adımları arasında düzenli bir periyodun yakalandığı zaman aralığı olarak seçilir. Ayrıca bu süre kullanılan öğütücü tipine, öğütücünün devrine, bilya/toz oranına ve öğütücü sıcaklığına bağlıdır. Sürenin seçilmesi yukarıdaki parametrelerin kombinasyonlarına ve toz sistemine bağlıdır. Eğer toz gereğinden fazla öğütülürse kirlenme miktarında artış ve istenmeyen fazların oluşumları

gözlemlenir. Bu nedenle süre gereği kadar seçilmelidir ki; bu işlem için gerekli optimizasyon çalışmaları yapılmalıdır [15].



**Şekil 2.19** : Öğütme süresinin partikül boyutu üzerine etkisi.

Yukarıdaki Şekil 2.19’da NiCo alaşımının öğütülme işlemi ile üretimi sırasında farklı öğütme sürelerine ait SEM görüntüleri ve tane boyutu büyüklükleri verilmiştir.

#### o Öğütme Ortamı

Öğütme ortamının yoğunluğu yeterli oranda yüksek olmalıdır. Çünkü bilyalar toz üzerinde yeterli etkiyi yaratabilmelidir. Öğütme ortamının boyutu da öğütme verimi üzerinde bir etkiye sahiptir. Genel olarak; büyük boyutlu (yüksek yoğunluklu) öğütme ortamı, bilyalarının ağırlıkları ortam hacmi oranında artacağından ve toz üzerine etki eden kuvvet bu artışla beraber fazla olacağından kullanışlıdır. Tozun nihai yapısı ortam boyutuna da bağlıdır. Örneğin; 15 mm çaplı bilyalar, harmanlanmış elementer Ti-Al toz karışımını öğütme ortamı kullanılırken, titanyum matrisli alüminyum katı çözeltisi şekillenir. Fakat 20-25 mm’lik bilyalar kullanılırsa sadece titanyum ve alüminyum fazlı bir karışım oluşur. Ti-Al alaşımlarında amorf fazın oluşumu 4,7 mm çaplı çelik bilyalar ile yapılan üretimde 19 mm çaplı bilyalar ile yapılan üretime oranla daha çabuk gözlenir. Bir başka açıdan bakılırsa, öğütme işlemi büyük çelik bilyalar ile yapıldığında amorf faz oluşumu gözlenmezken ürünün tamamı kararlı fazda kalır. Bir başka araştırmanın raporunu incelediğimizde de görürüz ki, Ti-Al toz karışımının öğütülmesi esnasında 5-8 mm çaplı bilyalar kullanıldığında

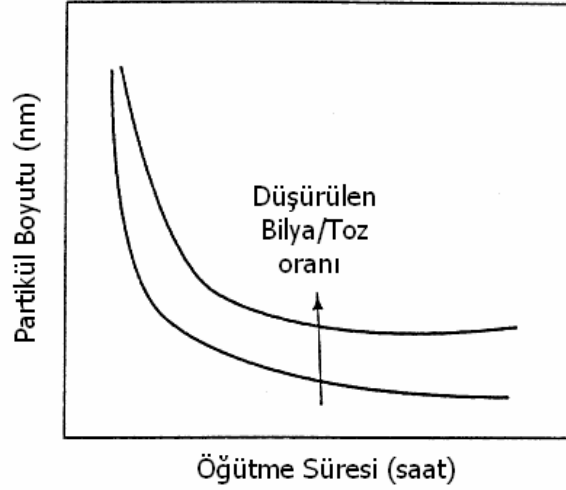
amorf yapı elde edildiği, 12 mm çaplı bilya kullanıldığında da amorf yapı gözlenemediği belirtilmiştir. Bu araştırmalar sonucunda tavsiye edilir ki, küçük boyutlu bilyaların kullanımı amorf yapının oluşumunu tetikleyen kuvvetli sürtünme aksiyonu üretiyor. Bunun dışında düşük enerji ve düşük bilya/toz oranı da bu amorf yapının ve kararsız fazların oluşumunu tetikler.

Genellikle birçok araştırmada tek boyutta bilya kullanılmış olsa da bazı araştırmalarda farklı boyutta bilyaların bir arada kullanılmasına örnek teşkil edecek çalışmalar da yapılmıştır. Eğer farklı çapta bilyalar kullanılırsa oluşacak olan çarpışma enerjisinin daha yüksek olacağı öngörülebilir. Öğütmenin ilk adımlarında öğütülen toz öğütme ortamının üzerine kaplanacak ve de soğuk kaynaklanmış olacaktır. Bu oluşum bir avantajdır çünkü aşınma esnasında bilyaların aşınması yerine kaynaklanmış toz aşınacak ve tozun kirlenmesi önlenebilecektir. Ancak, heterojen son ürün oluşturmaktan kaçınmak için bu tabaka çok ince tutulmak zorundadır. Fakat bu kaplama bir dezavantaj yaratabilir ki bu da kaplanan bu tozu çözmek zordur ve tozun verimi düşer [15].

#### ○ Bilya/Toz Ağırlık Oranı

Bilya/Toz oranı öğütme prosesi için çok önemli bir değişkendir. Birçok araştırmada 1:1'den 220:1'e kadar bu oran denenerek çalışılmıştır. Genellikle Spex tipindeki değirmenlerde bu oran 10:1 olarak kullanılır. Eğer atritör gibi daha fazla kapasiteli çalışmalar yapılacaksa bu oran 50:1 hatta 100:1 olarak bile kullanılır.

Örneğin; Ti-%33Al alaşımını Spex değirmende elde etmek için 10:1 oranında 7 saat, 50:1 oranında 2 saat, 100:1 oranında 1 saat öğütmek yeterlidir. Yüksek bilya/toz oranlarında, bilyaların ağırlık oranının artışıdan dolayı birim zaman başına çarpışma sayısı artarken toz partiküllerinin üzerine etki eden enerji de bu oranda artar ve oluşum hızlanır. Ayrıca şu da mümkündür ki daha yüksek enerji daha fazla ısı yaratır ve bu da tozun yapısını değiştirir. Eğer sıcaklık artarsa yapı amorf tan kristale dönüşür. Daha öncede bahsedildiği gibi “soft” şartlar (düşük bilya/toz oranı, düşük dönme hız, vs.) MA prosesinde kararsız fazları yaratır. Oysa Zr-Co sisteminde olduğu gibi “hard” şartlar dengeli fazlar üretir.



**Şekil 2.20** : Öğütme süresi-partikül boyutu değişimi grafiği.

Yukarıdaki Şekil 2.20’de öğütme süresinin artmasıyla tane boyutu belirli bir oranda azalma gösterirken ilerleyen öğütme sürelerinde sabit kalmakta hatta bazen tane boyutu artışı bile olabilmektedir. Bunun dışında bu grafik göstermektedir ki bilya toz oranının düşmesi daha küçük tanelerin elde edilmesini engellemektedir [15].

- Kavanozun Doluluk Derecesi

Öğütme kavanozunun içerisinde kalan hacim önemlidir. Çünkü bilyalar ve toz partikülleri için özgürce hareket edecek alan kalmalıdır. Eğer bilya ve tozun miktarı az ise üretim hızı düşer. Tam tersi olursa hareket alanı azalacağından ötürü etki edecek enerji azalır. Bunun için normal oran % 50’sinin boş kalmasıdır.

- Öğütme Atmosferi

Öğütme atmosferinin en önemli etkisi tozun kirlenmesi üzerinedir. Bununla birlikte; toz, argon veya helyum gibi inert bir gaz atmosferi ile doldurulan kavanozlar içerisinde öğütülür (bu aşamada tozların nitrür yapma ihtimaline karşın azot gazı tercih edilmez). Yüksek saflıkta argon gazı, tozun oksidasyonunu veya kirlenmesini önlemek için tercih edilen en yaygın gazdır. Bunun dışında azot ortamı varlığında da oksidasyon önlenebilir veya en aza indirilebilir. Ancak azot, nitrür yapma şansı olmayan tozlar için tercih edilir. Tüm bu bilgilerle beraber literatürde yapılan bir çalışmada Ti-48Al-2W (%) tozunun hava atmosferinde yapılan 20 saatlik deneyde oksijen oranı ağırlıkça % 1,5 olarak ölçülmüş olup aynı toz bileşiminin aynı süre zarfında azot atmosferinde öğütülmesi sonucu elde edilen tozun bünyesi aldığı

oksijen oranı ağırlıkça % 4,5 bulunmuştur. Bu durumun bilimsel açıklamasını yapmak zordur [15].

Normal olarak tozun kavanoz içerisine şarjı ve boşaltılması da atmosfer kontrollü bir Glove-box içerisinde yapılmalıdır. Bu adımda glove-box içerisinde yüksek saflıkta inert bir ortam yaratmak için birkaç adımda tekrarlanan şekilde argon gazı ile doldurulup ardından vakum uygulanır. Bu işlem sayesinde ortamın oksijen oranı olabildiğince minimuma indirilmiş olur. Bazı çalışmalarda öğütme işleminin de glove-box içerisine yerleştirilmiş bir değirmende yapıldığı görülür.

Farklı çalışmalar için farklı atmosfer seçenekleri tercih edilir. Örneğin, nitrür üretimi için azot ve amonyak atmosferi, hidrür üretimi hidrojen atmosferi kullanılmıştır. Bunun dışında tozun doğal ortamda reaktif olması durumunda, hava ortamında yapılan çalışmalarda oksitlenme ve nitrülenme gözlenir. Bu nedenlerden ötürü öğütme boyunca inert atmosferde çalışılmaya gayret gösterilmelidir.

Öğütücü ortamın atmosferinin tozun final fazının oluşumu üzerine etkisi büyüktür. Örneğin; Fe-C toz karışımının farklı atmosferlerde öğütülmesi sonucu farklı faz yapıları nihai üründe oluşacaktır. Yüksek saflıkta olan argon atmosferinde tozun öğütülmesi sonucu amorf faz gözlenmezken; düşük saflıkta argon veya azot gazı içerisinde yapılan öğütmelerde tozun tamamen amorf yapıda olduğu gözlemlenmiştir.

- o Proses Kontrol Ajanı (PCA)

Toz partikülleri özellikle de sünek (düktil) olanlar birbirine soğuk kaynaklandırılırlar, bu olayın nedeni öğütme esnasında toz tarafından yaratılan yüksek plastik deformasyondur. Fakat düzgün bir alaşımlama yapılabilmesi için partiküllerin kırılması ve soğuk kaynaklanması arasında bir denge olması gerekmektedir. PCA ilavesi, öğütme boyunca oluşabilecek soğuk kaynaklanmanın etkilerini azaltır. Bu ajanlar katı, sıvı veya gaz olabilir. Bunlar genellikle organik bileşiklerdir. PCA, toz partiküllerinin yüzeyinde adsorbe olur ve toz partikülleri arasındaki soğuk kaynaklanmayı en aza indirip aglomerasyonu engeller. Partikül yüzeylerine adsorbe olmuş yüzey aktif ajanlar soğuk kaynaklanmayı engeller ve katı malzemenin yüzey gerilimleri azalmış olur [15].

PCA ilavesi için; kullanılan toplam toz şarjın ağırlıkça % 1-5'i oranlarında değişen miktarlar seçilebilir. Mekanik alaşımlama prosesinde kullanılan en yaygın kontrol ajanları stearik asit, hekzan, metanol ve etanol'dur.

**Çizelge 2.3 :** Farklı araştırmalarda kullanılmış olan PCA'lar ve miktarları.

PCA	Kimyasal Formülü	Miktar
Benzen	$C_6H_6$	-
C-mum	$H_{35}C_{17}CONHC_2H_4NHCOC_{17}H_{35}$	% 1,5
DDAA	$C_{28}H_{59}NO_2$	-
DHDAA	$C_{36}H_{75}NO_2$	-
Dodekan	$CH_3(CH_2)_{10}CH_3$	-
Etanol	$C_2H_5OH$	% 4
Etil asetat	$CH_3CO_2C_2H_5$	-
Grafit	C	% 0,5
Heptan	$CH_3(CH_2)_5CH_3$	% 0,5
Hekzan	$CH_3(CH_2)_4CH_3$	-
Metanol	$CH_3OH$	% 3
Okta	$CH_3(CH_2)_6CH_3$	% 1
Parafin	-	-
Polietilen glikol	$H(OCH_2CH_2)_nOH$	-
Sodyum klorür	NaCl	% 2
Stearik asit	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	% 1
Toulen	$C_6H_5CH_3$	5 ml

Kullanılan PCA'nın doğallığı ve miktarı öğütülen tozun tipi, final boyutu, şekli ve saflığını belirler. Çok miktarda PCA ilavesi normal olarak tozun boyutunu 2-3 kat azaltır. Örneğin; % 1 oranında stearik asit ilavesi sonucu alüminyumun öğütülmesinde tane boyutu 500  $\mu m$  olur. Fakat stearik asit oranı % 3'e çıkarılınca toz tane boyutu 10  $\mu m$ 'a düşer. Bir başka çalışmada ayrıca rapor edilmiştir ki; PCA miktarının artırılması ile ekspanansiyel bir şekilde tane boyutu azalır. Proses kontrol ajanı kullanılmamış bir öğütmede toz 1000  $\mu m$ 'ye düşerken, % 2,3 PCA ilavesi sonucu toz tane boyutu 18  $\mu m$ 'a kadar düşer. Gevrek malzemelerin öğütülmesinde PCA ilavesi istenmez [15].

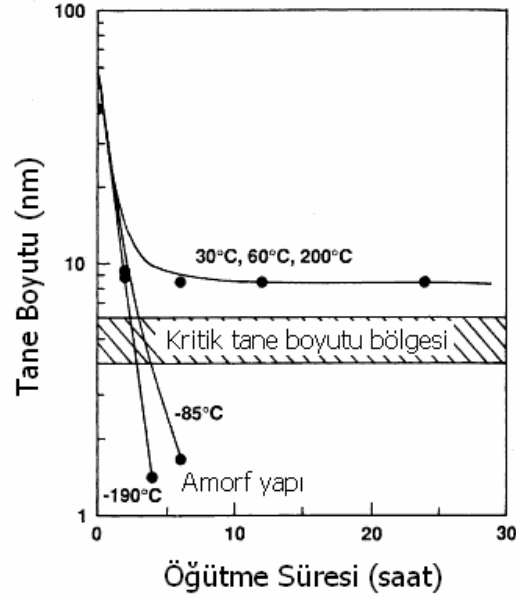
○ Öğütme Ortamının Sıcaklığı :

Öğütme sıcaklığı öğütülen tozun karakterine şekil veren önemli bir diğer parametredir. Öğütme sıcaklığı ile ilgili yapılmış sadece birkaç çalışma mevcuttur. Bunlar da ya sıvı azotu öğütme kavanozunun üzerine damlatarak sıcaklık düşüşünü sağlama ya da elektrikli bir ısıtma sistemi yardımıyla kavanozun sıcaklığını arttırmaya yöneliktir. Ayrıca bu çalışmalarda sıcaklığın katı çözünürlüğü üzerine



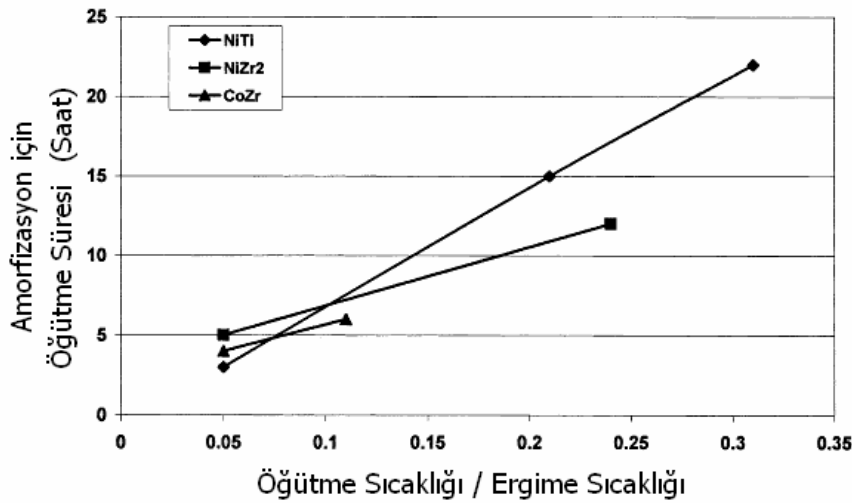
etkileri ve farklı sıcaklık değerlerinde amorf veya nano-kristal yapıda malzeme üretimi incelenmiştir [15].

Öğütme sıcaklığının bir fonksiyonu olarak amorf faz yapısının oluşumu ile ilgili çelişkili raporlar bulunmaktadır.



Şekil 2.21 : Öğütme süresi-tane boyutu değişiminde sıcaklığın etkisi.

Yukarıdaki Şekil 2.21’de CoZr alaşımı üretmek üzere yapılan çalışmaların 30, 60 ve 200 °C sıcaklık değerlerinde öğütme süresinin de artmasına rağmen stabil bir tane boyutu değerinde öğütülme seyretmektedir. Ancak -85, -195 °C sıcaklık değerlerinde kritik tane boyutu bölgesi aşılarak çok daha küçük tanelerde toz üretimi daha az öğütme sürelerinde sağlamış olmaktadır.



Şekil 2.22 : Amorfizasyon süresi-öğütme/ergime sıcaklığı oranı grafiği.

Şekil 2.22'da 3 ayrı alaşım malzemesi ile ilgili öğütme sıcaklığı/ergime sıcaklığı oranının amorflaşma süresine etkisi görülmektedir.

### 2.3.2 Liç İşlemi

Liç herhangi bir hidrometalurjik işlemin gerekli ilk koşuludur. Liç işlemi, bir çözücü yardımıyla bir karışım içerisindeki hedef metalin geri kazanılması veya hedef metali saflaştırmak için yan ürünlerin çözeltilmeye alınması prosesidir. Liç işlemi ile ilgili genel bilgiler aşağıda verilmiştir.

Bu proses için sıvı çözelti içerisindeki metalin davranışını kontrol etmekte kullanılan iki önemli parametre mevcuttur. Bunlar çözelti pH'ı ve çözeltinin oksidasyon potansiyelidir. Çözelti pH'ı sistemin asit tabanlı karakterini tanımlar Bunun dışında pH sisteminde okside ve hidrolize olacak olan meta türünün çözünürlüğünün kontrolü için de ana parametrelerden biridir. Liç işleminde başarılı bir operasyon yapabilmeyen birinci şartı pH'ı kontrol edebilmekten geçer [16].

Liç işlemi için bazı önemli parametreler vardır. Bunlar hakkında bilgi aşağıda verilmiştir.

- Asit Çeşidi

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

- Liç Süresi

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

- Liç Sıcaklığı

Liç sıcaklığı da süre gibi verim ve safiyeti etkileyen bir parametredir. Bu tipteki proseslerde eğer mümkünse oda sıcaklığında işlemin yapılması tercih edilir. Sıcaklık artışı asit aktifliğini arttırırken sıcaklık düşüşü de düşürür [16].

- Liç Konsantrasyonu

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

- Katı-Sıvı Oranı

Bu projede yer alan sistemler için planlanan liç işlemi katı-sıvı oranı tercihi ile başlar. Literatürde 1 g/1 ml'den 1 g/1 kg'a kadar çok farklı tercihler mevcuttur. Bu çalışmada katı-sıvı oranı 1 g/10 ml olarak belirlenmiştir [16].

### 3. MEKANOKİMYASAL YÖNTEM İLE IVB GRUBU METAL BORÜRLERİN VE LANTAN HEKZABORÜRÜN SENTEZLENMESİ

IVB grubu metal borürlerin ve lantan hekzaborürün üretimi için bu projede seçilmiş olan mekanokimyasal yöntem için gerekli literatür araştırmaları bu bölümde yer alacaktır. Ancak literatür çalışmaları sonrasında lantan hekzaborür üzerine mekanokimyasal prosesin kullanıldığı bir üretim tekniğine rastlanılmamıştır. Bu yönüyle de bu çalışma LaB<sub>6</sub> üretimi için diğer prosesleri ile kıyaslamak adına önemli bir proje olacaktır.

University of Udine’de yapılmış mekanokimyasal yöntem ile TiB<sub>2</sub> sentezlenmesini içeren bir çalışma aşağıda yer almaktadır [17].

TiB<sub>2</sub> üretimi için bu çalışmada içeriğinde metalotermik redüksiyonu barındıran mekanik alaşımlama yöntemi kullanılmıştır. Üretim aşağıdaki reaksiyon adımıyla görüldüğü gibi gerçekleştirilmiştir.



Mekanik sentezleme yöntemi birçok metal alaşımının ve ergime noktası yüksek seramik malzemelerin hazırlanması için çok verimli bir prostedir. Literatürdeki incelemelerde görülmüştür ki; TiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Mg tozları inert atmosferde 10-15 saatlik öğütme işlemleri sonrası TiB<sub>2</sub>’nin yanında oluşan MgO’i gidermek için ürünler asit liçine maruz bırakılmışlardır.

Bu makalede açıklanan deneylerde; % 99 saflıkta 20 µm tane boyutunda Aldrich firmasından alınan B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, anataz faz yapısındaki % 99 safiyette 5 µm tane boyutlu Fischer Scientific firmasından temin edilen TiO<sub>2</sub> ve % 99,5 saflıkta 350-125 µm tane boyutunda Pometon S.p.A firmasından elde edilen Mg tozlar kullanılmıştır.

Bu hammaddeler Spex 8000D model değirmen yardımıyla mekanik olarak sentezlenmiş ve  $TiB_2$  eldesi sağlanmıştır. Bilya-toz oranı olarak 18:1 kullanılmıştır.  $TiO_2$  ve  $B_2O_3$  sitokiyometrik oranlarda, Mg ise sitokiyometrik oranın % 10 daha fazlası ile birlikte ilave edilmiştir. Hazırlanan harman Glove-Box cihazı yardımıyla argon atmosferinde kavanozlara yerleştirilmiştir ve kavanozlar argon atmosferinde kapatılmıştır. Öğütülen toz daha sonra 0,5 M HCl içerisinde manyetik karıştırıcı yardımıyla 2 saat liç işlemine maruz bırakılmıştır.

Bu işlem, ürün içerisindeki öğütücü ortamdan gelen Fe tozları, reaksiyona girmemiş Mg ve reaksiyon sonrası oluşan  $MgO$ 'i çözeltiye alıp  $TiB_2$ 'ü yalnız bırakmak amacıyla yapılmıştır.

Liç sonrası katı-sıvı ayrımı için santrifüj işlemi yapıldıktan sonra toz yıkanır. Bu temizleme adımının ardından toz içerisindeki hidroklorik asit kalıntılarını gidermek için saf su ile birkaç kez daha yıkama işlemi yapılır. Bu işlemlerin sonrasında final toz  $110\text{ }^\circ\text{C}$ 'lik etüvde kurutulur.

Deneyler bittikten sonra numuneler üzerinde yapılan analizlerde düşük öğütme sürelerinde (30, 50 dakika)  $TiB_2$  ve  $MgO$  oluşumu gözlemlenemezken, daha yüksek öğütme süreçlerinde (1, 2, 5, 10 saat) oluşumun başladığı ve  $TiB_2$  piklerinin iyice belirginleştiği X-ışınları difraktometresinde görülmüştür. Ayrıca 0-50 dakika aralığında  $TiO_2$  ve Mg tane boyutlarında 60 nm'den 20 nm değerine düşüş gözlemlenmektedir. 2 saatlik öğütme işlemi sonrası  $TiB_2$  elde etme verimi % 81'dir [17].

Orta Doğu Teknik Üniversitesi'nde gerçekleştirilmiş olan bu çalışmanın içeriğinde hacimsel yanma sentezlemesi yöntemi ve mekanokimyasal yöntem kullanılarak  $TiB_2$  tozu üretimi yer almaktadır [18].

Bir geçiş metali borürü olan  $TiB_2$  yüksek sertlik, yüksek elektrik iletkenliği, termal kararlılık, yüksek ergime noktası ve iyi derecede aşınma direncine sahiptir. Ayrıca  $TiB_2$  ergimiş metaller içerisinde inert davranış gösterir. Bu özellikleriyle beraber  $TiB_2$  kesici takımlarda, aşınma direnci ekipmanlarında, zırh yapımında ve elektrolitik alüminyum üretiminde katot malzemesi olarak kullanılır. Üretim yöntemleri arasında oksitlerinin karbotermik veya metalotermik redüksiyonu, ergimiş tuz elektrolizi, buhar fazından biriktirme ve mekanokimyasal metot sayılabilir.

TiB<sub>2</sub> metalotermik olarak magnezyum sayesinde TiO<sub>2</sub> ve B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> karışımı üzerinden üretilir.



Bu reaksiyonun termodinamik davranışı yüksek ekzotermiktir. Bu özelliğinden yola çıkılarak bu çalışmada yöntem olarak kendiliğinden yürüyen yüksek sıcaklık sentezlemesi metoduna benzeyen ancak kontrollü ısıtma şeklinde gerçekleştirilen hacimsel yanma sentezlemesi metodu tercih edilmiştir. Bu metotta toz 15 °C/dakika ısıtma oranı ile ısıtılmıştır.

Bu yöntemle yapılan üretim sonrasında oluşan MgO, hidroklorik asit liçi ile ana TiB<sub>2</sub> tozundan ayrılmıştır. Bu üretimde ayrıca Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> ve Mg<sub>3</sub>B<sub>2</sub>O<sub>6</sub> şeklindeki yan fazların oluşumu da gözlemlenmiştir.

Bu makalede çalışılan bir diğer yöntem ise mekanokimyasal prosestir. Bu proses hazırlanan TiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Mg toz karışımının bir değirmen yardımıyla 10-15 saatlik zaman aralıklarında öğütülmesi temeline dayanır.

Bu işlem sonucunda mekanik enerji kullanılarak TiB<sub>2</sub> eldesi sağlanmış olur. Bu yöntemde de oluşan ürün, MgO'in giderilmesi için HCl liçine maruz bırakılmıştır.

Deneylerde başlangıç hammaddesi olarak; % 99 saflıkta, 0,5 µm tane boyutundan küçük Merck Chemicals firmasından temin edilen TiO<sub>2</sub>; % 99,8 saflıkta Merck Chemicals firmasından temin edilen B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve % 99 saflıkta, yaklaşık 300 µm tane boyutuna sahip Aldrich firmasından temin edilen Mg tozları kullanılmıştır.

Hacimsel yanma sentezlemesinde TiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Mg tozları sitokiyometrik olarak hazırlanır. Harmanlanan bu toz karışımı grafit pota içerisine yerleştirilir. Bu potada önceden 800 °C'ye ısıtılmış fırına yerleştirilir. Reaksiyonun inert atmosferde oluşması için pota içerisine bir alümina tüp yardımıyla argon gazı üflenir.

Reaksiyonun tamamlanmasından sonra istenmeyen fazların giderilmesi için oda sıcaklığı ve 75 °C'de 1-5 M'lik HCl çözeltilerinde 15 saatlik liç çalışmaları yapılmıştır. Liç işleminde katı/sıvı oranı 1 g/100 cm<sup>3</sup> olarak seçilmiştir. Bazı çalışmalarda ürün, liç işleminden önce verimi arttırmak adına tekrardan bilyalı değirmende öğütülmüştür. Bu öğütme işleminde bilya/toz oranı olarak 60/1 kullanılmıştır.

Çalışmada öğütme adımı için Retsch PM 100 model gezegen tipindeki bilyalı değirmen kullanılmıştır. 10 mm çaplı paslanmaz çelik bilya ve 250 ml hacimli kavanozlar yardımıyla öğütme gerçekleştirilmiştir. Bu üretim yönteminde oluşan yan fazlar aşağıdaki şekilde teşekkül eder.



Mekanokimyasal sentezleme için bilyalı öğütme işlemi 5 ve 15 saatlik süreçlerde 300 rpm devirli bir öğütücüde uygulanmıştır. 5 saatlik öğütme adımının ardından yapılan XRD analizleri sonrasında reaksiyonun gerçekleşmediği anlaşılmıştır. SEM analizlerinde tane boyutları Mg tozu için 25-100 µm, TiO<sub>2</sub> için 300 nm ve B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> için 1 µm'nin altında olduğu belirlenmiştir. Üretilen 5 saatlik toz karışımı hazimsel yanma sentezlemesi metoduna tabi tutulmuş ve oluşan magnezyum boratın azaldığı tespit edilmiştir. Bunun sonucunda oluşan TiB<sub>2</sub> verimi daha yüksek ölçülmüştür. Yapılan 15 saatlik öğütme deneyi sonrası XRD'de TiB<sub>2</sub> ve MgO pikleri tamamen saptanabilmiştir. Ayrıca mekanokimyasal proses ile üretilen tozda hiçbir şekilde titanat ve borat fazlarına rastlanmamıştır. Yapılan denemeler sonucu, bu ürün için en uygun liç konsantrasyonu ve süresi olarak 0,5 M HCl ile 3 dakikalık çalışmaların yapılmasına karar verilmiştir.

Liç işlemi sonrası verim hesabında 0,5 M HCl ile 3 dakikalık çalışmanın % 86,6 verimle, 0,5 M HCl ve 15 dakikalık çalışmanın % 86,1 verimle, 1 M HCl ve 2 saatlik çalışmanın ise % 76,6 verimle TiB<sub>2</sub> eldesini sağladığı sonucuna ulaşılmıştır. Bu çalışmalar neticesinde görülmüştür ki; iki yöntem kıyaslandığında mekanokimyasal prosesde verim hacimsel yanma sentezlemesine göre % 30 artış göstermektedir. Ayrıca mekanokimyasal yöntemin liç adımı daha düşük HCl konsantrasyonlarında ve daha düşük liç sürelerinde çalışmak yeterlidir. Mekanokimyasal işlem sonrası elde edilen MgO tane boyutu 17,22 nm, TiB<sub>2</sub> tane boyutu ise 0,27 µm'dir [18].

Australian National University'de yapılmış olan bu çalışmada karbotermik redüksiyon TiB<sub>2</sub> tozu üretim incelenmiş ve mekanokimyasal proses kullanılarak TiB<sub>2</sub> tozunun üretimi gerçekleştirilmiştir [19].

Titanyum diborür üretimi aşağıdaki reaksiyona göre termodinamik açıdan 1315 °C'de +1250 kJ'lük bir endotermikliğe sahiptir. Bu reaksiyonun olabilmesi için 1800 °C'ye ısıtılmış bir indüksiyon fırınındaki grafit pota içerisinde uygulamanın yapılması gerekmektedir.



Ortamda karbon bulunması ürünler içerisinde karbon monoksit oluşumu ve liç işlemine gerek kalmaması bir avantaj olarak görülebilir. Ancak sera gazı oluşumu, karbür oluşma ihtimali, enerji açısından pahalı olması ve düşük sıcaklıklarda çalışılmaması bu yöntemin tercih edilmemesinin gerekçelerinden bazılarıdır.

Bu çalışmada daha düşük sıcaklıklarda bilyalı değirmen kullanılarak magnezyum redüktan sayesinde TiB<sub>2</sub> üretilmiştir.



Yapılan deneysel çalışmalarda kullanılan hammaddeler; % 99,99 saflıkta olan rutil fazdaki TiO<sub>2</sub>, % 99 safiyetteki B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve % 99 saflıktaki Mg tozudur.

Tozlar reaksiyon ortamına alınana kadar 110 °C'deki etüv içerisinde tutulmuşlardır. Yüzey oksitlerinden ötürü % 10 fazla magnezyum ilavesi sitokiyometrik oranda hazırlanmış toz karışımın üzerine eklenmiştir. Deneylede kullanılan kavanozlar 316 paslanmaz çelik olarak seçilmişlerdir. İçlerinde öğütücü olarak 25,4 mm çaplı 420C paslanmaz çelik bilyalar konulmuştur. Bilya / toz oranı olarak 43/1 tercih edilmiştir.

Deney sonrası DTA-TGA analizleri yapılmıştır. Bu analiz için 20 mg toz oda sıcaklığından 1200 °C sıcaklığa 20 °C/dakika artış ile ısıtılmıştır.

Elde edilen toz ürün 2 saat boyunca 1 M'lık HCl çözeltisi ile liç işlemine tabi tutulmuştur. Santrifüj işlemi ile tozun asitten ayrılması sağlanmış ve temizlemek için de ürün birkaç kez saf su ile yıkanmıştır. Bu işlemlerin ardından final toz 24 saat kurutulmak için etüvde bekletilmiştir.

Bu ürün X-ışınları difraktometresi yardımıyla analize alınmış ve bu cihazda 2°/dakika adımlarla taranmıştır. Ayrıca bu analiz sonrası tozun tane boyutu hakkında bilgi sahibi olmak için SEM analizi yapılmıştır.



Bu araştırmada dūřuk devirli değirmen kullanılmasından 15 saate kadar  $TiB_2$  oluşunu g1zlemlenemezken 15 ve 100 saatlik deneylerde  $TiB_2$  eldesi sağlanmıştır. Ayrıca 15 saatlik deneyin lię işlemi ile MgO fazının giderildiği de x-ışını difraktometresi grafikleri ile g1sterilmiştir.

Tane boyutu 1lç1m cihazları ile yapılan çalışmalarda 10 saatlik deney sorası tozun ortalama tane boyutunun 25 nm d1zeyinde olduğu g1r1lm1řt1r. Ancak incelemeler g1stermiştir ki 10 saatten daha uzun s1reli deneylerde tane boyutu artışı olmaktadır. Bu da 1g1tme s1resindeki artışın aglomerasyona yol atığının bir g1stergesidir [19].

Seoul National University of Technolgy'de gerçekleştirilmiş olan bu projede mekanik alaşımlama y1ntemi kullanılarak  $TiB_2$  tozu 1retilmiştir [20].

1970'li yıllarda y1ksek enerjili bilyalı 1g1tme prosesi mekanik alaşımlama olarak anılır ve bu y1ntem elementer tozların 1g1t1lmesi ile kompozit malzeme 1retiminde kullanılırdı. G1n1m1zde MA prosesinin kullanım alanları çeşitlenmiştir. Bu alışmada MA y1ntemi ile  $TiB_2$  tozlarının 1retimi açıklanmıştır.

Geçiş metal bor1rlerin 1retimi genellikle metal oksidin karbon ve bor oksit ile y1ksek sıcaklıkta red1ksiyonu temeline dayanır. MA diğer y1ntemlerle kıyaslandığında y1ksek ergime noktasına sahip bileşiklerin 1retiminde alternatif bir metot olarak kullanılabilir. İncelendiğinde MA ile 1retilen malzemelerin faz değişimi, mikroyapı ve tane boyutu ile ilgili avantajları bulunur.

Deneylerde kullanılan 1g1tme sistemi birkaç adet elik bilyalı ve d1zlemsel tipte paslanmaz elik değirmeni içerir. Bu deneylerde titanyum ve bor elementer olarak kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda 45  $\mu m$  tane boyutundaki % 95 safiyetteki Ti ve % 99 safliktaki B başlangıç malzemesi olarak kullanılmıştır. Bilya-toz oranı olarak 10:1 seçilmiştir. Değirmende 200 mm çaplı kavanoz 25 mm çaplı bilyalar ile birlikte kullanılmıştır. Ayrıca değirmen 80 rpm'lik bir d1nme hızı ile enerji sağlamaktadır. Başlangıç malzemelerinin oksidasyonunu 1nlemek için 1g1tme h1cresi argon gazı ile s1p1r1lm1řt1r ve 0,3 MPa'da argon gazı ile doldurulmuştur. Yapılan deneysel çalışmalar sonrasında elde edilen numunelere XRD, SEM ve DSC analizleri yapılmıştır. Deney s1resi olarak 70, 140, 180 ve 280 saatlik çalışmalar yapılmıştır [20].

Titanyum ve zirkonyum metallerinin bor1rlerinin 1retimleri aşağıdaki patentte incelenmiştir [21].

Bu çalışmada özellikle IVB grubu metallerin oksit tozları, kristal veya amorf bor tozu ile yüksek enerjili değirmen mantığı temelinde öğütülerek metal borürlerin eldesi amaçlanmıştır. Bu çalışmada çıkan reaksiyon ürünlerinden  $B_2O_2$  fazı yan ürün olmakta ve tavlama işlemi uygulanarak giderilmektedir.

Birçok metal borürde olduğu gibi bu grubun borürleri de sahip oldukları özellikler bakımından balistik zırh yapımında, kesme takımlarında, refrakter endüstrisinde kullanılır. Ayrıca elektrolitik alüminyum üretiminde de tercih edilen bir malzemedir.  $TiB_2$  ve  $ZrB_2$  yukarıdaki kullanımlarının dışında  $TiB_2/TiC$  ve  $ZrB_2/ZrC$  olarak kompozit malzeme üretiminde kullanılırlar.

IVB grubuna ait metallerin borürlerini üretmek için çeşitli yöntemler mevcuttur. Bu çalışmada metal oksit ve bor kuru toz karışımının yüksek enerjili bilyalı değirmen mekaniği ile vakum ortamında metal borür üretimi amaçlanmıştır. Üretim mekanik olarak yapılırken ortam sıcaklığı 750-1100 °C aralığına yükseltilmiştir. Bu işlem sonrası metal borür ve  $B_2O_3$  elde edilir.

Hammadde olarak % 99 safiyette  $TiO_2$  ve % 92'nin üzerindeki saflıklarda amorf bor tozu kullanılmıştır. Atomik oran olarak Ti/B oranı 1/4 seçilmiştir. 25 saatlik öğütme sonrası  $TiO_2$ 'nin anataz yapısında olduğu görülmüştür. 140 saatlik deneyde rutil yapısına dönüştüğü yapılan analizler sonucunda anlaşılmıştır. 25 saatlik deney numunesi DTA cihazında 785 °C'ye ısıtılmış ve yapısında  $Ti_2O_3$  ve  $TiBO_3$  olduğu gözlemlenmiştir. 25 saat öğütülmüş numune DTA cihazında tekrar 1050 °C sıcaklığa ısıtılmış ve soğuduğunda sadece  $TiB_2$  ve  $B_2O_3$  piklerinin görüldüğü belirtilmiştir.

Zirkonyum oksit ile yapılan çalışmalarda da Zr/B oranı olarak 1/4 seçilmiştir. Bu toz ile yapılan deneysel çalışmalarda 20 saatlik öğütme sonrası  $Zr_2O_3$  yapısının oluşumu gözlenirken aynı sürede üretilen tozun DTA cihazında 1100 °C'ye ısıtılıp soğutulması sonrasında yapılan analizlerde  $ZrB_2$  ve  $ZrO_2$  fazlarının dışında başka bir faza rastlanmamıştır [21].

Murdoch University'de yapılmış olan bu çalışma  $ZrB_2$  üretimini hem öğütme hem de yüksek sıcaklık prensiplerine göre incelemiştir [5].

Kendiliğinden yürüyen yüksek sıcaklık sentezlemesi (SHS) prosesi karbür, nitrür, silisit ve çeşitli refrakter malzemelerin üretimi için çok yaygın kullanılan bir yöntemdir. Daha önceleri yapılmış çalışmalarda zirkonyum oksit, bor oksit ve alümina tozları kullanılarak SHS prosesi kullanılarak zirkonyum diborür-alumina kompozitleri üretilmiştir. Ayrıca başka bir çalışmada saf zirkonyum ve bor tozlarından SHS metodu ile zirkonyum diborür tozu sentezlenebilmiştir. Ancak elementer fazdan hareketle borür üretimi hammaddelerin maliyeti açısından tekno ekonomik olmamaktadır. Bu nedenle Welham tarafından yürütülen bu projede, titanyum dioksit, bor oksit ve magnezyum tozları ile 15 saatlik öğütme işlemi ve ardından tozun empüriteleri ve MgO'in giderilmesi için liç işlemi yapılmıştır. Reaksiyon aşağıdaki denklemde yazıldığı gibi yürümektedir.



Hammaddeler sitokiyometrik oranlarda hazırlanarak kavanoza şarj edilmişlerdir. Öğütücü olarak 25,4 mm çaplı paslanmaz çelik bilya , bilya:toz olarak da 43:1 tercih edilmiştir. İnert atmosferde hammadde ve tozun şarj edildiği kavanoz kapatılarak 15 saatlik öğütme işlemi 165 rpm devre sahip bir değirmen yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonrası elde edilen toz DTA ve XRD analizlerine sokulmuş ardından da % 10'luk HCl'de liç işlemine tabi tutulmuştur. Liç adımı reaksiyona girmemiş bor oksit ve reaksiyon sonrası oluşmuş magnezyum oksidin giderilmesi için gereklidir. Liç işlemi sonrasında final toz birkaç kez saf su ile yıkandıktan sonra kurutulmak üzere 100 °C'ye ısıtılmış kurutma cihazına yerleştirilmiştir [5].

Bu patentte metal borürlerin hazırlanması için geliştirilen bir prosesi irdelenmiştir. Bu proses mikro kristalin boyutlarda metal borür üretimi için geliştirilmiştir. Bu çalışma yüksek saflıkta metal borür üretimini açıklar ve bu yöntemde empüritelerin uzaklaştırılması incelenir. İrdelenen proste çeşitli hammaddelerle birçok deney yapılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalarda 10 µm altı tane içeren ürün elde etmek için avantajdır [22].

Deneylerin birinde 10 birim titanyum dioksit, 60 birim bor oksit ve 120 birim sodyum kullanılmıştır. Argon atmosferinde bir disk üzerinde yerleştirilen harman 870 °C'ye ısıtılmıştır [22].

## 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Tezin bu bölümünde, hammaddeler, deneylerde ve analizlerde kullanılan cihazlar hakkında geniş kapsamlı bilgiler yer almaktadır. Deneylerin yapılışı ile ilgili ayrıntılı bilgiler ise, bir alt başlık altında toplanmıştır.

### 4.1 Deneylerde Kullanılan Hammaddeler

Deneylerde kullanılan hammaddelere ait genel bilgiler, bu bölümde yer almıştır. Hammaddeler, bor kaynağı, redüktan metal ve üretilmek istenen metal borüre ait kaynaklar (metal oksitler ve elementer tozlar) şeklinde sınıflandırılmıştır.

#### 4.1.1 Bor kaynağı olarak kullanılan hammaddeler

##### 4.1.1.1 Bor oksit (Susuz borik asit)

Yapılan deneysel çalışmalarda, bor kaynağı olarak susuz borik asit tozu kullanılmıştır. Bu toz aynı zamanda Mg redüktanına oksijen sağladığı için deneylerin daha ekzotermik koşullarda yürütmesini sağlamaktadır. Aşağıda bor oksit tozuna ait genel bilgiler yer almaktadır.

Bor oksit ( $B_2O_3$ ), camsı yapıda ve iki kristal formda bulunabilen bir moleküldür. Camsı yapıda bulunduğu renksiz, sert, cama benzer ve katı olup, dehidrasyon yoluyla elde edilir. En yaygın kristal formu hekzagonal veya  $\alpha$ -formunda olup 200-250°C'de basınç altında kristalize edilir. Daha az yaygın olan monoklinik  $\beta$ -formu ise, 4000 MPa basınçta ve 600 °C sıcaklıkta kristalize edilebilir.

Camsı  $B_2O_3$ 'ü tamamen susuzlaştırmak 1000 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda dahi çok zordur. Çok kuru  $B_2O_3$  elde etmek, ancak 200-400 °C sıcaklıklara vakum altında ulaşmak kaydıyla gerçekleştirilir. Ticari bor oksit 1,84 g/cm<sup>3</sup> yoğunluğa sahiptir. Kristalin hekzagonal  $\alpha$ -formdaki  $B_2O_3$  2,46 g/cm<sup>3</sup> yoğunluğa sahipken,  $\beta$ -formdaki monoklinik  $B_2O_3$  2,95 g/cm<sup>3</sup> yoğunluktadır.

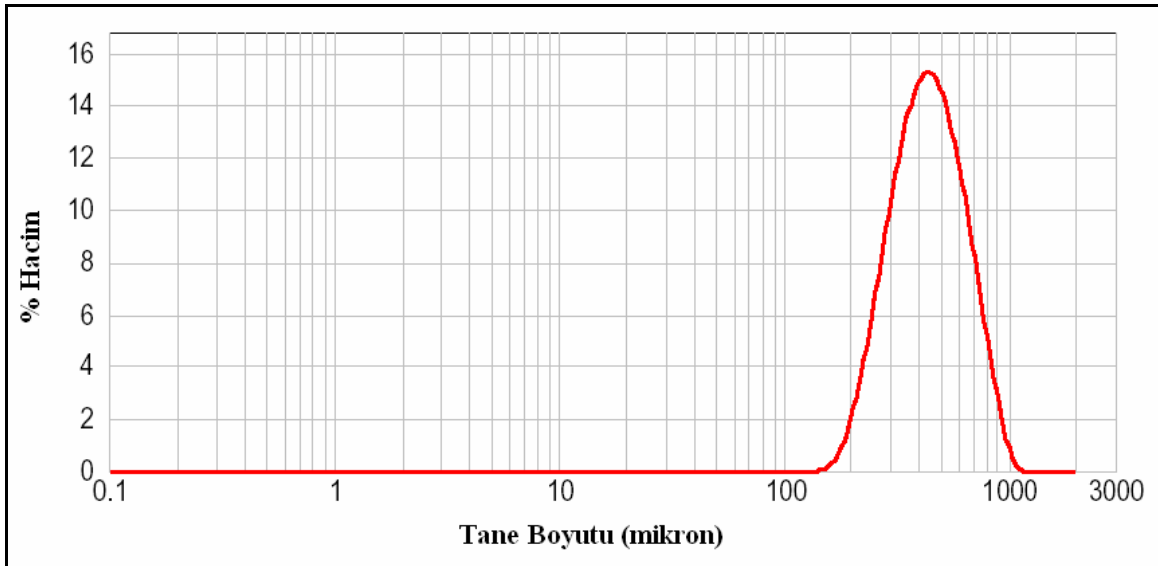
Ergimiş  $B_2O_3$  birçok metale karşı koroziftir ve  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 'yi aşan sıcaklıklarda alaşım yapar. Bu  $B_2O_3$ 'ün eritken karakterinin bir sonucudur.  $B_2O_3$ 'ün yüksek sıcaklıklarda alüminyum, magnezyum ve alkali metaller ile redüksiyonu sayesinde  $B_{12}O_3$  gibi borun alt oksitleri üretilir.

$900\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda azot atmosferinde,  $B_2O_3$ 'ün karbon ile reaksiyonundan bor nitür üretilir. Bu işlem  $600\text{-}900\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklık aralığında amonyak ile de yapılabilir [23].

Deneyisel çalışmalarda, kullanılan % 98 oranında susuzlaştırılmış borik asit tozu, ETİ Maden İşletmeleri Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları<sup>TM</sup>'nda üretilmiş olup, ortalama  $466\text{ }\mu\text{m}$  tane boyutuna sahiptir. Şekil 4.1'de görülen toza ait tane boyut dağılım grafiği Şekil 4.2'de verilmiştir.



**Şekil 4.1 :** % 98 oranında susuzlaştırılmış borik asit.



**Şekil 4.2 :** Susuz borik asite ait tane boyut dağılım grafiği.

#### 4.1.1.2 Metalik bor

Deneysel çalışmalarda, oksit fazlı bor kaynağının yanı sıra, hammadde olarak metalik bor da kullanılmıştır. Metalik borun bor kaynağı olarak seçildiği bu deneylerde, borürünün elde edileceği toz da elementer olarak kullanılmıştır. Elementer hammaddelerden elde edilen ürüne liç işlemi uygulama zorunluluğu bulunmaması ve dolayısıyla yüksek safiyette borür tozu üretimi yapılabilmesi, bu yöntemi cazip kılmaktadır. Ancak elementer tozların maliyeti ve öğütme sürecinin çok daha uzun sürmesi bu yöntemin dezavantajları olarak göze çarpmaktadır.

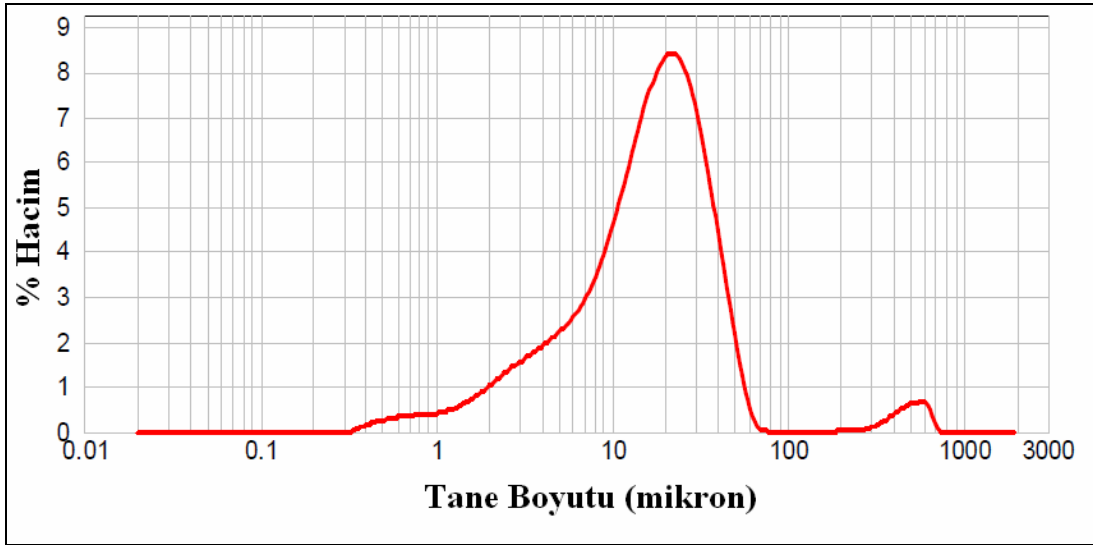
Bu bölümde, bor metaline ait genel bilgiler ve deneylerde kullanılan bor tozunun tane boyutu, safiyeti ve temin edilen firma bilgileri yer almıştır.

Borun yer kabuğundaki konsantrasyonu 9 ppm düzeyindedir. Bu değer lityum (18 ppm), kurşun (13 ppm) ve toryum (8,1 ppm) ile kıyaslandığında borun yer kabuğundaki yeri daha anlamlı hale gelmektedir. Bor, Amerika, Rusya ve Türkiye topraklarında çok sık bulunan bir elementtir. En yaygın bilinen bor mineralleri boraks, üleksit ve kolemanittir. Bor iki adet radyoaktif olmayan izotopa sahiptir. Bunlar B<sup>10</sup> ve B<sup>11</sup>'dir. Elementer bor, metalik parlaklık ve zayıf elektriksel iletkenliğe sahip siyah dolgun bir metaldir. Saf bor metali eldesi, sahip olduğu yüksek ergime noktası (2297 °C), sıvı borun aşındırma kabiliyeti ve borun içeriğinde küçük ama yüksek miktarlarda empürite bulundurma eğiliminden ötürü çok zordur. Bu nedenlerden dolayı 1892 yılına kadar elementer bor üretimi gerçekleştirilememiştir [24].

Bu projede kullanılan elementer bor (Şekil 4.3), Alfa Aesar<sup>TM</sup> firmasından temin edilmiş olup, % 98 safiyette ve ortalama 50 µm tane boyutuna (Şekil 4.4) sahiptir.



Şekil 4.3 : Metalik bor tozu.



**Şekil 4.4 :** Metalik bor tozuna ait tane boyutu dağılım grafiği.

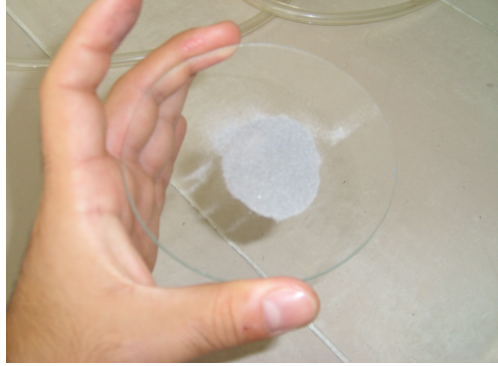
#### 4.1.2 Redüktan olarak kullanılan hammadde

Elementer hammaddelerden yapılan üretimler dışındaki tüm deneylerde, redüktan malzeme olarak magnezyum (Mg) metali kullanılmıştır. Bu bölümde magnezyuma ait genel bilgilerle beraber deneysel çalışmalarda kullanılan toza ait bilgiler de yer almaktadır.

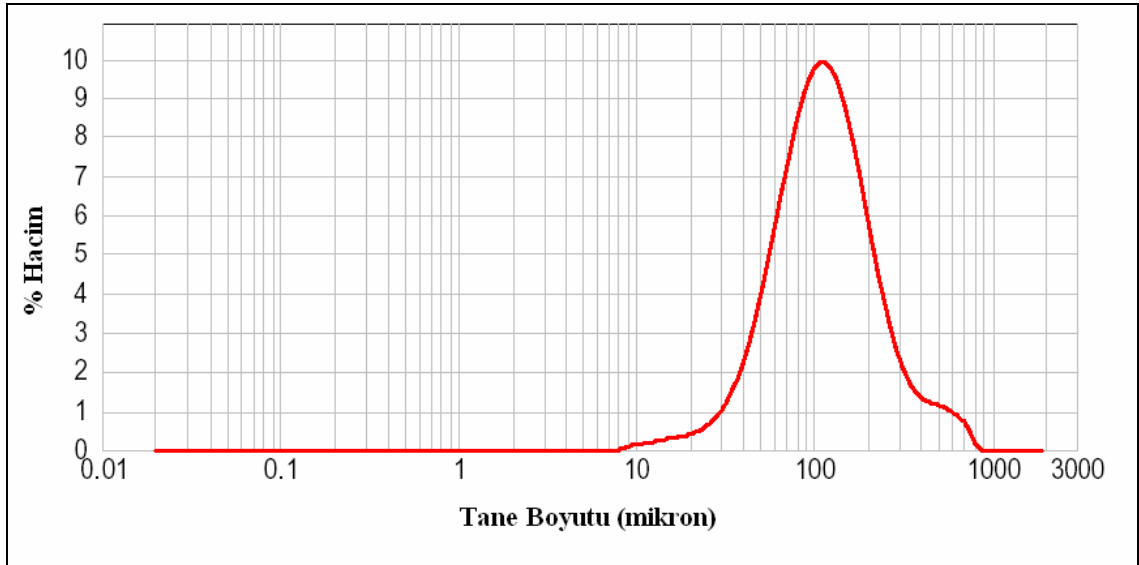
Magnezyum gümüşümsü gri renkte, sıkı hekzagonal kristal yapısına sahip bir metaldir. Periyodik tablonun IIA grubunda yer alan bu metalin atom numarası 12'dir. Magnezyumun 24, 25 ve 26 kütle numaralı üç adet izotopu da mevcuttur [25].

Metalik magnezyum, 1808 yılında ilk kez Davy tarafından cıva katot ile susuz magnezyum klorürün elektrolizi sonucu elde edilmiştir. Bussy de 1828 yılında, ergimiş magnezyum klorür ile metalik potasyum buharının redüksiyona sokulması sonucu bu metali elde etmiştir. Daha sonraki çalışmalarda da, 1833 yılında Faraday dehidre edilmiş sıvı magnezyum klorürü, elektroliz yöntemi ile sıvı magnezyum ve klor gazına ayırmıştır. 1886 yılında Almanya'da ilk endüstriyel magnezyum üretim tesisi açılmıştır. Bu tesiste üretim elektrolitik yollardan yapılırken 1940'lı yıllarda L. M. Pidgeon ilk endüstriyel metalotermik magnezyum üretim tesisini Kanada'da hayata geçirmiştir [25].

Bu projede, Magnezyum ve Metal Tozları Endüstri ve Ticaret A.Ş.™ firmasından satın alınan magnezyum tozu kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan magnezyum tozu (Şekil 4.5) ortalama 143 µm tane boyutundadır (Şekil 4.6).



Şekil 4.5 : Magnezyum tozu.



Şekil 4.6 : Magnezyum metaline ait tane boyut dağılım grafiği.

### 4.1.3 TiB<sub>2</sub> üretimi için kullanılan hammaddeler

#### 4.1.3.1 Titanyum

Elementer titanyum tozu, deneysel çalışmaların belli bir bölümünde elementer bor ile veya bor oksit ve magnezyum karışımı ile beraber kullanılmıştır. Titanyum tozuna ait genel bilgiler aşağıda verilmektedir.

Titanyum, periyodik tablonun IVB grubunda yer alan bir geçiş metalidir. Titanyumun beş adet kararlı izotopu mevcuttur. Bunlar 46, 47, 48, 49 ve 50 atom numaralarına sahiptirler. Dört adet de 43, 44, 45 ve 51 atom numaralarında kararsız izotopu mevcuttur [26].



Titanyum metalinin keşfinde 1791 yılında Gregor'un 1795 yılında da Klaproth'un yapmış oldukları çalışmalar önemli bir yer tutmaktadır. Klaproth'un Macaristan'da yaptığı çalışmalar sonucunda titanyum metalini, titanit ve ilmenit mineralleri üzerinden bilimsel olarak keşfedilmiştir. Titanyum üretimine ait temel reaksiyonların 1800'ler öncesinde bilinmesine rağmen saf titanyum dioksitinin hazırlanması 1908 yılını bulmuştur. Bu çalışmaların geliştirilmesi sonucunda 1916 yılında Norveç'te tamamen bir üretim prosesi kurulabilmiştir. 1910 yılında, Hunter sodyum ile redüksiyon gerçekleştirilerek % 98-99 saflıkta titanyum metalini üretebilmiştir [26].

Titanyumun azot, oksijen ve karbona karşı yüksek afinitesinin bulunması saf, sünek bir metal elde etmeyi zorlaştıran etkenlerdendir. 1922 yılında Van der Arkel tarafından potasyum hekzaflorotitanın sodyum ile inert atmosferde redüksiyonu sonucunda başarılmıştır. Büyük boyutlarda endüstriyel üretimin yapılabilmesi için Kroll prosesi geliştirilmiştir. Bu yöntemle genel anlamda titanyum tetraklorür magnezyum ile reaksiyona sokularak titanyum metalini elde etmeyi sağlanmıştır [26].

Saf titanyum gümüşsü beyaz, sünek bir metaldir.  $\alpha$ -Ti hekzagonal kristal yapısına sahipken, 822,5 °C sıcaklığının üzerinde hacim merkezli kübik  $\beta$  fazına dönüşür. Titanyumun birçok özelliği sahip olduğu kompozisyon ve metal durumuna göre çeşitlilik gösterir. Titanyum metaline ait genel fiziksel özellikler aşağıdaki Çizelge 4.1'de gösterilmiştir.

**Çizelge 4.1 :** Elementer titanyuma ait fiziksel özellikler.

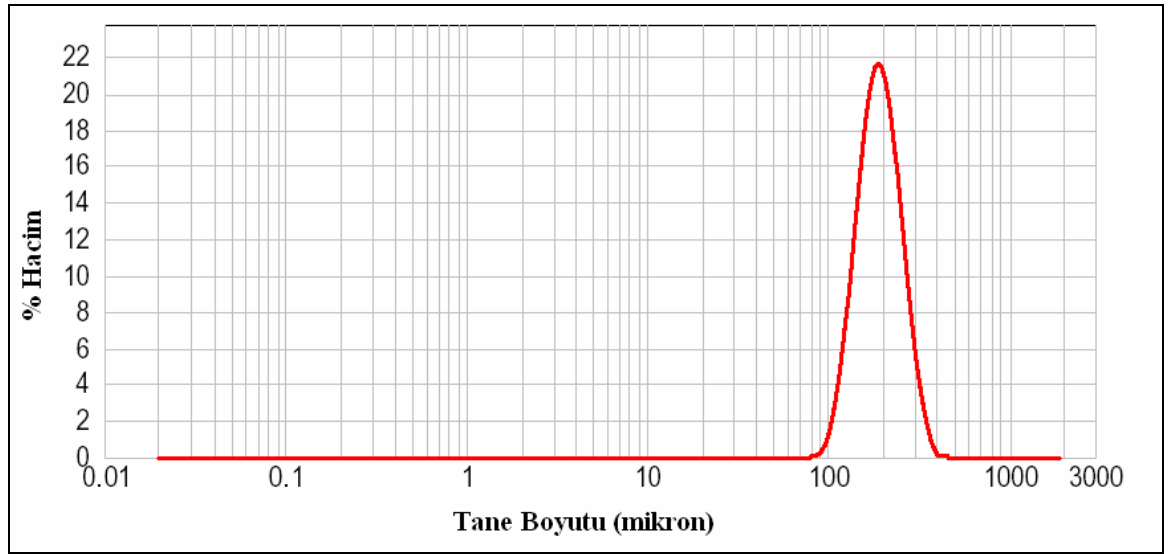
Fiziksel	Özellikleri
Yoğunluk	4,5 g/cm <sup>3</sup>
Isı Kapasitesi (25°C)	0,523 J/gK
Termal İletkenlik (25 °C)	0,221 W/cmK
Elastisite Modülü	100-110 GPa
Rijitlik Modülü (25 °C)	411,8-431,5 GPa
Elektriksel Direnç (25 °C)	42 $\mu\Omega$ cm

Yüksek saflıktaki titanyum metalini, bünyesinde az miktarda da, titanyumun atmosferik gazlar ile oluşturduğu bileşiklerden bulundurulur. Bu empüriteler ve yüzde oranları aşağıdaki Çizelge 4.2'de verilmiştir [26].

**Çizelge 4.2 :** Yüksek saflıktaki titanyumun % empürite oranları.

Empürite	Oranı (%)
O	0,020
N	0,002
C	0,009
H	0,003
Fe	0,001
Al	0,040

Yapılan deneysel çalışmalarda ABCR™ firmanından temin edilen 197 µm tane boyutuna sahip (Şekil 4.7) % 99,5 safiyetteki titanyum tozları kullanılmıştır.



**Şekil 4.7 :** Titanyum tozuna ait tane boyutu dağılım grafiği.

#### 4.1.3.2 Titanyum dioksit

Bu bölümde, titanyum kaynağı olarak kullanılan titanyum dioksit tozuna ait genel bilgiler yer almaktadır.

Titanyum dioksit,  $TiO_2$ , doğada rutil, anataz ve brookit modifikasyonlarında bulunur. Rutil ve anataz endüstriyel olarak büyük miktarlarda üretilirler. Üretilen bu malzemeler pigment ve katalizör olarak kullanılabilirdiği gibi refrakter malzeme üretiminde de kullanılırlar. Titanyum dioksit, sahip olduğu saçılma özelliğinden, kimyasal kararlılığından ve toksik olmayışından ötürü çok önemli bir beyaz pigmenttir.

$TiO_2$ 'nin üç farklı yapısı incelendiğinde rutil en kararlı form olarak gözlemlenir. Bu üç forma ait kristal özellikler Çizelge 4.3'de verilmiştir[26].

**Çizelge 4.3 : TiO<sub>2</sub> fazlarının özellikleri.**

Faz	Kristal Sistem	Latis parametreleri			Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )
		a	b	c	
Rutil	tetragonal	0,4594	-	0,2958	4,21
Anataz	tetragonal	0,3785	-	0,9514	4,06
Brookit	rombik	0,9184	0,5447	0,5145	4,13

TiO<sub>2</sub>'nin ergime noktası 1800 °C'dir. 1000 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda, oksijen kısmi basıncı düzenli bir şekilde artar ve titanyumun farklı oksit formlarının oluşması sağlanır. Bu formların oluşumu malzemenin birçok özelliğinin değişmesine neden olur. Rutil, diğerlerine oranla daha yüksek yoğunluk ve daha kompakt atomik yapıya sahiptir. Ayrıca en sert TiO<sub>2</sub> yapısı da rutil formundadır. Bu mohs skalasında 6,5-7 değerine eşdeğer sertliktedir. Anatazın sertliği ise mohs skalasına göre 5,5 değerindedir.

TiO<sub>2</sub>'nin doğada bulunan mineral fazlarını incelediğimizde farklı oksit yapılarında sekiz çeşit mineralinin varlığını görürüz. Bu titanyum minerallerinden rutil ve ilmenit ekonomik olarak ayrı bir öneme sahiptir. Ayrıca Çizelge 4.4'de bu mineralleri ve içerdikleri TiO<sub>2</sub> oranlarını görebiliriz.

**Çizelge 4.4 : Doğada bulunan Titanyum oksit mineralleri ve % TiO<sub>2</sub> oranları.**

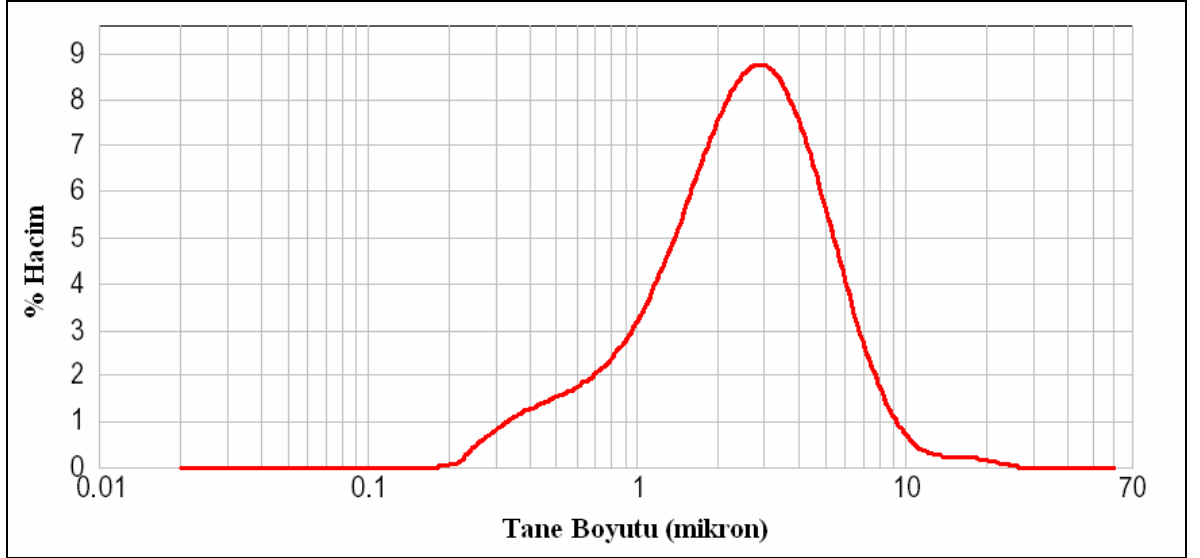
Mineral	Formülü	TiO <sub>2</sub> (% ağırlık)
Rutil	TiO <sub>2</sub>	92-98
Anataz	TiO <sub>2</sub>	90-95
Brookit	TiO <sub>2</sub>	90-100
İlmenit	FeTiO <sub>3</sub>	35-60
Lokosan	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> TiO <sub>2</sub>	60-90
Perovskit	CaTiO <sub>3</sub>	40-60
Titanit	CaTiSiO <sub>5</sub>	30-42
Titanamagnetit	Fe(Ti)Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2-20

Titanyum dioksit amfoter bir malzemedir. Ayrıca kimyasal olarak çok karardır. Konsantre sülfürik asit ve hidroflorik asit içerisinde çözünme gösterir. Yüksek sıcaklıklarda, karbon monoksit, hidrojen ve amonyak gibi redüktan ajanlar ile reaksiyon gösterir. Titanyum dioksit klor gazı ile karbon varlığında 500 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda reaksiyon vererek titanyum tetraklorür oluşturur [26].

Bu çalışmada anataz yapısında olan % 99,9 safiyette ve 3 µm tane boyutundaki (Şekil 4.9) Alfa Aesar™ firmasından temin edilmiş Şekil 4.8’de görülen titanyum dioksit tozu kullanılmıştır.



Şekil 4.8 : Titanyum dioksit tozu.



Şekil 4.9 : Titanyum dioksit tozuna ait tane boyutu dağılım grafiği.

#### 4.1.4 ZrB<sub>2</sub> üretimi için kullanılan hammaddeler

##### 4.1.4.1 Zirkonyum

Bu projede elementer zirkonyum tozu, ZrB<sub>2</sub> üretim deneylerinin bir bölümünde kullanılmıştır. Bu hammaddeye ait genel bilgiler aşağıda verilmektedir.

Zirkonyum elementi IVB grubunda titanyumun altında yer alan 91,22 g/mol atom ağırlığına sahip bir geçiş metalidir. Zirkonyumun ayrıca 86, 87, 88, 89, 93, 95 ve 97 kütle numarasına sahip kararsız izotopları bulunmaktadır. Bu izotoplardan Zr<sup>89</sup> ve Zr<sup>95</sup> olanları radyoaktiftir ve bunlar radyoaktif indikatör olarak kullanılır [27].

Zirkonyumun tarihsel geçmişine baktığımızda; Klaproth tarafından 1789 yılında keşfedilmiştir ve bu kimyacının yapmış olduğu çalışmalar sonucunda zirkon mineralinden zirkonyum dioksit ayrılabilmiştir. Serbest zirkonyum ilk defa 1824 yılında Berzelius tarafından sodyum varlığında potasyum florozirkonatın redüklenmesi sonucu meydana getirilmiştir. Yüksek saflıkta kompakt zirkonyum ise, Van der Arkel ve De Boer tarafından termal disosiasyon metodu kullanılarak 1925 yılında üretilmiştir. Saf zirkonyum metali birçok önemli fiziksel ve kimyasal özelliğe sahiptir. Son yıllarda dünyada zirkonyum üretimi çok hızlı bir şekilde artmaktadır. 50'li yılların sonunda bu üretim Amerika'da yıllık 1500 ton seviyelerine ulaşmıştı [27].

Zirkonyumun yer kabuğunda bulunma oranı  $\% 2,8 \times 10^{-2}$ 'dir. En yaygın olarak bilinen zirkonyum mineralleri baddeleyit ve zirkonyum dioksit ( $\% 94 \text{ ZrO}_2$ ,  $\% 1,2 \text{ HfO}_2$ )'dir. Bu iki mineral dışında düşük oranlarda, kompleks yapıda farklı formları da mevcuttur. Ayrıca bu minerallerin dışında zirkonyum titanat, niyobat ve nadir toprak silikatları gibi birçok mineralde empürite olarak da bulunur [27].

Deneylerde kullanılan zirkonyum tozu ABCR<sup>TM</sup> firmasından temin edilmiştir. Bu toz  $\%99,5$  safiyette olup  $4 \mu\text{m}$  tane boyutuna sahiptir.

#### **4.1.4.2 Zirkonyum dioksit**

Oksit temelli  $\text{ZrB}_2$  üretim proseslerinde zirkonyum dioksit tozu kullanılmıştır. Bu bölümde bu toza ait genel bilgiler verilmiştir.

Zirkonyum dioksit,  $\text{ZrO}_2$ , zirkonyum metalinin en kararlı oksit fazıdır. Kararlı zirkonyum dioksit kübik, tetragonal ve monoklinik olarak 3 farklı kristal formunda bulunur. Saf zirkonyum dioksit beyaz, kristal formunda yüksek refrakter özelliklerine sahip ve  $2700 \text{ }^\circ\text{C}$  ergime noktası olan bir malzemedir. Bu metalin  $1800 \text{ }^\circ\text{C}$ 'deki buhar basıncı yaklaşık olarak  $4,5 \times 10^{-7} \text{ atm}$ 'dir [27].

Zirkonyum dioksit doğada baddeleyit minerali olarak bulunur. Tipik baddeleyit minerali siyah prizmatik kristaller formundadır. Sahip olduğu siyah renk içeriğindeki demir ve mangan empüritelerinden kaynaklanır. Oda sıcaklığında  $5,38 \text{ g/cm}^3$  yoğunluğa sahiptir.

Saf zirkonyum dioksit istenen saflık derecesine bağlı olarak farklı yöntemlerle hazırlanır. Mineral içerisindeki asit çözünürlüğü bulunan oksitler öğütölme adımının ardından sülfürik asit veya hidroklorik asit yardımıyla giderilir. Ayrıca asit ile giderilemeyen diğer empüriteler klorlama yöntemi ile ayrılır ve yüksek saflıkta  $ZrO_2$  eldesi sağlanır.

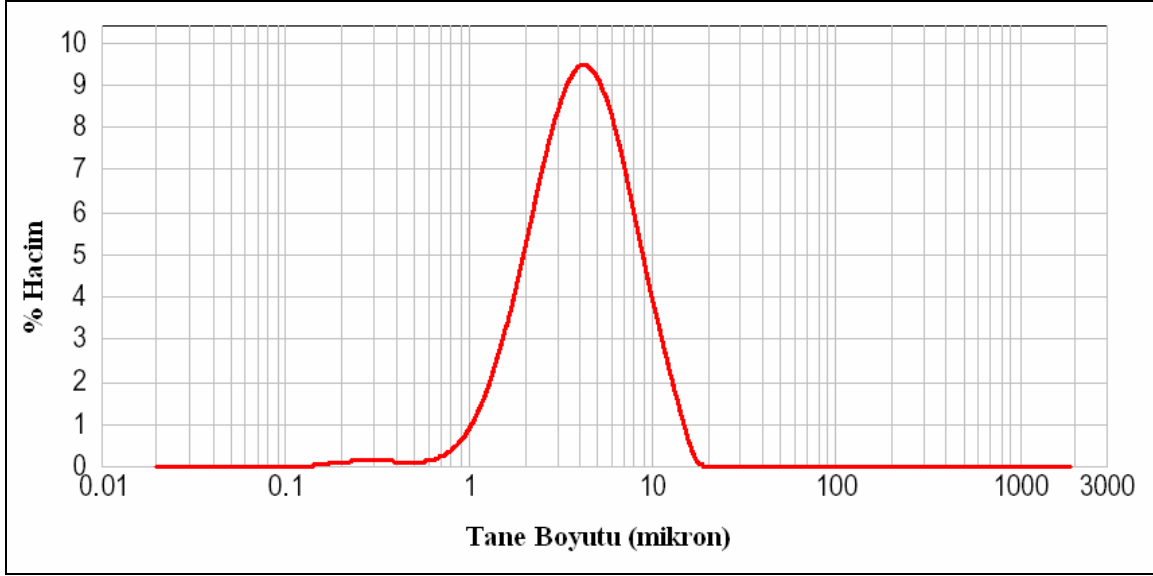
Endüstride zirkonyum dioksit, zirkonyum silikat veya zirkonyum sülfatın karbon yoluyla 1400 °C'de elektrik ark fırını içerisinde reaksiyona sokulmasıyla hazırlanabilir.

Laboratuar ortamında, zirkonyum hidroksit veya zirkonyum tuzlarının ateşlenmesi ile beyaz kompakt olmayan toz zirkonyum dioksit hazırlanır. Saf zirkonyum dioksinin yoğunluğu 5,7 g/cm<sup>3</sup>'tür. Oda sıcaklığında bu molekül, monoklinik kristal formunda bulunurken 1000 °C'ye ısıtıldığında tetragonal formda malzeme elde edilir [27].

Deneylerde kullanılan  $ZrO_2$  tozu (Şekil 4.10) ABCR™ firmasından temin edilmiştir. Bu toz % 99 safiyette olup 4,8 µm tane boyutuna (Şekil 4.11) sahiptir.



**Şekil 4.10 :** Zirkonyum dioksit tozu.



Şekil 4.11 : Zirkonyum dioksit tozuna ait tane boyutu dağılım grafiği.

#### 4.1.5 HfB<sub>2</sub> üretimi için kullanılan hammaddeler

##### 4.1.5.1 Hafniyum

Elementer hafniyum tozu HfB<sub>2</sub> üretiminin bazı aşamalarında kullanılmış olup bu bölümde toz hakkında genel bilgiler yer almaktadır.

1922 yılına kadar, zirkonyum ve bileşiklerinin içerisinde az miktarda bulunan ve 72 atom numarasına sahip bir kimyasal elementin varlığının bilimsel ispatı yapılamamıştı. 1870 yılında, bu elementin varlığı Mandeleev tarafından tahmin edilmişti. Hafniyumun en önemli özelliklerini N. Bohr atomik yapının elektron teorisinden yola çıkarak öngörmüştür. 1922 yılında, Hevesy ve Coster adındaki iki bilim adamı Norveç zirkonlarının X-Ray spektroskopik araştırmalarını yaparlarken, 72 atom numarasına sahip element için hesaplanan karakteristik çizgilere denk gelen yeni X-Ray çizgileri keşfetmişlerdir. Bu araştırmalar sonucunda Hevesy ve Coster hafniyum olarak isimlendirdikleri 72 atom numarasına sahip metali keşfettiklerini duyurmuşlardır [27].

Hafniyum IVB grubunda titanyum ve zirkonyum metallerinin ardında yer alan 178,49 g/mol atom ağırlığına sahip geçiş metalidir. Hafniyumun altı çeşit kararlı izotopu bulunur. Bunlar, 174, 176, 177, 179 ve 180 kütle numaralarına sahiptirler. Ayrıca 172, 175 ve 180 kütle numaralarına sahip üç adet kararsız izotopu vardır. Bu kararsız izotoplardan yarılanma süresi 46 gün olan 181 kütle numaralı izotop nükleer reaktörlerde kullanılır.

Hafniyum bileşikleri, Hevesy tarafından potasyum florozirkonat-florohafnatın kademeli kristalizasyonu sonucu elde edilmiştir. Daha sonraki çalışmalarında Hevesy, potasyum hafnatın sodyum metali ile redüksiyona sokulması sonucunda saf hafniyum metalini üretmiştir. Kompakt biçimlendirilebilir hafniyum, De Boer ve Fast tarafından iyodür metodu kullanılarak oluşturulmuştur. İkinci dünya savaşını takip eden yıllarda hafniyum metali endüstride çok fazla kullanılmaya başlanmıştır. Bunun sonucunda Amerika’da 1955 yılında 1,5 ton düzeyinde olan hafniyum üretimi 1958’lerde 10 tona kadar çıkmıştır. Sahip olduğu termal nötron yakalama kesiti sıcak su içerisindeki korozyona karşı yüksek direnci ve kimyasal özellikleri bakımından hafniyum termal nükleer reaktörler için control mili üretiminde tercih edilen bir malzemedir.

Hafniyumun yer kabuğundaki bulunma oranı  $\% 4 \times 10^{-4}$ ’dür. Hafniyum dağınık halde bulunan elementlere en güzel örnektir. Daima zirkonyumun yanında yan metal olarak bulunur. Kendine ait mineral formu bulunmamaktadır. Hafniyum her zaman zirkonyum minerallerinin kristal latisinin içerisine yerleşmiş olarak bulunur. Bu minerallerin içerisindeki hafniyum:zirkonyum oranı 0,01–0,02 arasında değişmektedir.

Yüksek saflıktaki hafniyum metali aynı zirkonyumda olduğu gibi yüksek esneklik gösterir ve bu özelliğini düşük sıcaklıklara kadar korur.

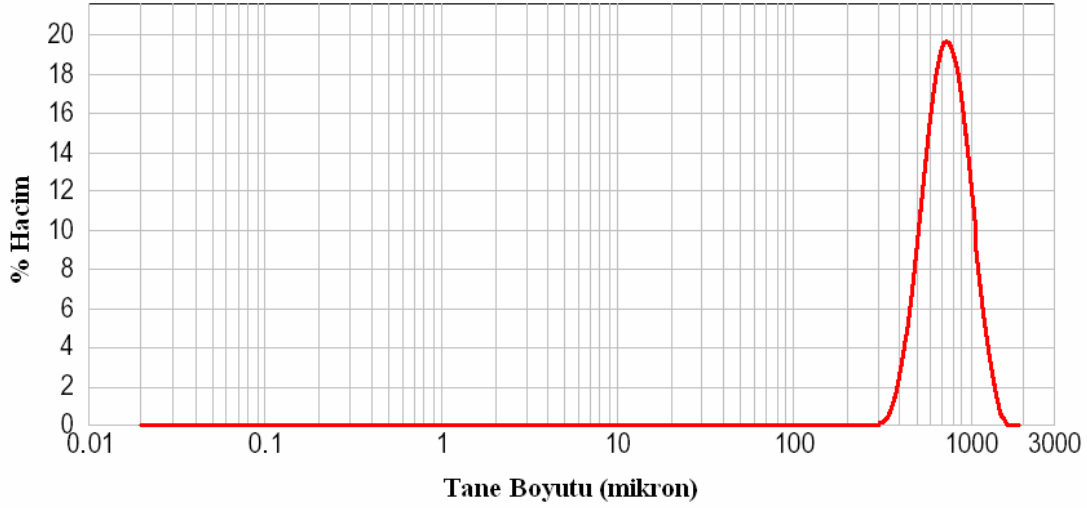
Hafniyum korozyona karşı yüksek direnç gösteren bir metaldir. Bunun dışında hafniyum, yüksek sıcaklıklarda hidrojen, halojen, azot, kükürt, karbon, silisyum ve bor ile bileşik oluşturma eğilimi gösterir [27].

DeneySEL çalışmalarda kullanılan  $\% 99,6$  saflıktaki hafniyum tozu (Şekil 4.12) ABCR<sup>TM</sup> firmasından alınmıştır. Ortalama tane boyutu 773  $\mu\text{m}$ ’dir (Şekil 4.13).



**Şekil 4.12 :** Hafniyum tozu.





**Şekil 4.13** : Hafniyum tozuna ait tane boyutu dağılım grafiği.

#### 4.1.5.2 Hafniyum dioksit

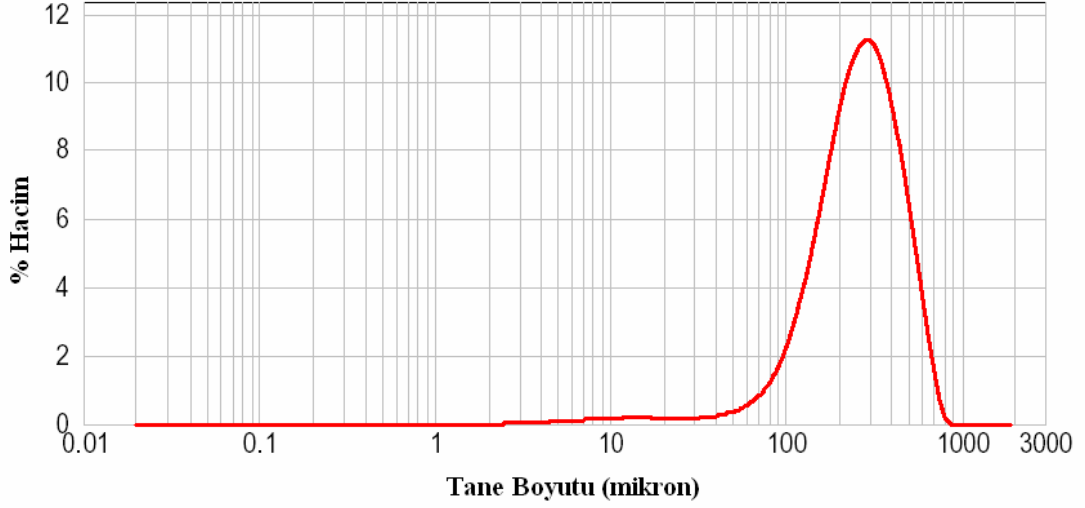
HfO<sub>2</sub>, hafniyum metalinin en kararlı oksit formudur. Hafniyum dioksit çok kararlı, beyaz, refrakter özellikleri son derece iyi ve ergime noktası 2900 °C olan bir bileşiktir. Bu molekülün biri amorf üçü kristal olmak üzere dört adet formu mevcuttur. HfO<sub>2</sub>, hafniyum tuzu veya hidroksitinin ateşlenmesi ile oluşturulur. 400 °C altındaki sıcaklıklarda amorf yapıda dioksit elde edilirken 480 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda yapı monoklinik kristal formuna dönüşür. Saf hafniyum dioksit yoğunluğu 9,68 g/cm<sup>3</sup>'tür [27].

Deneysel çalışmalarda kullanılan ve ABCR™ firmasından temin edilmiş olan hafniyum dioksit tozu (Şekil 4.14) % 99,6 safiyettedir, ortalama tane boyutu 285 µm'dir

(Şekil 4.15).



**Şekil 4.14** : Hafniyum dioksit tozu.



Şekil 4.15 : Hafniyum dioksit tozuna ait tane boyutu dağılımı grafiği.

#### 4.1.6 LaB<sub>6</sub> üretimi için kullanılan hammaddeler

##### 4.1.6.1 Lantan

Bu bölümde lantan tozuna ait bazı genel bilgilere yer verilmiştir. Elementer tozlardan üretim yapılan proseste kullanılan bu toz hakkındaki bilgiler aşağıda bulunmaktadır.

Atom numarası 57 olan lantan metali lantanit grubunda yer almanın dışında bu gruba ismini de vermektedir. Lantan 6,145 g/cm<sup>3</sup> yoğunluğa ve 138,90 g/mol atom ağırlına sahiptir. Ayrıca bu metalin 921 °C sıcaklıkta ergime noktası ve 3457 °C sıcaklıkta da kaynama noktası bulunmaktadır. Lantan yapı olarak bıçak ile kesilebilir derecede sünek ve yumuşak bir metaldir [28].

Lantan ilk kez 1839 yılında İsveçli bilim adamı Carl Gustav Mosander tarafından keşfedilmiştir [28].

Deneysel çalışmalarda, % 99,99 saflıkta ve 50 µm tane boyutuna sahip lantan tozu kullanılmıştır. Lantan tozu ABCR firmasından temin edilmiştir.

##### 4.1.6.2 Lantan oksit

Bu bölümde LaB<sub>6</sub>'ün üretimi için kullanılan hammaddelerden biri olan La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'e ait genel bilgilere yer verilmiştir.

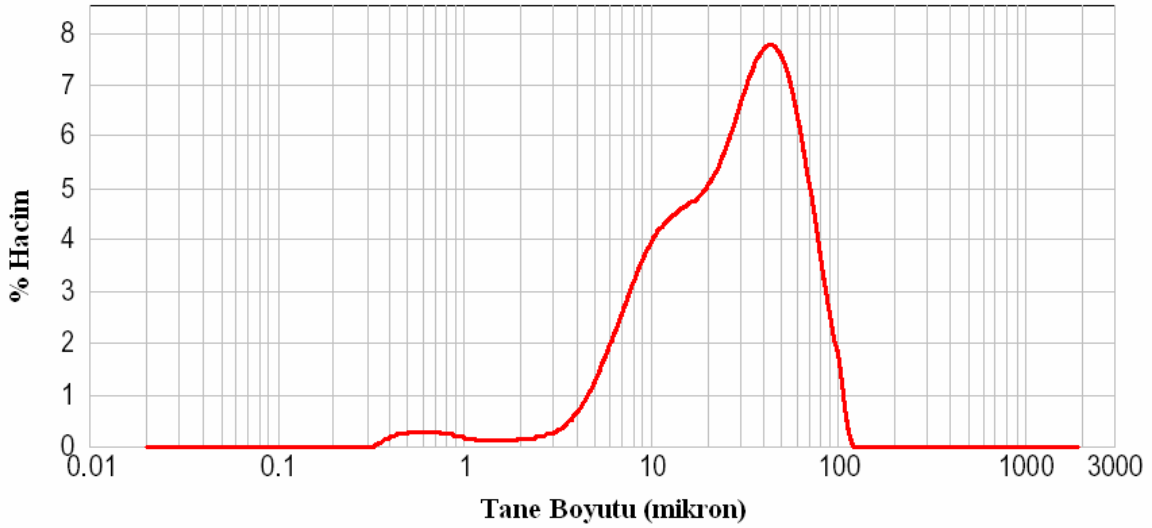
Lantan oksit, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kimyasal bileşiminde nadir toprak metali lantan ve oksijen bulunduran bir malzemedir. Ferroelektrik malzemelerin geliştirilmesinde ve optik malzemelerinin içeriğinde kullanılan bu borürün çok büyük bir bölümü laboratuvar

boyutlarında üretilmektedir. Lantan oksit in katı fazda beyaz renkli olan türü su içerisinde çözünme göstermezken safiyeti yüksek asitler içerisinde çözünür. Bu borür kokusuzdur. Lantan oksit p-tipi yarı iletken özellikler göstermektedir, çünkü sıcaklıktaki artış direncini düşürmektedir. Oda sıcaklığındaki direnci  $10^3 \Omega\text{cm}$ 'dir [29].

Bu projede  $\text{LaB}_6$  üretiminde kullanılan  $\text{La}_2\text{O}_3$  tozu (Şekil 4.16), ABCR firmasından alınmış olup, % 99,99 safiyettedir ve 34  $\mu\text{m}$  tane boyutundadır (Şekil 4.17).



Şekil 4.16 : Lantan oksit tozu.



Şekil 4.17 : Lantan oksit tozuna ait tane boyutu dağılım grafiği.

## 4.2 DeneYlerde Kullanılan Teçhizat ve Cihazlar

### 4.2.1 Kapalı ortam kutusu (Glove-Box)

DeneYlerde, üniversitemizin bünyesinde bulunan Plas Labs™ 818-GB Model Glove-Box cihazı (Şekil 4.18) kullanılmıştır. Bu tip glove-box cihazları laboratuvar tarzında olup izolasyon ve inert atmosfer istenen uygulamaların kullanımı için üretilmiştir. Üniteleri, dış çevrenin atmosferinden kolaylıkla arındırılan bu cihaz hassas araştırmalar için oldukça elverişlidir. Kullanılan Glove-Box 489 litre hacime sahiptir.

Cihaz iç atmosferi korumak amacıyla iki ayrı hücre olarak dizayn edilmiştir. Hacmi yaklaşık 20 litre kadar olan küçük hücrenin bulunduğu bölmeye yerleştirilen numune, bu hücreye vakum uygulanarak iç basıncın -20 atm'e getirilmesi ve daha sonrasında bu hücreye argon gazı verilip dış atmosferin üzerine çıkılması ile inert atmosferde tutulmuş olur. Bundan sonraki aşamada ise numune, içerisinde inert atmosfer sağlanmış büyük hücreye alınır ve tüm işlemler bu hücre içerisinde gerçekleştirilir [30].



Şekil 4.18 : Kapalı ortam kutusu (Glove-Box).

### 4.2.2 Spex 8000D mikser/öğütücü™

Yapılan deneysel çalışmaların öğütme adımı için tercih edilen iki öğütücü tipinden biri Spex Mikser/Öğütücü™'dir (Şekil 4.19). Bu tip değirmenler laboratuvar çalışmalarında sert ve gevrek malzemelerin öğütülmesi için kullanılırlar. Ayrıca literatürde bu tarz değirmenlerden çalkalayıcılı değirmen veya yüksek enerjili bilyalı değirmen olarak da söz edilir. Bu cihaz sağ ve sol olarak iki ayrı kavanoz kapanına

sahiptir. Bu özellik de farklı çalışmalar için kullanım kolaylığı sağlar. Cihaz için dizayn edilmiş olan kavanozların iç hacmi maksimum 10 g toz ürün almaya elverişlidir. Bu tarz değirmenler mekanik alaşımlama işlemleri için çok verimlidirler [31].

Cihazın en önemli özellikleri, ayarlanabilir zaman sayacı ve soğutma fanıdır. İki ayrı eksenle karıştırma yapması da diğer değirmenlerden onu ayıran en belirgin özelliğidir. Spex değirmende eğer istenirse karşılığında boş kavanoz yerleştirmek kaydı ile tek numune ile de üretim yapılabilir [32].

Bu cihaz için kabul edilebilir maksimum bilya:toz oranı 20:1. Ayrıca bu değirmende 1425 rpm'lik devir ile öğütme işlemi yapılabilir. Öğütücü kavanoz veya bilyalar öğütülen tozun cinsine göre paslanmaz çelik, volfram karbür, zirkonyum oksit veya silisyum nitrid olarak kullanılabilir [32].



Şekil 4.19 : Spex 8000D mikser öğütücü.

Bu cihaza ait teçhizat Şekil 4.20'da verilmiştir. Kullanılan paslanmaz çelik kavanozlar 50 ml hacimli olup içerisine yerleştirilen paslanmaz çelik bilyalar 6 mm'dir.



(a)

(b)



(c)

**Şekil 4.20 :** (a) Spex 8000D mikser öğütücüde kullanılan paslanmaz çelik kavanozun açık gösterimi,

(b) Spex 8000D mikser öğütücüde kullanılan paslanmaz çelik bilyalar,

(c) Bu cihaza ait öğütme kavanozunun içerisine bilyalar yerleştirildikten sonraki kapalı hali.

#### **4.2.3 Gezegen tipindeki bilyalı değirmen**

Deneysel çalışmalarda bir diğer öğütücü sistem olarak düşük enerjili bilyalı değirmen adıyla da anılan Fritsch Pulverisette™ marka Gezegen Tipindeki Bilyalı Değirmen (Şekil 4.21) kullanılmıştır. Bu cihaz 2 veya 4 adet 500 ml hacimli öğütme kapları ile beraber kullanılır. Adından da anlaşılacağı gibi öğütme mantığı gezegenlerin dönüş hareketi ile aynıdır. Kaplar, bir mekanizma ile kendi çevrelerinde dönerken aynı anda 4 kabın oturduğu diskin de dönmesi sonucu bir merkez çevresinde de dönüş hareketi yapmış olurlar. Bu da devri diğer değirmenlere göre daha düşük olan bu cihazın ayrı bir özelliğe sahip olmasını sağlar [33].

Öğütme kapları ve öğütücü bilyalar alümina, zirkonyum oksit, volfram karbür, silisyum nitrür veya paslanmaz çelik olarak seçilebilir. Cihazın dönme devri 400 rpm'dir. Yaklaşık 120 kg ağırlığındaki bu cihaz öğütme sonucu 1 µm altı toz üretiminde kullanılır [33].



**Şekil 4.21** : Gezegen tipi bilyalı değirmen.

Bu değirmende  $TiB_2$  üretiminde kullanılan teçhizatlar Şekil 4.22'de verilmiştir. Şekil 4.22 (a)'da görülen alümina kavanoz 500 ml hacme, Şekil 4.22 (b)'de görülen alümina bilyalar da 10 mm çapa sahiptirler.



(a)

(b)

**Şekil 4.22** : (a) Gezegen tipi bilyalı değirmende kullanılan alümina kavanoz.

(b) Gezegen tipi bilyalı değirmenin alumina kavanozunda kullanılan alumina bilyalar. Gezegen tipi bilyalı değirmenin kullanıldığı  $ZrB_2$ ,  $HfB_2$  ve  $LaB_6$  üretimine ait deneylerde zirkon kavanoz ve bilya malzemesi tercih edilmiştir; Şekil 4.23'de verilmiştir. Şekil 4.23 (a)'da görülen zirkon kavanoz 500 ml hacme, Şekil 4.23 (b)'de görülen zirkon bilyalar da 10 mm çapa sahiptirler.



(a)

(b)

**Şekil 4.23 :** (a) Gezegen tipi bilyalı değirmende kullanılan zirkon kavanoz,

(b) Gezegen tipi bilyalı değirmenin zirkon kavanozunda kullanılan zirkon bilyalar.

#### 4.2.4 Turbula™ homojenleştirme cihazı

Bu çalışmada Turbula™ marka T10B model homojenleştirme cihazı (Şekil 4.24) kullanılmıştır. Bu cihaz farklı boyut ve ağırlıktaki tozların homojen bir karışım oluşturması için kullanılır. Karıştırma ortamı kuru-yaş, kuru-kuru veya yaş-yaş olarak seçilebilir. Bu homojenleştiricinin veriminin yüksek olmasının en önemli nedeni döndürme, çevirme ve ters çevirme hareket adımlarını içeren bir prensibe dayanarak çalışmasıdır [34].



**Şekil 4.24 :** Turbula Homojenleştirme Cihazı.

#### 4.2.5 Ultrasonik banyo

Değirmende yapılan öğütme işleminin ardından ürün tozun yan ürünlerden ayrılarak saf ve temiz toz üretilebilmesi için asit liçine maruz bırakılması gerekmektedir. Bu adım için verimliliği arttırabilmek adına Bandelin Sonorex™ marka RK 100 model Ultrasonik Banyo (Şekil 4.25) kullanılmıştır. 35 kHz'lik frekans yaratabilen bu cihaz



2 l'lik sıvı şarj hacmine sahiptir ve 1-15 dk. arası zaman ayarı yapılarak çalıştırılabilir [35].



**Şekil 4.25 :** Ultrasonik Banyo.

#### **4.2.6 Santrifüj cihazı**

Liç işleminin ardından ürün tozun liç atıklarından temizlenmesi ve katı sıvı ayrımının rahat bir şekilde yapılabilmesi için TD3<sup>TM</sup> (800B) model Düşük Hızlı Otomatik Santrifüj cihazı (Şekil 4.26) kullanılmıştır. Cihaz maksimum 4000 rpm devirde çalışır ve özellikleri arasında ayarlanabilir zaman sayacı vardır. Merkezkaç etkisi ile ayırma işlemi bu cihazda 15 ml'lik hacimlerde 6 adet kap içerisinde yapılmaktadır [36].



**Şekil 4.26 :** Santrifüj Cihazı.

#### **4.2.7 Etüv**

Gerek hazırlanan numunelerin kurutulması gerekse santrifüj adımının ardından saat camlarına alınan çökeltinin bünyesindeki sıvının uçurulması için etüv önemli bir yer

tutmaktadır. Bu çalışmada Nüve™ marka FN500 model etüv (Şekil 4.27) deneylerin birçok adımında kullanılmıştır. Bu cihaz belirli bir sıcaklığa set edilebilir özellikte olup sıcaklık aralığı 25-200°C arasında değişebilmektedir. Ayarlanabilir sıcaklık değeri için 10 °C hassasiyete sahip olan etüv yaklaşık olarak 120 litre'lik hacme sahiptir [37].



Şekil 4.27 : Nüve FN 500 Model Etüv.

### 4.3 Analizlerde Kullanılan Cihazlar

#### 4.3.1 Bruker™ D8 Advance XRD

Bruker™ marka D8 Advance model X-ışınları difraktometresi cihazı (Şekil 4.28) 20kV-60kV ve 6mA-80mA aralığında full otomatik yüksek gerilim jeneratörü ile çalışmaktadır. Analizlerin tamamı bilgisayar kontrolünde gerçekleşmektedir. Yüksek gerilim jeneratörü ve X-ışınları tüpü su soğutmalı olup, sıcaklık artışına ve su basıncı düşüşlerine karşı otomatik korumalıdır. Sistem X-ışını kaçaklarına karşı korumalı olan, özel bir kabin içerisinde işlemektedir [38].

Ayrıca bu sistem seramik X-ışınları tüpüyle donatılmış olup, değişik dalga boylarında X-ışını üretimi için Cu, Mo veya Cr seramik tüpler kullanılmaktadır. Bu cihazda monokromatize X-ışını elde etmek amacıyla grafit monokromatör veya filtreler kullanılmaktadır. Numuneden difrakte olan X-ışınları NaI(Tl) tipi sintilasyon dedektörü ile toplanmakta ve sisteme bağlı bulunan bilgisayar ünitesi yardımıyla değerlendirilmektedir.

Bu cihazda difraktometre ölçüm çapı 435, 500 ve 600 mm çaplı değerlere sahip olup, ara değerlere ayarlamak da mümkün olabilmektedir. Difraktometre konumu ölçülen

numuneye bağlı olarak yatay ve dūşey olabilmektedir ve konfigürasyonları tüp çeşidine bağlı olarak  $\theta$ - $\theta$  veya  $\theta$ - $2\theta$  olarak seçilebilmektedir.

Numenin ölçüm aralęı  $2\theta$  cinsinden  $-110^\circ$  ile  $168^\circ$  açı aralęında yapılabilmektedir. Standart ölçüm modunda ( $2\theta=10^\circ$ - $90^\circ$ , ve  $0.002^\circ/\text{s}$  tarama adımında) ölçüm süresi 60 dakikadır. Alette minimum adım açısı  $0.0001^\circ$  dir. Bu nedenle numuneden toplanacak veri sayısı oldukça fazla olabilmektedir.

Bu ise sistemin X-ışınları toz difraksiyon tekniğine dayalı olarak yapılmakta olan teorik modelleme (Rietveld metodu gibi) analizlerine uygun olmasını sağlamaktadır. Sistem yüksek sıcaklık toz difraksiyon ölçümleri için de donanımlı olup XRD ölçümleri oda sıcaklığı ile  $1600^\circ\text{C}$  sıcaklığı aralęında yapılabilmektedir. Bu ölçümler sonunda kristalografik faz dönüşümleri, faz geçiş sıcaklıkları, termal genleşme gibi özellikler incelenebilmektedir. Sistem sıcaklığa bağlı olarak oluşan zemin düzeltmesini otomatik olarak ayarlamaktadır [38].



**Şekil 4.28 :** Bruker D8 Advance x-ışınları diffraktometresi.

#### **4.3.2 Malvern™ Mastersizer 2000-tane Boyutu ölçer**

Malvern™ marka Mastersizer 2000 model tane boyutu ölçüm cihazı (Şekil 4.29) endüstriyel büyüme ile beraber laboratuvar sonuçlarının global boyutta kıyaslanabilmesi için geliştirilmiştir. Bu cihaz yardımıyla  $0,02\ \mu\text{m}$ 'dan  $2000\ \mu\text{m}$ 'a kadar tüm tozların tane boyutları hakkında kesin bilgi sahibi edinilebilmektedir. Ayrıca aparatları sayesinde emülsiyon, süspansiyon ve kuru tozlar üzerinde ölçüm yapılabilmektedir. Cihaz için yazılmış bilgisayar programları yardımıyla kolaylıkla

analiz sonuçlarına ulaşılmakta ve diğer ölçümlerle kıyaslama yapılabilmektedir. Bu cihazın ölçüm aparatlarından en önemli ikisi Hydro G ve Scirocco'dur. Bunlardan Hydro G katı halde ölçümü alınamayan numunelerde kullanılır. 800 ml ölçüm haznesi bulunan bu aparata sıvı veya içerisine katı şarj edilmiş sıvı ortam yerleştirilip bakılabilir. Bu aparatta sıvı, bir pompa yardımıyla doldurulurken içeriğindeki tanelerin aglomere olmaması için ultrasonik karıştırma sistemi yardımıyla karıştırılmaktadır. Bir diğer cihaz aparatı Scirocco ise sıvı içerisinden bakılamayan numuneler için kuru ortamda analizlerin yapılmasını sağlar. Kuru taneler vibrasyonlu besleme haznesi yardımıyla farklı titreşimlerde ölçüm ünitesine gönderilirler. Taneler bu vibrasyon yardımıyla ilerlerken diğer bir yandan da çıkış kısmına uygulanan 0,02-4 bar arasındaki değişen hava basıncı sayesinde ölçüm alınabilmektedir [39].



**Şekil 4.29** : Malvern Mastersizer 2000 tane boyutu ölçüm cihazı.

#### **4.3.3 Jeol™ JSM-T330 taramalı elektron mikroskobu (SEM)**

Jeol™ marka JSM-T330 model SEM cihazı kullanılarak, üretilen ara ürün ve final tozların mikroyapılarının gözlenmesi sağlanmıştır. Ayrıca bu cihazda belli bir bölgedeki EDS analizleri alınarak tozun içeriği hakkında da bilgi sahibi olunabilir. Şekil 4.30'de görülen cihaz yardımıyla malzemedeki farklı faz yapılarının belirlenebilmesinin yanında tane boyutu, şekli ve tane sınırları hakkında önemli bilgilere sahip olunmaktadır [40].

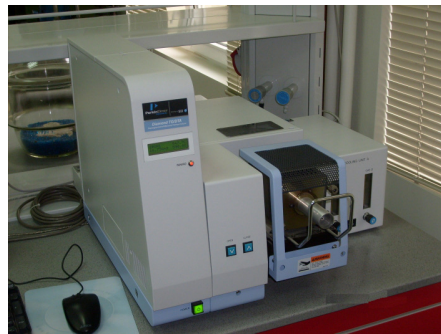


Şekil 4.30 : JEOL marka SEM.

#### 4.3.4 Perkin Elmer™ Diamond TG/DTA

Artan sıcaklığa veya zamana bağlı olarak organik veya inorganik numunelerin kütle değişimini (TGA) ve referans-örnek arasındaki sıcaklık farkını (DTA) aynı anda ölçmektedir. TG/DTA cihazı (Şekil 4.31) ile transformasyon, buharlaşma, süblimleşme, dekompozisyon, dekarbonasyon, dehidrosilasyon, dehidrasyon, organik maddelerin, kömür, yağ ve yakıtların yanma ürünleri, metallerin oksidasyonu, redüklenme, sinterizasyon, korozyon, polimerlerin bozunması gibi uygulamalar yapılabilmektedir.

DTA-TGA analizleri, minerallerin veya farklı türdeki kimyasal maddelerin ısı artışı karşısında göstermiş oldukları ağırlık ve enerji değişimlerini grafiksel olarak belirlemek için kullanılır. DTA-TGA analizleri yardımıyla, minerallerdeki kristalografik dönüşümler, erime, bozunma, su kaybı gibi özellikler belirlenir. Örneğin ağırlık değişimini ve referans ile arasındaki sıcaklık farkını kontrollü bir sıcaklık programı kullanarak ölçer [41].



Şekil 4.31 : Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analiz Cihazı (TG/DTA).

#### 4.3.5 Perkin Elmer™ AAnalyst 800 atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS)

Bu projede liç sonrası elde edilen çözeltiye ait içerik hakkında bilgi sahibi olmak adına kullanılan Perkin Elmer™ AAnalyst 800 spektrometre cihazı (Şekil 4.32) birçok zorlu numune üzerinde yüksek derecede performans göstermektedir [42].

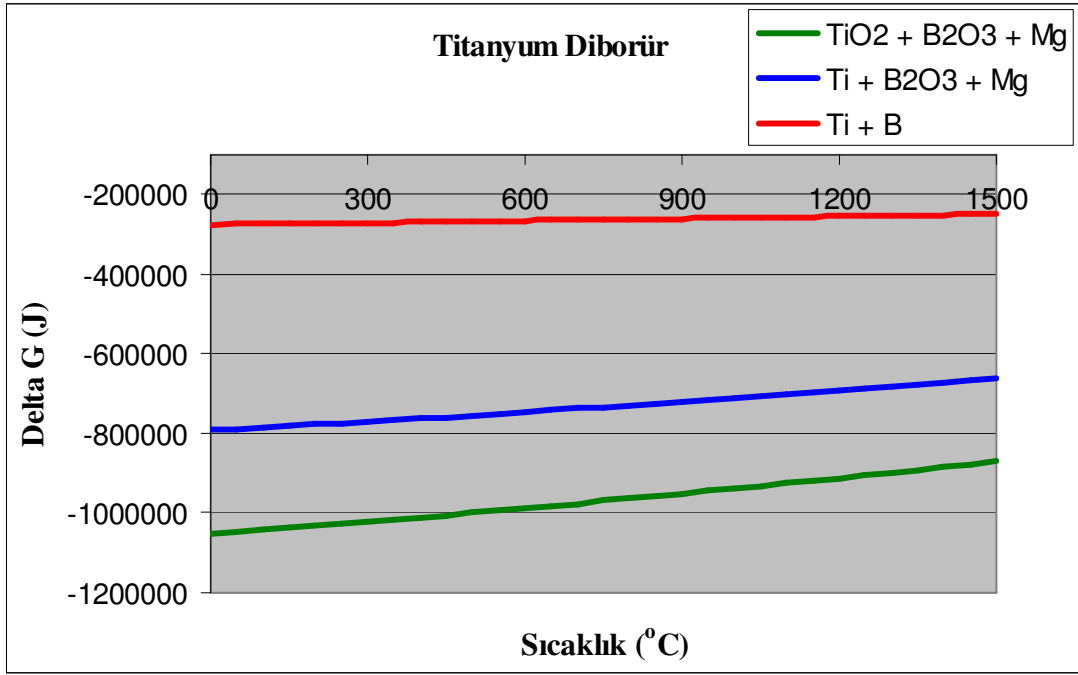


Şekil 4.32 : Perkin Elmer AAnalyst 800 spektrometre cihazı.

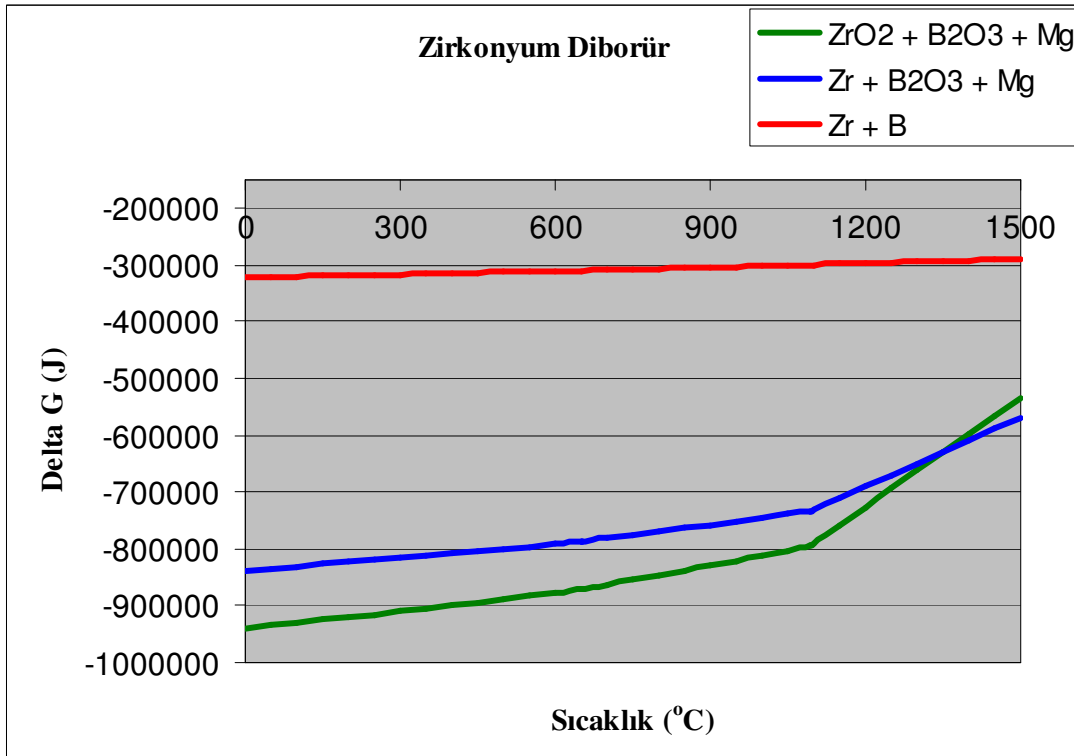
#### 4.4 DeneYlerin Yapılışı

Mekanokimyasal yöntemin prensipleri ile metal borür tozu üretimi için öncelikli olarak hammadde girdilerinin seçimi yapılmalıdır. Bu çalışmada kullanılan titanyum, zirkonyum, hafniyum ve lantan metallerinin oksitlerinden, elementer tozlarından hareketle susuz borik asit varlığında redükleyici olarak magnezyum tozu ilavesi ile bu metallerin borürlerinin üretimi gerçekleştirilmiştir.

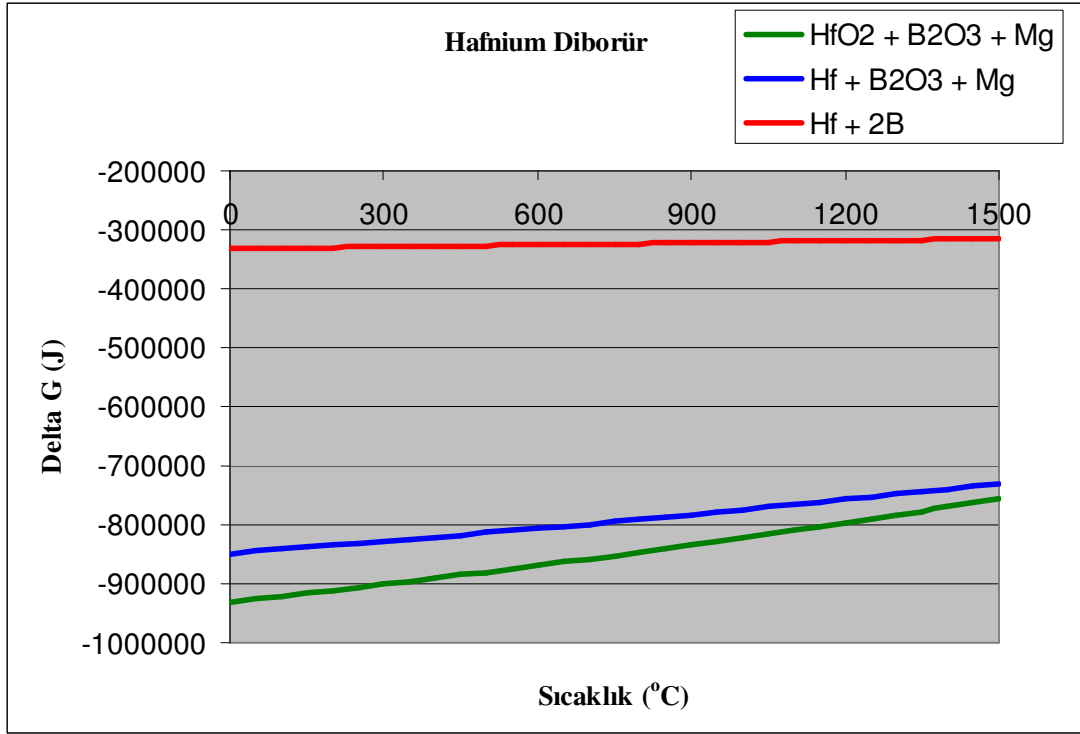
Planlanan deneylere ait reaksiyonlara yönelik delta G-sıcaklık değişimleri FactSage termodinamik simülasyon programında çizilerek aşağıdaki Şekil 4.33, 4.34 ve 4.35'de verilmiştir. Bu grafiklerde metal oksit temelinden yapılan çalışmaların diğerlerine göre daha negatif delta G değerlerine sahip olduğunu görülmektedir. Bu grafikler termodinamik olarak elementel tabanlı üretimin veya oksit formunda bor ile elementel hammaddenin magnezyum varlığında üretimin ana metal ve borun oksitlerinin magnezyum ile redüklenmesine oranla daha pozitif delta G değerlerinde yer aldığını söylüyor. Ancak mekanik alaşımlama ve mekanokimyasal proseste bu termodinamik veriler birebir sonuçlar vermeyebiliyor. Bu çalışmada da bu verilerin uygulanan proselere klavuzluk yapamadığı görülmektedir.



Şekil 4.33 : TiB<sub>2</sub>'ye ait 3 farklı mekanokimyasal üretimin Delta G-Sıcaklık değişimleri.



Şekil 4.34 : ZrB<sub>2</sub>'ye ait 3 farklı mekanokimyasal üretimin Delta G-Sıcaklık değişimleri.



**Şekil 4.35 :** HfB<sub>2</sub>'ye ait 3 farklı mekanikimyasal üretimin Delta G-Sıcaklık değişimleri.

Bu üretim prosesinin ilk aşamasını tozun hazırlanması ve harmanlanması oluşturur. Öncelikle tozlar üzerindeki nemi gidermek için hammaddeler etüv içerisinde 100 °C'de 2 saat kurutulurlar. Bu aşamada kullanılacak öğütücü tipine göre tozun gramajı belirlenir; ki bu deneylerde kullanılan Spex 8000D mikser öğütücü için 6 g, gezegen tipi bilyalı değirmen için 12 g olarak seçilmiştir.

Fazla Mg içeren deneylerin dışında tozun hammadde içeriği sitokiyometrik olarak seçilmiştir. Fazla Mg ilavesinde ise sitokiyometrik olarak hazırlanan tozun üzerine magnezyumun sitokiyometrik oranının ağırlıkça % 5-20 fazlası eklenmiştir. Ayrıca bunun dışında deneylerin bir kısmında, sonuçları kıyaslayabilmek ve etkisini incelemek adına hazırlanan toza % 0,5-2 oranlarında proses kontrol ajanı olarak stearik asit ilavesi yapılmıştır. Hazırlama işleminin ardından toz homojenleştirilmek için turbula tipindeki tambur yardımıyla harmanlanır. Bu işlem ardından toz karışım öğütücü ortama yerleştirilebilir hale gelmiş olur.

Harmanlanan toz; kavanoz ekipmanları ve bilyalar ile birlikte içerisinde inert bir atmosfer ortamı yaratılabilen kapalı ortam kutusuna (Glove Box) yerleştirilir. Bu cihaz yardımıyla karışım ve bilyalar Argon atmosferinde kavanoz içerisine konulur. Öğütme esnasında hava ile hiçbir şekilde irtibat kuramaması için kavanoz sıkıca



kapatılır. Bütün bu işlemlerin ardından, tozun şarjı tamamlanmış bir şekilde kavanozlar kapalı ortam kutusundan alınır. Oksijen ile yanma isteği diğer iki metale nazaran daha yüksek olan magnezyum tozu, öğütme esnasında oksitlenmek için gerekli oksijeni susuz borik asit ve titanyum dioksitten almaya zorlanmış olur.

Öğütme işleminde kullanılan kavanozlar öğütücü tipine göre seçilir. Öğütme işlemi Spex öğütücüde yapılacaksa 50 ml hacimli paslanmaz çelik kavanozlar, gezegen tipi bilyalı değirmende yapılacak ise 500 ml hacimli alümina veya zirkon kavanozlar kullanılır.

Seçilen kavanoz malzemesi ile bilya malzemesi aynı olmalıdır. Gezegen tipi bilyalı değirmen için 10 mm çaplı zirkon veya alumina bilyalar seçilmiş; Spex 8000 D mikser öğütücü için ise 6 mm çaplı paslanmaz çelik bilyalar tercih edilmiştir. Spex öğütücüde  $TiB_2$ ,  $ZrB_2$ ,  $HfB_2$  ve  $LaB_6$  üretilirken, gezegen tipi bilyalı değirmende  $TiB_2$  üretiminde alümina kavanoz ve bilya ile çalışılmış, diğer borürler için zirkon öğütme takımı kullanılmıştır. Sentezleme işlemi sonrasında liç işlemi yer aldığı için öğütme sırasında paslanmaz çelik öğütme aksamından reaksiyon ortamına karışan empüritelerin yarattığı kirlenmenin ürün toz safiyetini büyük oranda etkilemediği görülmüştür.

Öğütme işlemleri iki ayrı değirmen tipinin kullanılmasından ötürü ayrı ayrı değerlendirilmiş ve üretim süreçleri planlanmıştır. Spex değirmende öğütme süresi 3-15 saat arasında değiştirilirken; gezegen tipi öğütücü için liç öncesi ürün tozun oluşum süreci 5-45 saat arasında incelenmiştir.

Öğütme süresinin bitmesiyle birlikte kavanozlar değirmenlerden alınmış ve liç öncesi ürün tozun kavanozlardan çıkarılması işlemine geçilmiştir. Bu aşamada kavanozlardaki tozun reaksiyon sonrası bulk bir yapı oluşturduğu ve dönme yönünde kavanoz diplerine sıvandığı gözlemlenmiştir. Öncelikle kavanozun içindeki bilyalar bir cımbızla alınıp ortamdan uzaklaştırılır. Daha sonra sert ve ucu keskin bir metal yardımıyla sıvanmış olan toz kırılıp ve agatta öğütülerek numune kabına alınmıştır. Liç öncesi ürünün tartılması ile bilya ve kavanoz yüzeyinden alınamayan toz ağırlığının başlangıç kütlelerinin % 7'si civarında olduğu görülmüştür. Bu değer öğütme işlemi için kabul edilebilir düzeydedir.

Öğütme sonrasında liç işlemine geçilmeden önce numune üzerinde gerekli analizler yapılmıştır. Analizlerin doğru sonuç vermesi için tozun homojen dağılması gereklidir

Bundan ötürü liç öncesi ürün toz 30 dk. süreyle homojenleştirme cihazında döndürülmüştür. Bu cihazdan alınan numunenin öncelikle XRD analizi yapılmıştır. Bu aşamada metal borür ve magnezyum oksit fazlarının oluşup oluşmadığı gözlemlenmiştir. Ayrıca reaksiyona girmemiş geçiş metali veya oksidi , bor veya oksidi ve metalik magnezyum olup olmadığı kontrol edilmiştir. Başarılı bir öğütme işleminde kararsız fazların oluşmaması gerekmektedir. Bu analiz, zaman parametresi göz önünde bulundurularak işlemin hangi süre zarflarında verimli bir şekilde yapılabileceğini seçmek adına önemli bir ipucudur. Daha sonra aynı numunelere taramalı elektron mikroskopunda bakılıp EDS analizleri alınmıştır. Bir sonraki analiz aşamasında DTA-TGA cihazı kullanılarak liç öncesi ürün tozların endotermik ve ekzotermik pikleri incelenmiştir.

Liç aşamasına geçildiğinde öncelikle hangi asit ile işlemin yapılacağına karar verilmelidir. Literatürde yapılan araştırmalar ve bilimsel deneyimler seçilen metal borürler için Hidroklorik asit çözeltisinin en uygun liç çözeltisi olacağı yönündedir. Ancak bu aşamada en önemli adım seçilecek HCl konsantrasyonu, katı-sıvı oranı, liç işleminin süresi ve ardından santrifüj işlemini ne kadar uygulanacağıdır. Optimum değerleri elde etmek için bu çalışmada 5 saatlik öğütme sonrası elde edilen ürün toz üzerinde bazı çalışmalar yapılmıştır. Elde edilen sonuçların irdelenmesi sonrasında 1g'lık tozun 3,6 M'lık HCl konsantrasyonun 10 ml'si ile 5dk'lık süre zarfı boyunca ultrasonik banyo içerisine yerleştirilmiş bir beher içinde maruz bırakılmasına karar verilmiştir.

Bu adımın ardından santrifüj cihazına yerleştirilmek üzere bekleyen kapsüllere dökülen liç çözeltisi ayırımın yapılabilmesi için yarı yarıya seyreltilir ve ayırım işlemi başlatılır. Santrifüj cihazı 5dk'lık periyotlar halinde 3 kez çalıştırılır. Her seferinde katı dipten hareket ettirilmeyecek şekilde liç sıvısı ayrı bir cam kaba alınır ve kapsül dolacak şekilde saf su ile seyreltilir. Bu işlem tozun liç sıvısından arındırılmasını sağlar. En son santrifüj aşamasının ardından dipte kalan katı kapsülün yarısı dolacak şekilde saf su ile doldurulup ultrasonik karıştırıcı içerisinde 1 dk bekletilir ve daha sonrasında saat camlarına etüvde kurutulmak üzere dökülür.

Yaklaşık 6 saat 100°C etüvde kurutulan final toz saat camlarının üzerinden kazandıktan sonra numune kabına alınıp tartılır. Ayrıca santrifüj işlemi esnasında alınan liç çözeltisi AAS analizine tabi tutulur. Bu analiz sayesinde HCl liç çözeltisinin metal borür üzerine ne kadar etki ettiği görülmüş olur. Elde edilen tozun

da XRD analizinin yapılması sonrasında MgO pikine rastlanmadan sadece metal borür piklerinin gözlemlenmesi ile beraber başarılı bir liç işlemi yapılmış olduğu bilimsel olarak ortaya koyulur. Bu işlem sonrasındaki aşama ise farklı süre zarflarında öğütme işlemine tabi tutulmuş hammaddelerden elde edilen tozların liç sonrası verimlerinin kıyaslanmasıdır. Bu kıyaslama bize teknolojik açıdan bu borürlerin üretimleri için ciddi bir optimizasyon sağlamamıza yardımcı olmuştur.

## 5. DENEYLERİN SONUÇLARI

IVB grubu metal borürlerin ve lantan hekzaborürün mekanokimyasal yöntem kullanılarak sentezlenmesi sonucu elde edilen tüm veriler ve analizler bu bölümde verilmiştir. Ayrıca ulaşılan analiz değerleri ile ilgili tartışma ve önerilerde bu bölümde yer almıştır. Numunelere ait analizler tamamen toz temeline dayanmakta olup herhangi bir presleme sonucu analiz numunesi oluşturulmamıştır.

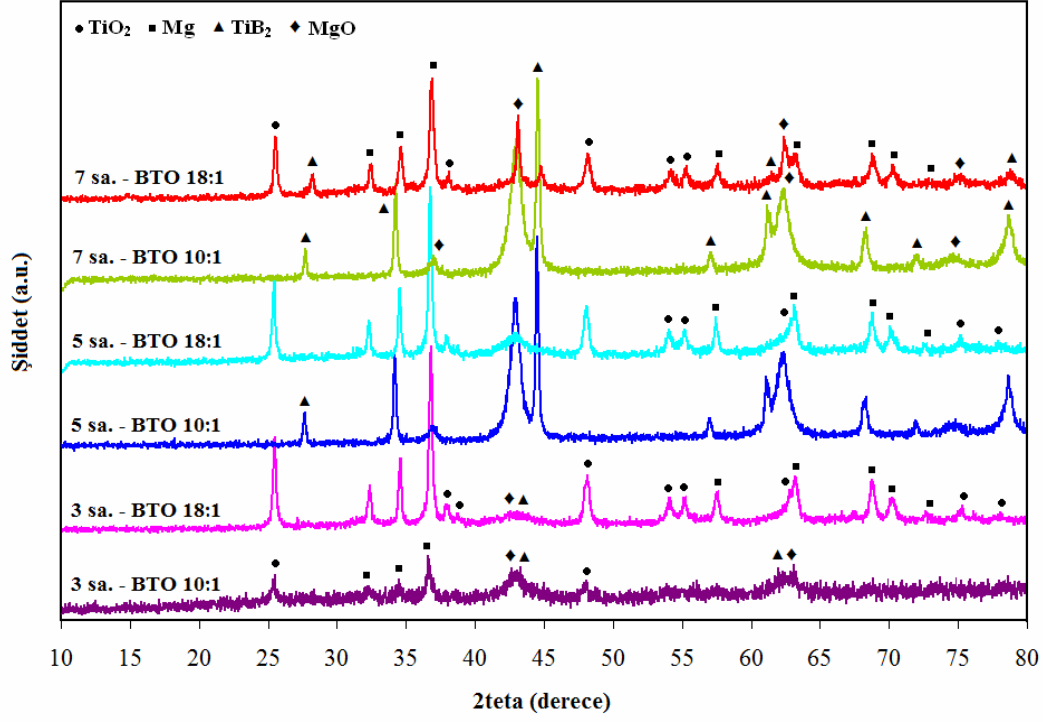
Bu proje süresince üretilen ürünlere ait analizler; liç öncesi ve final ürünün XRD analizi, liç öncesi ürünün DTA analizi, liç öncesi ve final ürünün Mastersizer analizi, liç öncesi ve final ürünün SEM analizi ve de liç işlemi sonrası liç sıvısının AAS analizi şeklindedir. Bu bölümde yukarıdaki analizler detaylı olarak verilmiş ve yorumlanmıştır.

Bundan sonraki kısımda hammadde alt başlıkları altında yukarıdaki analizler verilmiştir.

### 5.1 TiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Mg Hammaddeleri ile Yapılan Deneylein Sonuçları

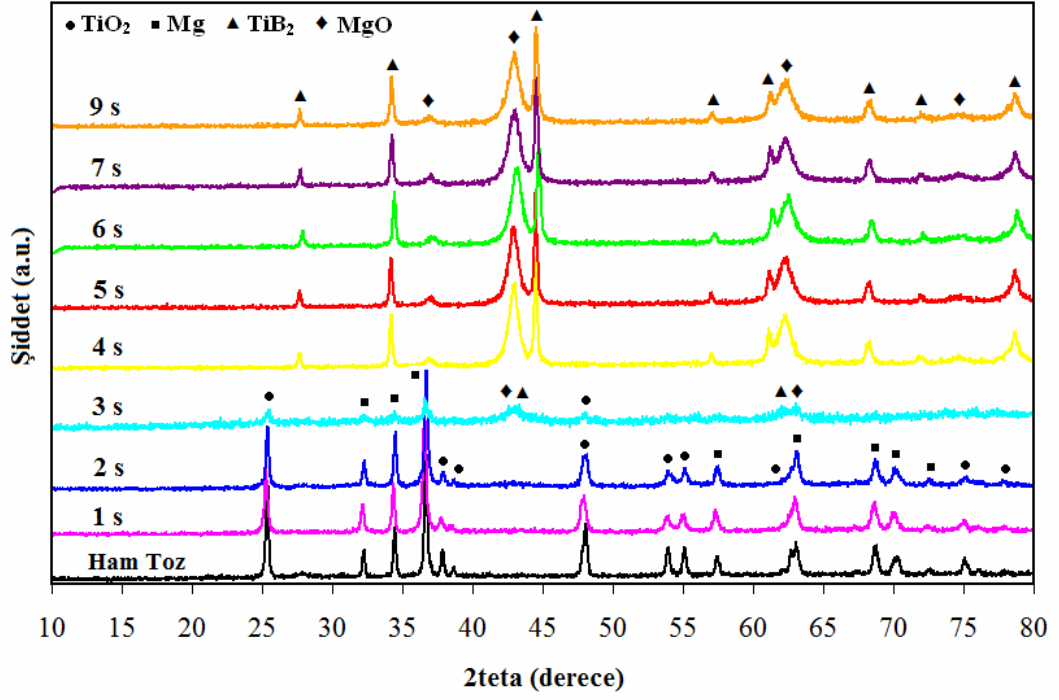
#### 5.1.1 Spex 8000D mikser öğütücüde yapılan deneylerin sonuçları

Bu projede deneysel çalışmalar; sitokiyometrik olarak hazırlanan titanyum dioksit, bor oksit ve metalik magnezyum tozları kullanılarak Spex 8000D mikser öğütücüde, 18:1 bilya-toz oranı ile titanyum diborür üretimi denemeleri ile başlamıştır. Ancak bu çalışmalar sonrasında elde edilen numunelere ait XRD analizleri oluşumun yüzde yüz gerçekleşmediğini göstermiştir. Şekil 5.1’de de görüldüğü gibi 3, 5 ve 7 saatlik öğütme işlemi sonrasında TiB<sub>2</sub> ve MgO fazlarının yanında TiO<sub>2</sub> ve Mg fazlarında bulunmaktadır. Bu durum mekanik alaşımlamanın soğuk kaynaklanma kırılma adımları arasında üretim için gerekli olan dengenin tam anlamıyla sağlanamadığı veya yüksek enerji nedeniyle üretimin gerçekleşip tekrar bozulduğu anlamına gelebilmektedir. Daha sonra bilya-toz oranı parametresinin düşürülerek 10:1 oranlarında yapılan deneylerde daha verimli bir üretimin gerçekleştiği anlaşılmıştır. Bu üretimlerin tamamına ait XRD analizlerinin kıyaslanması Şekil 5.1’de verilmiştir.



**Şekil 5.1** : Bilya-Toz oranı 18:1 olan farklı saatlerdeki ürünlerin XRD analizlerine ait grafik.

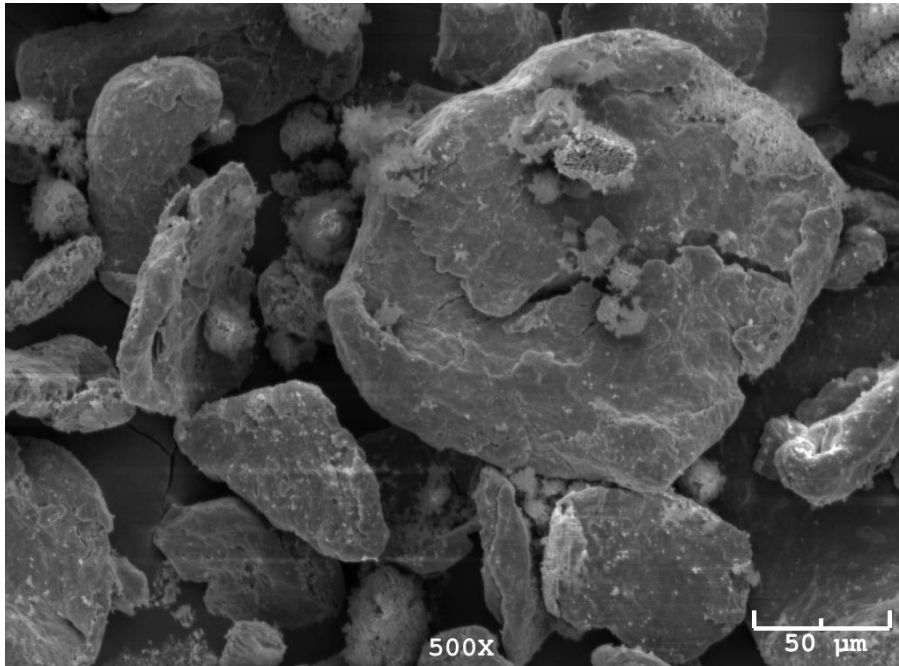
Parametrelerden biri olan bilya-toz oranı için 10:1 değerine karar verildikten sonra  $TiB_2$  için en verimli üretim süresini seçmek adına çalışmalara devam edilmiştir. Bu çalışmalarda farklı sürelerde üretilen tozların analizleri kıyaslanmıştır. Aşağıdaki Şekil 5.2’de verilen grafikte ham toz (başlangıç harmanı) ve 1-9 saat arasında yapılan öğütme adımı ile elde edilen tozlara ait XRD analizleri gösterilmiştir. Bu analizler ile 3.saatten itibaren  $TiB_2$  oluşumunun başladığı ve 4.saatten itibaren hammadde tozlarına ait hiçbir pikin bulunmadığı gösterilmiştir.



**Şekil 5.2 :** Ham toz ve 1-9 saat arası öğütme sürelerindeki liç öncesi ürünün XRD analizlerine ait grafik.

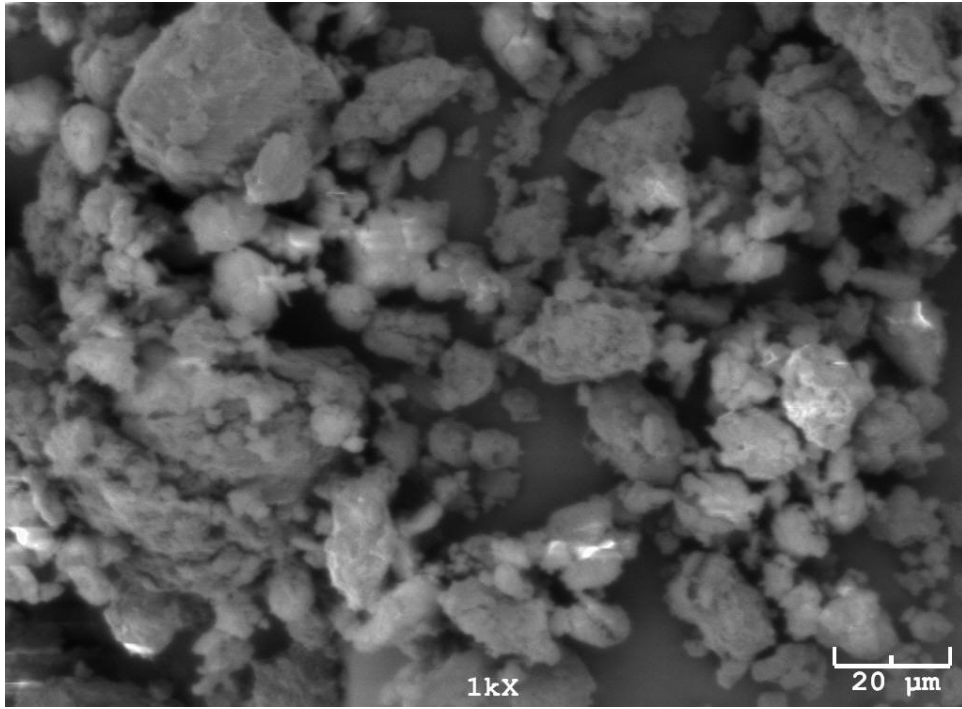
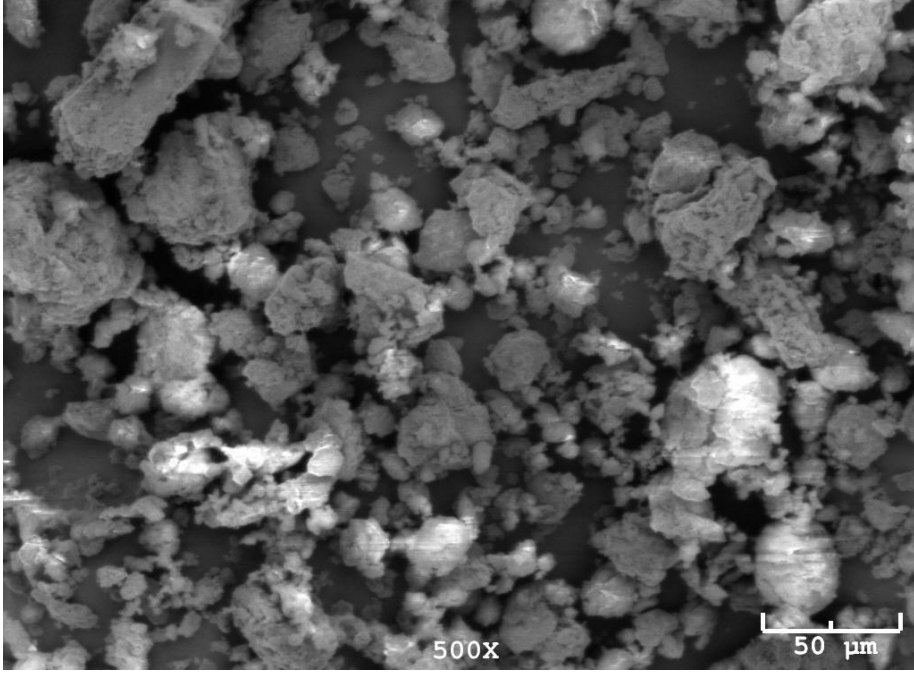
Ham toz ve 1-9 saat arası öğütmelere ait SEM görüntüleri aşağıda yer almaktadır. Bu resimler sayesinde tozlara ait tane boyutları hakkında bilgi sahibi olunmuştur.

Ham toza ait 500 büyütmedeki SEM görüntüleri Şekil 5.3’de verilmiştir.



**Şekil 5.3 :** Ham toza ait SEM görüntüsü

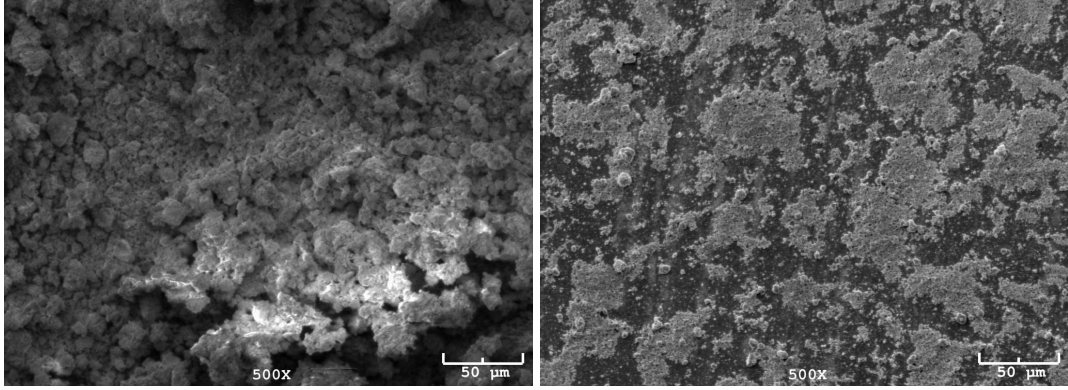
1 saatlik öğütmeye ait tozun 500 ve 1000 büyütmedeki SEM görüntülerine ait resimler Şekil 5.4’de verilmiştir.



**Şekil 5.4 :** 1 saatlik öğütmeye ait SEM resimleri.

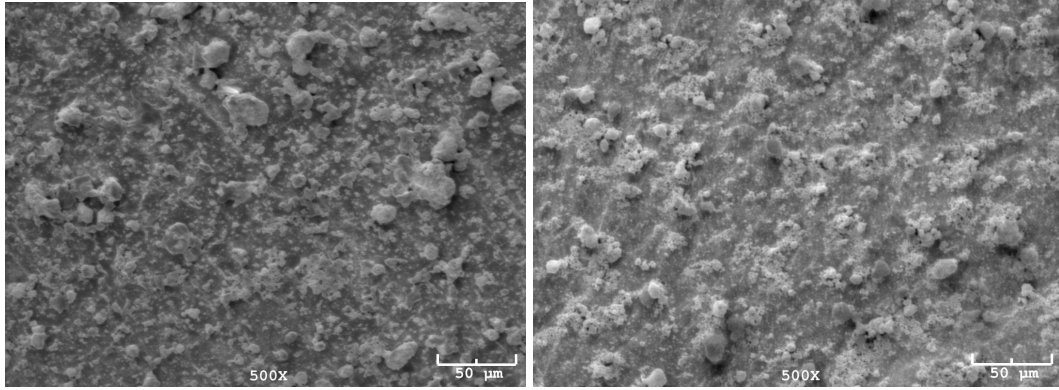
Aşağıdaki Şekil 5.5’de yer alan resimlerde 3, 4, 5, 6, 7 ve 9 saatlik öğütme işlemleri sonrasında elde edilen tozlara ait 500 büyütmedeki SEM görüntüleri kıyaslanmaktadır.

Sem görüntülerinde de anlayabildiğimiz kadarı ile  $TiB_2$  üretiminin gerçekleşmeye başladığı saat süresine kadar partiküllere ait tane boyutları azalmaktadır. Ancak  $TiB_2$  fazının tamamen oluşmasından itibaren tanelerin yoğun bir şekilde aglomerasyona maruz kalması nedeniyle toz tane boyutu hakkında kesin yorumlar yapılamamaktadır. Ayrıca görüntüler Spex öğütücünün enerjisinin yüksek olmasından ötürü tanelerin küresel şekle sahip olduklarını göstermektedir.



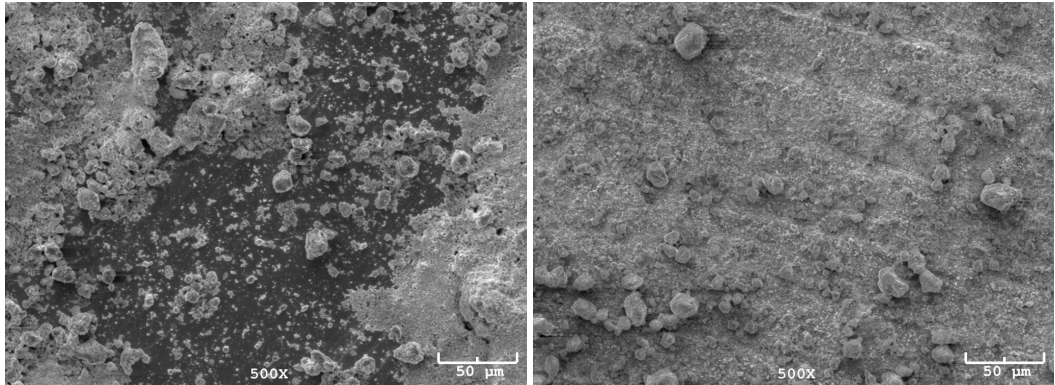
(a)

(b)



(c)

(d)

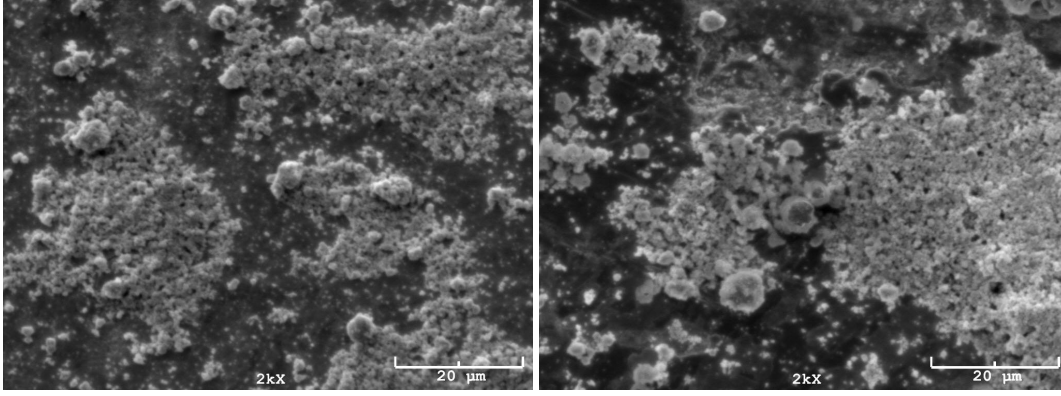


(e)

(f)

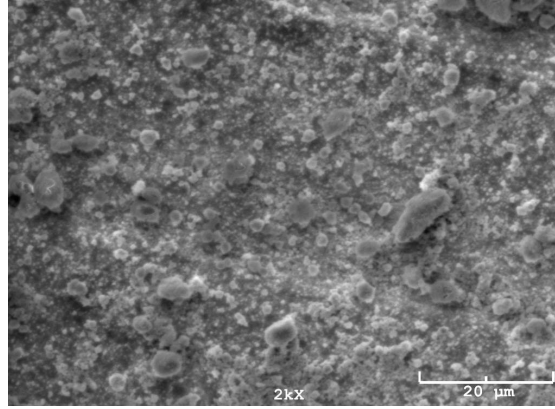
**Şekil 5.5 :** (a) 3, (b) 4, (c) 5, (d) 6, (e) 7, (f) 9 saatlerdeki öğütmeler sonrası tozun 500 büyütmedeki SEM görüntüleri.





(a)

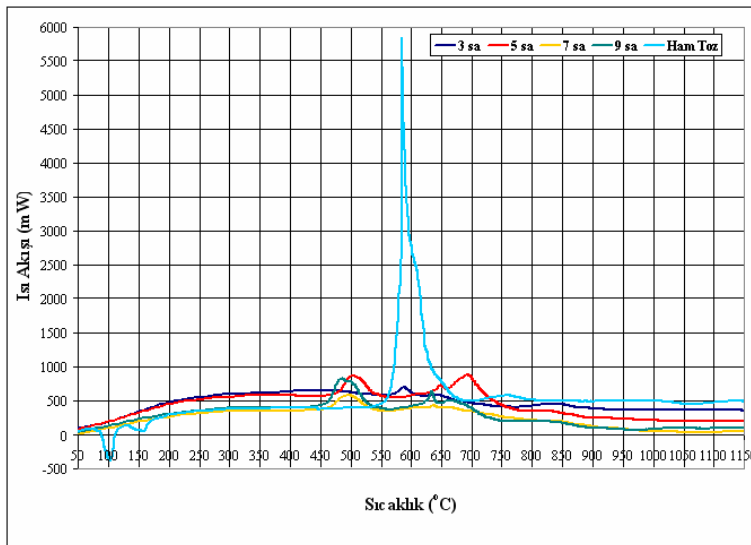
(b)



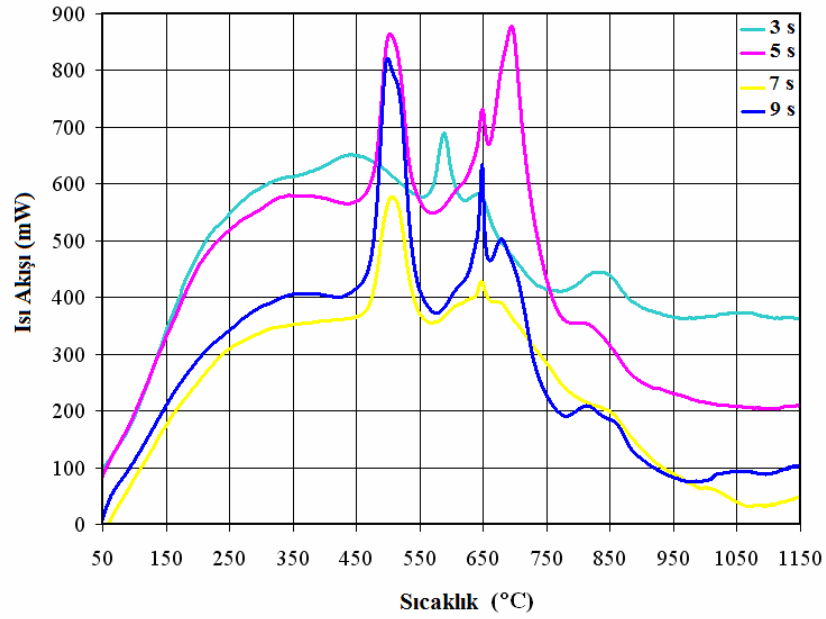
(c)

**Şekil 5.6 :** (a) 4, (b) 7 ve (c) 9 saatlik öğütme işleminden alınmış tozun 2000 büyütmedeki SEM görüntüleri.

Şekil 5.6’de Spex öğütücüde gerçekleştirilmiş 4, 7 ve 9 saatlik deneyler ile elde edilmiş toza ait 2000 büyütmedeki SEM görüntüleri verilmiştir.



**Şekil 5.7 :** 3, 5, 7, 9 saatlik öğütme tozlarına ve ham toza ait DTA analizleri grafiği.



**Şekil 5.8 :** Farklı saatlerdeki öğütme ürünlerine ait DTA analizlerine ait grafik.

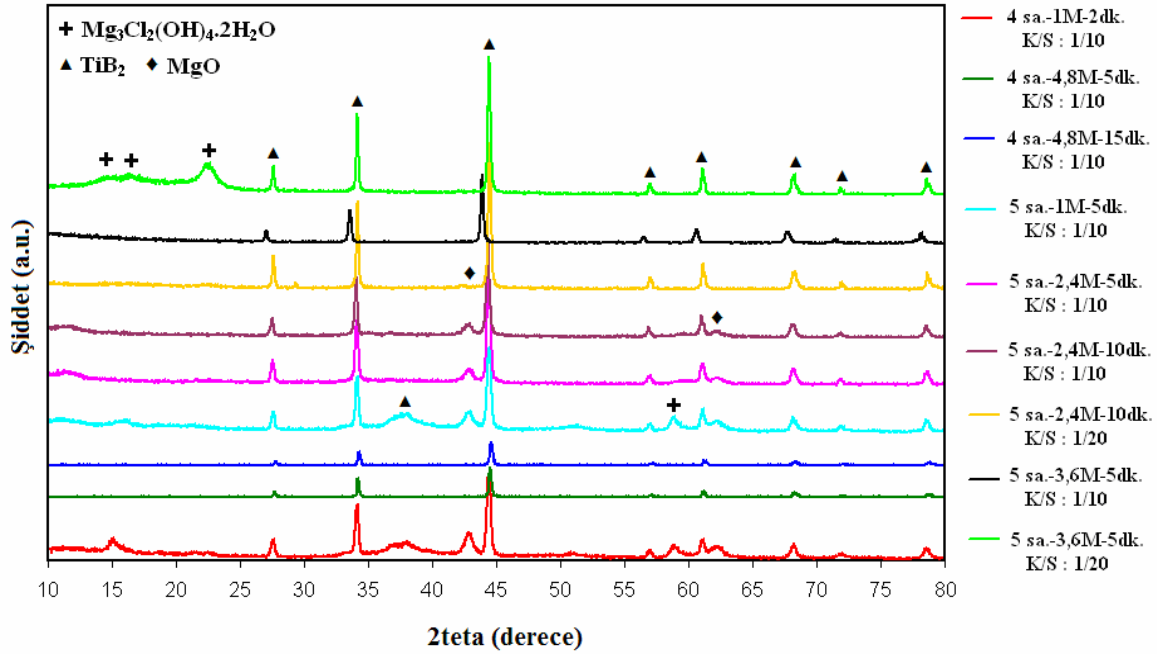
Yukarıdaki Şekil 5.7, Spex öğütücüde TiO<sub>2</sub> temelinde yapılan deneysel çalışmalar ve başlangıç hammaddesinin DTA analiz sonuçlarını kıyaslamak amacıyla verilmiştir. Burada ham toza ait 600°C sıcaklığında 6000 mW değerinde bir ekzotermik pik bulunmaktadır. Bu enerji çıkışı magnezyumun oksitlenmesinden kaynaklanmaktadır. Magnezyumun ergime noktasının 650°C olması ve bu sıcaklık değerinde bir endotermik pik olmaması nedeniyle bu kaniya varabiliriz.

Aşağıdaki bir diğer DTA analiz grafiği olan Şekil 5.8'de aynı öğütme süreleri, içlerinede ham toza ait analiz değerleri yer almadan daha düşük bir ısı akışı sıkalasında enerji değişimleri ayrıntılı bir şekilde gösterilmektedir.

Yukarıdaki Şekil 5.8'de verilen 3, 5, 7 ve 9 saatlik öğütme numunelerine ait DTA analizleri arasında 3 saatlik ürüne ait analiz 600°C'sinde bir ekzotermik pik yer almaktadır. Bu pik ortamda halen daha tüketilememiş Mg redüktanın varlığının kanıtıdır. Ayrıca 500°C, 650°C ve 700°C sıcaklık değerlerinde 3 adet ekzotermik pik yer almaktadır. Bunlardan 650°C'deki keskin pik faz transferini göstermektedir. Diğer iki pik hakkında magnezyum borat ve titanatların oluşum ve dönüşümleri olarak bahsedilebilir.

TiO<sub>2</sub> kaynaklı yapılan üretim adımlarına ait liç işlemlerinin parametreleri ile ilgili çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda liç molaritesinin ve katı-sıvı oranının

belirlenebilmesi için 4 ve 5 saatlerde öğütülmüş numuneler farklı molarite ve katı-sıvı oranlarında HCl liçine maruz bırakılmıştır. Şekil 5.9'de bu liç işleminin ardından elde edilen tozlara ait XRD analizleri bir grafikte verilmiştir. Bu optimizasyon çalışmasında TiO<sub>2</sub> kullanılarak Spex öğütücünde üretilen TiB<sub>2</sub> için liç parametreleri olarak 3,6 M HCl'de 5 dk. liç uygulanmasına karar verilmiştir. Liç işlemi uygulamalarında katı-sıvı oranı olarak 10:1 seçilmiştir.



Şekil 5.9 : Liç işlemi optimizasyonu için yapılan XRD analizlerine ait grafik.

**Çizelge 5.1 : Liç adımı sonrası oluşan liç sıvısına ait AAS tablosu.**

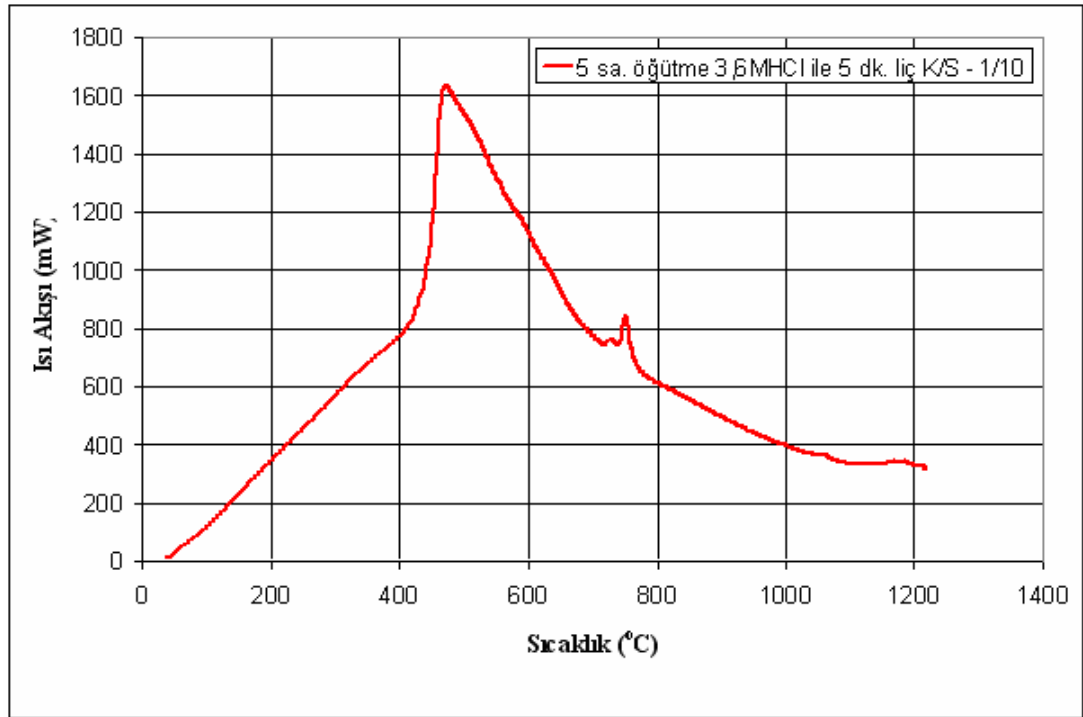
	Fe	Cr	Ni	Ti	B	Mg
4 sa. öğütme-4,8 M HCl liçi 15 dakika ultrasonik 20 dakika santrifüj Kati/Sıvı = 1/10	62,47 ppm	4,37 ppm	0,2 ppm	511 ppm	199 ppm	3937 ppm
4 sa. öğütme-4,8 M HCl liçi 5 dakika ultrasonik 15 dakika santrifüj Kati/Sıvı = 1/10	64,5 ppm	6,094 ppm	0,151 ppm	551,75 ppm	187 ppm	4012,5 ppm
4 sa. öğütme 1 M HCl liçi 2 dakika ultrasonik 15 dakika santrifüj Kati/Sıvı = 1/10	-	-	-	-	25,08 ppm	710 ppm
5 sa. öğütme 1 M HCl liçi 5 dakika ultrasonik 15 dakika santrifüj Kati/Sıvı = 1/10	-	-	-	-	15,39 ppm	390 ppm
5 sa. öğütme 2,4 M HCl liçi 5 dakika ultrasonik 15 dakika santrifüj Kati/Sıvı = 1/10	-	-	-	-	48,85 ppm	1690 ppm
5 sa. öğütme 2,4 M HCl liçi 10 dakika ultrasonik 15 dakika santrifüj Kati/Sıvı = 1/20	39,72 ppm	2,02 ppm	-	388,5 ppm	100 ppm	*

	Fe	Cr	Ni	Ti	B	Mg
5 sa. öğütme 2,4 M HCl liçi 10 dakika ultrasonik 15 dakika santrifüj Kati/Sıvı = 1/10	0,238 ppm	0,201 ppm	-	-	40,4 ppm	*
5 sa. öğütme 3,6 M HCl liçi 5 dakika ultrasonik 15 dakika santrifüj Kati/Sıvı = 1/10	26,12 ppm	1,524 ppm	-	67,5 ppm	81,7 ppm	*
6 sa. öğütme 3,6 M HCl liçi 5 dakika ultrasonik 15 dakika santrifüj Kati/Sıvı = 1/10	29,5 ppm	1,866 ppm	0,17 ppm	135 ppm	73,2 ppm	*
7 sa. öğütme 3,6 M HCl liçi 5 dakika ultrasonik 15 dakika santrifüj Kati/Sıvı = 1/10	38,25 ppm	2,833 ppm	0,24 ppm	52,25 ppm	82,71 ppm	*
9 sa. öğütme 3,6 M HCl liçi 5 dakika ultrasonik 15 dakika santrifüj Kati/Sıvı = 1/10	39,5 ppm	3,366 ppm	0,19 ppm	210,67 ppm	73,94 ppm	*

Mekanokimyasal üretim sonrası için elde edilen ürünün temizlenmesi için HCl asit liğine maruz bırakıldığı daha önceki bölümlerde bahsedilmiştir. Ancak bu bölümde TiB<sub>2</sub> için en optimum liç koşullarında karar verilmiştir. Karar adımı için farklı HCl molaritelerinde, değişen maruziyet süreleri ve hacimleri ile denemeler yapılmıştır. Bu denemelere ait XRD ve AAS analizleri hangi optimum koşullarda çalışılması konusunda yol gösterici olmuştur.

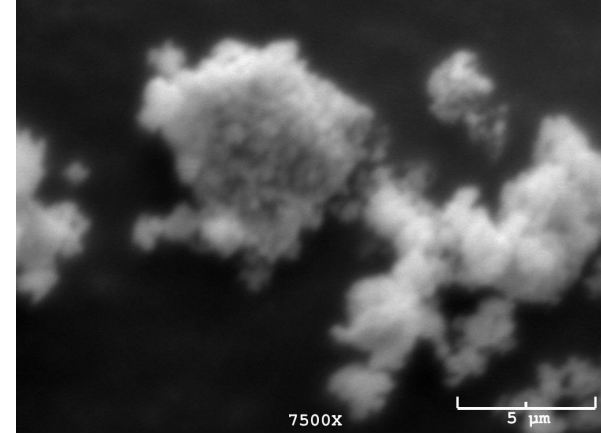
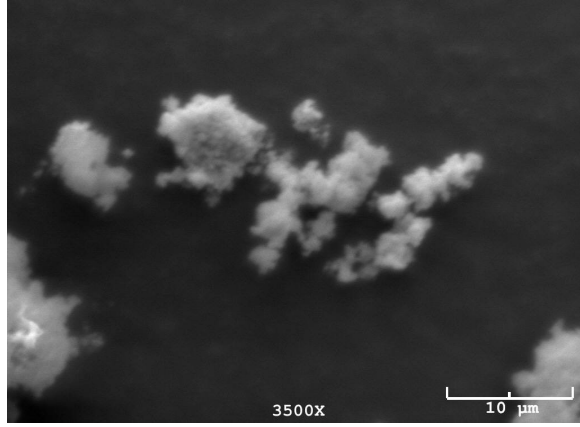
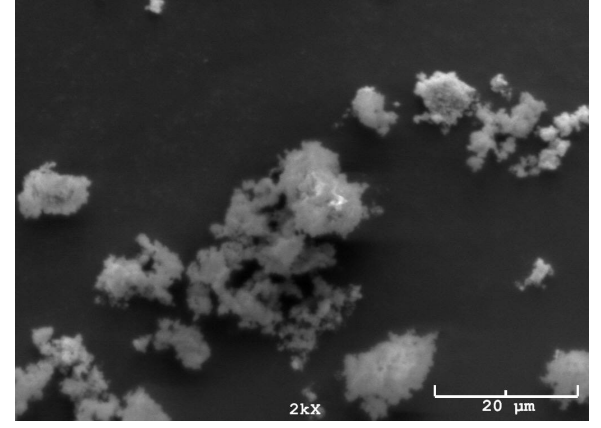
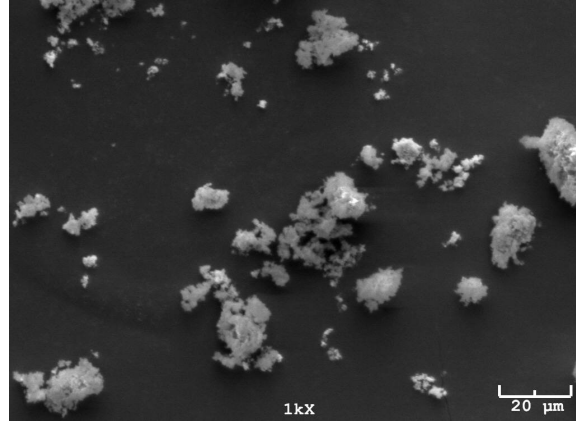
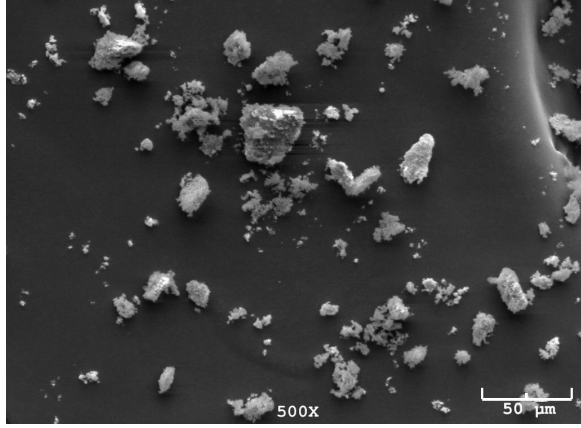
Çizelge 5.1’de veriler analiz sonuçları sayesinde TiB<sub>2</sub> fazı çözülmeden MgO fazının tamamen giderilmesi adına önemli ipuçları elde edilmiştir. Yukarıdaki çalışma liç optimizasyonunun doğru bir şekilde yapılabilmesi için gereklidir.

Bu iki analiz sonrası 3,6M HCl ile 1:10 katı-sıvı oranlarında 5 dakikalık ultrasonik boyada yapılan liç işlemi optimum değer olarak seçilmiştir.



**Şekil 5.10 :** Öğütme ve liç işlemlerinin ardından elde edilen final toza ait DTA analizi grafiği.

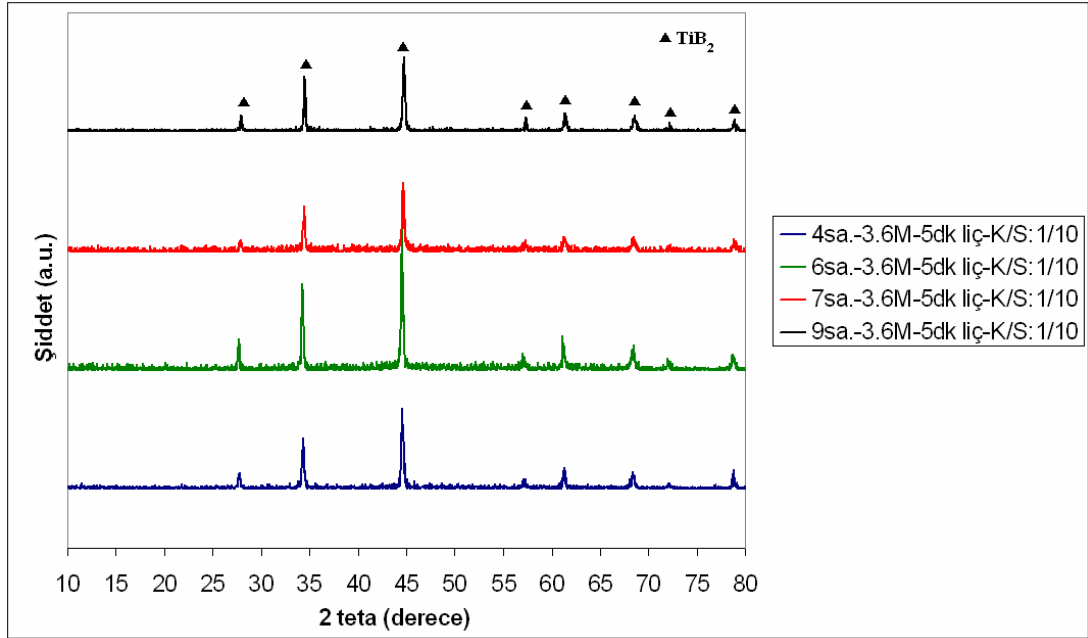
Yukarıdaki Şekil 5.10’da verilmiş olan Spex öğütücüde 5 saatlik sentezlemenin ardından 1/10 katı-sıvı oranında 3,6M HCl liç asidi içerisinde 5 dakikalık liç işlemine tabi tutulan numuneye ait DTA analzi grafiğinde 480°C sıcaklık değerinde bir ekzotermik pik bulunmaktadır.



**Şekil 5.11** : 5 saatlik öğütme ardından liç yapılmış final ürüne ait SEM görüntüleri.

Yukarıdaki şekil 5.11’de 5 saat süre ile Spex öğütücü yardımıyla yapılmış öğütme adımının ardından ara ürün bünyesindeki MgO fazının giderilmesi için yapılan liç adımı sonrası elde edilen final toza ait 500, 1000, 2000, 3500 ve 7500 büyütmedeki SEM görüntüleri yer almaktadır. Bu görüntülerden özellikle 7500X’de aglomerasyonun ne denli fazla olduğu gözlenebilmektedir. Yine aynı büyütmede tane boyutu hakkında yorum yaparak mikron altı boyutlara ulaşıldığını söyleyebiliriz.

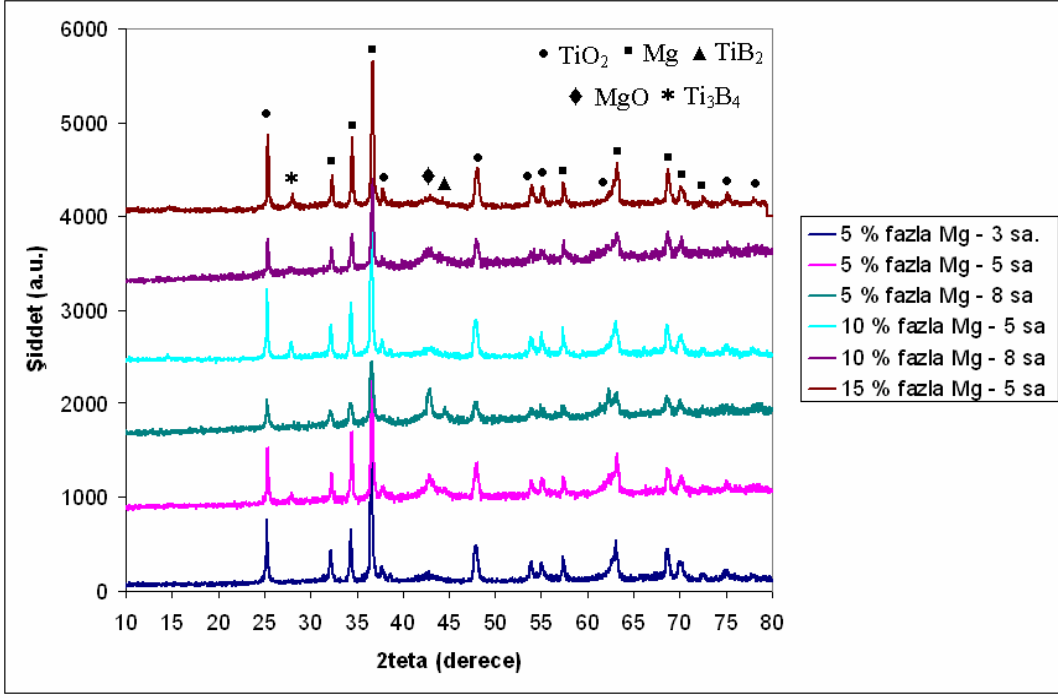
Yukarıdaki yapılmış olan HCl liçi optimizasyon çalışmalarının ardından elde edilen sonuçlar doğrultusunda diğer saatlerdeki üretimlere de aynı liç parametreleri uygulanarak elde edilen final ürünlere ait XRD analizleri aşağıdaki şekil 5.12’de verilmiştir.



**Şekil 5.12 :** 4, 6, 7 ve 9 saatlik final ürünlerin XRD analizleri.

Bu hammaddeye ait bir diğer çalışmada ise fazla Mg ilavesinin  $TiB_2$  üretimine etkisi incelenmiştir. Şekil 5.13’de görülen analiz sonuçlarına ait grafikte %5, %10 ve %15 fazla Mg ilavesinde 3, 5 ve 8 saatlik öğütmelerde oluşan değişimler irdelenmiştir.



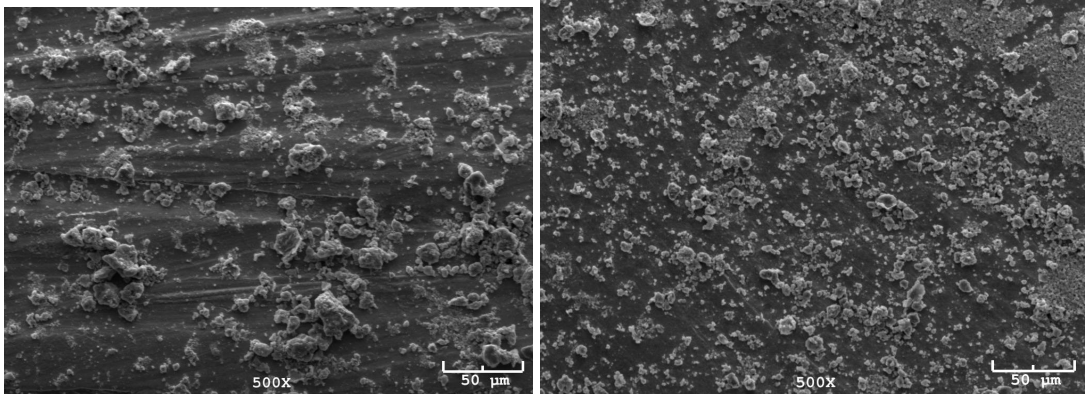


**Şekil 5.13 :** Farklı fazla Mg içerikli hammaddeler ile farklı öğütme sürelerindeki ürünlere ait XRD analizleri grafiği.

Yukarıdaki XRD sonuçları göstermektedir ki, magnezyum ilavesi bu proses için olumlu bir sonuç teşkil etmemektedir. Normal olarak sitokiyometrik oranlarda ilave edildiğinde üretimin gerçekleştiği sürelerde fazla Mg ilavesi ile üretim süreleri giderek uzamaktadır. Bunun nedeni fazla eklenen magnezyumun oluşum esnasında titanyum ve bor metallere yüzeylerini kaplayarak birleşimin gerçekleşmesini engelliyor olarak yorumlanabilir.

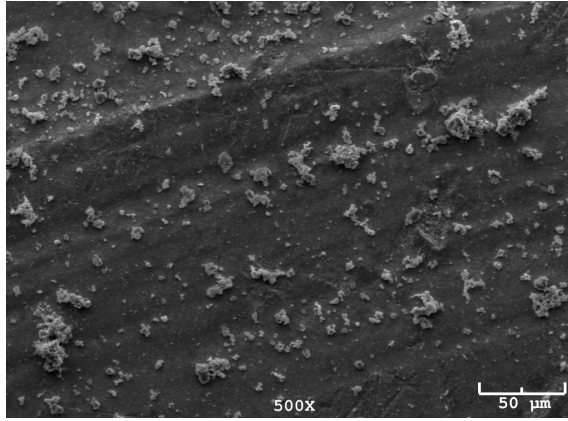
Spex öğütücüde sitokiyometrik karışıma eklenen fazla Mg ilaveleri ile yapılan 5 saatlik öğütme işlemi sonrasında elde edilen numunelerin SEM görüntüleri alınmıştır.

Aşağıdaki Şekil 5.14'de %5, 10 ve 15 oranlarında fazla Mg ilavesi elde edilmiş tozların 500 büyütmedeki SEM görüntüleri yer almaktadır.



(a)

(b)



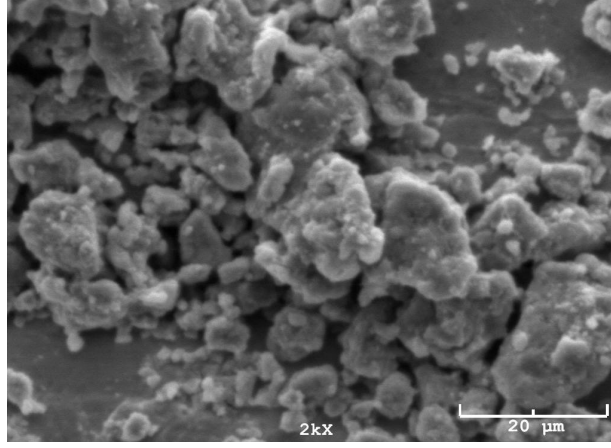
(c)

**Şekil 5.14 :** (a) %5, (b) %10 ve (c) %15 fazla Mg ilavesi ile hazırlanmış harmanın 5 saatlik öğütülmesi sonrasında elde edilen toza ait SEM görüntüleri.

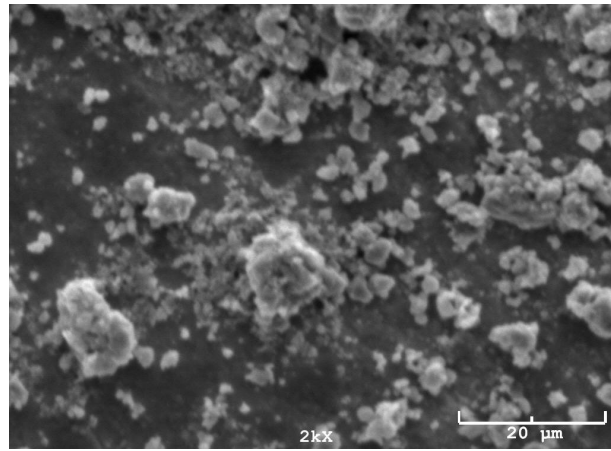
Yukarıdaki SEM görüntülerinde % 10 fazla Mg ilavesi tozun tane boyutunda küçülmelere yol açarken %15 fazla Mg ilavesi ile toz tane boyutu büyümeye başlamaktadır. Bunun nedeni tozun aglomere olması olarak açıklanabilir.

Aşağıdaki Şekil 5.15’de %5, 10 ve 15 fazla Mg içeren tozların 5 saat öğütülmesi sonrasında elde edilen ürünlere ait 2000 büyütmedeki SEM görüntüleri yer almaktadır.

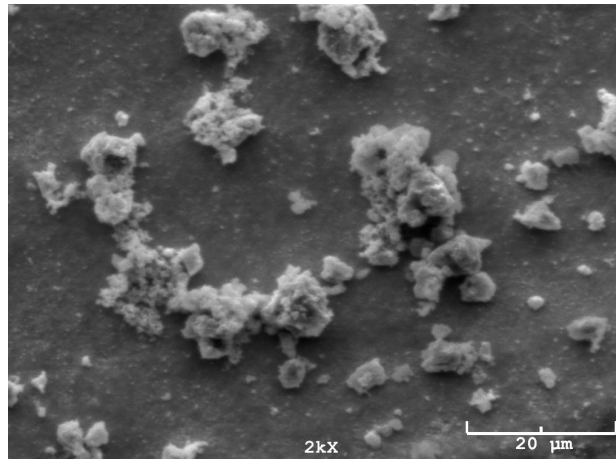
SEM analizleri sonrası elde edilen 500 ve 2000 büyütmedeki resimlerden fazla Mg ilavesinde % 5’den % 10’a geçişte tane boyutunda gözlenebilir bir değişim olurken %15’de bu değişimin giderek azaldığı görülmektedir.



(a)

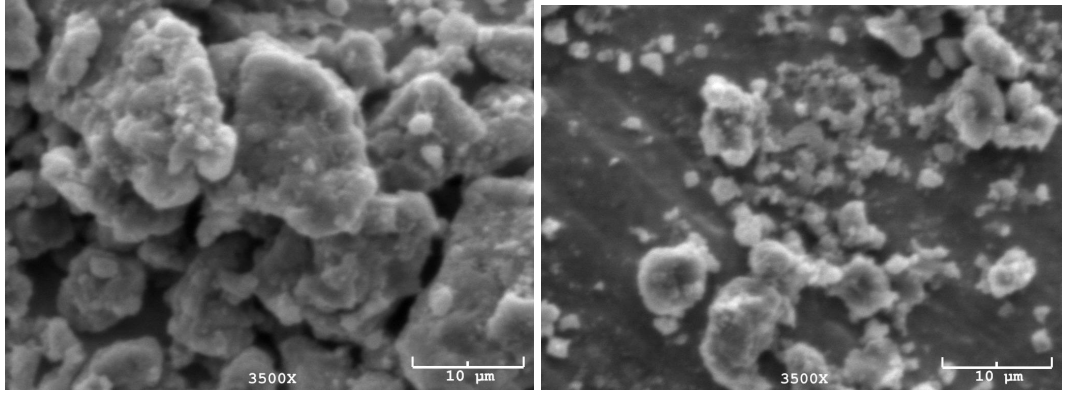


(b)



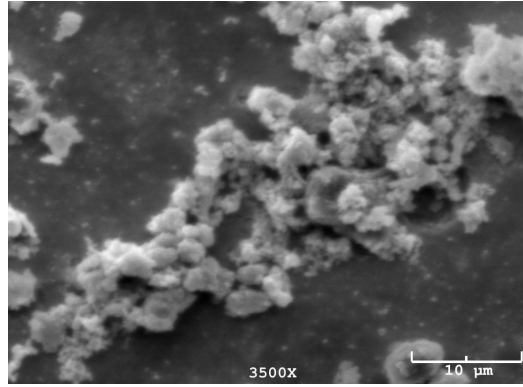
(c)

**Şekil 5.15 :** (a) %5, (b) %10 ve (c) %15 fazla Mg içeren 5 saatlik öğütme numunesine ait 2000 büyütmedeki SEM görüntüleri.



(a)

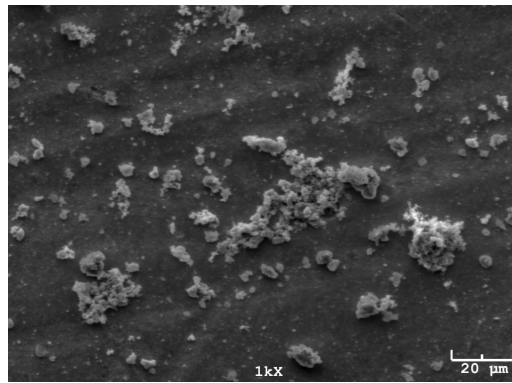
(b)



(c)

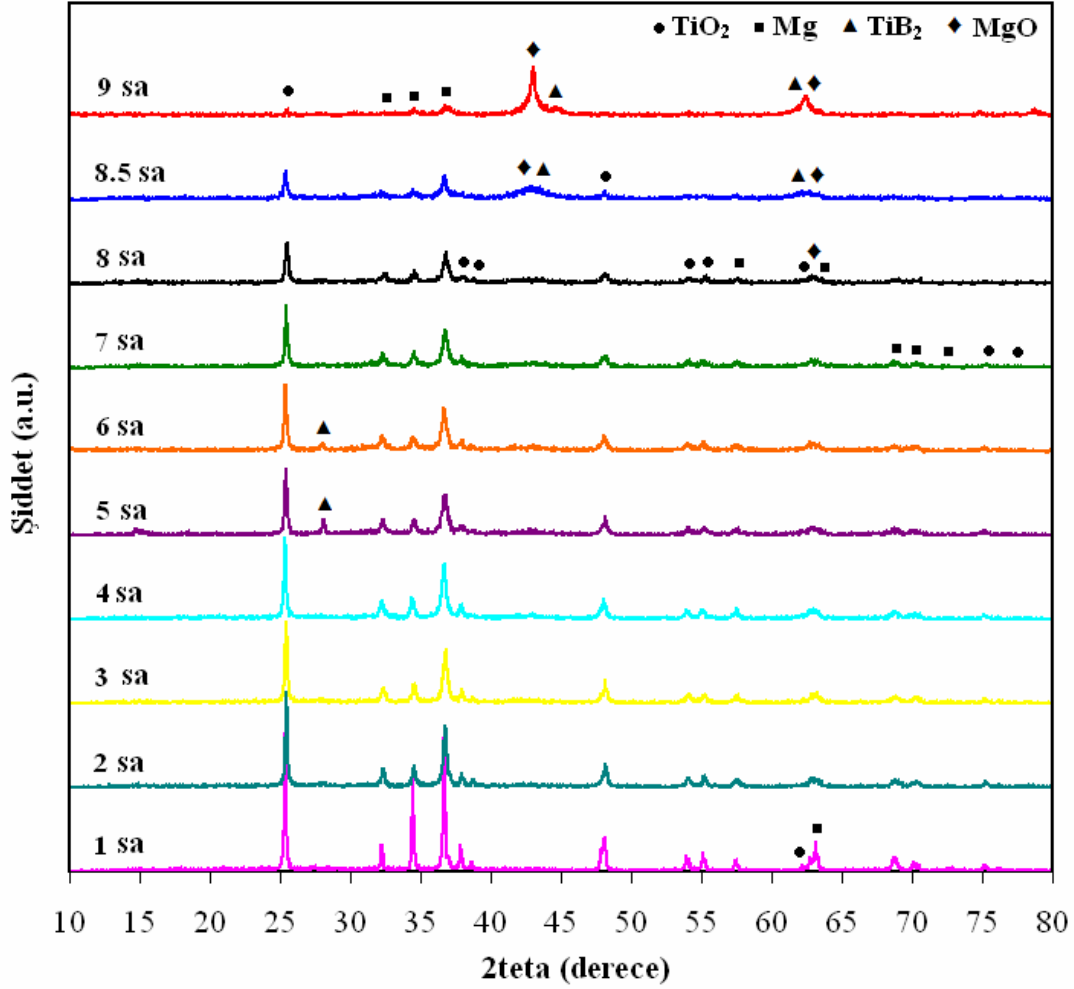
**Şekil 5.16 :** (a) %5, (b) %10 ve (c) %15 fazla Mg içeren 5 saatlik öğütme numunesine ait 3500 büyütmedeki SEM görüntüleri.

Yukarıdaki Şekil 5.16'de %5, 10 ve 15 fazla Mg ilavesinin 5 saatlik öğütmede etkilerini incelemek adına alınmış 3500 büyütmedeki SEM görüntüleri yer almaktadır. Ayrıca aşağıdaki Şekil 5.17'de %15 fazla Mg içeren çalışmanın 3500 büyütmesi ile aynı bölgeden alınan 1000 büyütmedeki SEM görüntüsü karşılaştırılabilmek adına verilmiştir.



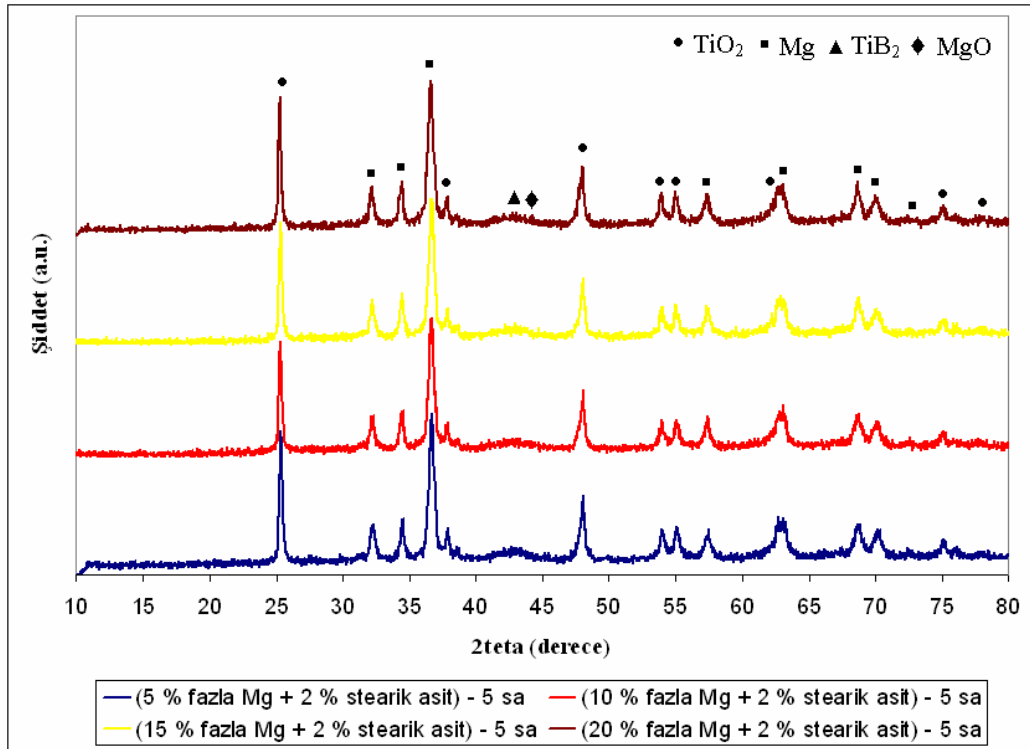
**Şekil 5.17 :** %15 fazla Mg ilavesi ile yapılan çalışmanın 1000 büyütmedeki SEM görüntüleri.

Aşağıdaki Şekil 5.18’de verilen XRD analizlerine ait grafikte %2’lik stearik asit ilavesi ile farklı öğütme sürelerindeki değişim yer almaktadır. Bu çalışma ile stearik asit ilavesinin borürlerin oluşum süresini uzatığı ancak kavanoz yüzeyinde meydana gelen yapışmalarında azaldığı görülmüştür. Ayrıca elde edilen mikroyapılar daha ince taneli toz üretildiğini göstermektedir.



**Şekil 5.18 :** % 2 oranında stearik asit ilavesi sonucu farklı öğütme sürelerine ait XRD analizleri.

Bu çalışmada 9 saatlik denemede elde edilen XRD sonucu PCA ilavesi olmadan 3 saate elde edilebilmişti. Bu nedenle yapışmayı önlemesi bir avantaj olarak gözükse de PCA ilavesi bu ve benzeri sistemler için yüzeyde bir kaplama oluşturarak birbirine tutunmayı önlediği için doğru tercih olarak kabul görmemektedir.



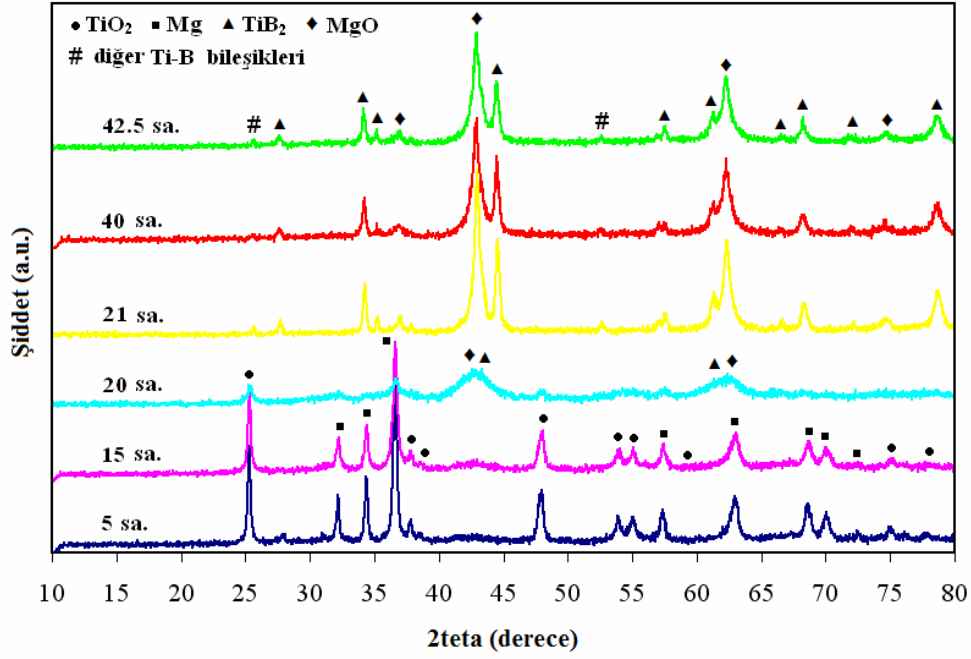
**Şekil 5.19 :** % 2 stearik asit ve fazla Mg ilavesi ile 5 saatlik öğütme süresinde elde edilen ürünlere ait XRD analizleri.

Yukarıdaki Şekil 5.19’de verilen grafikte fazla magnezyum ilavesi ile birlikte harmana eklenen stearik asitin  $TiB_2$  üretimine etkileri XRD analizleri ile irdelenmiştir. Bu analiz sonuçları 5 saatlik deneylerde istenen üretimlerin gerçekleştirilemediğini göstermiştir.

### 5.1.2 Gezegen tipi bilyalı değirmende yapılan deneylerin sonuçları

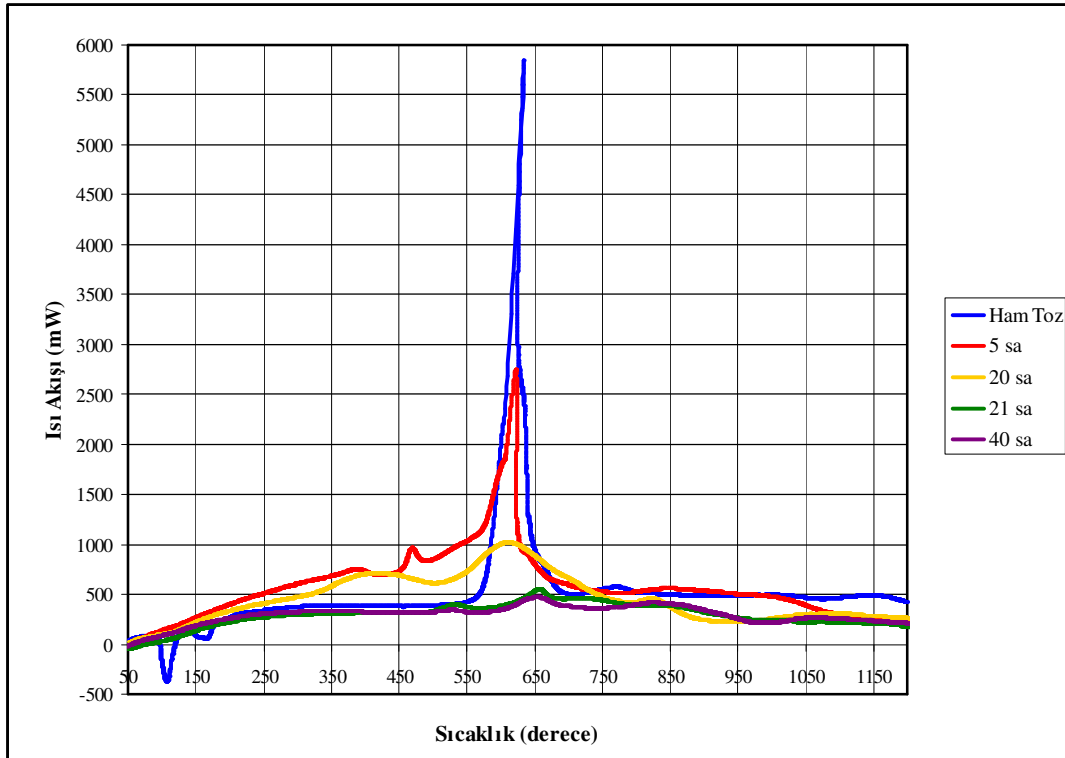
Titanyum diborür üretimi prosesinde öğütücü tipinin değiştirilerek gezegen tipi bilyalı değirmenin kullanıldığı deneyler bu bölümde yer almıştır.

Bu değirmen ile yapılan çalışmada  $TiO_2$  temelli hammaddeler kullanılarak 5-42,5 saat sürelerinde üretim denemeleri yapılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalar sonrasında Şekil 5.20’de elde edilen tozların XRD analizlerine ait grafik verilmiştir. Bu denemelerde 20.saat itibari ile  $TiB_2$ ’ye ait piklerin gözlenebilir düzeye ulaştığı, 21.saat ile beraber hammaddelere ait piklerin de tamamen kaybolduğu ve  $TiB_2$  piklerinin daralıp büyüdüğü görülmüştür. 20. saatte elde edilen göstermektedir ki Spex ile yapılan çalışmada 3. saatte elde edilen ürün Gezegen Bilyalı Değirmen’de 20 saatte elde ediliyor. Bunun nedeni Gezegenin daha düşük enerjiye sahip olması olarak açıklanabilir. Literatürde de bu oran 10 kat olarak açıklanmıştır.



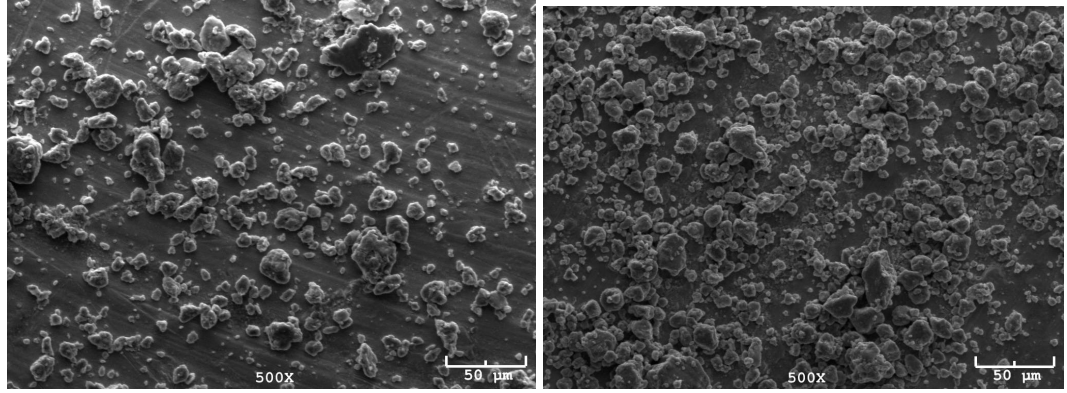
**Şekil 5.20 :** 5-42,5 saat arası öğütme sürelerinde elde edilen tozların XRD analizlerine ait grafik.

Ayrıca bu denemeler sonucu elde edilen numuneler ait DTA analizleri Şekil 5.21'deki grafikte verilmiştir.



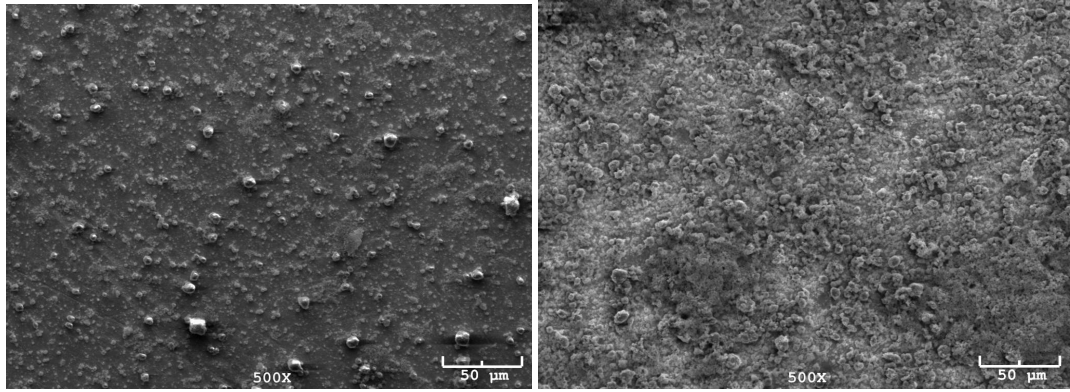
**Şekil 5.21 :** Ham toza ve 5 saatlik öğütme sonrası elde edilen toza ait DTA analiz sonucu.

Aşağıdaki Şekil 5.22’de gezegen tipi bilyalı değirmende yapılan TiB<sub>2</sub> üretimi denemelerinden, 5, 15, 20, 25, 40 ve 42,5 saatlik çalışmalara ait 500 büyütmedeki SEM görüntüleri yer almaktadır.



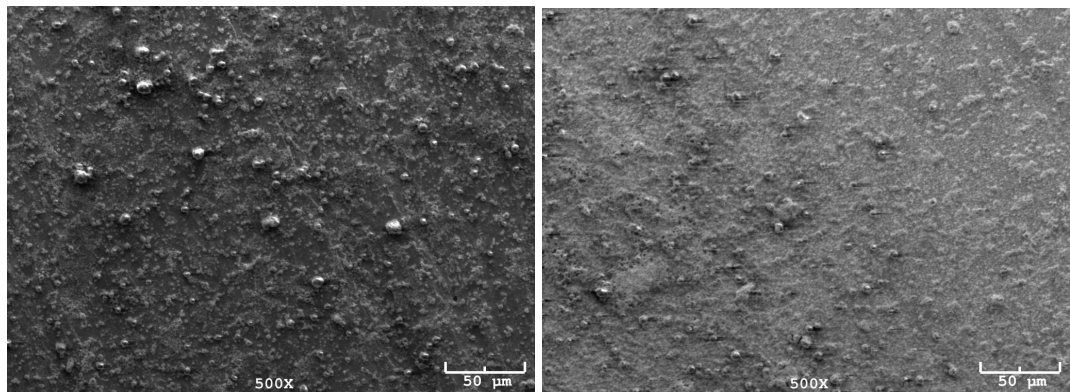
(a)

(b)



(c)

(d)

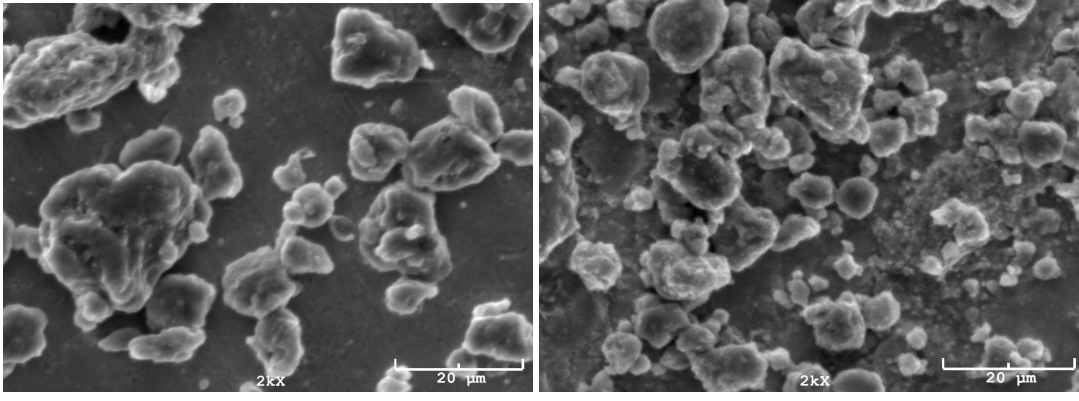


(e)

(f)

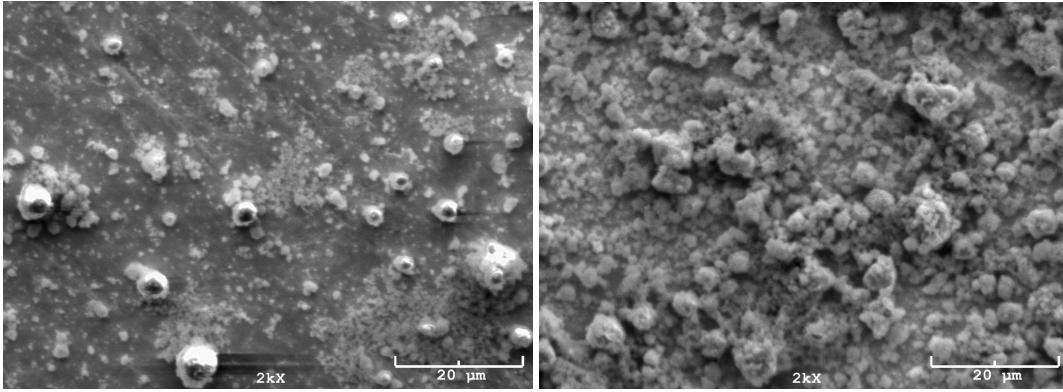
**Şekil 5.22 :** (a) 5, (b) 15, (c) 20, (d) 25, (e) 40 ve (f) 42,5 saatlik deneylerle gezegen tipi bilyalı değirmende elde edilmiş numunelere ait 500 büyütmedeki SEM görüntüleri.





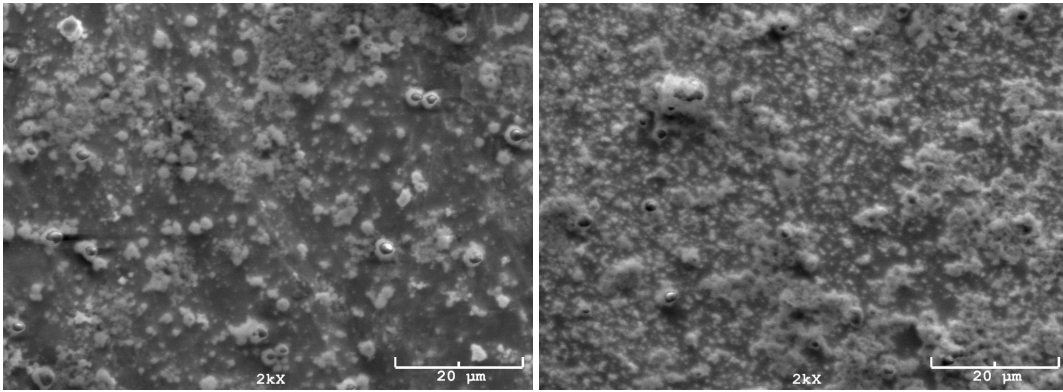
(a)

(b)



(c)

(d)



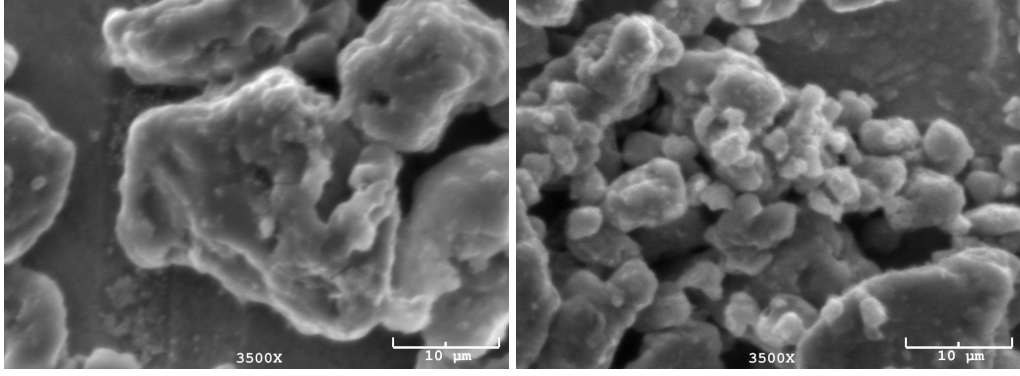
(e)

(f)

**Şekil 5.23 :** (a) 5, (b) 15, (c) 20, (d) 25, (e) 40 ve (f) 42,5 saatlik deneyler sonrasında elde edilmiş olan numunelere ait 2000 büyütmedeki SEM görüntüleri.

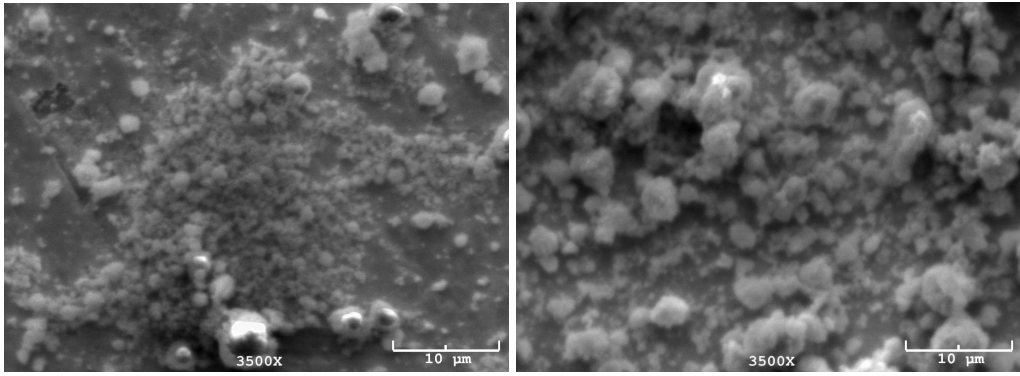
Yukarıdaki Şekil 5.23’de gezegen tipi bilyalı değirmen kullanılarak yapılan 5, 15, 20, 25, 40 ve 42,5 saatlik deneyler sonrasında elde edilen toza ait 2000 büyütmedeki SEM görüntüleri yer almaktadır.

Aynı sürelerdeki deneylerin 3500 büyütmedeki görüntüleri de Şekil 5.24’de verilmiştir.



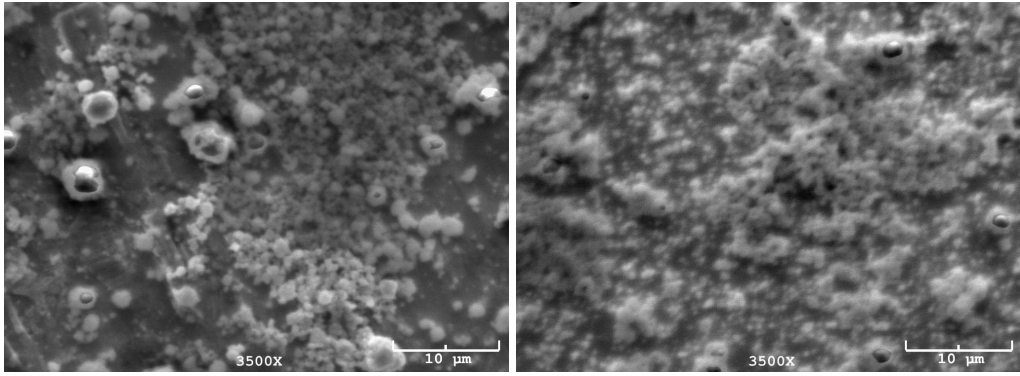
(a)

(b)



(c)

(d)



(e)

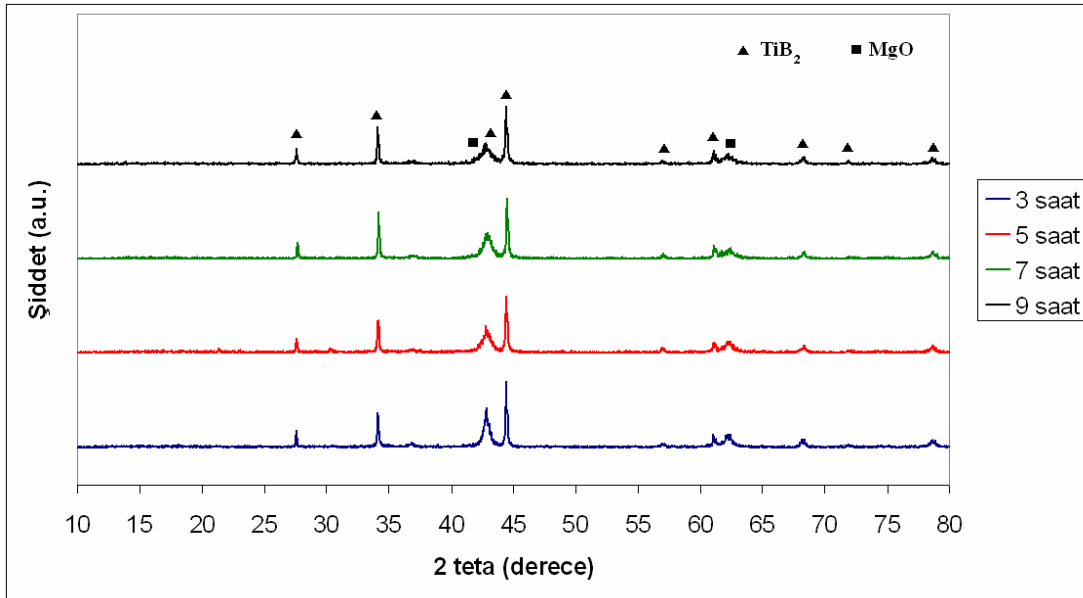
(f)

**Şekil 5.24 :** (a) 5, (b) 15, (c) 20, (d) 25, (e) 40 ve (f) 42,5 saatlik deneyler sonrasında elde edilmiş olan numunelere ait 3500 büyütmedeki SEM görüntüleri.

## 5.2 Ti, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Mg Hammaddeleri ile Yapılan Deneylerin Sonuçları

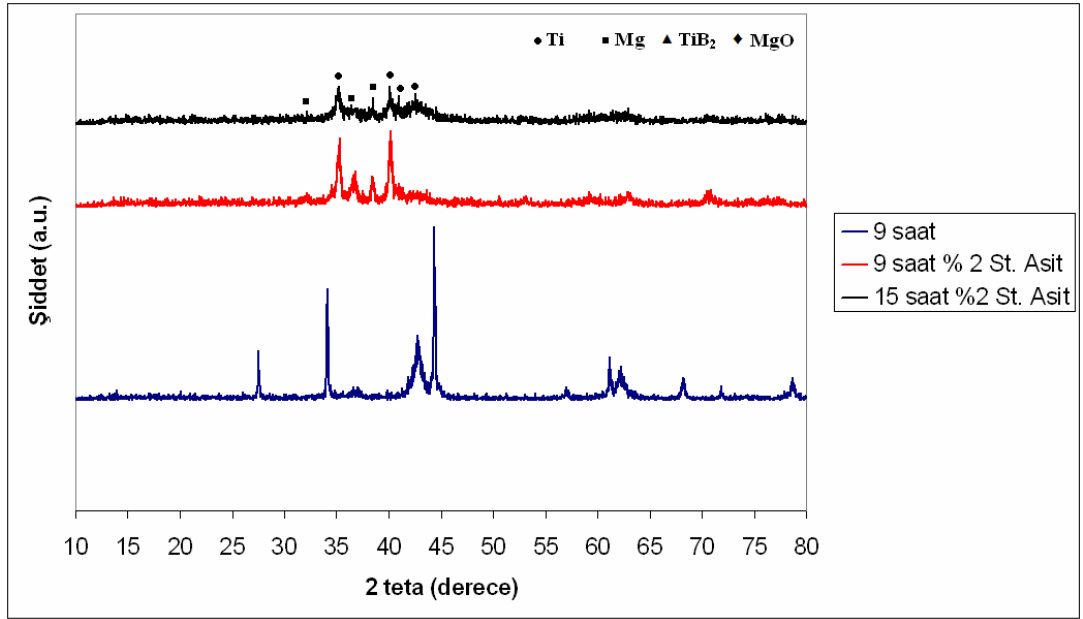
Elementel titanyum temelli üretim için yapılmış çalışmalar Spex 8000D mikser öğütücü yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Bu toz karışımının denenmesindeki amaç oksitli hammadde ile elementel hammadde arasındaki farkı daha iyi inceleyebilmektir. Ekonomiklik açısından olumsuz görünen bu proses enerji açısından ne kadar süre zarfında gerçekleşir sorusuna cevap aranarak denemeler yapılmıştır.

Bu bölümde yine hammaddeler sitokiyometrik oranlarında karıştırılarak öğütme işlemi gerçekleştirilmiştir. Öğütme sonrası 3 saatten 9 saate kadar her zaman diliminde TiB<sub>2</sub> fazının kararlı bir şekilde oluştuğunu aşağıdaki şekil 5.25’de verilen XRD analizleri ile kanıtlanmıştır.



**Şekil 5.25 :** 3, 5, 7 ve 9 saatlik öğütme adımları sonrası elde edilen tozlara ait XRD analizleri.

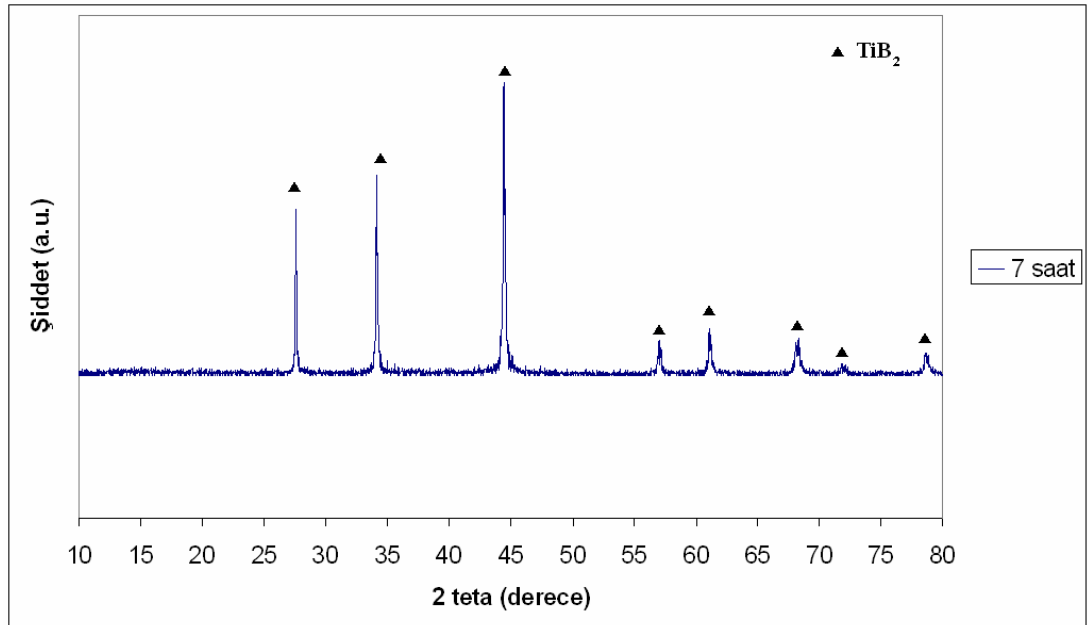
Bu çalışmanın ardından bu kadar üretilen bir proses için PCA (stearik asit) ilavesinin etkisini araştırmak için denemeler yapılmıştır. Ancak 9 saatte normal karışımdaki tozdan TiB<sub>2</sub> eldesi sağlanırken, stearik asit ilavesi yapılmış harmanın 9 ve 15 saatlik öğütmelerinde TiB<sub>2</sub> fazına rastlanamamıştır. Şekil 5.26’ da bu kıyaslamayı çok net bir şekilde görmekteyiz.



**Şekil 5.26 :** Normal harman ve stearik asit ilave edilmiş harmanın aynı öğütme sürelerinde karşılaştırılması.

### 5.3 Elementel Titanyum ve Bor Hammaddeleri ile Yapılan Deneylerin Sonuçları

Elementel fazdan üretim için Spex öğütücüde 7 saatlik bir çalışma yapılmıştır. Bu çalışmaya ait XRD analizi sonucu aşağıdaki şekil 5.27’de verilmiştir.



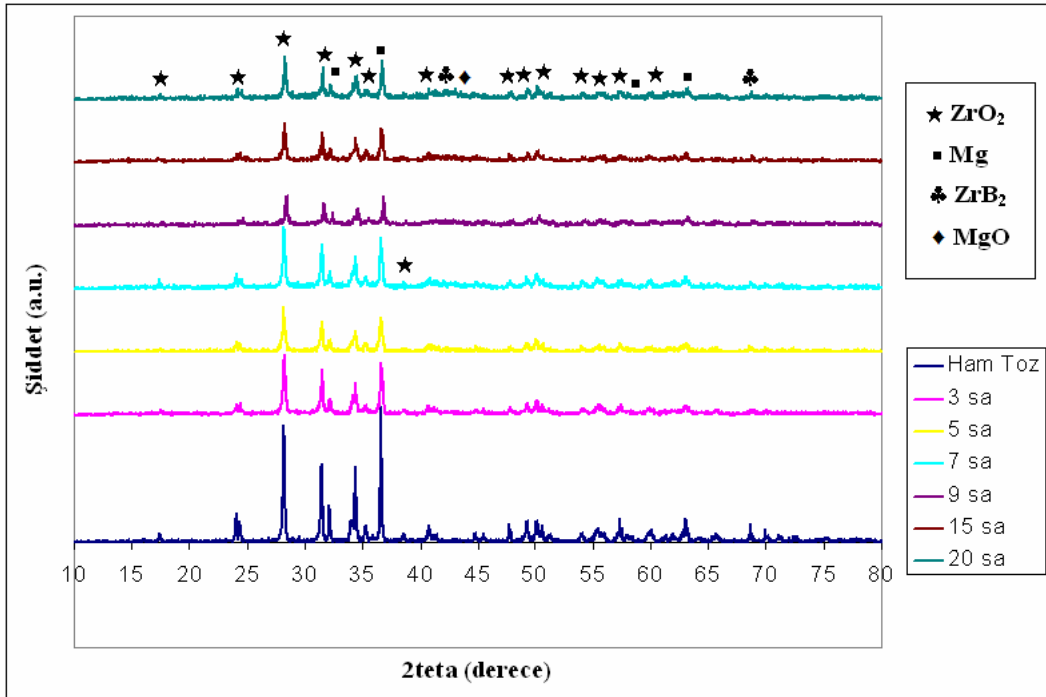
**Şekil 5.27 :** Elementel hammaddeler ile üretilen  $TiB_2$ 'ye ait XRD analizi.

## 5.4 ZrO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Mg Hammaddeleri ile Yapılan Deneylerin Sonuçları

### 5.4.1 Spex 8000D mikser öğütücüde yapılan deneylerin sonuçları

ZrO<sub>2</sub> temelinde dayanan ZrB<sub>2</sub> üretimi için Spex öğütücünün kullanıldığı deneylere ait sonuçlar bu alt başlık altında toplanmıştır.

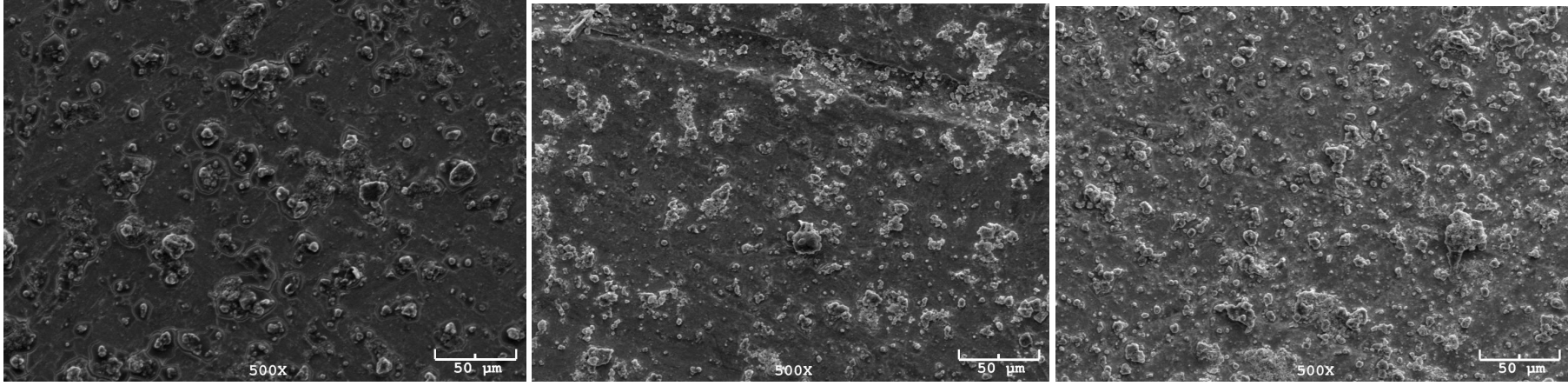
Aşağıdaki Şekil 5.28’de ZrB<sub>2</sub>’ye ait XRD sonuçları yer almaktadır. Bu analizlerde Spex öğütücü kullanılarak yapılan deneyler sonrası 20.saatteki öğütmede bile halen ZrB<sub>2</sub> piki büyümemiş olup deneysel çalışmalara halen devam edilmektedir.



**Şekil 5.28 :** 3-20 saat arası öğütme sürelerindeki liç öncesi ürünün XRD analizlerine ait grafik.

Spex öğütücüde ZrO<sub>2</sub> temelinden ZrB<sub>2</sub> üretimi ile ilgili yapılan deneyler sonucunda elde edilen tozun 500, 2000 ve 3500 büyütmedeki SEM görüntüleri alınmıştır.

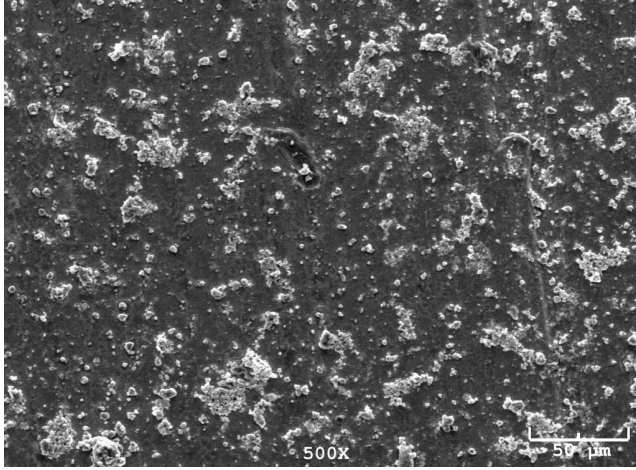
Aşağıda 3, 5, 7, 9 ve 15 saatlik deneylere ait 500 büyütmedeki (Şekil 5.29) ve 2000 büyütmedeki (Şekil 5.30) SEM görüntüleri yer almaktadır.



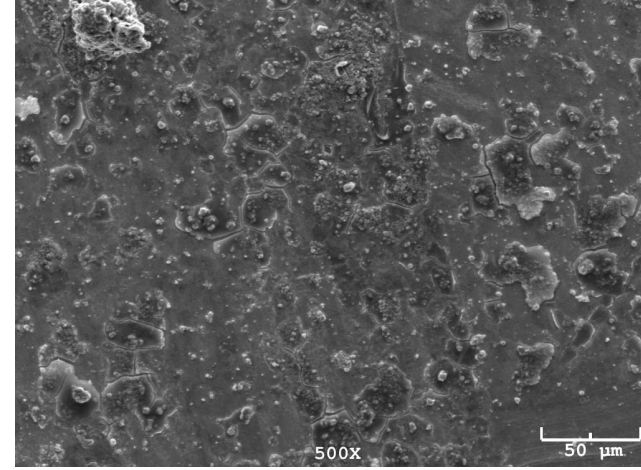
(a)

(b)

(c)

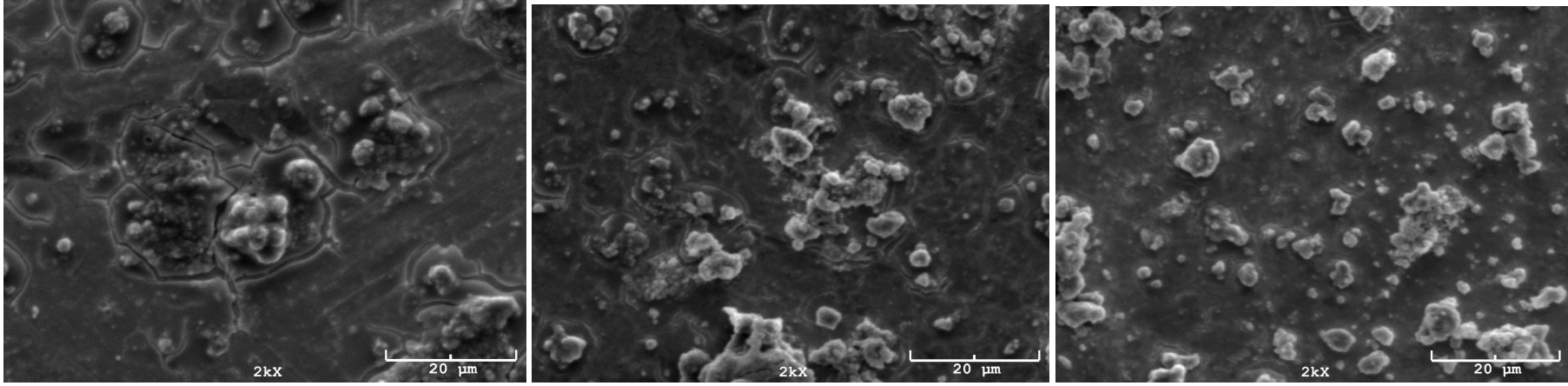


(d)



(e)

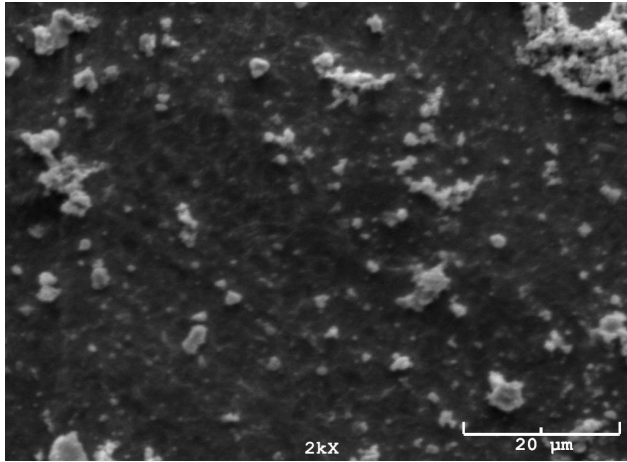
**Şekil 5.29 :** (a) 3, (b) 5, (c) 7, (d) 9 ve (e) 15 saatlik ZrB<sub>2</sub> üretimi deneylerine ait 500 büyütmedeki SEM görüntüleri.



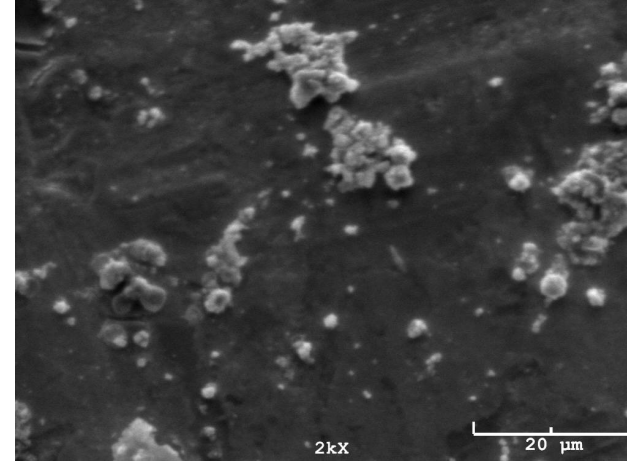
(a)

(b)

(c)



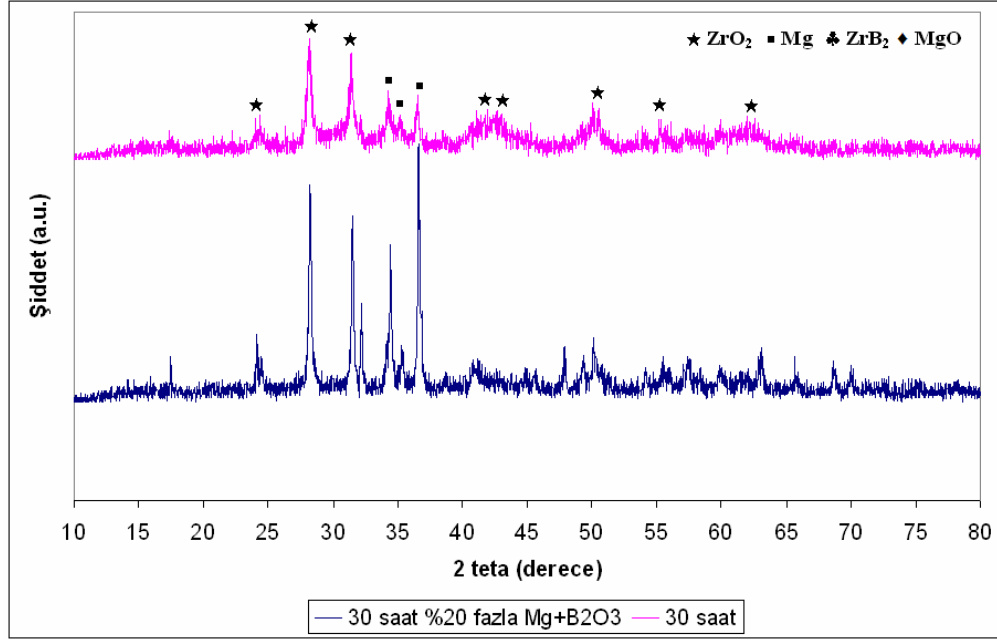
(d)



(e)

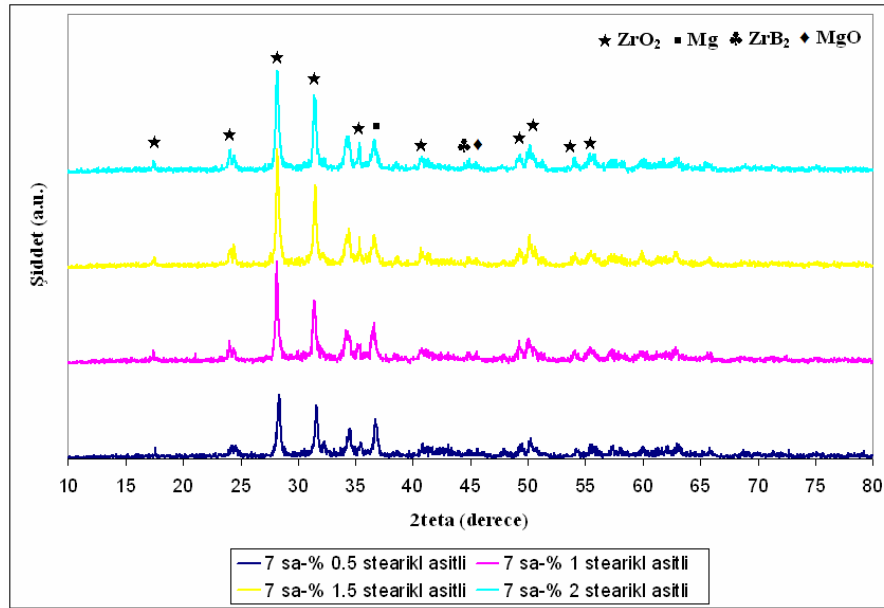
**Şekil 5.30 :** (a) 3, (b) 5, (c) 7, (d) 9 ve (e) 15 saatlik ZrB<sub>2</sub> üretimi deneylerine ait 2000 büyütmedeki SEM görüntüleri.

ZrB<sub>2</sub> üretimi için daha uzun sürelerde ve fazla Mg-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ilaveleri ile yapılan çalışmalarda da sonuç elde edilememiştir. Aşağıdaki şekil 5.31’de 30 saatlik normal ve fazla Mg-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ilavesine ilişkin XRD analizleri yer almaktadır.



**Şekil 5.31 :** 30 saatlik öğütmelere ait XRD analizleri.

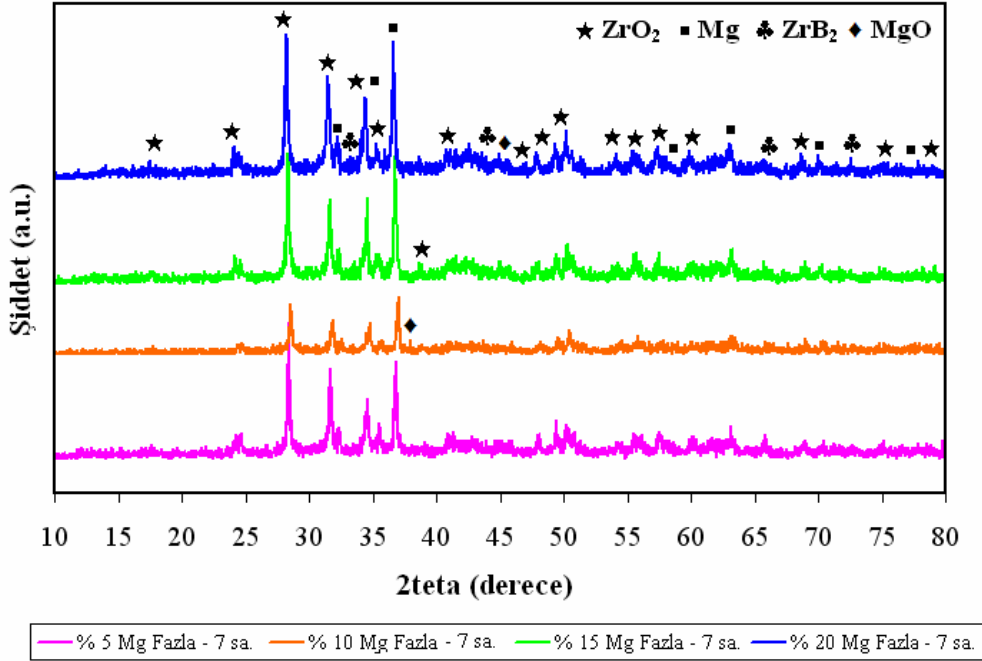
Aşağıdaki Şekil 5.32’de ZrO<sub>2</sub> içerikli hammadde karışımına %2 stearik asit ilvesi ile Spex öğütücüde yapılan 7 saatlik öğütme işleminin ardından elde edilen numunelere ait XRD analizi sonuçları verilmiştir



**Şekil 5.32 :** Farklı stearik asit ilavelerinde 7 saatlik öğütmeler sonrası elde edilen ürünlere ait XRD analizleri.



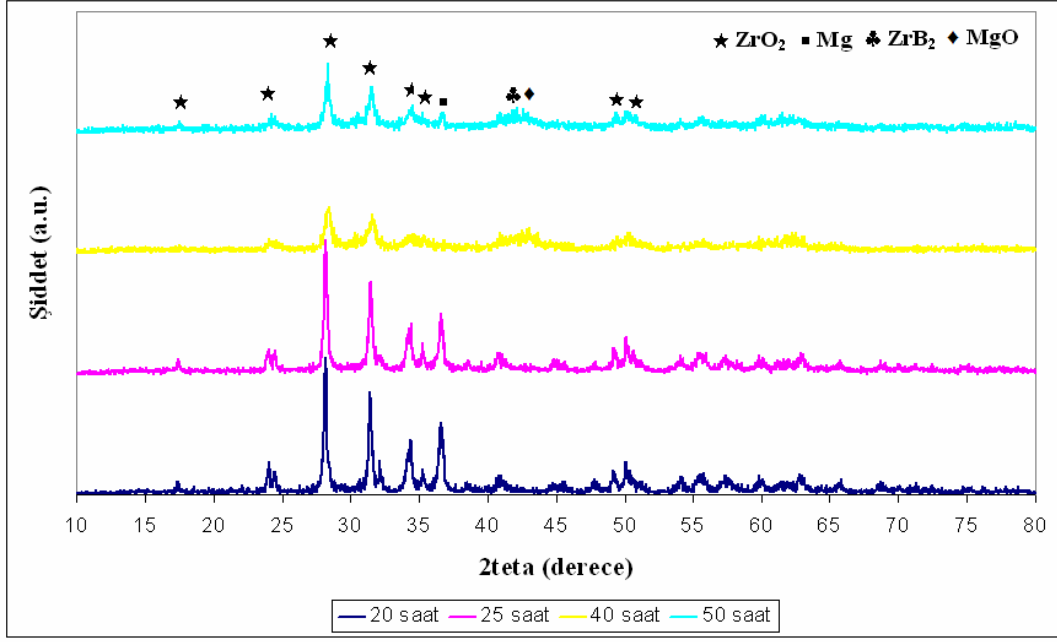
Aşağıdaki şekil 5.33’de yer alan grafikte; hammaddeye %5, 10, 15, 20 fazla Mg ilavesiyle Spex öğütücüde yapılan 7 saatlik öğütmelere ait XRD analizleri yer almaktadır. Bu analizler sonucunda seçilen sürenin ZrB<sub>2</sub> üretimi için yeterli olmadığı görülmüştür.



**Şekil 5.33** : Fazla Mg ilaveleri ile 7 saatlik öğütme sonucu elde edilen numunelere ait XRD analizleri.

#### 5.4.2 Gezegen tipi bilyalı değirmende yapılan deneylerin sonuçları

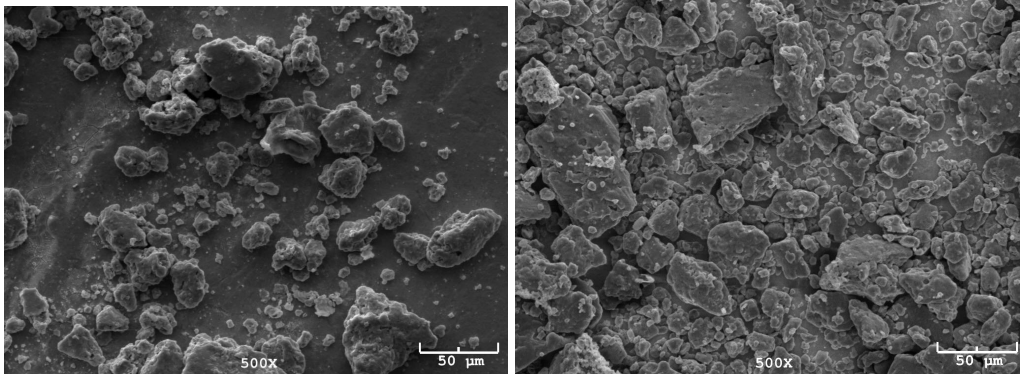
Gezegen tipi bilyalı değirmen ile yapılan ZrB<sub>2</sub> üretimine ait deneysel sonuçlar bu bölümde yer almaktadır. Yapılan öğütme işlemi sonrası 20, 25, 40 ve 50 saatlik deneylerde verimli bir üretim gerçekleşmemiştir. Bu kaniya aşağıdaki Şekil 5.34’de verilen XRD analizlerine ait grafikten varılmaktadır.



**Şekil 5.34 :** 20-50 saat arası öğütme süreleri sonrasında elde edilen ürünlerin XRD analizleri.

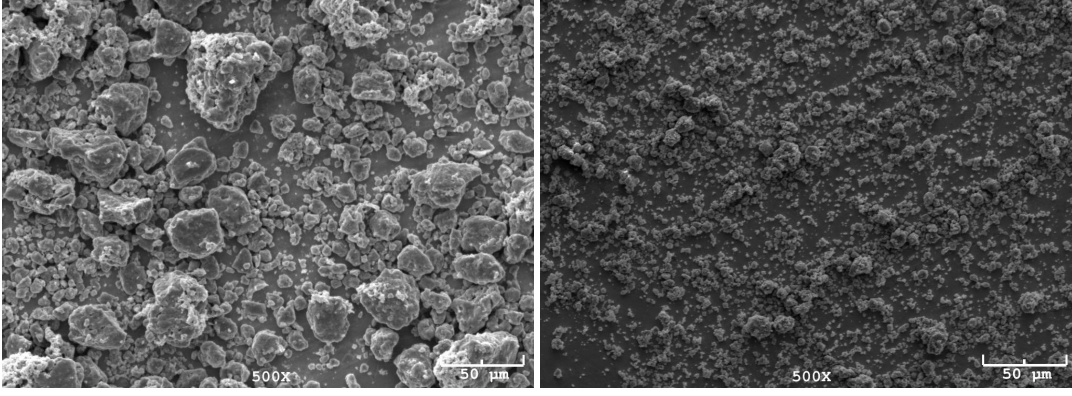
Gezegen bilyalı değirmende ZrB<sub>2</sub> denemeleri Zr-O bağlarının Ti-O bağlarına oranla daha güçlü olduğu için titanyumda erişilen sürelerin 2 hatta 3 kat fazla sürelerinde bile başarısızdır.

Aşağıdaki şekil 5.35’de öğütmelerdeki tane boyutu düşüşleri SEM görüntülerinde izlenebilmektedir.



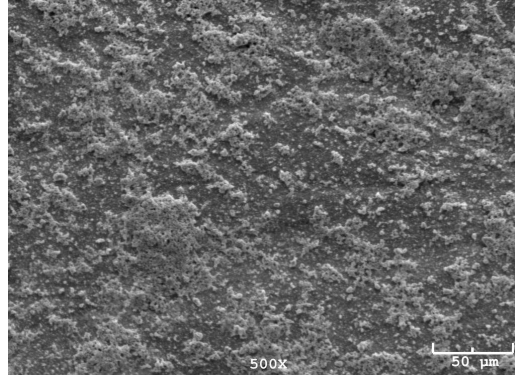
(a)

(b)



(c)

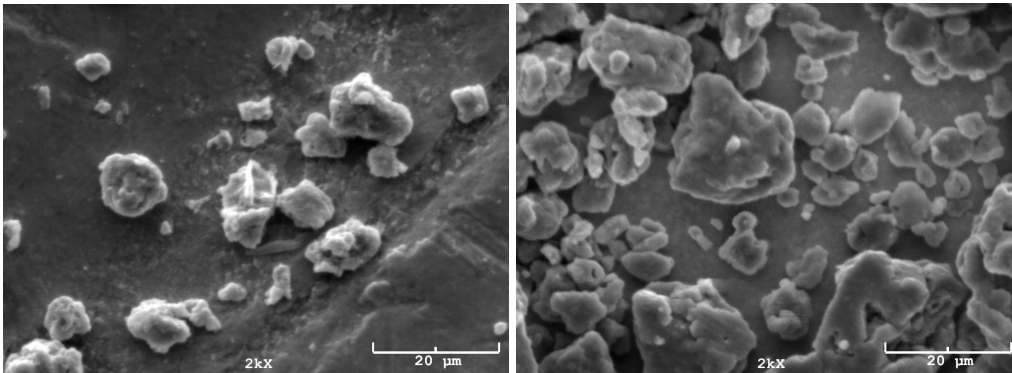
(d)



(e)

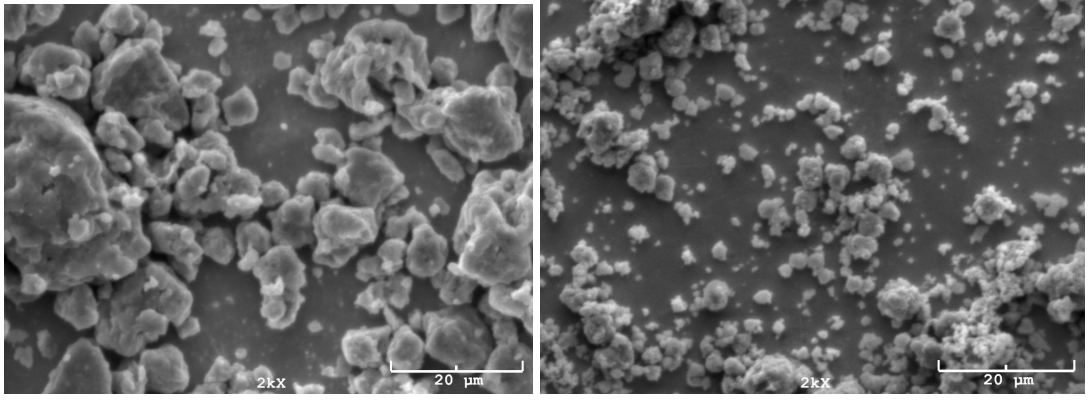
**Şekil 5.35 :** (a) 5, (b) 20, (c) 25, (d) 30 ve (e) 40 saatlik  $ZrB_2$  üretimi deneylerine ait 500 büyütmedeki SEM görüntüleri.

Gezegen tipi bilyalı değirmende 5, 20, 25, 30 ve 40 saatlik öğütmelerdeki  $ZrB_2$  üretimi deneyleri sonrasında elde edilen tozların 500 büyütmedeki (Şekil 5.35) ve 2000 büyütmedeki (Şekil 5.36) SEM görüntüleri verilmiştir.



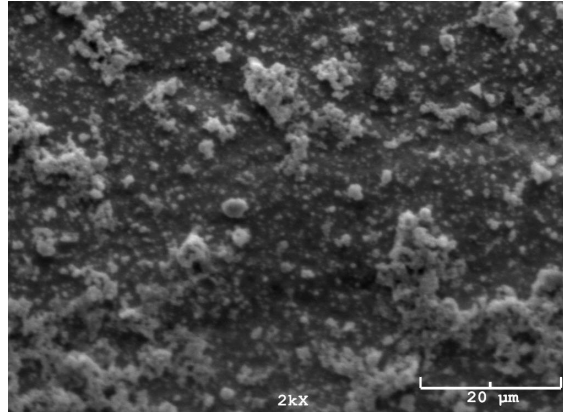
(a)

(b)



(c)

(d)

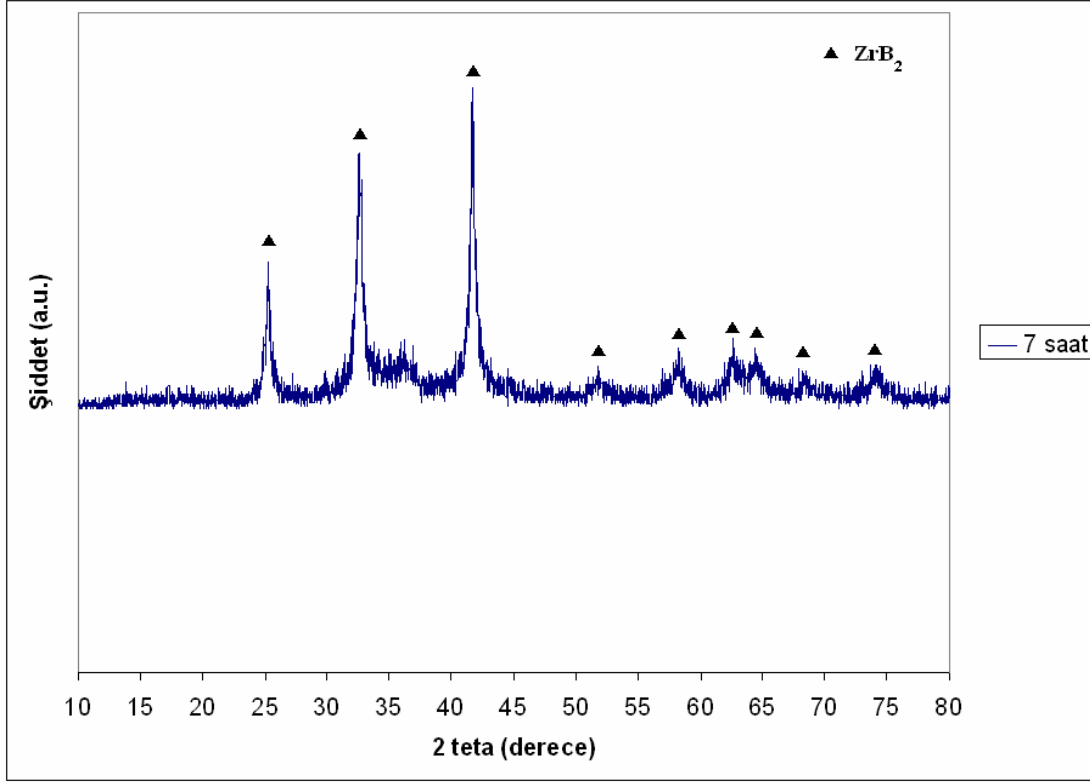


(e)

**Şekil 5.36 :** (a) 5, (b) 20, (c) 25, (d) 30 ve (e) 40 saatlik  $ZrB_2$  üretimi deneylerine ait 2000 büyütmedeki SEM görüntüleri.

### **5.5 Elementel Zirkonyum ve Bor Hammaddeleri ile Yapılan Deneyin Sonucu**

Oksitli bileşiklerinde üretimin gerçekleştirilememesi sonrasında Zirkonyum ve Bor elementel fazlarından hareketle  $ZrB_2$  üretimi denemeleri yapılmıştır. Bu denemelerde Spex öğütücüde 7 saat öğütme ile  $ZrB_2$  fazının oluştuğu görülmüştür. Aşağıda bu deneme sonucu elde edilen final ürüne ait XRD grafiği (Şekil 5.37) verilmiştir.



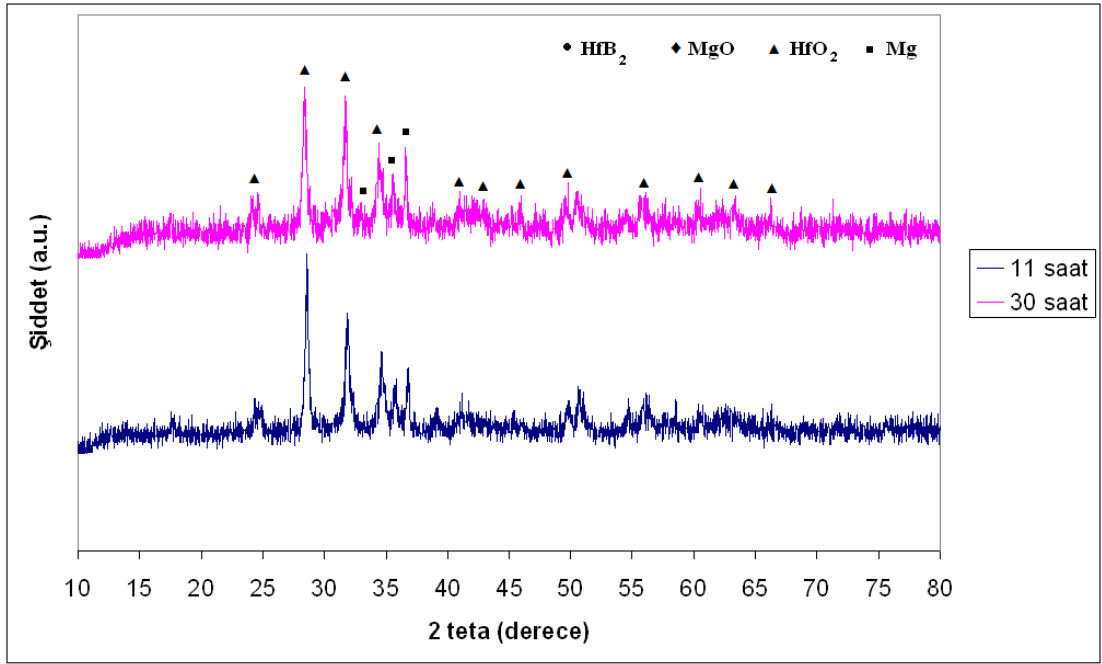
**Şekil 5.37 :** Elementel Zr-B tozlarında yapılan üretime ait XRD analizi.

## 5.6 HfO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Mg Hammaddeleri ile Yapılan Deneylerin Sonuçları

### 5.6.1 Spex 8000D mikser öğütücüde yapılan deneylerin sonuçları

Zirkonyum oksit temelli denemelerin ardından Hafniyum oksit ile Spex değirmende gerçekleştirilen çalışmalarda HfB<sub>2</sub> üretimi gerçekleştirilememiştir. Zr ile benzer sebeplerden dolayı bu üretimin yapılamadığını söyleyebilmekle beraber borun magnezyum ile redüklenmesinin ardından hafniyum oksijen bağlarının geveşetilememesi ve hafniyum ve borun belirli bir düzen içerisinde birbirlerine kaynaklanamaması olarak yorumlayabiliriz.

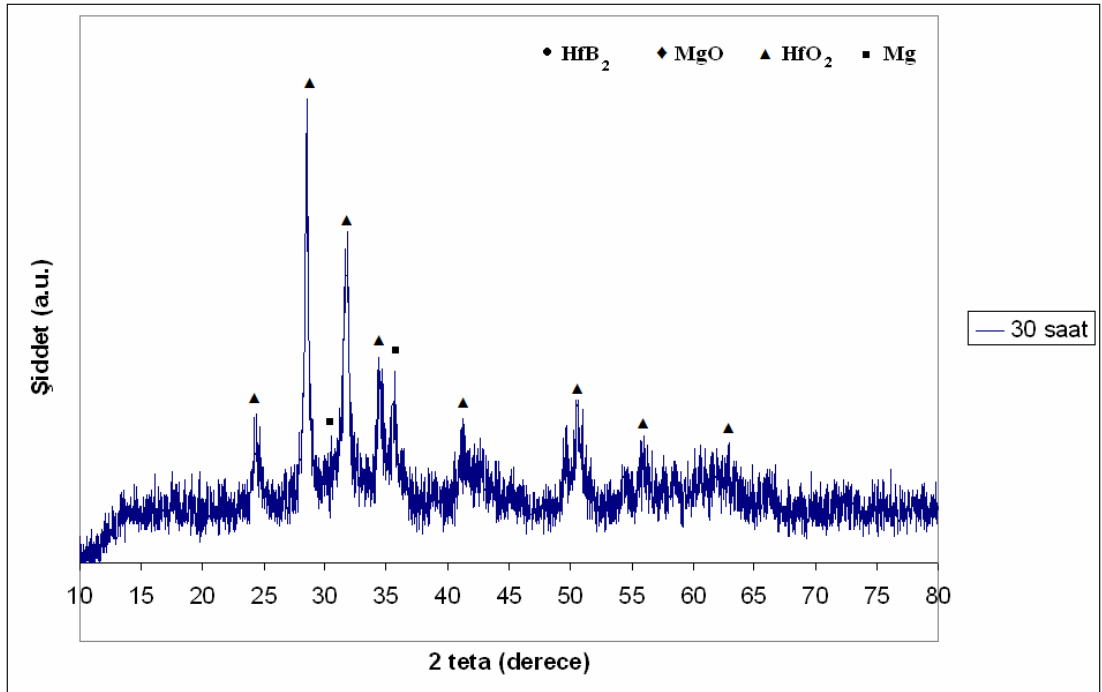
Aşağıdaki şekil 5.38’de 11 ve 30 saatlik öğütmelere ait XRD analizlerine yer verilmiştir. Bu analizlerden tozun tane boyutunun çok küçüldüğü pik boylarının kısılması ve pik tabanın genişlemesinden anlaşılmaktadır. Bundan sonraki aşamalarda sağlıklı bir sonuç elde etmek ve piklerin net görülebilmesi için toz tavlanylup yeniden kristallerin belirginleşmesi sağlanmalıdır.



Şekil 5.38 : 11 ve 30 saatlik HfB<sub>2</sub> üretimi denemelerine ait XRD analizleri.

### 5.6.2 Gezegen tipi bilyalı değirmende yapılan deneylerin sonuçları

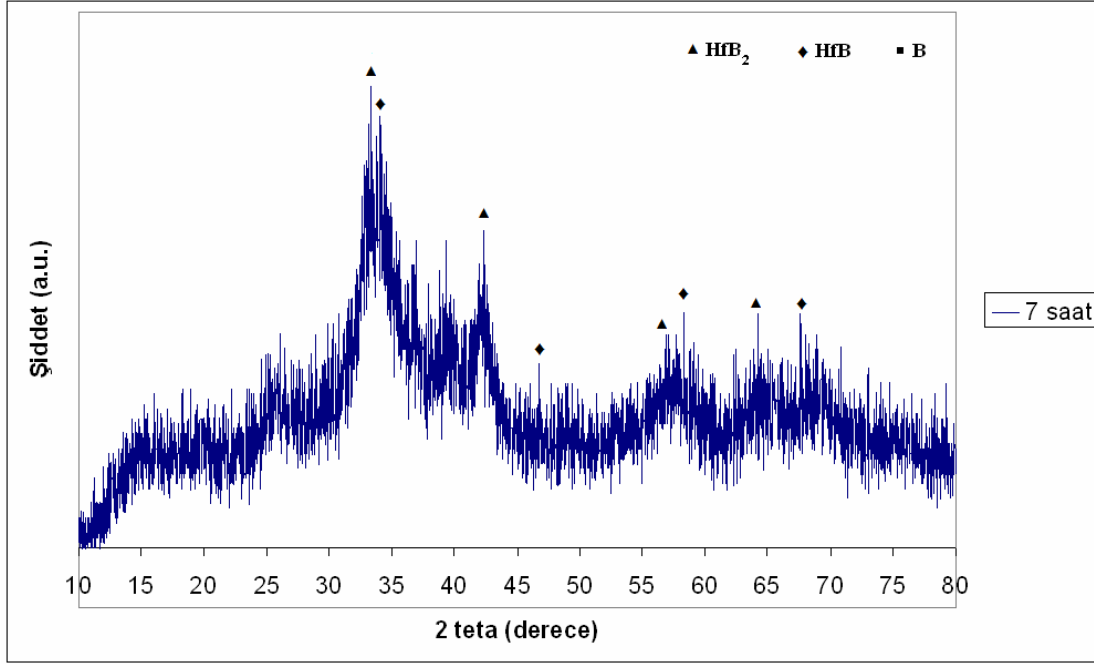
Gezegen bilyalı değirmende de 30 saatlik bir deneme yapılmıştır. Bu denemeye ait XRD analizi şekil 5.39 verilmiştir.



Şekil 5.39 : 30 saat öğütme sonucu elde edilen toza ait XRD analizi.

## 5.7 Elementel Hafniyum ve Bor Hammaddeleri ile Yapılan Deneyin Sonucu

Spex öğütücüde yapılan bu çalışmada 7 saatlik öğütme sonrasında tozun ara fazlarının oluştuğu şekil 5.40'deki analize ait grafikten anlaşılmaktadır. Burada HfB<sub>2</sub> kararlı fazının tamamen oluşmadığı bir geçiş bölgesi olduğu yorumu yapılabilir.



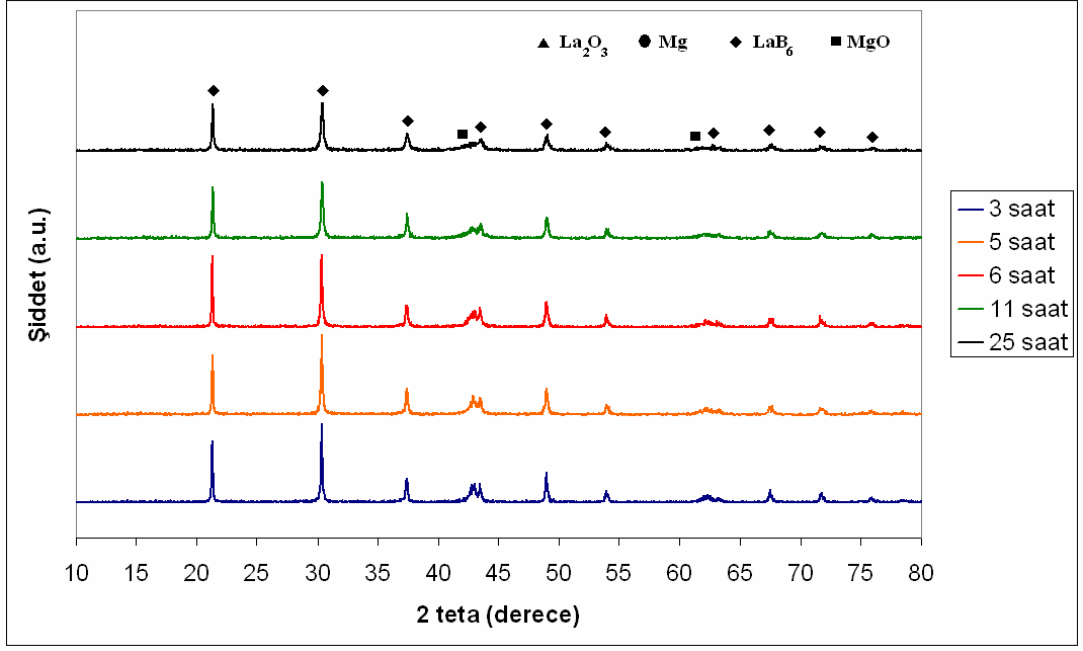
Şekil 5.40 : Elementel Hf-B tozlarında yapılan üretime ait XRD analizi.

## 5.8 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Mg Hammaddeleri ile Yapılan Deneylerin Sonuçları

### 5.8.1 Spex 8000D mikser öğütücüde yapılan deneylerin sonuçları

Bu çalışmada öncelikle denemeler diğer borürlerin üretimlerinin yoğun çaba istemelerinden ötürü 25 saatlik deneme ile başlamıştır. LaB<sub>6</sub> piklerinin 25 saatlik denemede elde edilmesinin ardından sırasıyla 11, 6, 5 ve 3 saatlik denemeler gerçekleştirilmiştir. Bu denemelerin tamamında LaB<sub>6</sub> üretimi gerçekleştirilmiştir.

Aşağıda bu üretime ait XRD sonuçları şekil 5.41'de verilmiştir.



Şekil 5.41 : LaB<sub>6</sub> üretimi denemelerine ait XRD analizleri.

### Genel Sonuçlar

1. Gezegen tipi bilyalı değirmende Spex öğütücüye göre üretim yapılabilirken, üretim süreleri yaklaşık 7 kat fazla
2. Stearik asit yapışmayı önüyor fakat oluşum süresini yaklaşık 3 kat arttırıyor
3. Fazla magnezyum ilavesinin tane boyutuna etkisi olumlu olmasına rağmen üretim sürecine etkisi olumsuz
4. Elementel hammaddelerin kullanılması oluşumu kolay kılıyor ancak hammadde maliyetleri göz önüne alındığında ekonomik değil
5. Susuz borik asit ile beraber elementel titanyumdan üretim ekonomik olarak tercih edilebilir
6. Elementelden üretimde hammadde pahalı ancak asit liçi adımı gerekmiyor





## KAYNAKLAR

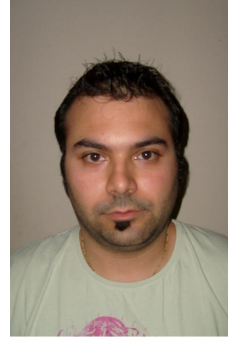
- [1] **Riedel, R.**,2000. *Handbook of Ceramic Hard Metarials*, Vol. 1, sf. 874, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
- [2] **Riedel, R.**, 2000. *Handbook of Ceramic Hard Metarials*, Vol. 1, sf. 816-818, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
- [3] **Murthy, T.S., Subramanian, C. and Suri, A.K.**, 2007. International of Refractory & Hard Metarials 25 (345-350), *Synthesis and consolidation of titanium diboride*.
- [4]**Mark, H.F. & Otmer, F.D.**, 1970. *Kirk-Otmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Volume 22, New York, U.S.A.
- [5] **Setoudeh, N. & Welham, N.J.**, 2006. Journal of Alloys and Compounds 420 (225-228), *Formation of zirconium diboride (ZrB<sub>2</sub>) by room temperature mechanochemical reaction between ZrO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Mg*.
- [6] [http://en.wikipedia.org/wiki/Hafnium\\_diboride](http://en.wikipedia.org/wiki/Hafnium_diboride), alındığı tarih 12.04.2009.
- [7] **Munro, G.R.**, 2000. Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, Volume 105, Number 5, *Metarial Properties of Titanium Diboride*.
- [8] **Riedel, R.**, 2000. *Handbook of Ceramic Hard Metarials*, Vol. 1, sf. 875-876, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
- [9] **Khazai, B. & Moore, W.G.**, 1991. Process for producing metal borides using finely comminuted mixture of reactants, *United State Patent*, dated 3.11.1992.
- [10] **Krishnarao, R.V. & Subrahmanyam J.**, 2003. Metarial Science and Engineering, A362 (145-151), *Studies on the formation of TiB<sub>2</sub> through carbothermal reduction of TiO<sub>2</sub> and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, dated 18.6.2003.
- [11] **Kim, W.J., Shim, J.H., Ahn, J.P., Cho, Y.W., Kim, J.H. & Oh, K.H.**, 2008. Metarials Letters, 62 (2461-2464), *Mechanochemical synthesis and characterization of TiB<sub>2</sub> and VB<sub>2</sub> nanopowders*, dated 13.11.2007.
- [12] [http://en.wikipedia.org/wiki/Lanthanum\\_Hexaboride](http://en.wikipedia.org/wiki/Lanthanum_Hexaboride), alındığı tarih 17.03.2009.
- [13] <http://www.kore.co.uk/aptech.htm>, alındığı tarih 20.03.2009.

- [14] **Zhang, M., Yuan, L., Wang, X., Fan, H., Wang, X., Wu, X., Wang, H., & Qian, Y.**, 2007. *Journal of solid state chemistry*, 181 (294-297), *A low-temperature route for the synthesis of nanocrystalline LaB<sub>6</sub>*, dated 16.11.2007.
- [15] **Suryanarayana, C.**, 2001. *Progress in Materials Science*, 46 (1-184), *Mechanical alloying and milling*, U.S.A..
- [16] **Gupta, C.K. & Mukherjee, T.K.**, 2000. *Hydrometallurgy in extraction processes*, Volume I, Florida, U.S.A..
- [17] **Matterazzi, P. & Ricceri, R.**, 2004. *Materials Science and Engineering A*, A 379 (341-346), *A fast and low-cost room temperature process for TiB<sub>2</sub> formation by mechanosynthesis*, Italy, dated 24.2.2004.
- [18] **Bilgi, E., Çamurlu, E.H., Akgün, B., Topkaya, Y. & Sevinç, N.**, (2008). *Materials Research Bulletin*, 43 (873-881), *Formation of TiB<sub>2</sub> by volume combustion and mechanochemical process*, dated 1.5.2007.
- [19] **Welham, N.J.**, 1999. *Minerals Engineering*, Volume 12, Number 10, pp 1213-1224, *Formation of TiB<sub>2</sub> from rutile by room temperature ball milling*, dated 31.1.1999.
- [20] **Hwang, Y. & Lee, J.K.**, 2001. *Materials Letters*, 54 (1-7), *Preparation of TiB<sub>2</sub> powders by mechanical alloying*, dated 10.4.2001.
- [21] **Millet, P. & Willams, J.**, 1996. *The Patent Cooperation Treaty*, WO 96/14268, *Producing of metal boride powders*, dated 17.5.1996.
- [22] **Mausteller, J.W. & Tepper, F.**, 1966. *United State Patent Office*, No: 3258216, *Preperation of metal borides*, dated 28.6.1966.
- [23] **Habashi, F.**, 1997. *Handbook of Extractive Metallurgy*, Volume IV, *Boron*, pp 1985-2006.
- [24] **King R.B.**, 1995. *Inorganic Chemistry of Main Group Elements*, *Boron*, pp 199-226.
- [25] **Habashi, F.**, 1997. *Handbook of Extractive Metallurgy*, Volume II, *Magnesium*, pp 981-1030.
- [26] **Habashi, F.**, 1997. *Handbook of Extractive Metallurgy*, Volume II, *Titanium*, pp 1129-1170.
- [27] **Ellison S.V. ve Petrov K.I.**, 1969. *Analytical Chemistry of the Elements Zirconium and Hafnium*, pp. 1-25, Ann Arbor, London.
- [28] <http://en.wikipedia.org/wiki/Lanthanum>, alındığı tarih 13.02.2009.

- [29] [http://en.wikipedia.org/wiki/Lanthanum\\_oxide](http://en.wikipedia.org/wiki/Lanthanum_oxide), alındığı tarih 10.01.2009.
- [30] <http://www.plas-labs.com>, alındığı tarih 3.03.2009.
- [31] <http://www.spexcsp.com/sampleprep/catalog/aid37.html>, alındığı tarih 04.04.2009.
- [32] <http://www.spexcsp.com/sampleprep/catalog/aid4.html>, alındığı tarih 10.10.2008.
- [33] <http://www.fritsch.de/en/sample-preparation/products/milling/planetary-mills/pulverisette-5-4-classic-line/description/>, alındığı tarih 08.03.2009.
- [34] [http://www.artisan-scientific.com/info/turbula\\_t2f\\_brochure2.pdf](http://www.artisan-scientific.com/info/turbula_t2f_brochure2.pdf), alındığı tarih 06.04.2009.
- [35] <http://www.bogamedikal.com.tr/Bandelin.htm>, alındığı tarih 12.03.2009.
- [36] <http://www.frekanslab.com/default.aspx?p=64&id=114>, alındığı tarih 28.03.2009.
- [37] <http://www.altanlab.com/sterilizatorler.htm>, alındığı tarih 25.02.2009.
- [38] [http://www.bruker-axs.de/d8\\_advance.html](http://www.bruker-axs.de/d8_advance.html), alındığı tarih 22.01.2009.
- [39] <http://www.malvern.com/LabEng/products/Mastersizer/MS2000/mastersizer2000.htm>, alındığı tarih 18.01.2009.
- [40] <http://www.labx.com/v2/spiderdealer2/vistaSearchDetails.cfm?LVid=5351603>, alındığı tarih 22.03.2009.
- [41] <http://teknopark.erciyes.edu.tr/brosur.pdf>, alındığı tarih 03.04.2009.
- [42] [http://las.perkinelmer.com/content/RelatedMaterials/Brochures/bro\\_aanalyst600800.pdf](http://las.perkinelmer.com/content/RelatedMaterials/Brochures/bro_aanalyst600800.pdf), alındığı tarih 14.04.2009.



## ÖZGEÇMİŞ



**Ad Soyad:** Fikret AYNIBAL

**Doğum Yeri ve Tarihi:** İzmir / 19.04.1983

**Adres:** Rumeli Fener yolu Kiptaş Sitesi 7.Blok D:4  
Sarıyer/İSTANBUL

**Lisans Üniversitesi:** İstanbul Teknik Üniversitesi

### Yayın Listesi:

- Agaogullari D., Aynibal F., **Demirhan O. C.**, and Duman I., 2009. *Mechanochemical Synthesis and Characterization of Titanium Diboride Powder*, TMS 2009 138<sup>th</sup> Annual Meeting and Exhibition, JOM Vol. 61, No. 2, pp.370, February 16 2009, San Francisco, California, USA.
- Agaogullari D., Aynibal F., **Demirhan O. C.**, and Duman I., 2009. *Synthesis of Titanium Diboride by Solid-State Reaction Between TiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Mg*, SERES'09 I. International Ceramic, Glass, Porcelain Enamel, Glaze and Pigment Congress, October 14-15 2009, Eskisehir, Turkey [Kabul Edildi].
- Agaogullari D., Aynibal F., **Demirhan O. C.**, and Duman I., 2009. *An Optimization Study for Separation of TiB<sub>2</sub> from a Solid-State Reaction Product by HCl Leaching*, SERES'09 I. International Ceramic, Glass, Porcelain Enamel, Glaze and Pigment Congress, October 14-15 2009, Eskisehir, Turkey [Kabul Edildi].