

ALÜMİNYUM (Al), BOR OKSİT (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) VE TİTANYUM OKSİT (TiO) TOZ  
KARIŞIMLARINDAN MEKANOKİMYASAL YÖNTEM İLE ODA SICAKLIĞINDA  
NANOKRİSTALİN Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - TiB<sub>2</sub> KOMPOZİT SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Benan ELMUSA

Kütahya Dumlupınar Üniversitesi  
Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliği Uyarınca  
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Hediye AYDIN

Ağustos – 2020

## KABUL VE ONAY SAYFASI

Benan ELMUSA tarafından hazırlanan “ALÜMİNYUM (Al), BOR OKSİT (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) VE TİTANYUM OKSİT (TiO) TOZ KARIŞIMLARINDAN MEKANOKİMYASAL YÖNTEM İLE ODA SICAKLIĞINDA NANOKRİSTALİN Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - TiB<sub>2</sub> KOMPOZİT SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU” adlı tez çalışması, aşağıda belirtilen jüri tarafından Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek OY BİRLİĞİ ile Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

11/08/2020

Prof. Dr. Şahmurat ARIK  
Enstitü Müdürü, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

\_\_\_\_\_

Prof. Dr. İskender IŞIK  
Bölüm Başkanı, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü

\_\_\_\_\_

Dr. Öğr. Üyesi Hediye AYDIN  
Danışman, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü

\_\_\_\_\_

### Sınav Komitesi Üyeleri

Dr. Öğr. Üyesi Hediye AYDIN  
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi \_\_\_\_\_

Doç.Dr. Mustafa TUNCER  
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi \_\_\_\_\_

Dr. Öğr. Üyesi M. Fatih TOKSOY  
Makina Mühendisliği Bölümü, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü \_\_\_\_\_

## ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

Bu tezin hazırlanmasında Akademik kurallara riayet ettiğimizi, özgün bir çalışma olduğunu ve yapılan tez çalışmasının bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olduğunu, çalışma kapsamında teze ait olmayan veriler için kaynak gösterildiğini ve kaynaklar dizininde belirtildiğini, Yüksek Öğretim Kurulu tarafından kullanılmak üzere önerilen ve Kütahya Dumlupınar Üniversitesi tarafından kullanılan İntihal Programı ile tarandığını ve benzerlik oranının %7 çıktığını beyan ederiz. Aykırı bir durum ortaya çıktığı takdirde tüm hukuki sonuçlara razı olduğumuzu taahhüt ederiz.

Dr. Öğr. Üyesi Hediye AYDIN

Benan ELMUSA

**ALÜMİNYUM (Al), BOR OKSİT (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) VE TİTANYUM OKSİT (TiO) TOZ  
KARIŞIMLARINDAN MEKANOKİMYASAL YÖNTEM İLE ODA SICAKLIĞINDA  
NANOKRİSTALİN Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - TiB<sub>2</sub> KOMPOZİT SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Benan ELMUSA

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, 2020

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Hediye AYDIN

**ÖZET**

Bu çalışma kapsamında titanyum diborür takviyeli alümina kompoziti, Al-TiO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> başlangıç tozları ile mekanokimyasal yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Öğütme işlemi argon atmosferinde gezegensel bilyalı değirmenle 600 rpm' de farklı sürelerle (1-4 saat) gerçekleştirilmiştir. Bunun yanında öğütme işleminden geçen kompozit toz örneklerine argon atmosferi içerisinde 1 saat boyunca kademeli (5°C/dk.) ısıl işlemi (900°C) uygulanmıştır. Sentezlenen tozların karakterizasyonu, x-ışını difraktometresi (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FT-IR), tane boyut dağılımı, Brunauer-Emmett-Teller analizi (BET) ile yapılarak literatürle uyumlu olduğu kanıtlanmıştır.

Tane boyut analizlerinde 1 saat ve 4 saat öğütme sonunda sırası ile 16,5 µm ve 26,7 µm ortalama tane boyutuna ulaşılmıştır. FT-IR analizlerinde Al-O bağlarına ait piklerin 409,16 ila 673,91 cm<sup>-1</sup> arasında ve Ti-B bağlarının 739,03; 740,45; 1017,9 ve 1025,01 cm<sup>-1</sup> pik değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Bu çalışma sonunda sentezlenen kompozitin BET analizi ile maksimum olarak 29,66 (m<sup>2</sup>/g) yüzey alanı ve minimum 14,6 µm ortalama partikül boyutu kaydedilmiştir. Sentezlenen kompozit tozun Scherrer Eşitliği ile hesaplanan ortalama kristal boyutu değerleri 11,69 nm ile 25,61 nm arasında değişmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Alümina, Titanyum Diborür, Kompozit, Mekanokimyasal Yöntem.

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NANOCRYSTALLINE  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiB}_2$   
COMPOSITE AT ROOM TEMPERATURE BY MECHANOCHEMICAL METHOD  
FROM ALUMINUM (Al), BORO OXIDE ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) AND TITANIUM OXIDE (TiO)  
MIXTURES**

Benan ELMUSA

Material Science and Engineering, MSc. Thesis, 2020

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Hediye AYDIN

**SUMMARY**

In this study, titanium diboride reinforced alumina composite was synthesized with Al-TiO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> starting powders using mechanochemical method. Milling was carried out in an argon atmosphere with a planetary ball mill at 600 rpm for different times (1-4 hours). In addition, gradual (5°C/min) heat treatment (900°C) was applied to the composite powder samples undergoing milling in an argon atmosphere for 1 hour. Characterization of the synthesized powders has been proven to be compatible with the literature by X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectrometry (FT-IR), grain size distribution and Brunauer-Emmett-Teller analysis (BET). At the end of 1 hour and 4 hours milling, the average grain size of 16,5 µm and 26,7 µm, respectively, was achieved by Grain size analysis.

According to FT-IR analysis, it was determined that the peak range of Al-O bonds was between 409,16 and 673,91 cm<sup>-1</sup> and the peak values of Ti-B bonds were 739,03; 740,45; 1017,9 and 1025,01 cm<sup>-1</sup>. At the end of this study, the maximum surface area of 29,66 (m<sup>2</sup>/g) and the minimum average particle size of 14,6 µm were recorded by the BET analysis of the synthesized composite. Average crystal size values calculated with the Scherrer Equation of the synthesized composite powder ranged from 11,69 nm to 25,61 nm.

**Keywords:** Composites, Alumina, Titanium Diboride, Mechanochemical Processing.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmalarımın her aşamasında yakın ilgisi, bilgi birikimlerinden yararlandığım ve desteğini esirgenmeyen, bana yardımcı olan başta danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Hediye AYDIN'A sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, tezimin hazırlanmasında bana yardımcı olan kardeşim Fatima ELMUSA ve laboratuvar ortamında destekleyen ve yardımcı olan tüm arkadaşlarım ve hocalarıma teşekkür ederim.

Beni bugünlere getiren, eğitimim süresince her zaman yanımda olan maddi ve manevi desteğini esirgenmeyen ve bana her zaman güvenen babam, annem ve kardeşlerim teşekkürü bir borç bilirim.

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET .....	v
SUMMARY .....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	xiii
1.GİRİŞ .....	1
2. ALÜMİNA (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) .....	4
2.1. Korundum (α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	4
2.1.1. Yüksek saflıkta α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> toz üretim yöntemleri .....	5
3. TİTANYUM DİBORÜR (TiB <sub>2</sub> ).....	8
3.1. Titanyum Diborür Üretim Yöntemleri .....	9
3.1.1. Karbotermal indirgenme .....	9
3.1.2. Metalotermik indirgenme.....	9
3.1.3. Doğrudan katı hal sentezi.....	10
3.1.4. Kendiliğinden yayılan yüksek sıcaklık (SHS) .....	10
3.1.5. Sol gel yöntemi .....	11
3.1.6. Mekanokimyasal sentez .....	11
4. MEKANOKİMYASAL SENTEZLENME YÖNTEMİ .....	12
4.1. Mekanokimyasal Proses için Kullanılan Değirmen Çeşitleri.....	13
4.1.1. Spex çalkalayıcı değirmenler .....	13
4.1.2. Planetary (gezegenel) bilyalı değirmenler .....	13
4.1.3. Atritör değirmen.....	14
4.2. Mekanokimyasal Prosesini Etkileyen Faktörler.....	15
5. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiB <sub>2</sub> KOMPOZİTİNİN SENTEZİ İLE İLGİLİ LİTARATÜR TARAMASI .....	16
6. MALZEME VE YÖNTEM.....	22
6.1. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiB <sub>2</sub> Toz Sentez Çalışmaları.....	22
6.1.1. Kimyasal başlangıç malzemeleri .....	22
6.1.2. Kompozisyon hazırlama .....	23
6.1.3. Mekanokimyasal öğütme parametreleri.....	23

## İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
6.1.4. Şekillendirme ve ısıtma işlemi.....	24
6.2. Analiz ve Karakterizasyonlar .....	24
6.2.1. X-ışınları difraksiyon analiz yöntemi.....	24
6.2.2. Fourier dönüşümlü kızıl ötesi ışını (FT-IR) analiz yöntemi.....	25
6.2.3. Tane boyut dağılım analizi .....	25
6.2.4. Brunauer emmett teller (BET) analizi.....	25
6.2.5. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) analizleri.....	25
7. DENEYSEL BULGULAR .....	26
7.1. X-ışınları Difraksiyon Analiz Sonuçları.....	26
7.2. Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Işını (FT-IR) Analiz Sonuçları.....	33
7.3. Tane Boyut Analiz Sonuçları .....	35
7.4. BET Analiz Sonuçları .....	40
7.5. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Analiz Sonuçları.....	41
7.6. Enerji dağılımlı spektrum (EDS) Analiz Sonuçları.....	44
8. TARTIŞMA.....	51
9. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	53
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	55
ÖZGEÇMİŞ	



## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> kristal yapısı .....	7
3.1. TiB <sub>2</sub> kristal yapısı.....	8
4.1. Değirmen içerisindeki bilya hareketinin şematik gösterimi.....	12
4.2. Spex 8000D Mikser değirmen .....	13
4.3. Planetary bilyalı değirmenler .....	14
4.4. Atritör öğütücü .....	15
6.1. Titanyum oksit (TiO), bor oksit (B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) ve alüminyum (Al) tozlarına ait XRD paternleridir.....	22
6.2. a) Al b) B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> c) TiO tozlarına ait 1000x büyütmedeki SEM görüntüsü .....	23
6.3. TiB <sub>2</sub> ve $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> fazlarına ait 2-Theta (derece) değerleri .....	24
7.1. 1 saat öğütülmüş numuneye ait ısıl işlem öncesi ve sonrası XRD paternleri.....	26
7.2. 1,5 saat öğütülmüş numuneye ait ısıl işlem öncesi ve sonrası XRD paternleri.....	27
7.3. 2 saat öğütülmüş numuneye ait ısıl işlem öncesi ve sonrası XRD paternleri.....	28
7.4. 2,5 saat öğütülmüş numuneye ait ısıl işlem öncesi ve sonrası XRD paternleri.....	29
7.5. 3 saat öğütülmüş numuneye ait ısıl işlem öncesi ve sonrası XRD paternleri.....	30
7.6. 3,5 saat öğütülmüş numuneye ait ısıl işlem öncesi ve sonrası XRD paternleri.....	31
7.7. 4 saat öğütülmüş numuneye ait ısıl işlem öncesi ve sonrası XRD paternleri.....	31
7.8. 2 saat öğütülmüş tozuna ait FT-IR analiz sonucu.....	34
7.9. 3 saat öğütülmüş tozuna ait FT-IR analiz sonucu.....	35
7.10. 1 saat öğütüldükten sonra elde edilen tane boyut analiz sonucu .....	36
7.11. 1,5 saat öğütüldükten sonra elde edilen tane boyut analiz sonucu .....	36
7.12. 2 saat öğütüldükten sonra elde edilen tane boyut analiz sonucu .....	37
7.13. 2,5 saat öğütüldükten sonra elde edilen tane boyut analiz sonucu.....	37
7.14. 3 saat öğütüldükten sonra elde edilen tane boyut analiz sonucu.....	38
7.15. 3,5 saat öğütüldükten sonra elde edilen tane boyut analiz sonucu.....	38
7.16. 4 saat öğütüldükten sonra elde edilen tane boyut analiz sonucu.....	39
7.17. Öğütme süresine bağlı olarak ortalama tane boyutu sonuçları.....	40
7.18. Öğütme sürelerine bağlı yüzey alanında meydana gelen değişimler .....	41
7.19. Öğütme sürelerine bağlı ortalama partikül boyutunda meydana gelen değişimler .....	41
7.20. a) 1 saat b) 1,5 saat c) 2 saat d) 2,5 saat e) 3 saat f) 3,5 saat g) 4 saat öğütme sonrası 10 000x büyütmedeki SEM görüntüsü.....	43
7.21. 1 saat öğütme işlemine ait SEM görüntüsü ve hesaplanan EDS analiz sonuçları.....	44
7.22. 1,5 saat öğütme işlemine ait SEM görüntüsü ve hesaplanan EDS analiz sonuçları.....	45

**ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)**

<b><u>Sekil</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
7.23. 2 saat öğütme işlemine ait SEM görüntüsü ve hesaplanan EDS analiz sonuçları.....	46
7.24. 2,5 saat öğütme işlemine ait SEM görüntüsü ve hesaplanan EDS analiz sonuçları.....	47
7.25. 3 saat öğütme işlemine ait SEM görüntüsü ve hesaplanan EDS analiz sonuçları.....	48
7.26. 3,5 saat öğütme işlemine ait SEM görüntüsü ve hesaplanan EDS analiz sonuçları.....	49
7.27. 4 saat öğütme işlemine ait SEM görüntüsü ve hesaplanan EDS analiz sonuçları.....	50



## ÇİZELGELER DİZİNİ

<b><u>Çizelge</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
2.1. Tek kristal $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 'ün bazı seçilmiş özellikleri .....	5
3.1. TiB <sub>2</sub> 'ün fiziksel ve mekanik özellikleri.....	8
6.1. Mekanokimyasal prosesi için kullanılan öğütme parametreleri.....	23
7.1. Öğütme süresine bağlı olarak ortalama Kristalit boyutunun değişimi .....	33



## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<b><u>Simgeler</u></b>	<b><u>Açıklama</u></b>
$D_v(50)$	Ortalama tane boyut dağılımı
$\mu\text{m}$	Mikrometre
$\text{nm}$	Nanometre
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
$\alpha$	Alfa
$T_{\text{ad}}$	Adyabatik sıcaklık
$\Delta H^{\circ}$	Entalpi değişimi
$\Delta G^{\circ}$	Gibbs serbest enerjisi
<b><u>Kısaltmalar</u></b>	<b><u>Açıklama</u></b>
BPR	Bilya Toz Oranı
EDS	Enerji dağılımlı spektrum
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Işını
MA	Mekanik Alaşımlama
MCP	Mekanokimyasal Proses
ODS	Oksit Dağılımlı Güçlendirilmiş
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SHS	Kendi Kendine İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentez.
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu

## 1. GİRİŞ

Seramik malzemelerin hafifliği, yüksek sıcaklığa dayanıklılığı, kimyasal kararlılığı, sertlik, erozyon ve aşınmaya karşı direncinden dolayı yüksek sıcaklık gerektiren uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Fakat, seramik malzemelerin gevrek olmaları ve mekanik yüklere karşı düşük tokluk göstermeleri kullanımını sınırlamaktadır. Bu durum, seramik matris yapının içerisine çeşitli takviye elemanlar katarak kompozit malzeme üretilmesiyle çözülebilmektedir (Sharifi vd., 2011). Seramik malzemelerin düşük yoğunluğu ve yüksek oksidasyon direnci nedeniyle yüksek sıcaklıklarda kullanılmaya oldukça elverişli malzemelerdir. Fakat seramik malzemelerin çatlaklara karşı çok hassas olmaları ve kırılma doğası yüksek sıcaklık mukavemeti, kimyasal kararlılık ve aşınma direnci gibi pek çok önemli özelliğinin arka plana atılmasına sebep olmaktadır. Bu da savunma sanayi ve havacılık gibi pazar paylarına sahip uygulama alanlarında kullanımını sınırlamaktadır.

Son yıllarda yapısal seramikler alanında gerçekleştirilen bilimsel çalışmalar incelendiğinde, çalışmaların çatlağa karşı daha az hassasiyete sahip seramik matrisli kompozit malzemelerin geliştirilmesine yoğunlaştığı görülmektedir (Kalemtaş, 2015). İleri teknolojilerle seramik malzemelerinin geliştirilmesiyle daha iyi mekanik özellikle elde edilmiş olup seramiklerin çeşitli alanlarda kullanımı arttırmıştır. Geliştirilen kompozitler, uzay sanayinde ve çeşitli endüstriyel alanlarda; türbin motor parçaları, sıcak gaz filtreleri, roket motorları için türbin diskleri, ısı değiştirici tüpler, zırhlar, petrol boruları, korozyona dayanıklı parçalar, separatörler, ısıtma fırınları, dizel motorların eksoz valfleri, motor yalıtımlı fren diskleri üretimi için kullanılmaktadır (Kalemtaş, 2015).

Günümüzde  $Al_2O_3$  esaslı olarak geliştirilen seramik en çok kullanılan seramik matrisli kompozitlerin arasında yer almıştır (Xu vd., 2001). Alümina ( $Al_2O_3$ ), yüksek erime noktası, yüksek sertlik, ısı kararlılık ve korozyon direnci özellikleri sayesinde seramiklere aşınmaya dayanıklılık, sertlik ve yalıtkanlık gibi özellikleri kazandırmak için kullanılmaktadır. Makine ve tezgahlarda aşınmaya dayanıklı malzemeler, kimya endüstrisinde korozyona dayanıklı malzemeler, elektronik ve elektro-teknikte izolasyon malzemeleri, ısıtma sistemlerinde yüksek sıcaklık malzemesi olarak kullanılmaktadır (Xu vd., 2001).

Alümina bazlı seramikler kırılma ve düşük termal şoku nedeniyle tek başına kullanımı sınırlıdır. Bu sorunu çözmek için çeşitli çalışmalarda alümina bazlı seramik ikinci faz olarak TiC, TiN, TiB<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SiC vb. bileşiklerle kompozit haline getirilmiştir (Xu vd., 2001). TiC, TiB<sub>2</sub>, SiC, ZrO<sub>2</sub> gibi sert ikincil fazlarla takviye edilmiş  $Al_2O_3$ , monolitik alümina kıyasla daha iyi sertlik ve

mekanik özelliklere sahip olduğu bildirilmiştir (Erhan, 2003; Lu vd., 2000; Tuan vd., 2002; Xia vd., 2004). Alümina esaslı seramik matris kompozitlerin mekanik özelliklerini geliştirmek için bir başka olası mekanizma da onları nano boyuta indirgemesidir.

Titanyum diborür ( $TiB_2$ ), ikinci aşama olarak potansiyel bir seçimdir çünkü  $Al_2O_3$  ile iyi yapısal ve termodinamik uyumluluğa sahiptir.  $TiB_2$ 'un yüksek aşınma direnci, yüksek mukavemeti, kırılma tokluğu, yüksek sertlik ve iyi geçirgenlik gibi özelliklere sahiptir. Ayrıca iyi aşınma direnci ve  $1700^\circ C$ 'ye kadar mükemmel termal stabilitesi ile birlikte kimyasal karalılığa da sahiptir (Sharifi vd., 2011). Yüksek sıcaklığa ve kimyasal atıklara maruz kalan yüzeylerde kaplama olarak ve jet motor parçaları, roket motor parçaları ve metal ergitme nozullarında parça olarak kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklıklar gerektiren alanlarda elektrik kontak malzemesi olarak ve alüminyum fırınlarında (Hall-Herault) elektrot olarak kullanılır. Ayrıca askeri zırh, kesici takımlar, aşınma plakaları ve refrakter malzemelerinde de kullanılmaktadır. Titanyum diborürün yüksek sertliğinden dolayı pek çok sanayi alanında tercih edilmesine rağmen yüksek yoğunluğu ve şekil vermekteki zorlukları, işlenebilirliğini zorlaştırmaktadır. Dolayısıyla  $TiB_2$ 'ün tek başına kullanımından ziyade kompozit olarak kullanımı tercih edilmektedir.

$Al_2O_3$ - $TiB_2$  kompozitinin sahip olduğu yüksek elastisite modülü, aşınmaya karşı direnç ve sertlik gibi özellikleri ile birlikte elektriksel özellikleri sayesinde ön plana çıkmıştır.  $Al_2O_3$ - $TiB_2$  kompoziti, refrakter malzemelerinin üretimi, askeri zırh üretimi, korozyon ve aşınmaya karşı dayanım gerektiren uygulamalardaki potansiyel kullanım alanları nedeniyle dikkat çekmiştir. Sıcak presleme, basınçsız sinterleme, kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) ve mekanokimyasal gibi metotlar ile sentezi sağlanmıştır (Subramanian vd., 2006; Kang ve Kim, 2007; Karthiselva vd., 2015; Ergin vd., 2014; Baca ve ve Stelzer, 2008; Sharifi vd., 2010).

Mekanokimyasal sentez genellikle homojen dağılımlı ısı veya kimyasal işlemlere gerek duymadan gerçekleştirilen, katı hal reaksiyonudur. Klasik alaşımlama işlemleri sırasında en çok karşılaşılan ergime ve heterojenlik problemleri ile istenmeyen reaksiyonlar sonucunda meydana gelen yan ürünler, mekanokimyasal sentez metoduyla ortadan kaldırılabilmektedir. Mekanokimyasal sentez metodunun daha ekonomik olması ve geniş uygulama alanlarına sahip olması büyük avantajlar sağlamaktadır (Çelik, 2017). Yüksek enerjili bilyalı öğütme olarak ifade edilebilen mekanokimyasal sentez ile indüklenen kimyasal reaksiyonlar ve nanokompozitler gibi malzemelerin üretimi için verimli olduğu bildirilmiştir (Sharifi vd., 2011).  $Al_2O_3$ - $TiB_2$  kompozitlerini hazırlamak yaygın olan reaksiyon sistemleri  $Al$ - $TiO_2$ - $B$ ,  $Al$ - $B_2O_3$ - $Ti$ ,  $Al_2O_3$ - $Ti$ - $B$  ve  $Al$ - $TiO_2$ - $B_2O_3$ 'tür (Xu vd., 2001).

Bu çalışmada,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiB}_2$  kompoziti  $\text{TiO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Al}$ 'un arasındaki mekanokimyasal reaksiyonla sentezlenmiştir. Çalışmanın gerçekleştirilmesiyle birlikte performans-birim fiyat dikkate alındığında ucuz malzeme üretimine olanak sağlayan bu yöntemle ilginin artması ve bu yöntemin çeşitli araştırma konularında ele alınması öncelikli gayedir.

#### Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada başlangıç malzemesi olarak alüminyum, bor oksit ve titanyum oksit kullanılmıştır.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiB}_2$  kompozitinin oda sıcaklığı altında mekanokimyasal yöntem ile sentezine odaklanılmıştır. Söz konusu hedef doğrultusunda reaksiyonun başarılı bir şekilde gerçekleşmesi için gezegensel değirmen kullanıldı ve farklı sürelerde argon atmosferi altında öğütme işlemleri gerçekleştirildi. Öğütme işlemlerinde sonra oluşan fazların tespiti için X-ışınları difraksiyon (XRD) analizi,  $\text{Al-O}$  ve  $\text{Ti-B}$  moleküllerindeki bağları tanımlamak için Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi ile (FT-IR) analizi,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiB}_2$  kompozitin tane boyutunu hesaplamak için Tane Boyut Dağılım analizi,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiB}_2$  kompozitindeki partiküllerin boyutu ve yüzey alanı için Brunauer-Emmett-Teller (BET) analizi ve kimyasal elementel analizi için Enerji Dağılımlı X-ışını spektrometresi (EDS) ile analizi yapılmıştır.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiB}_2$  kompozitin morfolojik özelliklerini incelemek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile görüntüsü alınmıştır.

Yapılan bu çalışmanın ikinci ve üçüncü bölümde sırayla  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve  $\text{TiB}_2$  hakkında bilgi verilmiş olup üretim yöntemlerine anlatılmıştır. Dördüncü bölümde kompozit sentezi için kullanılan mekanokimyasal metoduna ait genel bilgilere değinilmiştir. Beşinci bölümde mekanokimyasal yöntemiyle  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiB}_2$  kompoziti için literatürde yapılan çalışmalar hakkında bilgi verilmiştir. Altıncı bölümde gerçekleştirilen deneysel çalışmalara ve yapılan analizlere yer verilmiştir. Yedinci bölümde yapılan çalışma sürecinde elde edilen sonuçlar ve bulgulardan bahsedilmiştir. Sekizinci bölümde ise bu çalışmanın literatürdeki çalışmalarla kıyaslaması yapılmıştır. Son olarak dokuzuncu bölümde genel olarak elde edilen sonuçlar ve öneriler özetlenmiştir.

## 2. ALÜMİNA ( $Al_2O_3$ )

Alümina ( $Al_2O_3$ ), yapısal seramik ve refrakter malzemelerde, mükemmel yüksek sıcaklık performansı, düşük yoğunluk, yüksek aşınmaya ve korozyona direnci ile termal şok direnci nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır (Zhu vd., 2018). Alüminyum Oksit ( $Al_2O_3$ ) sahip olduğu özellikler sayesinde yaygın olarak entegre devre (IC) paketleri, refrakter ve aşındırıcı malzemeler için kullanılmaktadır. Endüstriye olarak boksit cevherinden ( $Al(OH)_3$ ) Bayer metodu ile  $Al_2O_3$  üretilmektedir. Farklı amaçlarla kullanılan  $Al_2O_3$ 'ün yaklaşık 5 milyon tonu kimyasal metotlarla üretilir.  $Al_2O_3$  farklı uygulamalarda kullanımına bağlı olarak çeşitli sınıfları mevcuttur. Seramik malzeme olarak kullanılan ve yüksek kaliteli  $Al_2O_3$  tozu üretimi için Bayer yöntemi dışında çeşitli üretim yöntemleri geliştirilmiştir (Shirai, vd., 2009).

Kristal yapı farkından, birçok  $Al_2O_3$  formları vardır. Genel olarak, yarı kararlı geçişi olan ( $\chi$ -,  $\eta$ -,  $\delta$ -,  $\kappa$ -,  $\theta$ - olarak belirlenmiş ve  $\gamma$ - $Al_2O_3$ ) alüminyum fazları  $1000^\circ C$  ve üzeri sıcaklıklarda stabil  $\alpha$ - $Al_2O_3$  fazına dönüşmektedir (Zhu vd., 2018).  $\alpha$ - $Al_2O_3$ , hidroksitlerin termal ya da dehidroksilasyon işlemi sonucunda oluşan nihai ürün olup alüminyum ve oksijen arasında oluşturulan bileşiklerin en stabil formudur. Alüminanın diğer formları, sıklıkla alüminyum trihidroksit ( $Al(OH)_3$ ) farklı şartlar altında termal ayrışma ile sentezlenmektedir (Shirai vd., 2009).

Saf olarak üretilen alümina yüksek saflıktaki malzemelerin üretiminde kullanılan refrakter yapıların imalatında kullanılmaktadır. Alüminyum oksit, savunma sanayi endüstrisi, medikal endüstrisi, tekstil endüstrisi, elektrik ve elektronik endüstrisinde kullanılmaktadır. Askeri ve koruyucu ekipmanları, helikopterlerin veya tankların koruyucu kaplamaları ve elektrikli fırınlarının yalıtım tüpleri bu kullanımlara örnek olarak verilebilir. Ayrıca LED, cips, lazer diyet, implant ve suni eklem, mikrosilika, koruyucu gözlük ve mücevher gibi ürünlerin üretimi için kullanılmaktadır.

Yüksek saflıktaki alüminanın üretimi için yüksek verimli ve temiz teknolojiler bulunmadığı için optik ve yarı iletken maddelerin endüstrisi başta olmak üzere kuantum elektroniği, enerji ve enstrümantasyon gibi teknolojik gelişim alanlarında kullanımı sınırlı kalmıştır (Zhuk vd., 2015; Matmatch, 2020).

### 2.1. Korundum ( $\alpha$ - $Al_2O_3$ )

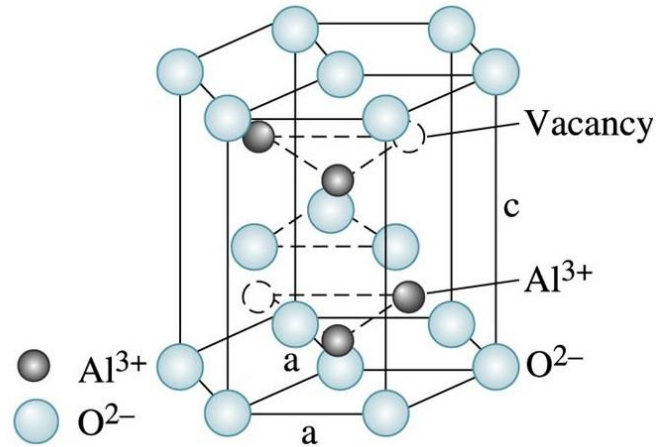
Alüminanın termodinamik olarak kararlı tek kristalografik modifikasyonu,  $\alpha$ - $Al_2O_3$  şeklindeki kimyasal formüle sahip olan korundumdur (Opila ve Jacobson 2013). Korundumun ( $\alpha$ - $Al_2O_3$ ) sahip olduğu bazı seçilmiş özellikleri çizelge 2.2'de özetlenmiştir.



**Çizelge 2.1.** Tek kristal  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 'ün bazı seçilmiş özellikleri (Opila ve Jacobson, 2013).

Özellikler	Değerler
Erime noktası	2053°C
Yoğunluk	3,98 g/cm <sup>-1</sup>
Termal iletkenlik	25°C - 40 W/m.K <sup>-1</sup> 100°C - 10 W/m.K <sup>-1</sup>
Termal genleşme katsayısı	7.9 - 8.8 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>
Kristal Yapısı	Hegzagonal
Poisson oranı	0,27 - 0,30

Korundum, rhombohedral sistemde  $D_{3d}^6$  veya  $R3c$  uzay grubuna ait olup “Korundum yapı” olarak bilinmektedir. Korundun yapısı, (001) düzlemine paralel katmanları oluşturan oksijen iyonlarının hekzagonal en yakın dolgusu olarak görülebilmektedir.  $\text{O}^{2-}$ 'nin iyonik yarıçapı 1.35 Å'dur ve oksijen tabakalarının arasındaki boşluklar daha küçük olması sebebiyle, 0,54 Å yarıçapına sahiptir. Barındırdığı her bir  $\text{Al}^{3+}$  iyonu sekiz oksijen iyonu ile oktahedral olarak koordine edilmektedir. (Wefers ve Misra, 1987: 18-20) Korudumun kristal yapısı şekil 2.1'de gösterilmiştir.



**Şekil 2.1.**  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  kristal yapısı (Curkovic vd., 2008).

### 2.1.1. Yüksek saflıkta $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ toz üretim yöntemleri

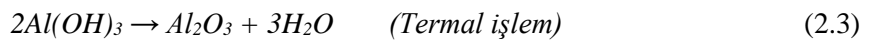
Refrakterler, bujiler ve entegre devre altlıkların üretimi için kullanılan maksimum %99,6-99,9 saflığa sahip  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  tozları Bayer yöntemiyle üretmektedir. Yüksek saflıkta  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , çeşitli cihazların substratı, yüksek basınçlı sodyum lambası ve biyoseramiklerin üretimi için vazgeçilmez bir maddedir. Yüksek saflıktaki  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  gaz sensörlerinde de uygulanmıştır. Yüksek

sıcaklıktaki kararlılığı ve dayanıklılığı nedeniyle  $\alpha$ - $Al_2O_3$ , katalizör destekleri için uygun bir malzemedir. Bu amaçlarla kullanılan  $\alpha$ - $Al_2O_3$ 'in saflığı %99,99'dan yüksek olmalı gerekmektedir.

Alüminyum hidroksit ( $Al(OH)_3$ ) ve alüminyum sülfat ( $Al_2(SO_4)_3$ ) gibi başlangıç maddelerinin kalsinasyonları ile yüksek saflıkta  $\alpha$ - $Al_2O_3$  üretimi sağlanmıştır. Bu yöntem, alüminyum trihidroksitler ve alüminyum sülfat gibi öncü malzemelerin yüksek sıcaklıkta kalsine edilmesi sırasında partiküllerin büyümesi şeklinde özetlenebilir. Yüksek saflıktaki  $\alpha$ - $Al_2O_3$ 'in imalatlarında, partikül boyutunun kontrol edilmesi için öğütme işlemi kontrollü bir şekilde gerçekleştirilir. Genel olarak, yüksek saflıktaki  $\alpha$ - $Al_2O_3$  tozları, sinterlemeye uygun mono dağılmış parçacıklar elde etmek için bilyalı, titreşim ve jet değirmenler gibi çeşitli öğütücüler ile öğütülür. Yapılan birçok çalışmada parçacık boyutunun azaltması amacıyla kullanılan mekanik teknikler yöntemler ve öğütme işlemleri yoğun bir şekilde incelenmiştir. Ayrıca öğütmenin tozun mekanik ve kimyasal özellikleri üzerinde etkisinin olduğu bildirilmiştir. Öğütmenin yüksek saflıktaki  $\alpha$ - $Al_2O_3$ 'e ait parçacıkların yüzeyini büyük ölçüde etkilediği söylenebilir. Yüksek saflıktaki  $\alpha$ - $Al_2O_3$  tozları temel olarak alüminyum alkoksitlerin hidrolizi, kimyasal buhar biriktirme, termal ayrışma ve inorganik alüminyum tuzlarının termal ayrışması olmak üzere 4 yöntemle gerçekleştirilir. (Shirai vd., 2009).

#### Alüminyum alkoksitlerin hidrolizi

Alüminyum alkoksitler, alkol gruplarının metalik alüminyum ile reaksiyonu sonucunda elde edilmektedir. Alüminyum alkoksitlerin hidroliz reaksiyonu aşağıdaki tepkimelerde gösterildiği gibi önce alüminyum hidroksite dönüşür. Isıl işlemi ile de üretilen alüminyum hidroksit ikinci bir tepkime ile  $Al_2O_3$  dönüşür. Denklemlerdeki R, hidrokarbon radikalidir (Shirai vd., 2009).



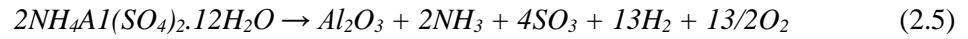
*Kimyasal buhar biriktirme:* Kimyasal buhar biriktirme (CVD) metodunda küçük tanecik boyutuna sahip  $Al_2O_3$ , genellikle 750-900°C arasında değişen yüksek sıcaklıklarda buharlaştırılmış  $AlCl_3$  ile su buharı arasındaki bir reaksiyonla üretilmektedir. Bu reaksiyonda uçucu  $AlCl_3$ , oksijen veya su buharı ile oksitlenir.



750-900°C sıcaklıktaki bu reaksiyon ile, 50 nm partikül büyüklüğüne sahip homojen  $\alpha$ - $Al_2O_3$  tozu üretebilmektedir.  $\alpha$ -fazı miktarını arttırmak için, reaksiyonun 1200°C'nin üzerinde bir sıcaklıkta gerçekleştirilmelidir (Shirai vd., 2009).

### Termal ayrışma

Amonyum yönteminin ısı ayrışması, yakut ve safir gibi mücevherlerin imalatında kullanılmıştır. Isı ayrışma denklemi aşağıda gösterilmiştir.



Amonyum esas olarak yeniden kristalleştirme yöntemiyle rafine edilir. Isı ayrışma reaksiyonu ile ağırlık 1'e 9 oranında düşüş göstermektedir. Dolayısıyla elde edilmek istene  $Al_2O_3$ 'ün saflık derecesinden daha yüksek bir saflığa sahip amonyum rafine edilmesi gerekmektedir. Bu reaksiyondaki ısı ayrışması sırasında ortaya çıkan  $NH_3$  ve  $SO_3$  gazlarının dışarıya sağlanması problemlere neden olmaktadır (Shirai vd., 2009).

### İnorganik alüminyum tuzlarının termal ayrışması

Amonyum alüminyum karbonat hidroksit ( $NH_4AlO(OH)HCO_3$ ) gibi çeşitli inorganik alüminyum tuzların termal ayrışmasıyla  $Al_2O_3$  üretilmektedir. Bu reaksiyon için uygulanan sıcaklık 230° C'dir.

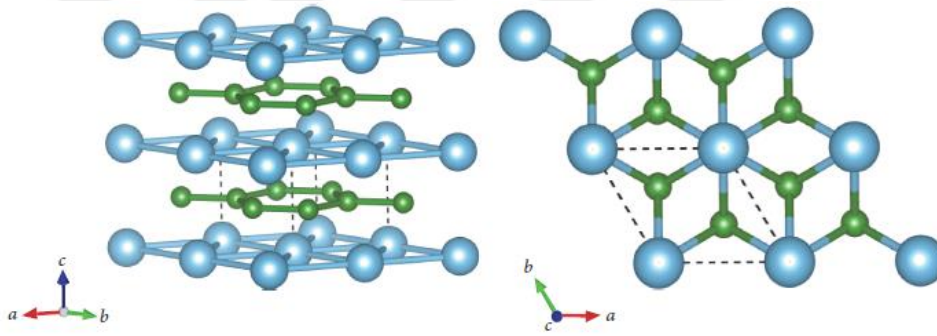


Ayrışma reaksiyonunda uygulanan üretim koşulları,  $\alpha$ - $Al_2O_3$ 'ün sinterleme davranışını etkileyebilir. Bu yöntem ile %99,99'dan daha yüksek saflığı ve parçacık boyutu 0,3-0,4  $\mu m$  arasında olan  $Al_2O_3$  tozu üretilmektedir (Shirai vd., 2009; Yoldas, 2007).

### 3. TİTANYUM DİBORÜR (TiB<sub>2</sub>)

Genel olarak metal diborür bileşikleri oldukça yüksek mukavemete, sertliğe, aşınma dayanımına, kimyasallara karşı dirence, asit ve ergimiş metallere karşı korozyon direncine, erime sıcaklığına ve düşük özgül ağırlığa sahiptir. Ayrıca 1700°C'ye kadar mükemmel termal ve kimyasal stabilite ile karakterize edilmektedir.

Titanyum diborür (TiB<sub>2</sub>) hekzagonal kristal yapıya sahiptir. Şekil 3.1'de TiB<sub>2</sub>'e ait kristal yapı gösterilmektedir. TiB<sub>2</sub>, P6/mmm uzay grubuna sahip bir AlB<sub>2</sub> tipi hekzagonal kristal yapıya sahiptir ( $a = b = 3,029 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,229 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ). Titanyum atomları (0,0,0); bor atomları (1, 3,2; 3,1; 2) ve (2, 3,1; 3,1; 2) kafes noktalarında bulunmaktadır (Karthiselva vd., 2015).



Şekil 3.1. TiB<sub>2</sub> kristal yapısı (Wdowik vd., 2017).

Bununla birlikte bu malzemenin darbeye dayanıklı zırhlar, kesici aletler, potalar ve aşınmaya dayanıklı kaplamalar gibi uygulamalara sahiptir (Munro, 2000; Vallauri vd., 2008). Monolitik TiB<sub>2</sub> seramikleri nükleer endüstrisinde gibi özel uygulamalar da mevcuttur. TiB<sub>2</sub> bileşen olarak yer aldığı kompozitler şekillendirme kalıpları ve kesme aletleri gibi aşınmaya dayanıklı parçalar olarak kullanımının yanı sıra ısı dönüştürücülerinde ve motorlarda yüksek sıcaklık yapısal bileşenler olarak ve sensörlerde elektrot malzemesi olarak da kullanılır. TiB<sub>2</sub>'ün sahip olduğu başlıca özellikler çizelge 3.1'de özetlenmiştir.

Çizelge 3.1. TiB<sub>2</sub>'ün fiziksel ve mekanik özellikleri (Vallauri vd., 2008).

Özellikler	Değerler	Özellikler	Değerler
Ergime Sıcaklığı	2920 °C	Termal genişleme	4,6 10 <sup>-6</sup> /°C
Teorik Yoğunluk	4,52 g/cm <sup>3</sup>	Kristal Yapısı	Hegzagonal
Termal İletkenlik Katsayısı	300-1300 °K 24 W/m.K 1300-2300 °K 26,3 W/m.K	Poisson oranı	0,108

Titanyum diborür, kesici takım uçları, seramik zırhlar, aşınmaya dayanıklı kaplamalar, fiber optik kabloların koruma altlığı gibi ürünlerde kullanılır. Ayrıca refrakter malzemelerinde ve elektronik parçalarda kullanımının yanı sıra yüksek sıcaklık nükleer reaktörlerde kontrol çubuk malzemesi olarak da kullanılır. Titanyum diborür esaslı seramikler, hipersonik uçaklar, fırlatma araçları ve roket motorları için ümit verici malzeme olarak görülmektedir. Fakat  $TiB_2$ 'ün pahalı olması ve geleneksel sinterleme tekniklerinin yüksek sıcaklıklar ve uzun süreler gerektirmesi uygulama alanlarını sınırlamaktadır (Vallauri vd., 2008; Munro, 2000).

### 3.1. Titanyum Diborür Üretim Yöntemleri

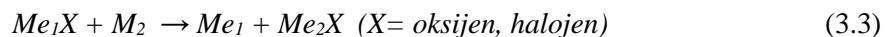
#### 3.1.1. Karbotermal indirgenme

Bu yöntemde, bor karbür tozu, titanyum dioksit ve petrol koku hammadde olarak kullanılır. Kullanılan hammaddeleri büyük tanecik boyutuna sahip olduğu için farklı işlemlerle küçük tane boyutlar elde edilmesi gerekmektedir. Ayrıca tüm hammaddeler, kullanımdan önce nemini uzaklaştırmak için  $250^\circ C$ 'de kurutulur. Gerçekleştirilen bu reaksiyon büyük miktarda enerji harcanmaktadır.  $TiB_2$ 'ün sentezi için termogravimetrik metoda dayanan bir çalışmada,  $TiO_2$  ile  $B_4C$ 'ün  $2000^\circ C$ 'ye kadar varan sıcaklık derecesi altında indirgen reaksiyonu ile gerçekleştirilmiştir (Subramanian vd., 2006). Aşağıda gösterildiği gibi iki farklı reaksiyon ile  $TiB_2$ 'nin üretimi gerçekleştirilebilmektedir. Birinci reaksiyonun ikinci reaksiyondan farkı, daha az miktarda CO oluşmasıdır. Ayrıca ikinci reaksiyon daha az sıcaklık ve enerji gerektirir (Akkurt vd., 2019).



#### 3.1.2. Metalotermik indirgenme

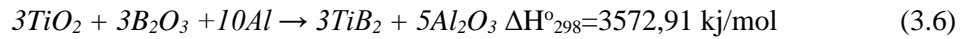
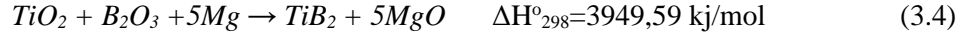
Metalotermik indirgenme reaksiyonu, denklem (3.3)'te gösterildiği gibi bir metal halojenürün veya oksitin başka bir metal arasında meydana gelen yer değiştirme reaksiyonudur.



Termodinamik olarak tepkime (3.3)'ün gerçekleşmesi için reaksiyonun Gibbs serbest enerjisi, negatif bir değere sahip olması gerekir. Başka bir ifade ile bu reaksiyondaki  $Me_2$ 'nin oksijene veya halojenürlere olan ilgisi  $Me_1$ 'e göre daha yüksek olması gerektirmektedir.

Metalotermik indirgeme reaksiyonu genellikle oksitlerin indirgenmesi ile metal ve metal alaşımlarının üretimi için kullanılır. Metalotermik indirgeme metodu ile titanyum diborürün

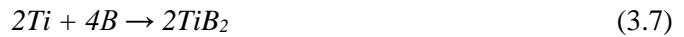
sentezi için titanyum oksit ( $TiO_2$ ) ve bor oksit ( $B_2O_3$ ), alüminyum (Al), magnezyum (Mg) ve kalsiyum (Ca) gibi uygun bir indirgeyici ajanla birlikte reaksiyona sokulur. (Tepkime 3.4, 3.5 ve 3.6).



Bu reaksiyonların sonucunda meydana gelen oksitleri uzaklaştırmak ve saf bir şekilde titanyum diborürü elde etmek amacıyla hidroklorik asit ile liç işlemi gerçekleştirilebilir (Kang ve Kim, 2007).

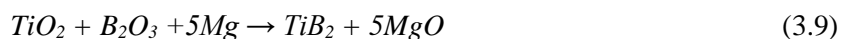
### 3.1.3. Doğrudan katı hal sentezi

Titanyum ve bor tozları belirli stokiometrik oranlarda karıştırılarak öğütülür. Bu yöntemin diğer yöntemlerle kıyasla daha kolaydır ve yüksek saflıkta titanyum diborürün sentezi için daha verimlidir. Her yöntemde olduğu gibi bu yöntemin de dezavantajları vardır. Örneğin titanyum (Ti) ve bor (B) tozlarının oksijen ile çok reaktif olması ve dolayısıyla yüzeylerinde oksit tabakalarının oluşmasıdır. Bunun üstünden gelebilmek için öğütme işlemi sırasında Tolüen gibi oksidasyonu önlemek amacıyla kimyasallar katmak mümkündür. Katı hal sentezinde gerçekleşen tepkimenin güçlü bir ekzotermik reaksiyon olması ve tehlikelere yol açması bir dezavantajdır. Bu nedenle  $TiB_2$ 'ün sentezi için elementel borun ve titanyumun kullanılmasına karşı daha çok oksitler tercih edilir (Karthiselva vd., 2015).



### 3.1.4. Kendiliğinden yayılan yüksek sıcaklık (SHS)

Son yıllarda pek çok üretim metodunun bulunmasına rağmen seramikler ve seramik bazlı kompozitlerin sentezi için yanma reaksiyonları tercih edilmiştir. Ekzotermik reaksiyonlar kendi kendine sürdürülebilir olması bir avantajdır. Bu yöntemde, genellikle preslenmiş toz karışımları inert atmosferde ateşlenir ve böylece reaksiyonun başlatılır.  $TiB_2$ 'ün sentezi için tepkime (3.8 ve 3.9)'da gösterildiği gibi  $TiO_2$  ve  $B_2O_3$ 'in yanında indirgeyici ajan olarak Al veya Mg kullanılır. Son ürünü saf bir şekilde elde edilmesi için metalotermik indirgenme yönteminde olduğu gibi liç işlemi ile yan ürün olarak oluşan oksitler uzaklaştırılır (Ergin vd., 2014; Turan vd., 2015)



### 3.1.5. Sol gel yöntemi

Sol-gel yöntemi, düşük maliyetlinden dolayı titanyum diborür (TiB<sub>2</sub>) ve titanyum karbür (TiC) gibi tozların üretimi için kullanılmaktadır. Titanyum diborür (TiB<sub>2</sub>) üretimi, titanyum tetraklorür (TiCl<sub>4</sub>) ve bor oksitin (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) stokiyometrik oranlarla karıştırılması ve karbotermik reaksiyonla indirgenmesinin sağlanması ile gerçekleştirilir.

Sentez reaksiyonunda (tepkime 3.10) gösterildiği gibi katılan sitrik asit (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>), bir polibazik asit oluşturarak Ti ile kenetlenir. Katyon içeren çözeltinin homojenleştirilmesinden sonra, karışık sitrat polimerizasyonunu desteklemek için belirli oranlarda sitrik asit ve etilen glikol (EG) ilave edilir. Suyun buharlaşarak sistemden uzaklaşmasıyla jelleşme meydana gelir. Elde edilen jel kurutulur ve ezilir. Daha sonra inert bir atmosferde ısıl işlemi uygulanır. Karbon kaynağı olarak da ester kullanılabilir (Baca ve Stelzer, 2008).



### 3.1.6. Mekanokimyasal sentez

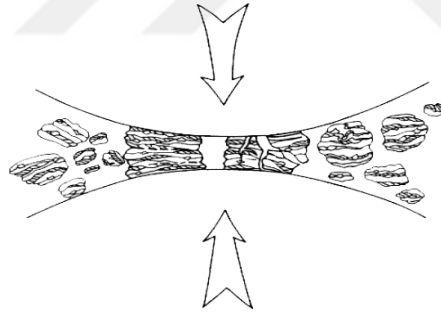
Mekanokimyasal yöntem, TiB<sub>2</sub>'ün üretimi için düşük maliyetli bir yöntemdir. Bu yöntem Toz karışımının oda sıcaklığında veya oksijen ve argon gibi gazların atmosferi altında bilyalı değirmende öğütülmesi ile gerçekleşmektedir. Öğütme ortamı sertleştirilmiş karbon çelik, alümina ve zirkon gibi farklı malzemelerden üretilen bilyalar ve pota kullanılabilir. Bu yöntemde dikkat edilmesi gereken hususlar pota türü ve kapasitesi, bilya türü ve bilya-toz oranı, öğütme süresi ve öğütme hızıdır. TiB<sub>2</sub> tozunu hazırlamak yaygın reaksiyon sistemleri Mg-TiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Al-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ti'dür. Bu metodun şematik reaksiyonu denklem (3.11)'de gösterilmiştir (Sharifi vd., 2010).



#### 4. MEKANOKİMYASAL SENTEZ

Kontrollü ve ince yapıya sahip malzemelerin sentezini sağlayan Mekanokimyasal metodu, yüksek enerjili bilyalı öğütücünün içinde tekrarlanan soğuk kaynaklanma, kopma ve yeniden kaynaklanma esasına dayanmaktadır. Bu metod, çeşitli kompozitlerin sentezlenebildiği bir toz metalurjisi yöntemidir. Bu yöntemle plastik deformasyon ve kimyasal süreçler neredeyse aynı anda gerçekleşir. Mekanokimyasal yöntemiyle sentezlenen tozlar hidrojen depolama malzemeleri, gübre, gaz emiciler gibi uygulama alanlarında kullanılır. Bu proses genel olarak mekanik alaşımlama ve öğütme alanlarında oldukça kullanılır haline gelmiştir (Al-azzawi vd., 2015; Balcı ve Ağaoğulları, 2013).

*Bu prosesin ilk adımında, bir değirmen veya öğütücü ile mekanik alaşımlama gerçekleşir. Belirli bilya-toz-bilya oranının olması ile öğütücü ortamının inert veya hava olmasına bağlı olarak sentezlenen tozların mikroyapısı, tane boyutu ve mekanik özellikleri değişmektedir. Değirmen içerisindeki bilya hareketi sonucunda meydana gelen mekanik alaşımlamanın şematik gösterimi şekil 1.4’de verilmiştir (Balcı ve Ağaoğulları, 2013).*



**Şekil 4.1.** Değirmen içerisindeki bilya hareketinin şematik gösterimi (Balcı ve Ağaoğulları, 2013).

*İkinci adımda ise kimyasal çözündürme oluşur. Mekanik işlem sonucunda meydana gelen kirlilikler veya istenmeyen yan fazları uzaklaştırmak için hidroklorik asit ile liç işlemi gerçekleştirilebilir. Liç işlemi, bir karışımdaki hedef metalleri kullanılan çözücüye bağlı olarak geri kazanılması ve yan ürünlerin uzaklaştırılıp saflaştırma işleminin yapılmasını sağlayan bir prosestir (Balcı ve Ağaoğulları, 2013).*



#### 4.1. Mekanokimyasal Proses için Kullanılan Değirmen Çeşitleri

Mekanik alaşımlama işlemi gerçekleştirmek için çeşitli değirmenler kullanılmaktadır. Söz konusu değirmenlerin; tasarımı, kapasitesi, öğütme verimliliği ve soğutma-ısıtma gibi özellikleri bakımından farklılık göstermektedir (Al-Azzawi vd., 2015; Suryanarayana, 2001: 1-184).

##### 4.1.1. Spex çalkalayıcı değirmenler

Laboratuvar araştırmaları ve alaşım tarama amaçları için yaygın olarak kullanılmaktadır. SPEX CerPrep tarafından üretilen bu değirmenlerin bir örneği şekil 4.2’de gösterilmektedir. Tek seferde yaklaşık  $10 \pm 20$  g toz öğütebilmektedir. Tipik bir Spex değirmeninde, kelepçeye sabitlenmiş ve iki yönlü ileri-geri dönen, numune ve öğütme bilyalarını içeren bir pota bulunmaktadır. İleri-geri sallama hareketi, potanın uçlarının yanal hareketleri ile birleşmekte ve böylece pota hareketi sonsuzluk sembolünü şeklinde gerçekleşmektedir. Potanın her bir salınımında bilyalar, numunenin öğütmesini ve karıştırmasını aynı anda gerçekleştirir. Spex değirmenin dönme hızı 1200’rpm’dir. Bu nedenle, bu değirmenler yüksek enerjili bir çeşit olarak bilinmektedir (Kahrizsangi vd., 2014).



Şekil 4.2. Spex 8000D Mikser değirmen (Kahrizsangi vd., 2014).

##### 4.1.2. Planetary (gezegenel) bilyalı değirmenler

Mekanik alaşımlama işleminde bir başka popüler değirmen, birkaç yüz gram tozun aynı anda öğütülebildiği bilyalı değirmendir. Pulverisette olarak da adlandırılır. Bu değirmenler genellikle Fritsch GmbH firması tarafından üretilmektedir. Gezegenel bilyalı değirmen ismi potaların gezegen hareketlerinden türetilmiştir. Potalar dönen bir disk üzerinde düzenlenmiştir. Özel bir tahrik mekanizmasıyla diskler hareket eder ve böylece potalar eksenlerinin etrafında

dönme hareket yaparlar. Eksenlerinin etrafında dönen potaların ürettiği hareket ve dönen destek disk tarafından üretilen merkezkaç kuvvet, pota içeriğine etki etmektedir. Pota ve destek diski ters yönde döndüğünden, merkezkaç kuvvetleri dönüşümlü olarak benzer ve zıt yönde hareket etmektedir (Al-Azzawi vd., 2015).

Akik, silikon nitür, sinterlenmiş korundum, zirkonya, krom çelik, Cr ± Ni çelik, tungsten-karbür ve plastik poliamid gibi farklı malzeme türlerinden üretilen öğütme potaları ve bilyalar mevcuttur. Şekil 4.3'te planetary bilyalı değirmenin görüntüsü verilmiştir. Bu tür değirmenlerdeki bilyaların doğrusal hızı SPEX değirmenlerinden daha yüksek olmasına rağmen, SPEX değirmenlerinde darbe sıklığı çok daha fazladır. Dolayısıyla, SPEX değirmenlerine kıyasla planetary değirmenleri düşük enerjili değirmenler sayılabilir (Suryanarayana, 2001: 1-184).



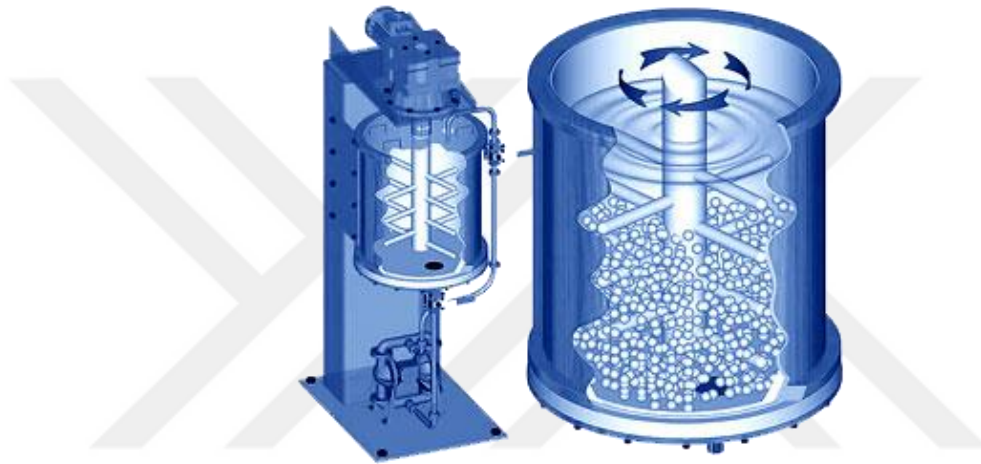
Şekil 4.3. Planetary bilyalı değirmenler (Sifher Scientific, 2016).

#### 4.1.3. Atritör değirmen

Geleneksel bilyalı değirmenler, küçük çelik bilyalarla yarı dolu bir yatay potadan oluşmaktadır (Şekil 4.4). Tambur döndükçe bilyalar metal tozunun üzerine düşmektedir. Daha yüksek enerji üretebilen bilyalı değirmenler, bir şaft kolu içeren dikey bir potadan oluşmaktadır. Öğütme sistemi içerisinde gelişmiş güzel yönlendirmeler, dönme yönünden ve çarpışmadan kaynaklanmaktadır. Bilyalar ve kollar arasında oluşan etkileşim, atritör değirmenleri diğer değirmenlerden ayıran ana farklılıklardan biridir. Atritör değirmenlerde, kol-bilya-toz-pota çarpışmaları birim alanda harcanan kuvveti maksimum enerjiye dönüştürür. Meydana gelen bu çarpışma kombinasyonu ile toz boyutu azalır. Böylece, mikrometre aralıklı ince tozlar kolayca üretilmektedir.

Bir değirmendeki değişkenler tamamen bağımsız olmayıp gerçekleştirilen sentezlerin özellikleri, cihazın tipi, öğütme ortamının büyüklüğü, toz/bilya oranı, öğütme işleminin gerçekleştirildiğı sıcaklık derecesi ve optimum öğütme derecesine bağı olarak değişiklik gösterir (Suryanarayana, 2001: 1-184).

Atritör değirmenin ortalama hızı, Planet ve SPEX gibi diğer öğütücülere göre çok daha düşüktür (yaklaşık 0,5 m/s). Sonuç olarak, düşük enerji değirmen çeşitlerinde kabul edilmektedir (Al-Azzawi vd., 2015).



Şekil 4.4. Atritör öğütücü (Mikros, 2020).

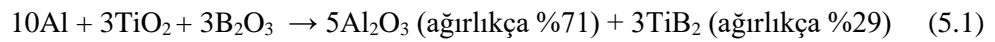
## 4.2. Mekanokimyasal Sentezi Etkileyen Faktörler

Mekanokimyasal yöntemi karmaşık bir prosestir ve aynı zamanda istenen ürünün fazı ve mikroyapıyı elde etmek için bir dizi değişkenleri olan bir süreçtir. Bu süreci etki eden faktörler şu şekilde sıralanabilir:

- Değirmen tipi,
- Öğütme kabı,
- Öğütme hızı,
- Öğütme süresi,
- Öğütme ortamının tipi ve boyutu,
- Bilya-toz ağırlık oranı ve tozun boyut dağılımı,
- Potanın dolun derecesi,
- Öğütme atmosferi,
- Proses kontrol ajanı ve öğütme sıcaklığı (Gilman ve Benjamin, 1983: 279-300).

## 5. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiB<sub>2</sub> KOMPOZİTİNİN SENTEZİ İLE İLGİLİ LİTARATÜR ARAŞTIRMASI

Muhammed Sherifi ve arkadaşları (2010), tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiB<sub>2</sub> nanokompozitini üretmek için yüksek saflıkta TiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al üçlü sistemi aşağıdaki reaksiyona göre ölçülü stokiyometrik oranlarla karıştırılmıştır.



$$\Delta H^\circ_{298} = -2633,9 \text{ kJ/mol}, \Delta H^\circ_{298} = -2710 \text{ kJ/mol}$$

$\Delta H^\circ_{298}$  değeri negatif olması bu reaksiyonun ekzotermik olduğunu gösterir. Aynı zamanda  $\Delta G^\circ_{298}$ 'in negatif değeri, reaksiyonun termodinamik olarak oda sıcaklığında gerçekleşebildiğini göstermektedir.

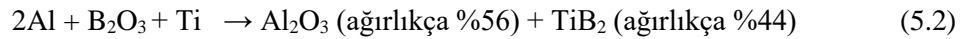
Çalışma parametreleri; 10'a 1 bilya/toz oranı, 150 ml kapasiteli sertleştirilmiş krom çelik pota, 20 mm çapında 5 adet bilya ve 500rpm dönme hızı. Toz karışımın öğütülmesi gezegensel bilyalı değirmende ve argon atmosferi altında farklı öğütme süreleriyle (2, 10, 20, 40, 50 ve 60 saat) gerçekleştirilmiştir. Öğütmeden sonra tozlar, argon atmosferli tüp fırında hem 900°C'de hem 1200°C'de 1 saat kadar sinterlenmiştir. Sinterleme sırasında meydana gelen yapısal gelişmeler XRD ile belirlenmiştir.

Sentezlenmiş nanokompozit tozları ısıtılma işleminden önce 50 saate kadar öğütme işlemi yapılmasına rağmen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve TiB<sub>2</sub>'e ait faz oluşumu tespit edilmemiştir. Sadece sentez tozun kristal boyutunda azalma meydana gelmiştir. 50 saate kadar bilyalı öğütme, toz partiküllerinin kristalit boyutu azaltmasından kaynaklanan Bragg piklerinin genişlemesi dışında herhangi bir değişiklik yaratmamıştır. 60 saatlik bilyalı öğütmeden sonra reaksiyon gerçekleştiği ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiB<sub>2</sub> nanokompozitinin oluştuğu bildirilmiştir. Ulaşılan minimum kristalit boyutu 40 nm civarındadır. 60 saatlik öğütme sonucunda sentezlenen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiB<sub>2</sub> kompozitin kristalitinde 900°C'lik ısıtılma işlemi ile herhangi kayda değer bir değişikliğin olmadığı fakat 1200°C'lik ısıtılma işlemi ile kristalit boyutunda belirgin bir büyüme meydana geldiği bulunmuştur. Isıtılma işlemi sonrası toz parçacıkların faz bileşiminde ilave bir değişiklik meydana gelmemiştir.

Farklı öğütme sürelerinden sonra toz parçacıkların morfolojisi SEM görüntüleriyle açıklanmıştır. 2 saatlik öğütmeden sonra toz parçacıklarının morfolojisinin ortalama parçacık büyüklüğü yaklaşık 5 µm olarak bulunmuştur. Ayrıca partiküllerin açısız olduğu bildirilmiştir. Öğütme süresini 20 saate yükselterek, soğuk kaynak aglomerasyondan kaynaklanan ortalama tane boyutu artmıştır. 40 saat öğütmeden sonra toz parçacıklarının morfolojisi, 1-30 µm arasında geniş

bir boyut dağılımı sergilemiştir. 60 saatten fazla öğütme süreleri, kırılgen bileşen fazlarının ( $Al_2O_3$  ve  $TiB_2$ ) parçalanması nedeniyle toz partikül boyutunda önemli bir azalmaya neden olmuştur (Sharifi vd., 2010).

Mohammad Sharifi ve arkadaşlarının (2011), yapmış olduğu bir çalışmada; mekanokimyasal işlem kullanılarak Al,  $B_2O_3$  ve Ti başlangıç malzemelerinden  $Al_2O_3$ - $TiB_2$  nanokompozit tozunun üretimi ele alınmıştır. Söz konusu başlangıç tozlar aşağıdaki reaksiyona dayanarak stokiyometrik oranlarda karıştırılmıştır.

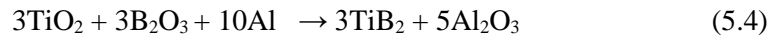


$$\Delta H^\circ_{298} = -711,35 \text{ kJ/mol}; \Delta H^\circ_{298} = -729,75 \text{ kJ/mol}$$

$\Delta G^\circ_{298}$ 'in negatif değeri, gerçekleşecek olan reaksiyonun ekzotermik olduğunu göstermektedir.  $\Delta H_{298}$  değerinin negatif değerde olması reaksiyonun oda sıcaklığında termodinamik olarak gerçekleşebildiğini gösterir. Belirli stokiyometrik oranlara göre hazırlanan başlangıç tozların öğütme işlemi 20 mm çapında 5 adet bilya ve 150 ml hacminde sertleştirilmiş krom çelik potaya sahip gezegensel bilyalı değirmen ile oda sıcaklığında ve argon atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Bilya/toz ağırlık oranı ve değirmenin dakikada dönme hızı sırasıyla 10:1 ve 500 rpm'dir. Farklı öğütme sürelerinden (10, 20, 30, 32, 36 ve 40 saat) sonra sentez tozların yapısal incelemesi X-ışını difraktometresi (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak bilyalı öğütme sırasında Al- $B_2O_3$ -Ti başlangıç karışımından,  $Al_2O_3$ - $TiB_2$  nanokompoziti yanma reaksiyonu ile gerçekleştirilmiştir.

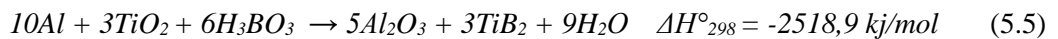
20 saat öğütme işleminden sonra toz partikülleri, 1-80  $\mu m$ 'lik geniş bir boyut dağılımı sergilemiştir. Öğütme süresini 30 saate yükseltmesiyle, Al ve Ti tozlarının iç sertleşmiştir. Dolayısıyla kırılma oranı arttı ve sonuç olarak toz parçacıklarının boyutu azalmıştır. 32 saat öğütmeden sonra elde edilen kompozitin XRD paternlerinde herhangi bir safsızlığa ait iz piki gösterilmemiştir. XRD paternlerinde  $Al_2O_3$  ve  $TiB_2$  bileşiklerine karşılık gelen pikler gelişmiştir. 36 saatlik öğütme sonrası, 200 nm ila 2  $\mu m$  arasında değişen boyutlara sahip toz partikülleri ve aglomeratlar elde edilmiştir. 40 saat süren öğütme, kırılgen yapıdaki  $Al_2O_3$  ve  $TiB_2$ 'nin parçalanması nedeniyle aglomerat ve partikül boyutlarında önemli bir azalma meydana gelmiştir. Öğütme süresinin 40 saate çıkarılması sonucunda kristalit boyutunun küçülmesi ve iç gerilimin artması, pik genişlemesi dışında herhangi bir yapısal değişikliklere neden olmadığı bildirilmiştir. Sonuç olarak öğütme işlemi ile  $Al_2O_3$  ve  $TiB_2$ 'e ait kristal boyutun 50 nm'den az olduğu bulunmuştur (Sharifi vd., 2011).

Titanyum dioksit (TiO<sub>2</sub>), alüminyum (Al) ve borik asit (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) hammaddesi olarak kullanılan bir başka çalışma Khaghani Dehaghani ve arkadaşları (2011) tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada kullanılan hammadde karışımı aşağıdaki reaksiyona göre gerçekleştirilmiştir. Öğütmenin ilk aşamasında H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, sıcaklığın artmasıyla bor okside ayrıştır daha sonra sentez reaksiyonu gerçekleşir.



Gezegensel bilyalı değirmende ve argon atmosferi altında gerçekleştirilen öğütme işleminin hızı 600 rpm olarak ayarlanmıştır. Bilya/toz oranı 20:1 olarak hazırlanmıştır. Kullanılan bilye boyutu 20mm'dir. Sertleştirilmiş krom çelikten yapılu pota çeşidi kullanılmıştır. 1, 1,5, 2, 8, 20 ve 40 saatleri boyunca gerçekleştirilen bu işlemlerden sonra tane boyut dağılımı, XRD ve SEM analizleri yapılmıştır. 1 saatlik öğütme süresinden sonra ham maddelerin arasında herhangi bir reaksiyon gerçekleşmediği, sadece partikül boyutunda bir azalma meydana geldiği SEM mikrograflarında gözlenmiştir. XRD analizi, 1,5 saat öğütme süresi reaksiyonun tamamlanması ve sentezi amaçlanan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiB<sub>2</sub> nanokompozitin oluşması için yeterli olduğu göstermiştir. Ayrıca SEM analizi ile 1,5 saatlik öğütme, 1 saatlik öğütmeye göre daha büyük tane boyutlu partiküllerin oluşmasına neden olduğu bulunmuştur. 2 saatlik öğütme, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve TiB<sub>2</sub>'un ana piklerinin yoğunluğunu azalmıştır. 2 saat sonrası Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'e karşılık gelen piklerin kaybolduğu ve TiB<sub>2</sub> faz piklerinin genişlediği gözlenmiştir. 40 saatlik öğütme süresinin, kristalit boyutunun arttırması dışında başka önemli bir etkisinin olmadığı bildirilmiştir. SEM ile gerçekleştirilen karakterizasyon sonucunda, 20 saatlik öğütme işlemi partikül boyutunu azalttığı ayrıca 40 saatlik öğütme işlemi aglomeratları da azalttığı bulunmuştur. Yapılan termodinamik değerlendirmeye göre TiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Al arasındaki reaksiyonun ekzotermik olduğu ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiB<sub>2</sub> nanokompozitin kendiliğinden yayılım tepkimesi ile sentezlendiği bildirilmiştir (Dehaghani vd., 2011).

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiB<sub>2</sub> seramik bileşiğinin üretilmesi için Al, TiO<sub>2</sub> ve H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> başlangıç malzemesi olarak kullanıldığı başka bir çalışma, Mousavian ve arkadaşları (2011) tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada gerçekleştirilen reaksiyon aşağıdaki gibidir.

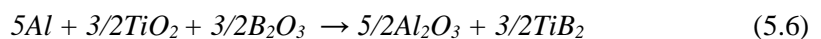


Mekanik alaşımlama (MA) işlemi, başlangıç malzemelerinden oluşturulan toz karışımı argon atmosferi altındaki gezegensel değirmende ve sertleştirilmiş yüksek kromlu çelik potalarda gerçekleştirilmiştir. 10 mm ile 20 mm çaplı paslanmaz çelik bilyalar kullanılmıştır. Öğütmenin hızı 500 rpm olarak ayarlanmıştır. Öğütme süreleri ise 5, 10 ve 20 saat olacak şekilde uygulanmış

ve bilya/toz oranı ise 20:1 olarak seçilmiştir. Yapılan bu çalışmada, mekanik ön işleme tabii tutulmamış örnekler yanma sentezi gerçekleştirmediği, bunun için de yanma reaksiyonun başlaması ve bunun sonucunda amaçlanan sentezin başlaması için en az 5 saat mekanik işlemin yapılması gerektiği bulunmuştur. Nanokompoziti sentezlemek için malzemeler, yanma reaksiyonundan sonra yoğun öğütme işlemine alınmıştır.

XRD ile edilen sonuca göre alüminanın ortalama kristalit boyutu, 5, 10 ve 20 saatlik öğütmelere göre sırayla 150, 55 ve 33 nm olarak hesaplanmıştır. Öğütülmüş numunelerin SEM mikro yapısı değerlendirildiğinde, yanma sentezinden sonra öğütme süresinin arttırılması, ürünlerin partikül boyutunda önemli bir azalmaya neden olduğunu ve bu da partikül boyutunun homojenliğinde bir artışa yol açtığı gösterilmiştir. Yoğun öğütme işleminden sonra kompozit tozların mikro sertlik değerlerinde önemli bir artış kaydedilmiştir. 5 saatlik öğütme süresi toz numunesindeki reaktanların beklenen ürünlere dönüşümümü için yeterli olmadığı ispat edilmiştir. Öğütme süresinin arttırılmasıyla nihai ürünlerin mineralojik analizlerinde Al, TiO<sub>2</sub> ve TiO'a ait piklerin kademeli olarak ortadan kalktığı ve nihai ürün olan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve TiB<sub>2</sub>'a ait pikleri zirve noktaya ulaştığı bildirilmiştir (Mousavian vd., 2011).

2012 yılında Rabiezadeh ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışmada TiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Al başlangıç tozları argon atmosferi altında, oda sıcaklığında gezegensel değirmende 10, 20 ve 30 saat boyunca öğütülmüştür. Öğütme hızı 300 rpm olarak ayarlanmıştır. Bilya/toz kütle oranı ise 20:1 hazırlanmıştır. Kullanılan hammaddelerin oranları aşağıda gösterilen reaksiyona göre hazırlanmıştır.

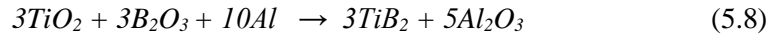


Öğütülmüş toz karışımının karakterizasyonu için XRD, SEM ve TEM teknikleri kullanılmıştır. XRD sonuçları, reaksiyonun ilk 10 saatlik öğütme sırasında TiB<sub>2</sub> ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazlarının oluşmaya başladığını göstermiştir. Başlangıç malzemeleri arasındaki reaksiyon, öğütmenin 10 saat altında gerçekleştiği bildirilmiştir. Öğütme süresi arttırılarak ortalama kristalit boyutu azalmıştır. 30 saat boyunca öğütülen numunenin SEM mikrofrafisi incelendiğinde, ultra ince Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve TiB<sub>2</sub> partikülleri gözlenmiştir. Ayrıca 30 saatlik öğütülmüş ürün TEM görüntüleriyle partiküllerin boyut aralığı yaklaşık 20 ila 30 nm arasında olduğu bulunmuştur (Rabiezadeh vd., 2012).

Ek olarak, öğütülmüş ürün hem nano kristallerden hem de amorf fazlardan oluşur.

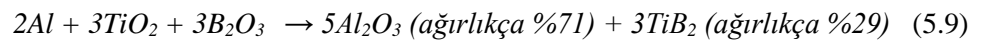
Nazari ve Mozafari (2012), tarafından yapılan bir çalışmada; titanyum dioksit (TiO<sub>2</sub>), alüminyum (Al) ve borik asit (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>), aşağıdaki reaksiyonlarda gösterildiği gibi başlangıç

hammaddesi olarak kullanılmıştır. Öğütmenin ilk tepkimesinde  $H_3BO_3$ , öğütmeden kaynaklanan sıcaklığın etkisiyle  $B_2O_3$  dönüşür. Daha sonra oluşan bor oksit diğer ana malzemelerle reaksiyona girerek sentez reaksiyonu tamamlanır.



Tozların öğütme hızı 600 rpm'de gerçekleştirilmiştir. Gezegenel bilyalı değirmende 20:1 oranında bilya/toz ağırlığı ve 20 mm çapında 5 öğütme bilyası ilave edilmiştir. Tüm reaksiyonlar argon gaz atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Farklı öğütme sürelerinden (1, 1,5, 2, 8, 20 ve 40 saat) sonra toz parçacıklarının karakterizasyonu, X-ışını difraktometresi (XRD) ile analiz edilmiştir. 1 saat öğütmenin sonunda sentezlenen tozun XRD paternindeki ana hammaddelere ait iz piklerinde bir değişiklik gözlenmemiş olup faz dönüşümlerinin olmadığı bildirilmiştir. 1,5 saat öğütmeden sonra  $Al_2O_3$  ve  $TiB_2$  fazlarına ait pikler tespit edilmiştir. 2 saat ve sonrası öğütme işlemlerinden  $Al_2O_3$  ve  $TiB_2$  fazlarına ait pikleri şiddetli bir şekilde azalmıştır. 40 saatlik öğütme işlemi sonrası  $TiB_2$ 'e ait olan pikler görünürken,  $Al_2O_3$ 'ya ait olan pikler kaybolmuştur (Nazari ve Mozafari, 2012).

Yang ve arkadaşları (2013), tarafından yapılan bir çalışmada  $Al_2O_3$ - $TiB_2$  kompozit mekanik alaşımlama (MA) ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın başlangıç malzemesi ticari olarak temin edilen ağırlıkça %26,25  $B_2O_3$ , %30  $TiO_2$ , %33,75 Al ve %10 Ni'dir. Gezegenel bilyalı değirmen (500 rpm dönme hızı) kullanılarak etkili bir şekilde sentezlenmiştir. Al,  $TiO_2$  ve  $B_2O_3$  karışımı toplam toz ağırlığının %90'ını oluşturmuş ve aşağıdaki reaksiyona dayalı stokiometrik olarak hazırlanmıştır.



$$\Delta H_{298}^{\circ} = 2710 \text{ kJ/mol}$$

Oda sıcaklığındaki başlangıç malzemeler, farklı sürelerde (4, 12, 20, 28, 36 ve 60 saat) ve argon atmosferi altında öğütülmüştür. Kullanılan bilya/toz kütlece oranı 10:1 olarak belirlenmiştir. Farklı öğütme sürelerinden sonra oluşan fazlar X-ışını difraktometresi (XRD) ile analizi gerçekleştirilmiştir. Toz karışımının XRD analizlerine göre,  $B_2O_3$ 'e ait pikler diğer bileşenlere göre daha düşük patern göstermiştir. 4 saat öğütme sonrası Al, Ni,  $TiO_2$  ve  $B_2O_3$  olan başlangıç materyallere ait tüm pikleri gözlenmiş olup ürün fazlarına ait herhangi bir iz pikine rastlanmamıştır. 12 saatlik öğütme süresine ait  $Al_2O_3$ - $TiB_2$  pikleri gözlenmiştir. 12 saatten fazla süren öğütme işlemleri, kristalit boyutunun küçülmesi, iç gerilimin yükselmesine ve  $Al_2O_3$  ve  $TiB_2$  fazlarına ait piklerin genişlemesi ve zayıflamasına neden olmuştur. Fakat 60 saatlik öğütme



işlemi kristalit boyutunu etki ederek arttırmıştır. Bu çalışmadaki toz karışımlarında nikel içeren metaller arası bileşikler gibi istenmeyen faz izleri gözlenmemiştir (Yang vd. 2013).

Yang ve arkadaşları (2014)'te yaptıkları bir çalışmada Al, TiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Ni tozları başlangıç hammaddesi olarak kullanılmıştır. Ni katkılı ve katkısız olmak üzere iki farklı başlangıç karışımı hazırlanmıştır. %15 Ni katkılı karışımda Al, TiO<sub>2</sub> ve B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> karışımı toplam toz ağırlığının %85'ini oluşturmuştur. Katkısız karışım ise aşağıdaki tepkimeye göre stokiyometrik oranları hazırlanmıştır.



$$\Delta G^{\circ}_{298} = -2633,9 \text{ kJ/mol}, \Delta H^{\circ}_{298} = -2710 \text{ kJ/mol}$$

Toz karışımlarının bilyalı öğütme işlemi, farklı sürelerle (4, 8, 12, 16 saat), 150 ml kapasiteli paslanmaz çelik pota ve aynı malzemeden yapılmış bilyalar kullanılarak Ar atmosferi altında oda sıcaklığında gezegensel değirmende gerçekleştirilmiştir. Bire bir oranında farklı çaplarda bilyalar (8 mm ve 6 mm) kullanılarak en yüksek çarpışma enerjisi elde edilmiştir. Bilya/toz ağırlık oranı ve potanın dakikadaki dönme hızı sırasıyla 10:1 ve 500 rpm'dir. Sentezlenen toz karışımlarının karakterizasyonu için, X-ışını kırınımı (XRD) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) kullanılmıştır. Ni katkılı toz 4 saatlik öğütmeden sonra başlangıçta kullanılan hammaddelerin (Al, Ni, TiO<sub>2</sub> ve B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) pikleri zirve göstermiştir. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, diğer bileşenlere kıyasla düşük şiddetli pik izleri vermiştir. 8 saat sonrası başlangıç tozlarına karşılık gelen pikler şiddetinde azalma ve genişleme görülmüştür. Bu, kristalit boyutunun ve tozlarda indüklenen mikrostrainin azalmasından kaynaklandığı açıklanmıştır. Aynı zamanda, az miktarda NiAl fazı tespit edilmiştir. 16 saat öğütmeden sonra başlangıç hammaddelerine (Al, TiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni) ve ara ürüne (NiAl) ait pikler neredeyse tamamen kaybolmuşken arzu edilen ürüne (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve TiB<sub>2</sub>) ait pikler tespit edilmiştir. Fakat katkısız karışımda ancak 20 saat öğütme süresinden sonra Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve TiB<sub>2</sub> fazına ait piklere rastlanmıştır. Sonuç olarak bu çalışmada Ni ilavesi Al, TiO<sub>2</sub> ve B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> arasındaki mekanokimyasal reaksiyonu kolaylaştırdığı sonucuna varılmıştır (Yang vd., 2014).

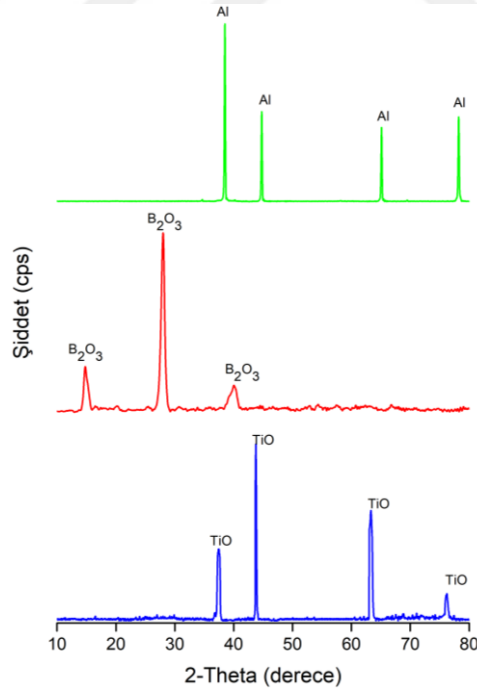
## 6. MALZEME VE YÖNTEM

### 6.1. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiB<sub>2</sub> Toz Sentez Çalışmaları

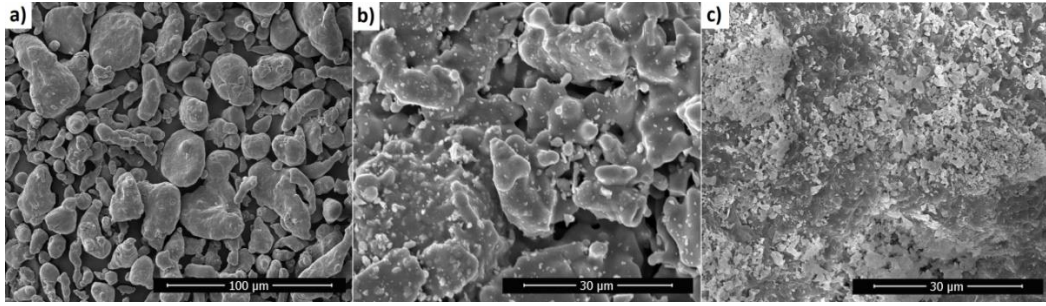
#### 6.1.1. Kimyasal başlangıç malzemeleri

Kompozitin sentezi için kullanılan Titanyum Oksit (TiO) (0,8-2 mm boyut dağılımı, %99,99 saflık) ve bor oksit (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (77 µm, %99,99 Saflık) MERCK tarafından temin edilmiştir. Alüminyum (Al) (40 µm, %99,99 saflık) ise Acros Organics firmasından satın alınmıştır.

Başlangıç malzemelerin deneysel çalışmaları öncesi yapılan mineralojik karakterizasyonu X-ışınları difraksiyon spektrometresi, mikroyapı karakterizasyonu ise taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile sağlanmıştır. Şekil 6.1'de Al, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve TiO tozlarına ait X-ışınları difraksiyon analiz sonuçları gösterilmiştir. Şekil 6.2'de taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile toz parçacıklarının yüzeyine ait elektron görüntüleri verilmiştir. SEM mikrograflarında gösterildiği gibi titanyum oksit (TiO) topaklaşma eğilimi göstermektedir. Alüminyum (Al) düzensiz bir yapıya sahip iken, bor oksit (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ise açısız bir yapıya sahiptir.



**Şekil 6.1.** Titanyum oksit (TiO), bor oksit (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ve alüminyum (Al) tozlarına ait XRD paternleridir.



Şekil 6.2. a) Al b) B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> c) TiO tozlarına ait 1000x büyütmedeki SEM görüntüsü.

### 6.1.2. Kompozisyon hazırlama

Mekanokimyasal proseste Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve TiB<sub>2</sub> kompozitinin seramik faz yapısını elde etmek için kullanılan başlangıç toz malzemeleri aşağıdaki reaksiyona göre hazırlanır.

Reaksiyon	Termodinamik Özellikler	
	$\Delta H^{\circ}_{298}$ (Kj/mol)	$\Delta G^{\circ}_{298}$ (Kj/mol)
$8 \text{ Al} + 3 \text{ B}_2\text{O}_3 + 3 \text{ TiO} \rightarrow 3 \text{ TiB}_2 + 4 \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	-2238,84	-2291,97
$2 \text{ Al} + 3 \text{ TiO} \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{ Ti}$	-50,19	-158,97
$6 \text{ Al} + 3 \text{ B}_2\text{O}_3 \rightarrow 3 \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 6 \text{ B}$	-1217,1	-1174,35
$3 \text{ Ti} + 6 \text{ B} \rightarrow 3 \text{ TiB}_2$	-972,15	-959,7

Öğütme işlemi sırasında tozların oksitlenmesini önlemek için inert Ar atmosferi ile doldurulan glowe box içerisinde başlangıç toz maddeleri tartılır ve kompozisyonu hazırlanır, paslanmaz çelik bilyaları içeren 125 ml'lik paslanmaz çelik potalarına doldurulur. Daha sonra değirmene alınarak öğütme işlemi gerçekleştirilmiştir.

### 6.1.3. Mekanokimyasal öğütme parametreleri

Öğütme işlemi çizelge 6.1'de verilen parametrelerine göre Retsch PM 200 gezegensel değirmende gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 6.1. Mekanokimyasal prosesi için kullanılan öğütme parametreleri.

Parametreler	Değerler	Parametreler	Değerler
Pota dönme hızı	600 rpm	Pota kapasitesi	125 ml
Öğütme süreleri	1, 1,5, 2, 2,5, 3, 3,5, 4 saat	Bilye çapı ve sayısı	10 mm - 2 15 mm - 3 20 mm - 12
Pota ve bilye malzemesi	Paslanmaz çelik	Bilye toz oranı (BPR)	20:1

#### 6.1.4. Şekillendirme ve ısıt işlemleri

Sentezleme işlemleri sonrası elde edilen toz karışımları ağırlıkça %3 PVA sulu çözeltisi ile yaklaşık %4-5 oranında nemlendirilmiştir ve tek eksenli Calver marka pres cihazı ile şekillendirme işlemleri yapılmıştır. Presleme işlemleri 2 ton basınçta 20 saniye tutularak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen peletler 24 saat etüvde kurutulmuştur. Peletlere argon atmosferi altında geleneksel bir tüp fırın 5°C/dk. kademeli ısıtma ile 900°C sıcaklıkta 1 saat boyunca ısıtma işlemleri uygulanmıştır. Isıtma işlemleri sırasında meydana gelen yapısal gelişmeler XRD ile takip edilmiştir.

### 6.2. Analiz ve Karakterizasyonlar

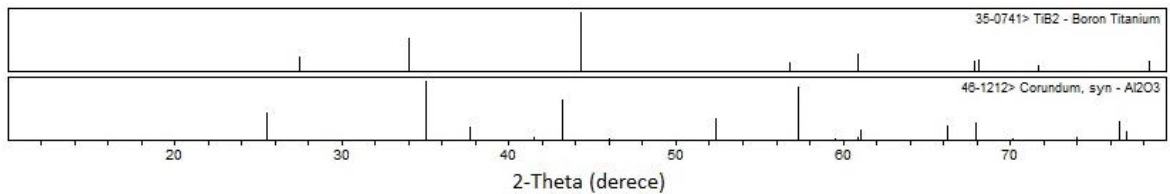
#### 6.2.1. X-ışınları difraksiyon analiz yöntemi

Çalışmanın faz analizleri, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi İleri Teknolojiler Merkezi (İLTEM)'de bulunan Panalytical Empyrean markalı X-ışını difraktometresi ile gerçekleştirilmiştir. Yapılan bu analiz, CuK $\alpha$  ışınması altında 2°/dk. tarama hızında ve 10 ile 80 aralıklarla gerçekleştirilmiştir.

Ayrıca elde edilen verilerden yararlanılarak ve Scherrer Eşitliği (Eşitlik 6.1.) kullanılarak ortalama kristalit boyutu değerleri hesaplanmıştır.

$$D_{XRD} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (6.1)$$

TiB<sub>2</sub> ve  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün faz paternleri, toz kırınım standartları ile eşleşmektedir. TiB<sub>2</sub> ve  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazlarına ait 2-Theta (derece) belirlenmiş standartlar Şekil 6.3'de verilmiştir.



Şekil 6.3. TiB<sub>2</sub> ve  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazlarına ait 2-Theta (derece) değerleri.

### 6.2.2. Fourier dönüşümlü kızıl ötesi ışını (FT-IR) analiz yöntemi

Mekanokimyasal proses sonrası tozların (FT-IR) analiz yapılarak Ti-B ve Al-O arasındaki bağların varlığı tespit edilmeye amaçlanmıştır. FT-IR analizlerinin yapıldığı Kütahya Dumlupınar Üniversitesi İleri Teknolojiler Merkezi'ne ait cihazın markası Bruker'dir. FT-IR analizleri 400 ila 3000 cm<sup>-1</sup> aralığında gerçekleştirilmiştir.

### 6.2.3. Tane boyut dağılım analizi

Kütahya Dumlupınar Üniversitesi İleri Teknolojiler Merkezi (İLTEM)'de bulunan Marveln Mastersizer 3000 modeli ile tane boyut dağılım analizi gerçekleştirilmiştir. Ölçümler esnasında saf su dispersant olarak kullanılmıştır.

### 6.2.4. Brunauer emmett teller (BET) analizi

Tozların özgül yüzey alanları çok noktalı Brunauer-Emmett-Teller (eşitlik 6.2) yöntemine göre nitrojen (N<sub>2</sub>) adsorpsiyonu ile belirlenmiştir. Ölçümlerde Nova Quantachrome BET cihazıyla yapılmıştır. Analizden önce tozların üzerine adsorplanmış gazların ve toz içeriğinde bulunan nemi uzaklaştırmak için numuneler öncelikle 2 saat boyunca 200°C'de vakumlu etüvde bekletilmiştir.

$$\frac{1}{V} \left( \frac{x}{1-x} \right) = \frac{c-1}{cV_m} x + \frac{1}{cV_m} \quad (6.2)$$

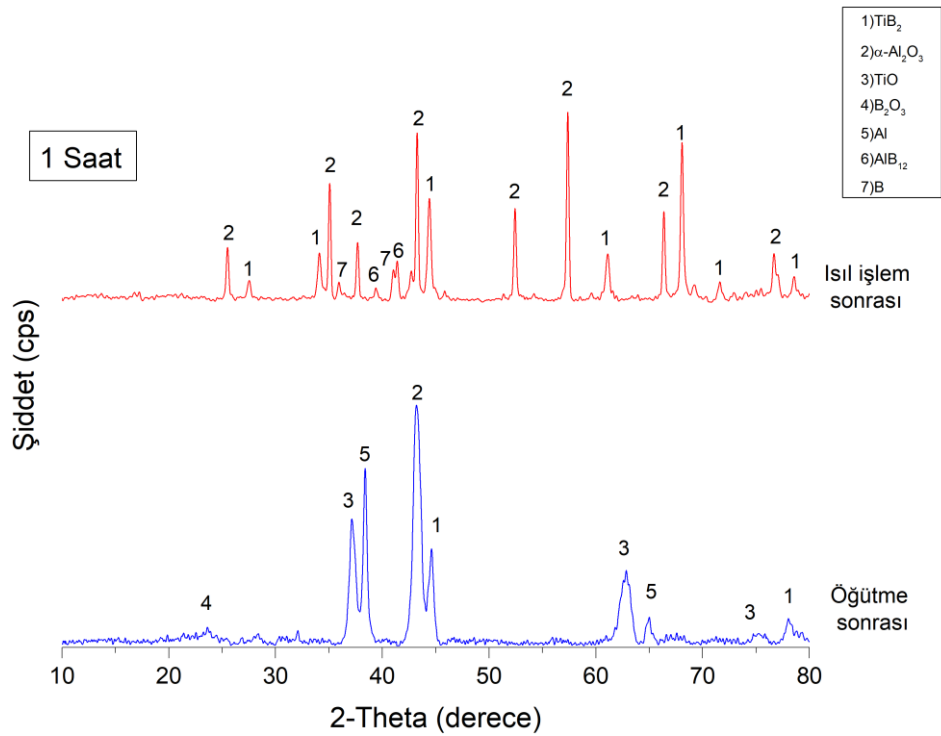
### 6.2.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri

Çalışma sonucunda hazırlanan toz örneklerine ait mikroyapının karakterizasyonu ve EDS analizleri, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi İleri Teknolojiler Merkezi (İLTEM)'de bulunan FEI Nova NanoSEM 650 taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ile gerçekleştirildi. Toz parçacıkların yüzeylerini görüntülemek için gümüş ile kaplanmıştır.

## 7. DENEYSEL BULGULAR

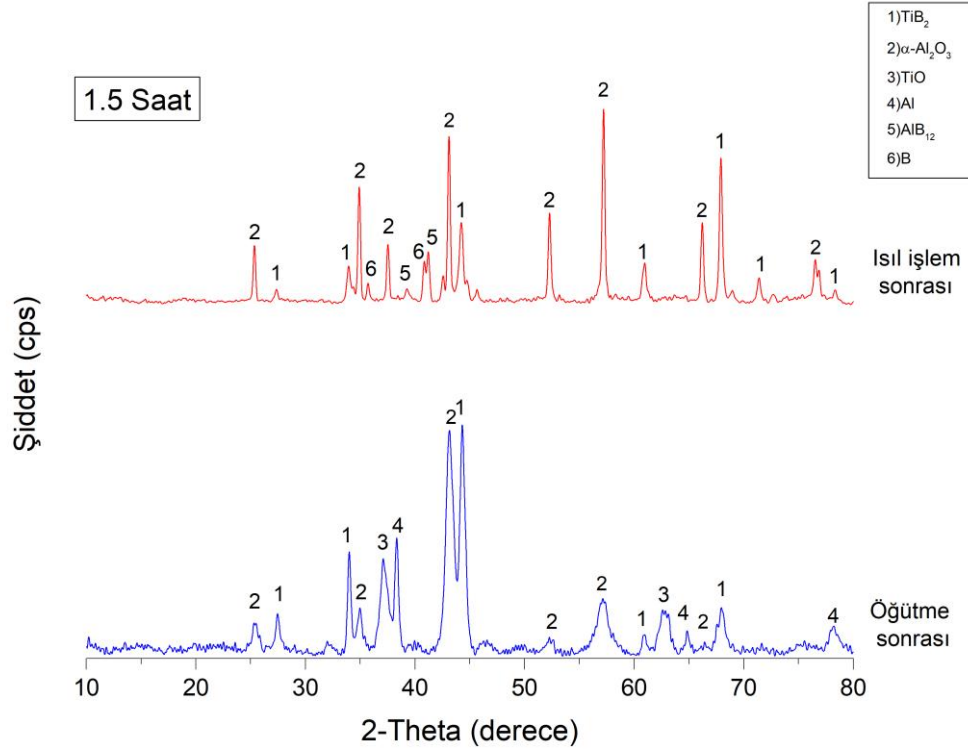
### 7.1. X-ışınları Difraksiyon Analiz Sonuçları

Şekil 7.1-7.7'de farklı sürelerde gerçekleştirilen öğütme işlemi sonrası 900°C ısıtma işlemi tabi tutulan örneklerin XRD paternleri verilmiştir.



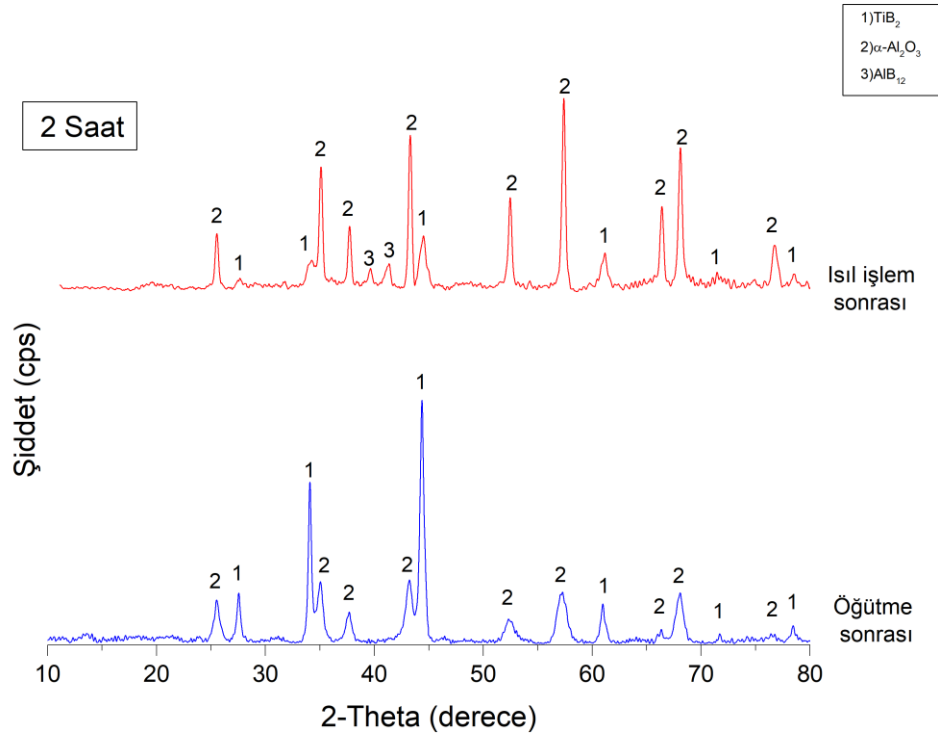
Şekil 7.1. 1 saat öğütülmüş numuneye ait ısıtma öncesi ve sonrası XRD paternleri.

1 saat öğütme işlemi sonrasına ait XRD paterni, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün Al ve TiO'e kıyasla daha düşük şiddeti piklere sahip olduğu göstermiştir (Şekil 7.1). Öğütme işlemi ile α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiB<sub>2</sub> fazlarına ait geniş pikler ortaya çıkmıştır. Fakat α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve TiB<sub>2</sub> faz oluşumlarının gerçekleşmesine rağmen dönüşümleri tam olarak tamamlanmadığı gözlenmiştir. Isıtma işlemi sırasında meydana gelen serbest bor elementi, TiB<sub>2</sub> sentezi reaksiyonuna girmeyip alüminyum ile AlB<sub>12</sub> bileşiğini oluşturmuştur. 900°C'de 1 saat ısıtma sonrası XRD analizinde α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve titanyum diborür (TiB<sub>2</sub>) piklerin şiddeti bir miktar arttığı görülmüştür. Mekanokimyasal süreci sırasında mekanik olarak aktive hale gelen α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve TiB<sub>2</sub>, 900°C'lik ısıtma işlemi ile kristalit boyutlarının arttığı görülmüştür.



**Şekil 7.2.** 1,5 saat öğütülmüş numuneye ait ısıl işlem öncesi ve sonrası XRD paternleri.

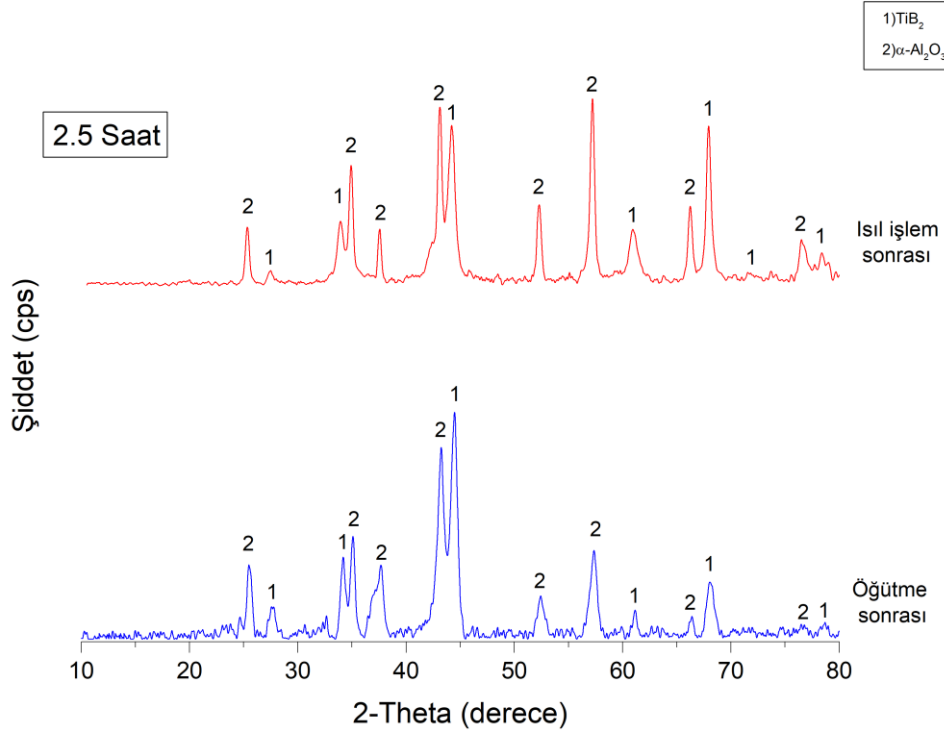
Şekil 7.2’de verilen XRD paternleri incelenmesi ile, öğütme süresinin 1,5 saat olması durumunda  $B_2O_3$  fazına ait piklerin tamamen kaybolduğu bulunmuştur. Titanyum oksit ve alüminyuma ait piklerin yoğunluğu 1,5 saat öğütme sonrasında düşüş göstermiştir. Aynı zamanda,  $\alpha-Al_2O_3-TiB_2$  kompozitine karşılık gelen birkaç ilave tepe noktası tespit edilmiştir. Var olan bu piklerinde de bir artış gözlenmiştir. Isıl işleminden sonra, TiO ve Al pikleri tamamen kaybolmuş ve 1 saatlik öğütmede olduğu gibi tepkime sırasında serbest kalan bor elementinin alüminyum ile reaksiyona girmesi yan ürün olan  $AlB_{12}$  bileşiğinin meydana gelmesine neden olmuştur.  $900^\circ C$ ’de gerçekleştirilen ısıl işleme ait XRD paterninde  $\alpha-Al_2O_3$  ve titanyum diborür ( $TiB_2$ )’e ait pikler daha belirgin hale gelmiş olup reaksiyonun tamamlandığını göstermiştir. Aynı zamanda Kristalit boyutu arttığını hesaplanmıştır. Isıl işlem öncesi 14,93 iken ısıl işlem sonrası 23,29 olarak hesaplanmıştır.



**Şekil 7.3.** 2 saat öğütülmüş numuneye ait ısıl işlem öncesi ve sonrası XRD paternleri.

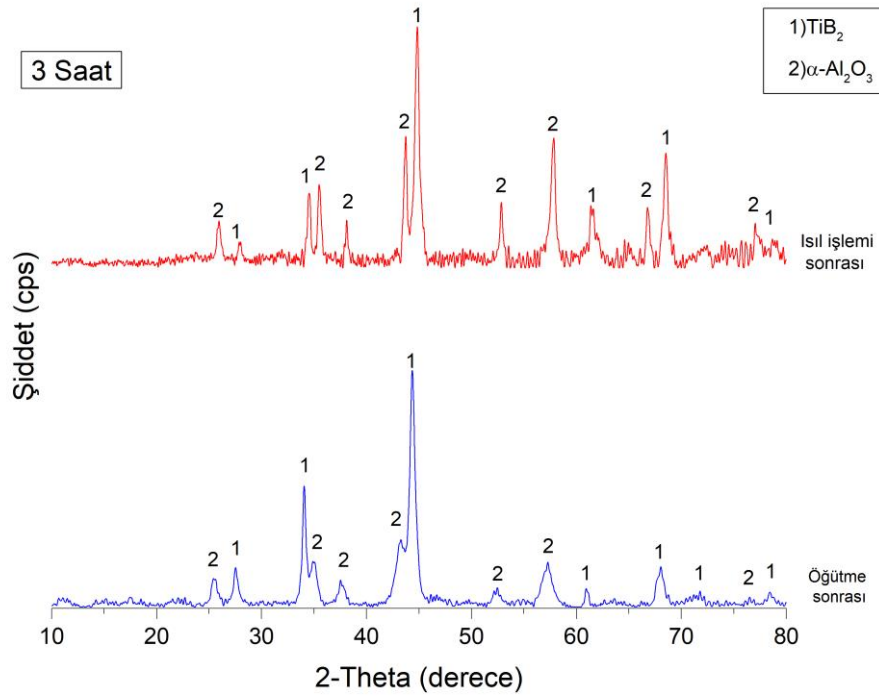
2 saat boyunca öğütülen toz örneklerinin XRD paternlerinde başlangıç malzemelerine ait herhangi bir iz görülmemiştir. Reaksiyon 2 saat içinde gerçekleşmiş olup  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve  $\text{TiB}_2$  fazlarına ait pikler ortaya çıkmıştır. 2 saatlik öğütme işleminde 1,5 saatlik öğütme işlemine göre,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiB}_2$ 'e ait piklerin şiddetinde bir artış gerçekleşmiş. Öğütme süresinin arttırılmasıyla anlaşılacak en önemli noktalar, nihai ürünlerin modellerinde Al ve TiO piklerinin kademeli olarak ortadan kalkması ve  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve  $\text{TiB}_2$  fazlarının zirve yapmasıdır.  $900^\circ\text{C}$  1 saat tüp fırında yapılan ısıl işleminden sonra yapılan XRD analizinde  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiB}_2$  ve  $\text{AlB}_{12}$  bileşiklerine ait izler tespit edilmiştir.  $900^\circ\text{C}$ 'de ısıl işlem sonrası  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  piklerinin şiddetinde ise bir artış gözlenmiştir. Pik şiddetinin artması kristalit boyutunun artmasına bağlıdır (Şekil 7.3). 2 saatlik öğütmenin XRD sonucuna göre yan ürün olan  $\text{AlB}_{12}$ 'e ait piklerin şiddetinde 1,5 saatlik öğütme işlemine göre daha da azalma meydana gelmişti.





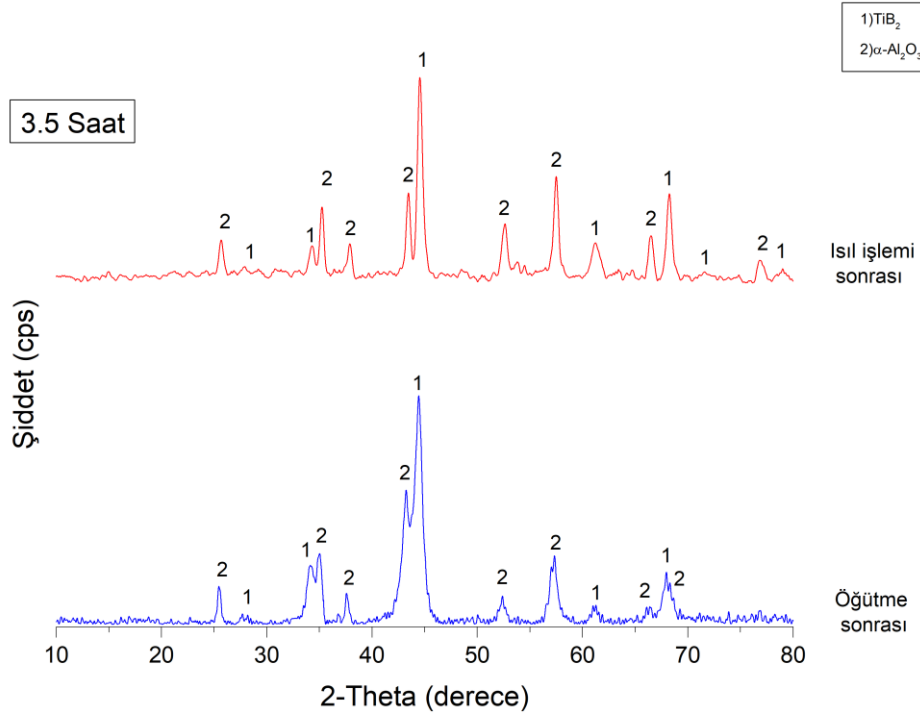
Şekil 7.4. 2,5 saat öğütülmüş numuneye ait ısıl işlem öncesi ve sonrası XRD paternleri.

Şekil 7.4'de gösterildiği gibi, 2 saat öğütme işlemine göre 2,5 saatlik öğütme sonrasında ait  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve TiB<sub>2</sub>'in pik yoğunluklarında bir azalma tespit edilmiştir. Ayrıca  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiB<sub>2</sub> kompozitinin kristalit boyutu da azalmıştır. Buna göre, öğütme süresinin artması ile ürünlerin yapısal özelliklerinin de etkilendiği söylenebilir. Isıl işlem sonrası  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve TiB<sub>2</sub> fazları daha belirgin hale gelmiştir. Bunun yanında herhangi bir yan ürünlere ait piklere rastlanmamıştır.

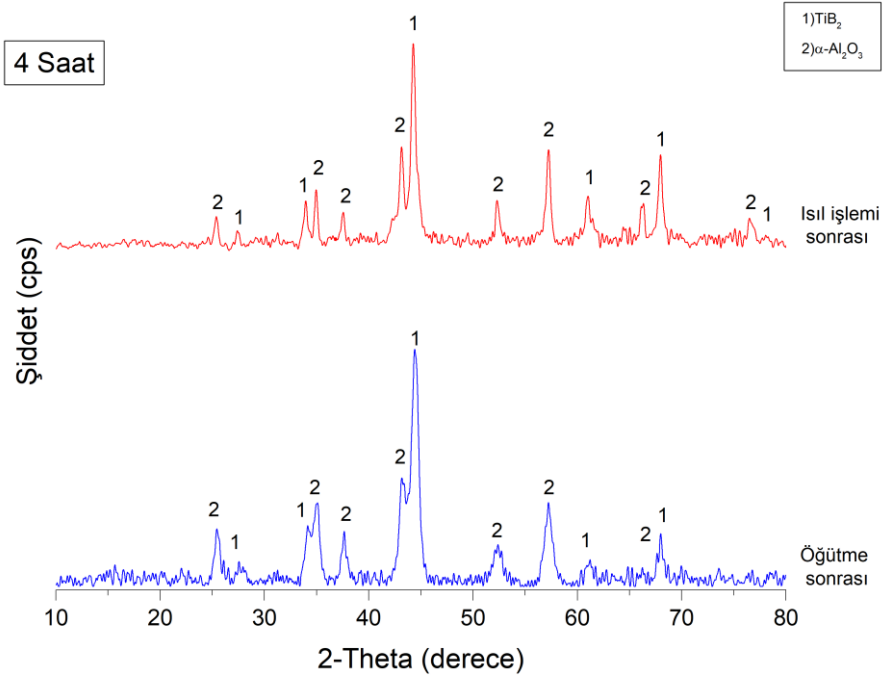


**Şekil 7.5.** 3 saat öğütülmüş numuneye ait ısıl işlem öncesi ve sonrası XRD paternleri.

3 saat öğütülen numunelerin kırınım paterni (Şekil 7.5), 2,5 saatlik öğütme ile kıyasladığı zaman TiB<sub>2</sub> pik yoğunluğunun arttığı ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'e karşılık gelen piklerin azaldığı görülebilmektedir. 900°C 1 saat ısıl işlem sonrası ana fazların pikleri daha net hale gelmiştir. Bu da reaksiyonun daha verimli bir şekilde gerçekleştiğini göstermiştir.



Şekil 7.6. 3,5 saat öğütülmüş numuneye ait ısıl işlem öncesi ve sonrası XRD paternleri.



Şekil 7.7. 4 saat öğütülmüş numuneye ait ısıl işlem öncesi ve sonrası XRD paternleri.

Şekil 7.6’de 3,5 saat boyunca öğütülmüş numunenin XRD paterni verilmiştir. Şekilde gösterildiği gibi, kırınım paterni 3 saatlik öğütmeye benzer ve  $TiB_2$ ’ün pik yoğunluğunun çok az oranda artması dışında değişiklik gözlenmemiştir. Isıl işleme alınan 3,5 saat boyunca öğütülmüş örneklerde, kristalit boyutu büyümüş ve bunun sonucunda pikler daha şiddetli hale gelmiştir.

4 saat süren öğütmeye ait XRD paternlerinde  $TiAl$ ,  $AlB_{12}$  veya  $Al_3Ti$  gibi istenmeyen faz izleri gözlenmemiştir (Şekil 7.7). 3,5 saat öğütme işlemine göre 4 saat süren öğütmeden sonra numunelerin kristalit boyutunun küçültülmesi ve buna bağlı olarak piklerin genişlemesi dışında herhangi bir yapısal değişiklik gözlenmemiştir. 3,5 ve 4 saat öğütülmüş tozların  $900^\circ C$  1 saat ısıtılmasından sonraki XRD paternleri karşılaştırıldığında aynı fazlara ( $\alpha-Al_2O_3$  ve  $TiB_2$ ) sahip olduğu bulunmuştur. Fakat 4 saatlik öğütmenin sonucunda 3,5 saatlik öğütmeye göre daha büyük boyutlu kristallerin oluşmasını neden olduğu gözlenmiştir (Çizelge 7.1).

Kristalit boyutu, XRD verilerinden yararlanılarak aşağıda gösterilen Scherrer denkleminde göre yapılmıştır.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (7.1)$$

$D$  = kristalit boyutu (nm)

$K$  = 0.9 (Scherrer sabiti)

$\lambda$  = 0.15406 nm (X-ışını kaynaklarının dalga boyu)

$\beta$  = FWHM

$\theta$  = pik pozisyonu

Burada,  $D$  ortalama kristalit boyutu,  $\lambda$  X-ışını dalga boyu,  $\beta$  maksimum şiddetli pikin yarı pik genişliği (radyan) ve  $\theta$  maksimum şiddetli pikin XRD kırınım açısıdır.

Öğütme sürelerine bağlı olarak toz tane boyutu değişimi çizelge 7.1’de özetlenmiştir. Elde edilen sonuca göre 1,5 saatlik öğütme işleminden geçen örnek, 1 saat öğütülen örneğe göre yaklaşık 2 nm daha yüksek kristalit boyutu ortalamasına sahip olduğu gözlenmiştir. 1,5 ila 3 saat arasında öğütülen toz örneklerinin kristalit boyutunda ise nispi bir azalma görülmüştür. 3,5 saatlik öğütme işlemine tabi tutulan örneğin kristalit boyutunun değeri 15,95 nm’ye yükselerek en tepe değeri kaydederken, 4 saatlik süreyle öğütülen tozun kristalit değeri 11.69 nm’ye azalarak en düşük kristalit boyut ortalaması değeri kaydetmiştir. Literatüre göre Xrd geniş pikleri küçük kristalit boyundan kaynaklanmaktadır (Okumuş, 2020).

$Al_2O_3$ -  $TiB_2$  bileşim için 1 – 2,5 saatlik öğütme işleminden sonra 1'er saat ısıtma işlemi uygulanan örneklerin kristalit boyutunda 25,61 nm'den 15,73 nm'ye sürekli bir azalma gözlenmiştir. Fakat 2,5 saatten sonrası ısıtma işlemi uygulanan örneklerin kristalit boyutunda 15,73 nm'den 17,18 nm'ye artış gözlenmiştir. Öğütme işlem süresi 1 saat olan örneğin ısıtma işlemiyle en yüksek kristalit boyutu değeri (25.61 nm) verirken, 2,5 saat öğütülen bileşim en düşük kristalit boyutu değeri (15,73 nm) göstermiştir. Büyük kristalit boyutu dik şeklinde XRD paternleri oluşturmaktadır (Mikrajuddin ve Khairurrijal 2008).

**Çizelge 7.1.** Öğütme süresine bağlı olarak ortalama Kristalit boyutunun değişimi.

Öğütme süresi (saat)	Kristalit boyutu ortalaması (nm)	
	Öğütme sonrası	900°C Isıtma işlem sonrası
1	12,88	25,61
1,5	14,93	23,29
2	13,69	20,43
2,5	12,59	15,73
3	12,31	15,91
3,5	15,95	16,74
4	11,69	17,18

## 7.2. Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Işını (FT-IR) Analiz Sonuçları

FT-IR analizine ait sonuçların değerlendirilmesinde, literatürdeki Ti-B ve Al-O ile ilgili yapılan çalışmalardan yararlanılmıştır. Elde edilen FTIR sonuçları bu doğrultuda değerlendirilmesi yapılmış olup literatür ile uyumlu olduğu bulunmuştur (John ve Anappara, 2019; Liu vd., 2012; Saif vd., 2018).

Anna Adamczyk ve Elz bieta Dlugon (2011) tarafından yapılan bir çalışmada  $Al_2O_3$ - $TiO_2$  ve  $Al_2O_3$ - $TiO_2$ - $SiO_2$ 'in kompozit sistemleri hazırlanmıştır. FT-IR'ın 500 ile 750  $cm^{-1}$  arasındaki aralık, Al-O bağlarının gerilme titreşimlerine bağlı olduğu tespit edilmiştir.

Chengshuai Liu ve arkadaşları 2012 yılında yapmış oldukları çalışmada Al-O tozuna ait FTIR analizi 400 ile 4000  $cm^{-1}$  bant aralığı yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, 479  $cm^{-1}$  ile 884  $cm^{-1}$  arasındaki bölge Al-O bağ yapısına başka bir ifadeyle  $Al_2O_3$ 'e ait olduğu bildirilmiştir.

P. A. prashanth ve arkadaşları (2015) tarafından sentezlenen  $\alpha$ - $Al_2O_3$  nanoparçacıklarının 400-4000  $cm^{-1}$  aralığında çekilmiş FT-IR spektrumunda farklı pikler elde edilmiştir. 577  $cm^{-1}$  ile 875  $cm^{-1}$  arasındaki bölge  $Al_2O_3$  bölgesi olarak tanımlanmıştır.

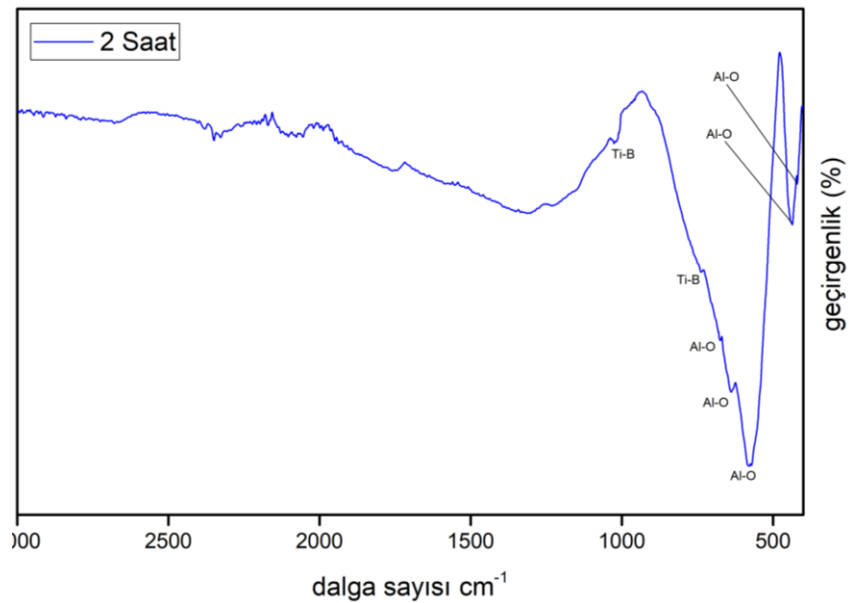
Saif A. ve arkadaşlarının (2018) yapmış olduğu çalışmada nano  $Al_2O_3$  film tabakası üretilmiştir. Oda sıcaklığında FT-IR analizi  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  bant aralığı ile gerçekleştirilmiştir. Al-O bağlarının gerilme titreşimlerine bağlı zirveler sırayla  $430,1$ ;  $472,53$ ;  $563,18$ ;  $607,54$ ;  $649,97$ ;  $688,54$ ;  $781,12$ ;  $860,19\text{ cm}^{-1}$  olarak tanımlanmıştır.

$TiB_2$  nanopartiküllerin sentezine yönelik 2015 yılında R. A. Andrievskii ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada FT-IR analizi gerçekleştirilmiştir. Yapılan analize göre  $716$  ila  $1331\text{ cm}^{-1}$  arasındaki bölge Ti-B bağ yapısına ait olduğu bildirilmiş ve  $TiB_2$  bölgesi olarak tanımlanmıştır.

Nina Radishevskaya ve arkadaşları (2017) tarafından yapılan bir çalışmada  $TiB_2-MgAl_2O_4$  kompozitin sentezi başarıyla gerçekleştirilmiştir. Yapılan FTIR analizine göre, Ti-B titreşimlerine ait pikler sırayla  $782,1$ ;  $804,7$ ;  $1024,3$ ;  $1103\text{ cm}^{-1}$  olarak belirtmiştir.

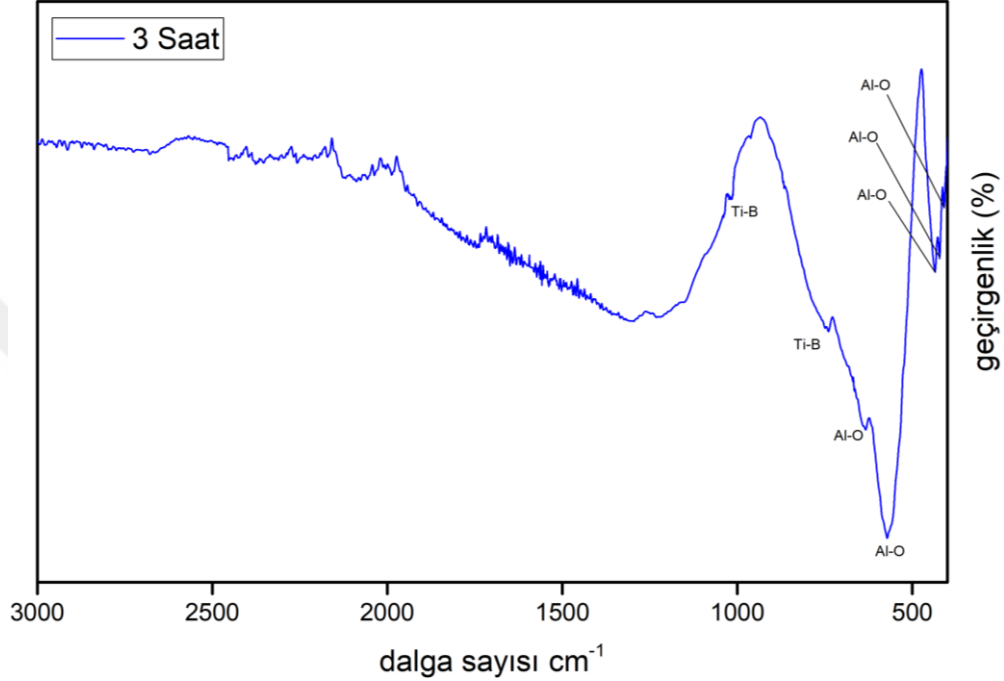
Saju K. John ve Aji A. Anappara (2019) yaptıkları bir çalışmada FT-IR analizinde titanyum diborür örneğine ait kimyasal bağlar tespit edilmiştir. En şiddetli bağ titreşimi Ti-B'e ait olduğu ve bu zirve  $710\text{ cm}^{-1}$ 'de meydana geldiği bildirilmiştir. Ti-B'e diğer pikler sırayla  $555$ ,  $600$ ,  $1090$ ,  $1024\text{ cm}^{-1}$  olarak belirtilmiştir.

Zhi Qin ve arkadaşları (2020) tarafından yapılan bir diğer çalışmaya göre Ti-B'e ait bağların gerilme titreşimleri sonucunda  $789,70$  ve  $1383,7\text{ cm}^{-1}$  değerindeki piklerin oluştuğu bildirilmiştir.



**Şekil 7.8.** 2 saat öğütülmüş tozuna ait FT-IR analiz sonucu.

Şekil 7.8’de gösterilen 739,03 ve 1025,01  $\text{cm}^{-1}$  dalga boylarındaki pikler literatür esas alınarak değerlendirildiğinde Ti-B’e ait olduğu bulunmuştur. Sırayla 420,48; 436,06; 570,56; 638,51 ve 673,91  $\text{cm}^{-1}$  pikleri ise Al-O’a aittir.



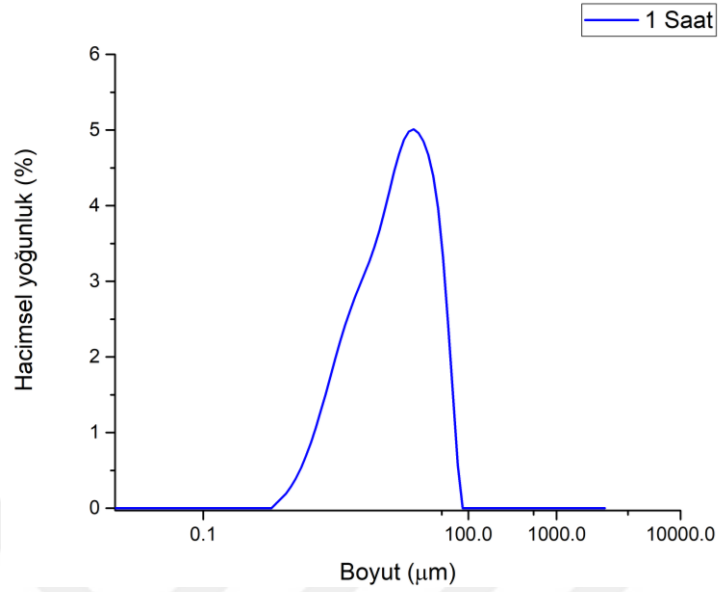
Şekil 7.9. 3 saat öğütülmüş tozuna ait FT-IR analiz sonucu.

3 saat boyunca öğütülen toz örneğine ait FT-IR analiz sonucu şekil 7.9’da gösterildiği gibi meydana gelen 740,45 ve 1017,09  $\text{cm}^{-1}$  pikleri, Ti-B’e ait olduğu ve literatürle uyumlu olduğu bulunmuştur. Bunun dışındaki 409,16; 421,90; 434,64; 570,56 ve 635,68  $\text{cm}^{-1}$  pikleri ise Al-O’e ait olduğu söylenebilir.

Sonuç olarak yapılan FT-IR analizleri ile, Al-O bağların titreşim hareketlerinden dolayı 409,16 ila 673,91  $\text{cm}^{-1}$  arasında değişen dalga boylarında piklerin oluştuğu sonucuna varılmıştır. Ti-B bağlarına ait pikler ise genel olarak 739,03; 740,45; 1017,9 ve 1025,01  $\text{cm}^{-1}$  değerlere sahip olduğu tespit edilmiştir (John ve Anappara, 2019; Liu vd., 2012; Saif vd., 2018).

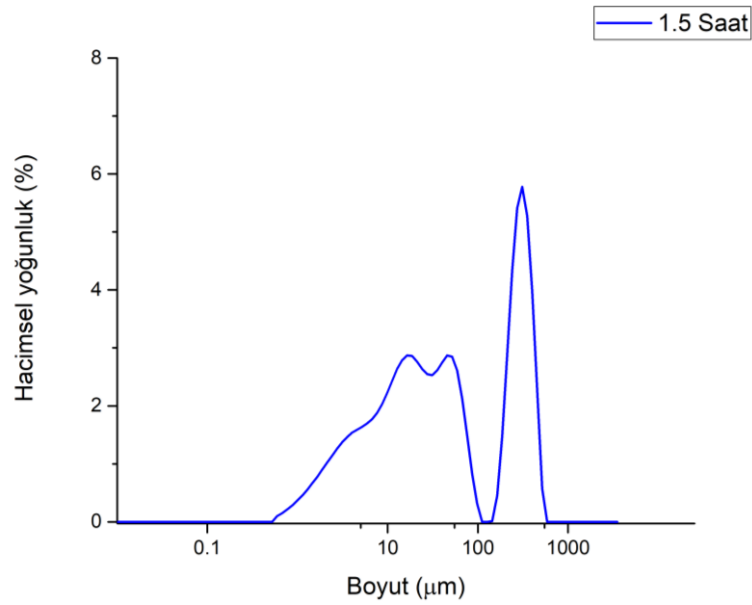
### 7.3. Tane Boyut Analiz Sonuçları

Bu bölümde farklı öğütme sürelerinden sonra yapılan tane boyut dağılım analizleri gösterilmiştir. Şekil 7.10’de verilen 1 saat öğütülmüş toz tane boyut analizine göre ortalama tane boyutu  $D_v(50)$  16,5  $\mu\text{m}$  olarak hesaplanmıştır.



**Şekil 7.10.** 1 saat öğütüldükten sonra elde edilen tane boyut analiz sonucu.

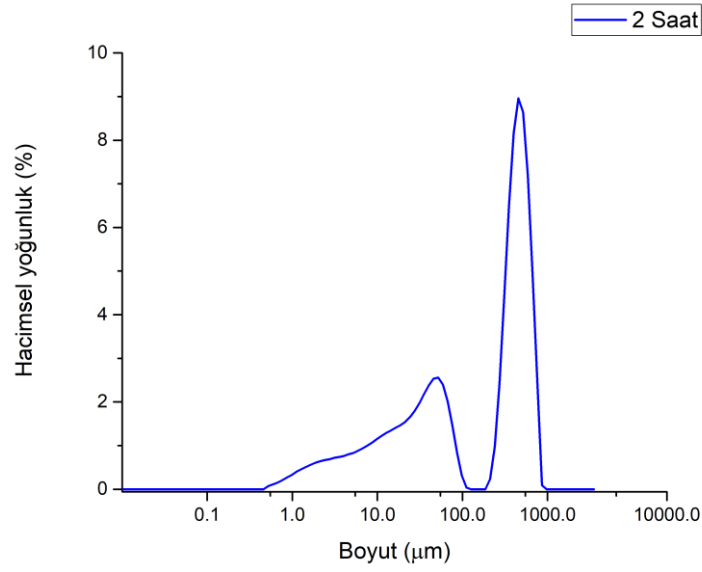
Şekil 7.11'deki 1,5 saat öğütülmüş numuneye ait tane boyut analizi sonucunda ortalama tane boyutu  $D_v(50)$  36,9 µm olarak bulunmuştur.



**Şekil 7.11.** 1,5 saat öğütüldükten sonra elde edilen tane boyut analiz sonucu.

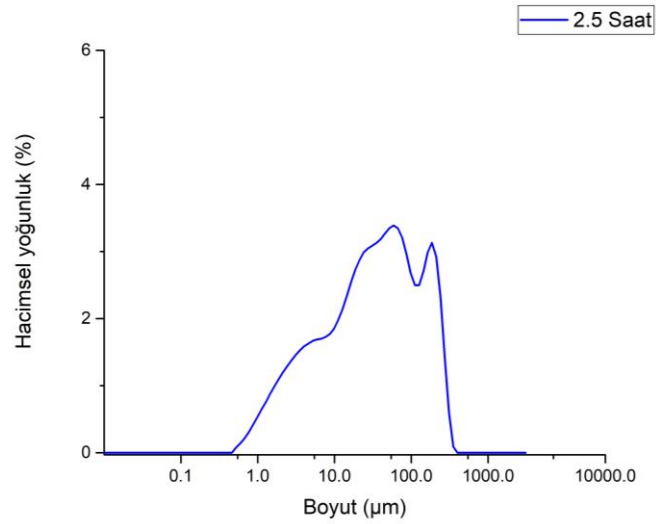
Şekil 7.12'de gösterilen tane boyut dağılım analizi 2 saat öğütülen toz örneğine aittir. Burada hesaplanan ortalama tane boyutu  $D_v(50)$  322 µm olarak bulunmuştur.





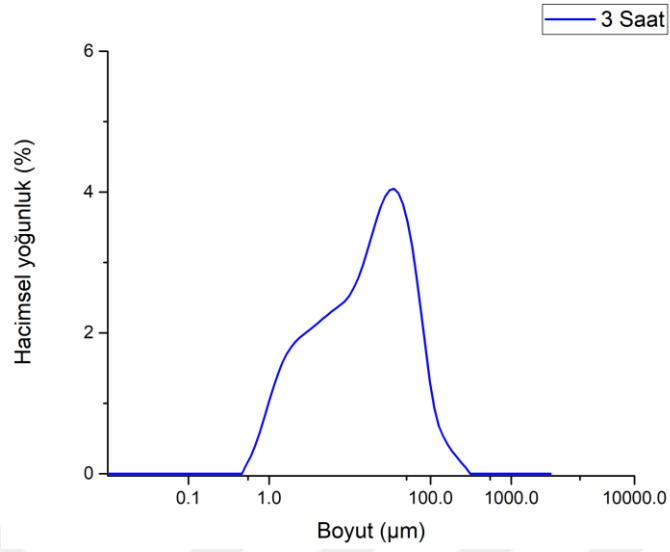
**Şekil 7.12.** 2 saat öğütüldükten sonra elde edilen tane boyut analiz sonucu.

Şekil 7.13'de 2,5 saat boyunca öğütülen toz örneğine ait tane boyut analizinin sonucu gösterilmiştir. Cihaz tarafında yapılan ölçüme göre ortalama tane boyutu  $D_v(50)$  34,9  $\mu\text{m}$  olarak hesaplanmıştır.



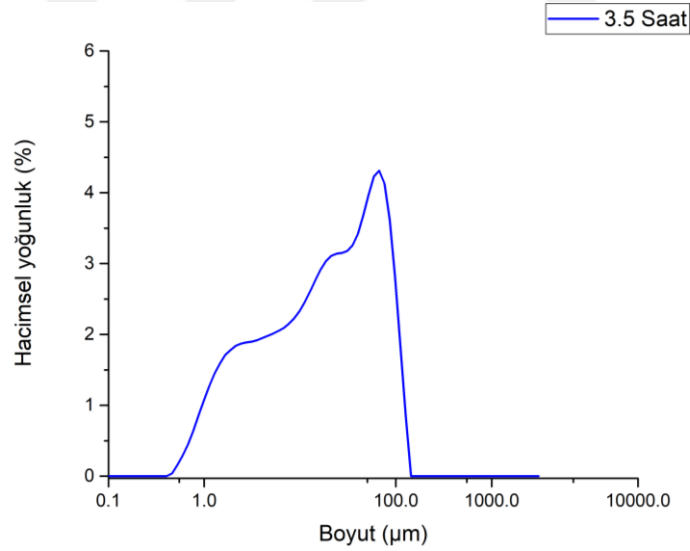
**Şekil 7.13.** 2,5 saat öğütüldükten sonra elde edilen tane boyut analiz sonucu.

Şekil 7.14'de 3 saatlik öğütme işlemine maruz bırakılan toza ait tane boyut analiz sonucu verilmiştir. Öğütme sonunda hesaplanan ortalama tane boyutu  $D_v(50)$  17,9  $\mu\text{m}$  olarak belirlenmiştir.



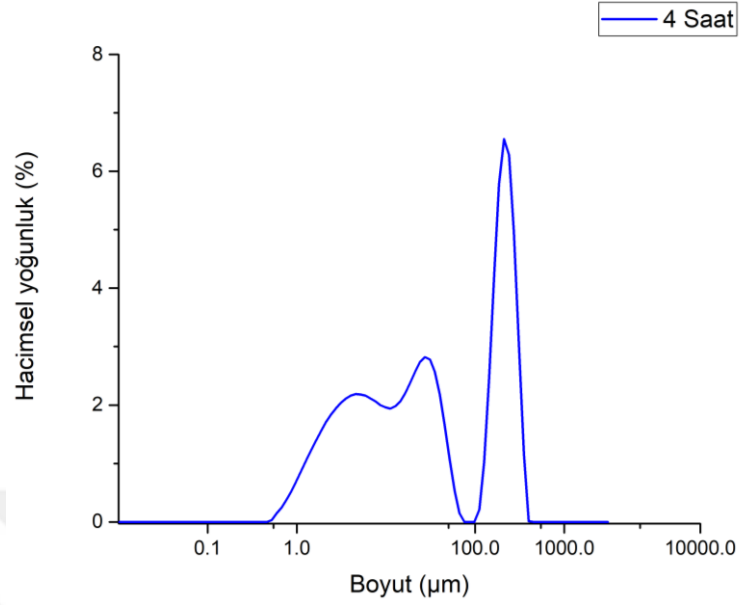
**Şekil 7.14.** 3 saat öğütüldükten sonra elde edilen tane boyut analiz sonucu.

Şekil 7.15'te 3,5 saat öğütülmüş toz tane boyut analiz sonucu gösterilmiştir. Ortalama tane boyut dağılımı  $D_v(50)$  20,1 µm olarak bulunmuştur.



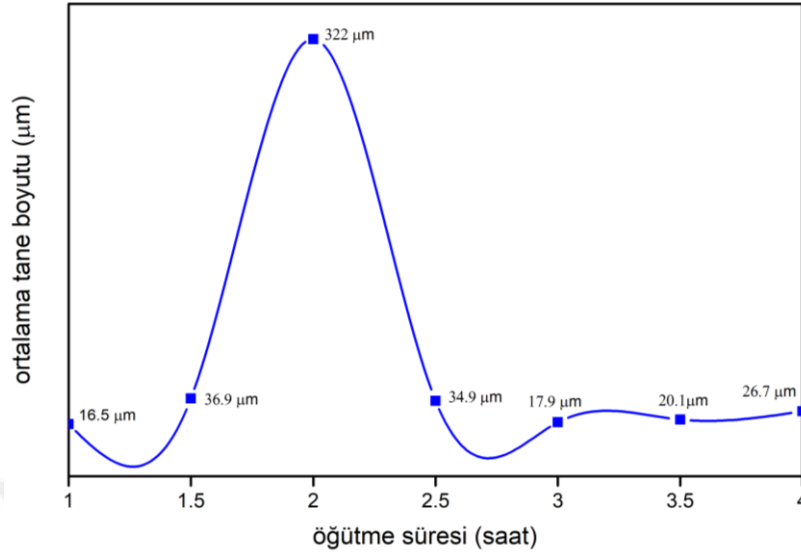
**Şekil 7.15.** 3,5 saat öğütüldükten sonra elde edilen tane boyut analiz sonucu.

Şekil 7.16'da öğütme işleminin 4 saat sürdüğü örneğe ait tane boyut analizi gösterilmiştir. Tane boyut analizine göre hesaplanan ortalama tane boyutu  $D_v(50)$  26,7 µm olarak bulunmuştur.



**Şekil 7.16.** 4 saat öğütüldükten sonra elde edilen tane boyut analiz sonucu.

Öğütme işleminin sürelerine bağlı olarak değişen ortalama tane boyutu Şekil 7.17’de özetlenmiştir. Buna göre, 1-2 saat öğütme sonrasındaki sentez tozun ortalama tane boyutu sonuçlarında bir artış gözlenmiştir. Fakat 2-2,5 saat arası öğütülen sentez tozların ortalama tane boyutunda lineer bir düşüş meydana gelmiştir. 3 saat boyunca öğütülen toz örneğinin ortalama tane boyutu nispi bir düşüş eğilimi göstermiş olsa da 3 ila 4 saat arasında öğütülen toz örneklerinin ortalama tane boyutu tekrar artmıştır. Şekil 7.17’de verilen değerlere bakıldığında en düşük partikül boyutu değerine sahip olan örnek, 1 saat öğütme işlemine maruz bırakılan örneğin olduğu görülebilmektedir. En yüksek partikül boyutuna sahip örnek ise 2 saat öğütülen örnektir.



**Şekil 7.17.** Öğütme süresine bağlı olarak ortalama tane boyutu sonuçları.

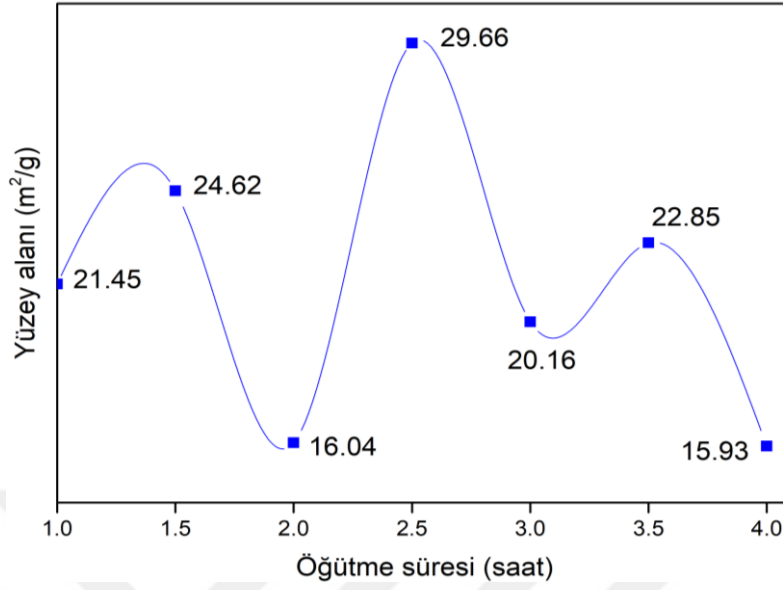
Sentez numunelerin ilk ve son mekanokimyasal sentez süreleri sonucunda ölçülen ortalama tane boyutları karşılaştırıldığında, sentez malzemelerinin topaklanması ve aglomere olmalarından dolayı 1-2 saatlik öğütme süresi sonrasında partiküllerin boyutunda yüksek bir artış görülebilmektedir. Bunun nedeni, daha az süreli mekanokimyasal sentez işlemlerinin partiküllerin küçülmesi (inceltmesi) için yeterli olmamasıdır. Bu süreçten sonraki aşamalarda meydana gelen ortalama tane boyutun küçülmesi ise, fazla öğütme saatleri ile bu aglomeratların parçalanması ve daha küçük boyuta sahip partiküllerin oluşmasından kaynaklanır (sherifi vd., 2010).

Tozlar üzerinde gerçekleştirilen mikroyapı karakterizasyonu çalışmalarında tane boyutundaki değişimler daha net bir şekilde görülmüştür. Tane boyut analizlerinin yanında  $Al_2O_3$ - $TiB_2$  kompozit örneklerine yapılan SEM analizlerine ait görüntüler şekil 7.13’de verilmiştir. SEM çalışmalarında 1 saatten 4 saate kadar öğütülen tozları 10 000x büyütmede incelenmiştir.

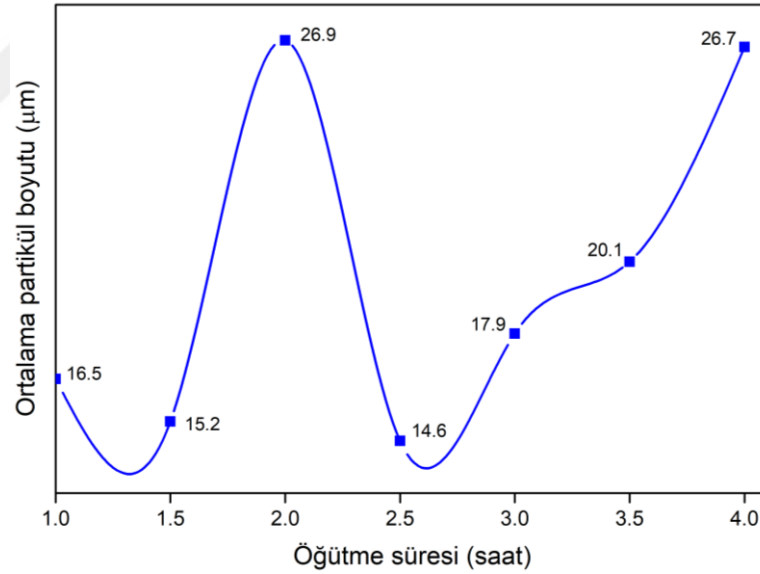
#### 7.4. BET Analiz Sonuçları

BET analiz sonuçlarına göre belirlenen en yüksek yüzey alanı 2,5 saat boyunca öğütülen örneğine ait olup  $29,66 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak hesaplanmıştır.

Sırayla 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5 ve 4 saat boyunca öğütülen toz örneklerinin BET analizleri sonucunda  $21,45$ ;  $24,62$ ;  $16,04$ ;  $29,66$ ;  $20,16$ ;  $22,85$  ve  $15,93 \text{ m}^2/\text{g}$  yüzey alanı değerleri elde edilmiştir (Şekil 7.18). BET analizi ile hesaplanan ortalama partikül boyutu ise öğütme sürelerine göre sırayla  $16,5$ ;  $15,2$ ;  $26,9$ ;  $14,6$ ;  $17,9$ ;  $20,1$  ve  $26,7 \text{ µm}$  olarak bulunmuştur (Şekil 7.19).



Şekil 7.18. Öğütme sürelerine bağlı yüzey alanında meydana gelen değişimler.



Şekil 7.19. Öğütme sürelerine bağlı ortalama partikül boyutunda meydana gelen değişimler.

## 7.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analiz Sonuçları

Mekanokimyasal öğütmede kullanılan başlangıç toz karışımlarının öğütme sürelerine bağlı olarak gerçekleşen morfolojik değişimleri tespit etmek amacıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. 1 saatten 4 saate kadar süren öğütme işlemlerine ait numunelerin SEM görüntüleri alınmıştır.

1 saat ile 4 saat arasında öğütme işlemi ile sentezlenen tozların mikro yapıları Şekil 7.2'de gösterilmiştir. 1 saat boyunca öğütülen toz örneğine ait SEM görüntüsüne bakıldığında, başlangıç malzemelerin birbirine yapıştıklarını ve aglomere oldukları görülebilir (Şekil 7.2'a). Bu örnekte, sünek Al tozunun öğütme ortamı içerisinde çarpışmasıyla düzleşirken, kırılma yapıdaki  $B_2O_3$  ve TiO tozları parçalanarak ufalanmıştır.

1,5 saat öğütülmüş tozların daha köşeli yapıya sahip olduğu ve aynı zamanda tozların birbirine yapışık halde bulunduğu söylenebilir (Şekil 7.2 b). Tozun ortalama tane boyutundaki artışın nedeni bu topaklanmadır. 1 ve 1,5 saat öğütmeden sonra genel olarak homojen bir toz boyut dağılımına sahip bir mikro yapı gözlenmemiştir.

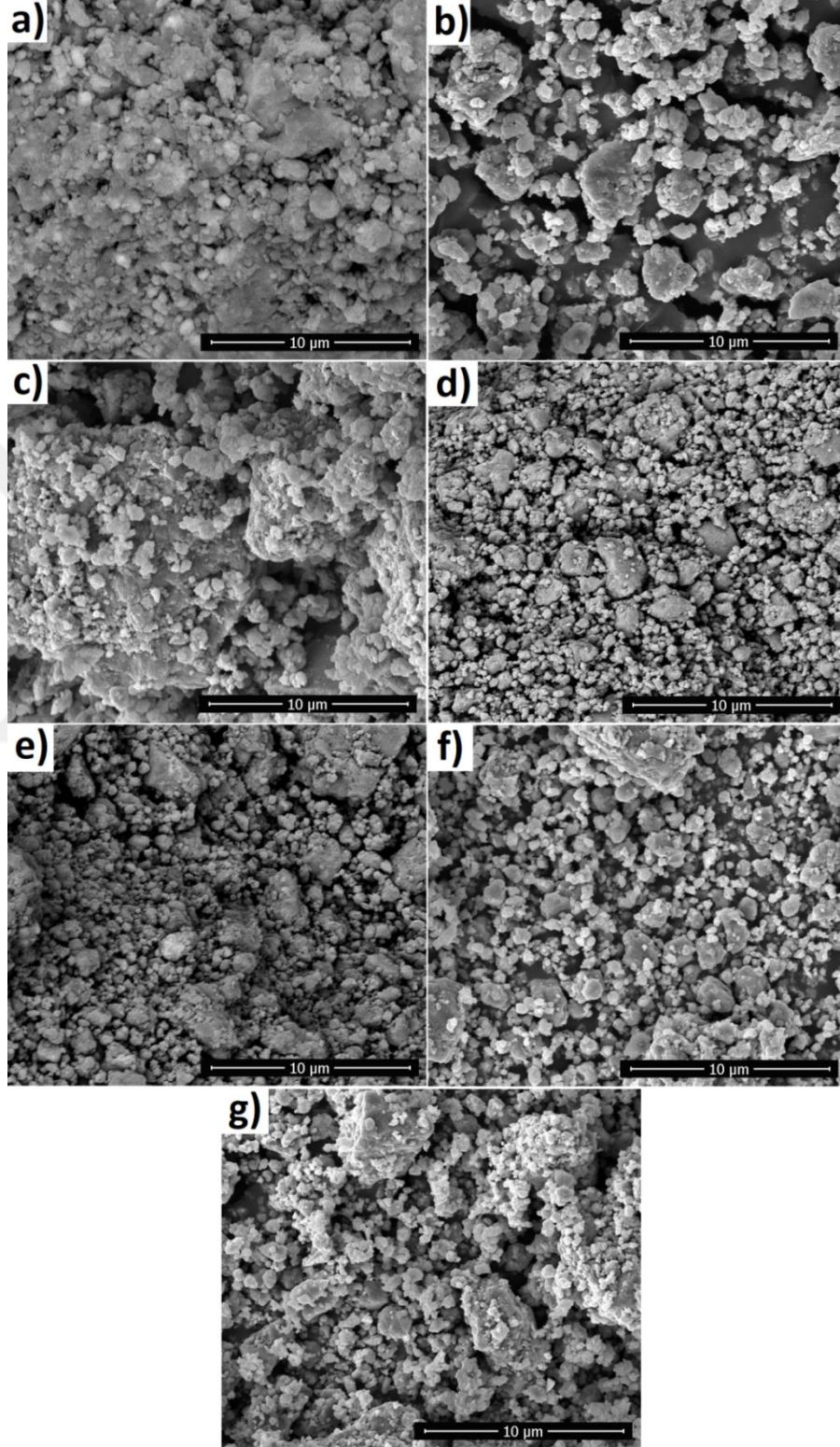
2 saatlik öğütme işlemine maruz bırakılan numunenin SEM mikrografisi incelendiğinde ortalama partikül boyutunun artmasıyla farklı bir görünüme rastlanılmıştır (Şekil 7.2 c). Partikül boyutunun artmasının nedeni önceki bölümlerde açıklandığı gibi, öğütme süresinin yeterli olmaması ve bunun sonucunda oluşan partiküllerin birbiriyle yapışıp topaklanmasıdır.

2,5 saat öğütmeden sonra partiküllerin boyutunda meydana gelen azalma dikkat çekmiştir. 2,5 saatlik öğütmeden sonraki numuneye ait partikül boyutu daha homojen ve daha ince yapıda olduğu görülmektedir (Şekil 7.2 d). Mekanik alaşımlama süresinin artması ile partiküller yavaş yavaş homojen olmaya ve daha yumuşak kenarlı küresel yapıya dönüşmeye başlamıştır.

3 saat sonra öğütmenin ana etkisi, sentez ürünlerin ortalama partikül boyutunu 2,5 saat öğütülen toz örneğine göre  $34,5 \mu m$ 'den  $17,9 \mu m$ 'ye azaltmak olmuştur. Öğütme süresinin 3 saate çıkarılması, tekrarlanan toz partiküllerinin kırılması sonucunda kompozitin mikro yapısı küçülmüştür (Şekil 7.2e).

Şekil 7.2f ve Şekil 7.2g'de 3 saatten sonraki artan öğütme sürelerinde tozların ortalama parçacık boyutu artarken, farklı boyutlarda aglomere olmuş mikrometre boyutlarında toz grupları gözlemlenmiştir.

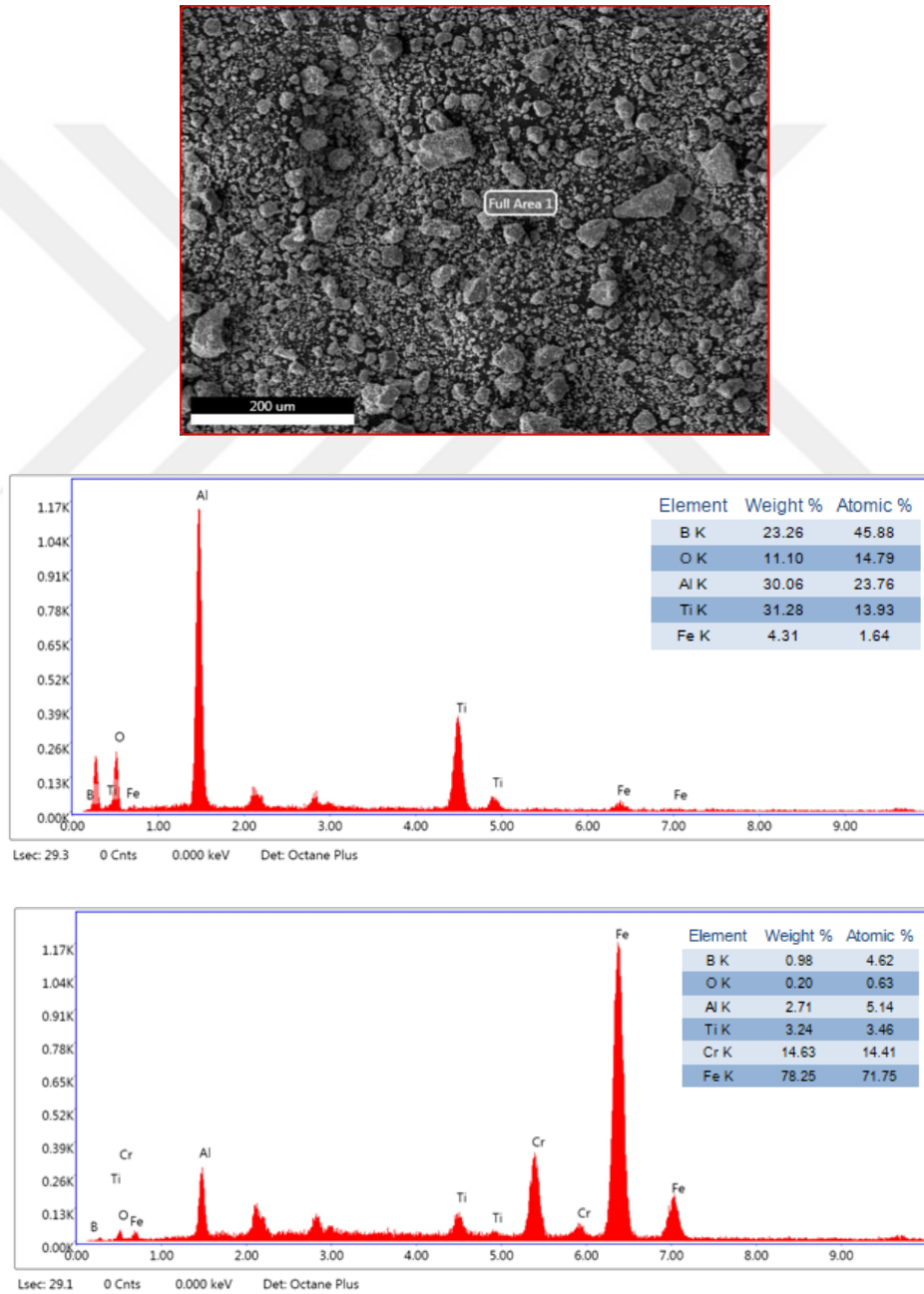
Genel olarak mikro yapı karakterizasyonu ele alındığında; mekanik alaşımlama süresinin artmasıyla partiküllerin morfolojisinin değiştiği ve takviye faz ile matris fazın birbirine karışarak homojen yapının elde edilebildiği söylenebilir. Ayrıca öğütme süresindeki artış, kırılma mekanizmasını baskın hale getirerek daha küçük ve homojen dağılıma sahip partiküllerin sentezlenmesine yol açtığı da söylenebilir.



**Şekil 7.20.** a) 1 saat b) 1,5 saat c) 2 saat d) 2,5 saat e) 3 saat f) 3,5 saat g) 4 saat öğütme sonrası 10 000x büyütmedeki SEM görüntüsü.

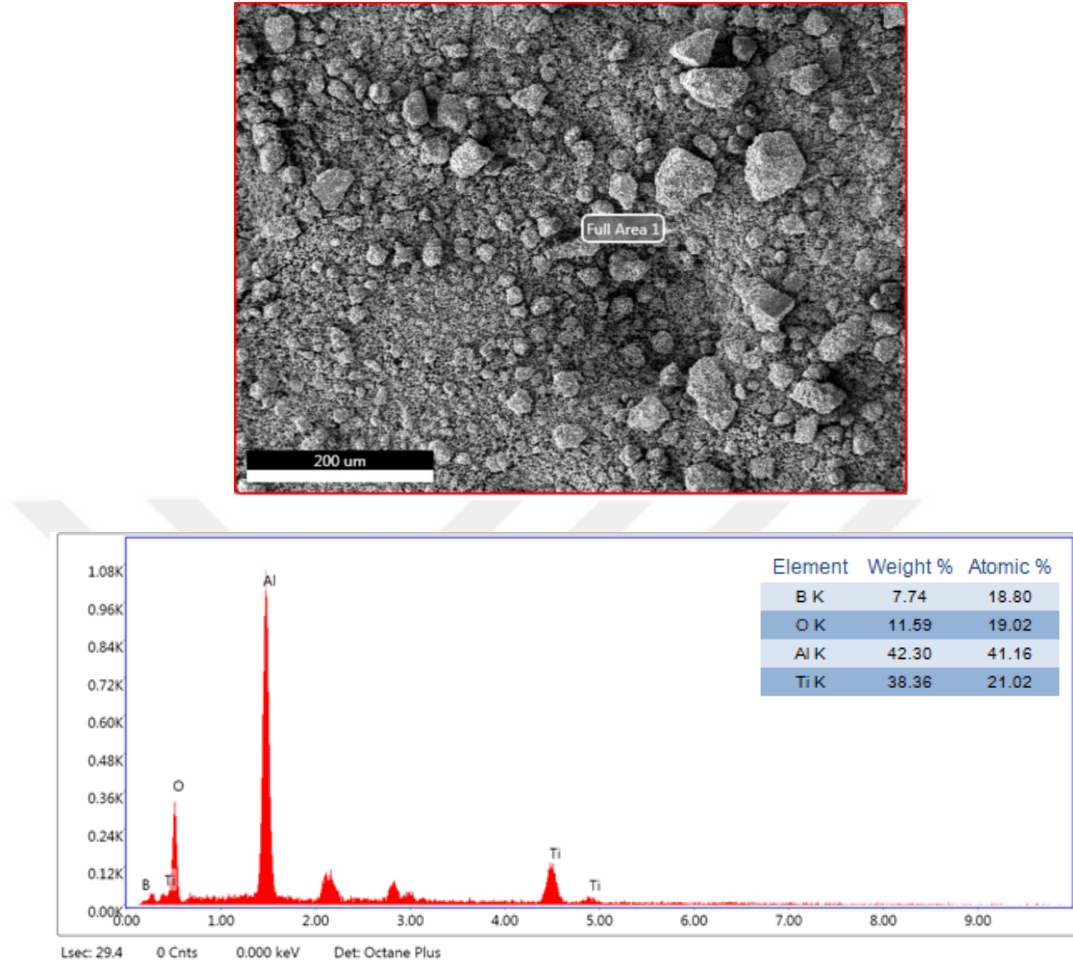
## 7.6. Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDS) Analiz Sonuçları

EDS analizleri özellikle alüminyum, titanyum, oksijen ve borun sentez numunelerde tespit edilmesi için yapılmıştır. Farklı sürelerde (1; 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5 ve 4 saat) öğütülmüş toz numunelerinin SEM görüntülerine göre hesaplanan EDS analiz sonuçları, SEM görüntüleri ile birlikte şekil 7.21-7.27’de verilmiş olup her şekilde tespit edilen elementlerin yüzde ağırlığı yazılmıştır.

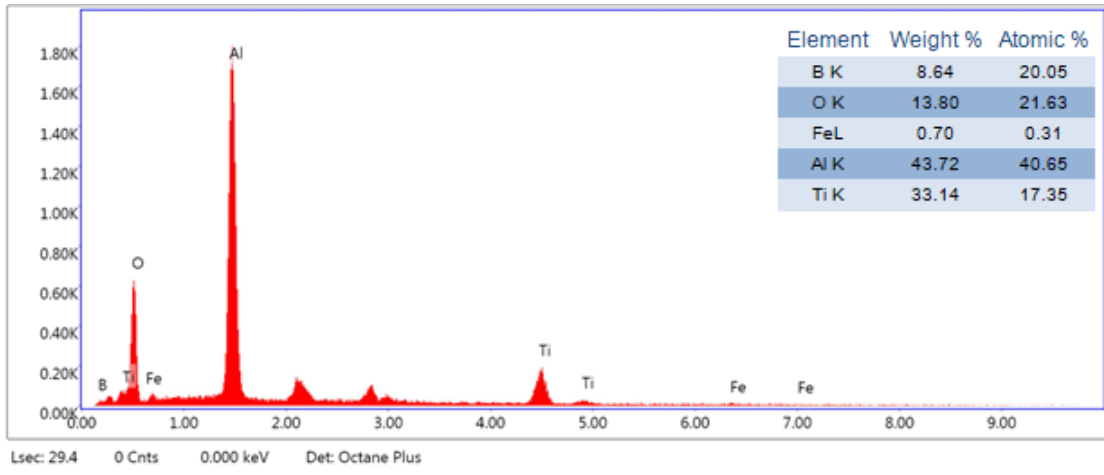
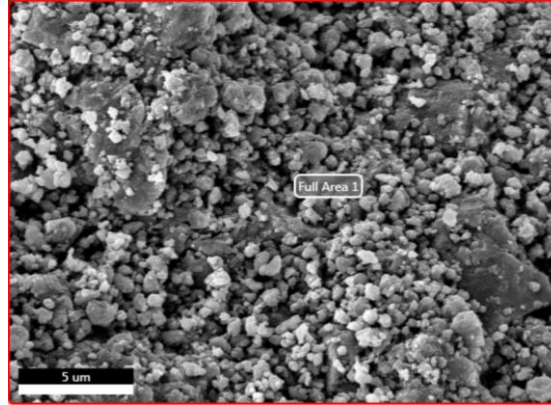


Şekil 7.21. 1 saat öğütme işlemine ait SEM görüntüsü ve hesaplanan EDS analiz sonuçları.

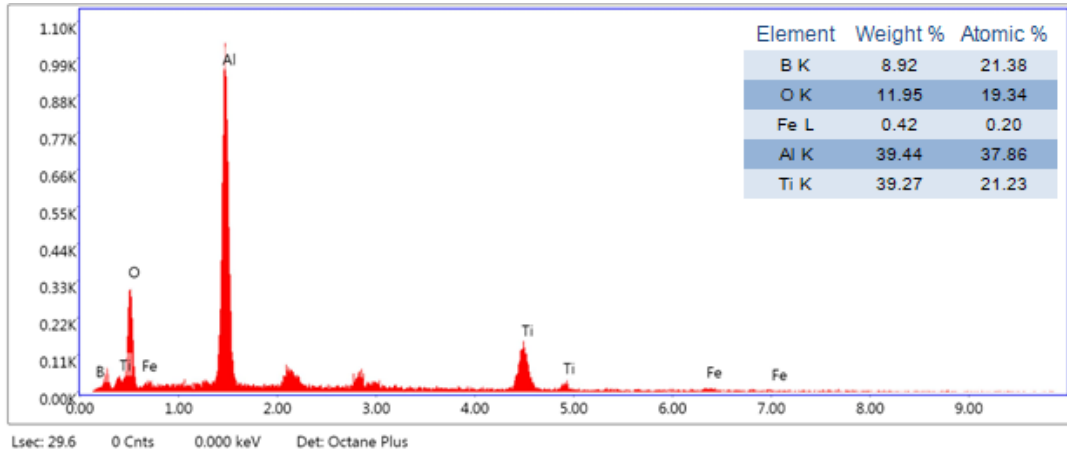
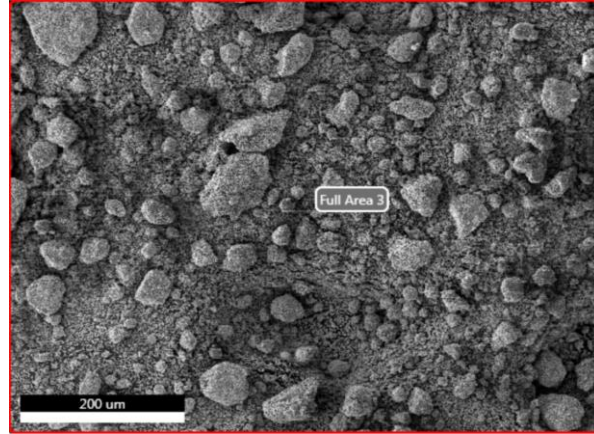




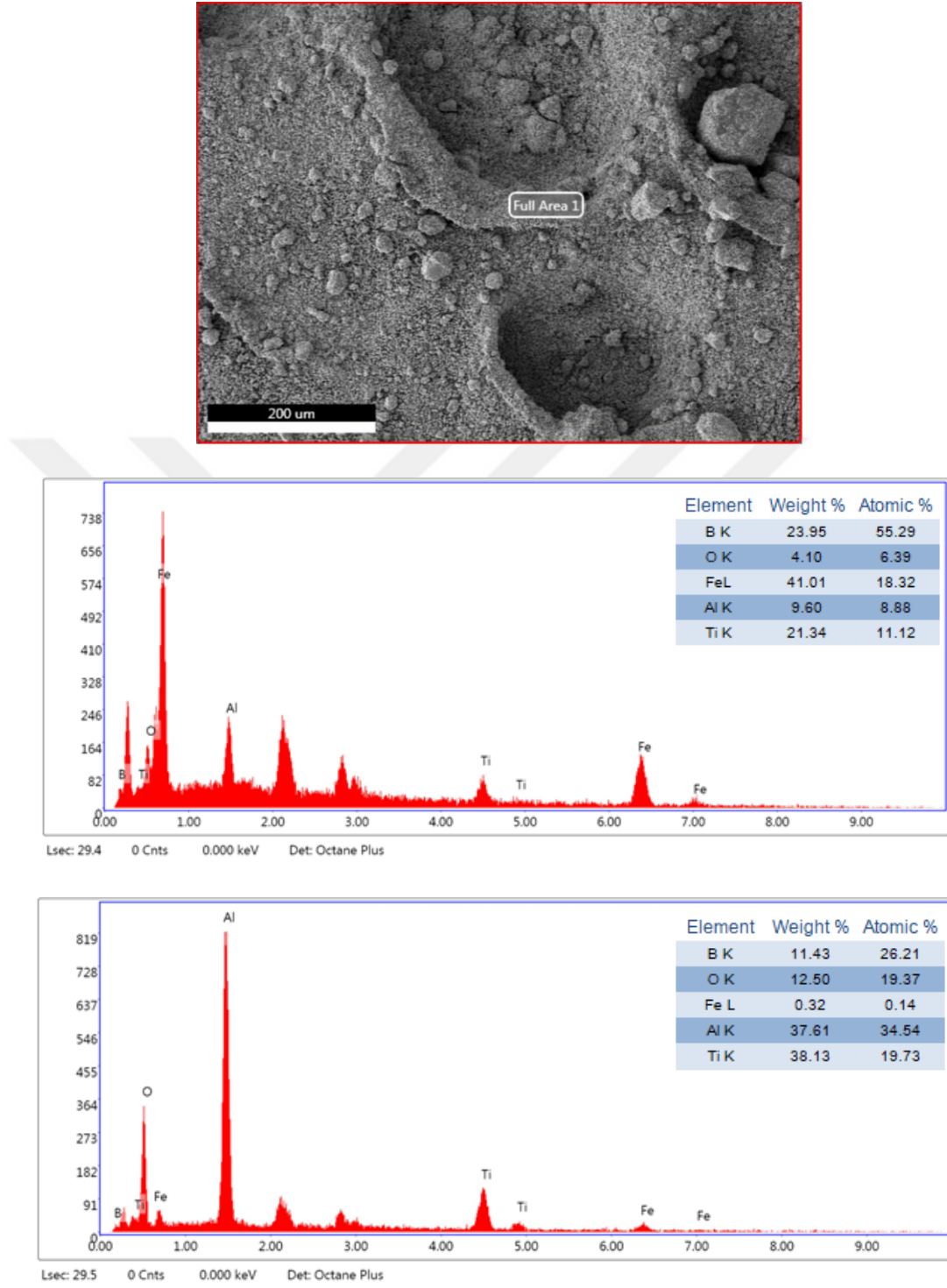
Şekil 7.22. 1,5 saat öğütme işlemine ait SEM görüntüsü ve hesaplanan EDS analiz sonuçları.



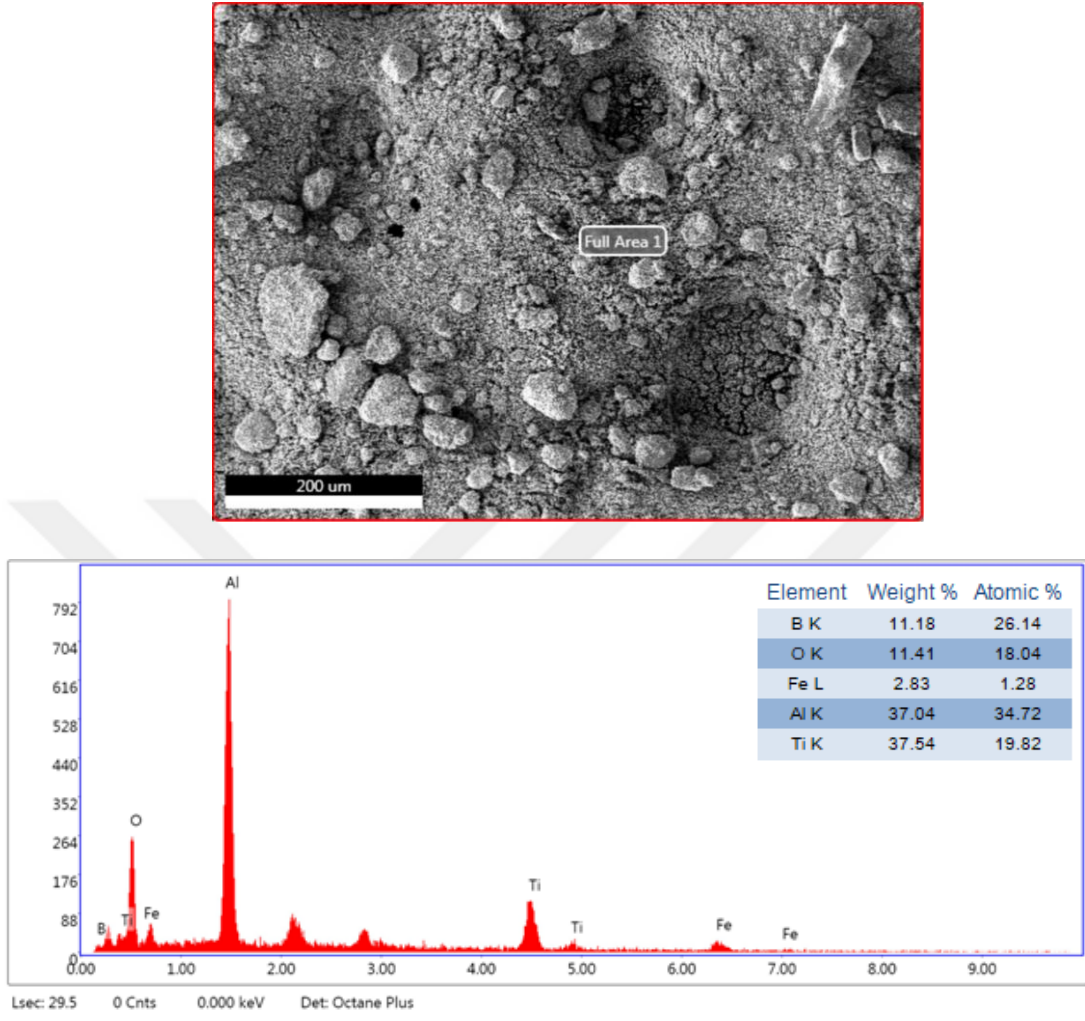
Şekil 7.23. 2 saat öğütme işlemine ait SEM görüntüsü ve hesaplanan EDS analiz sonuçları.



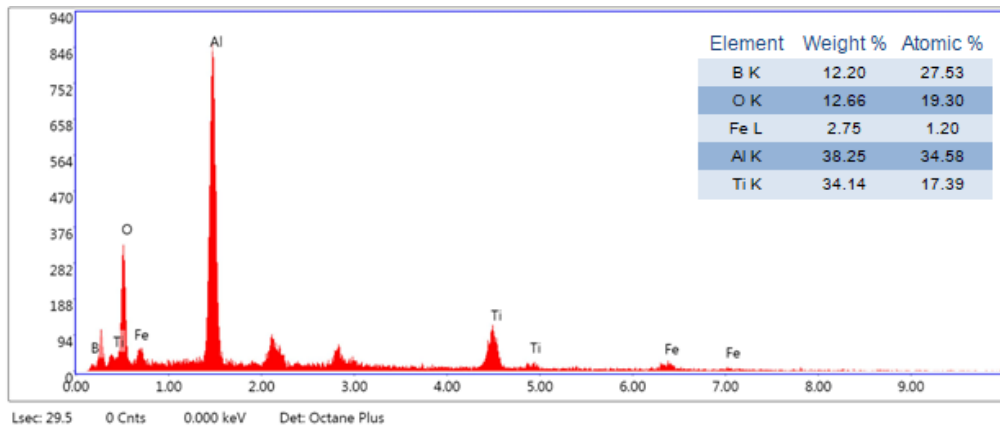
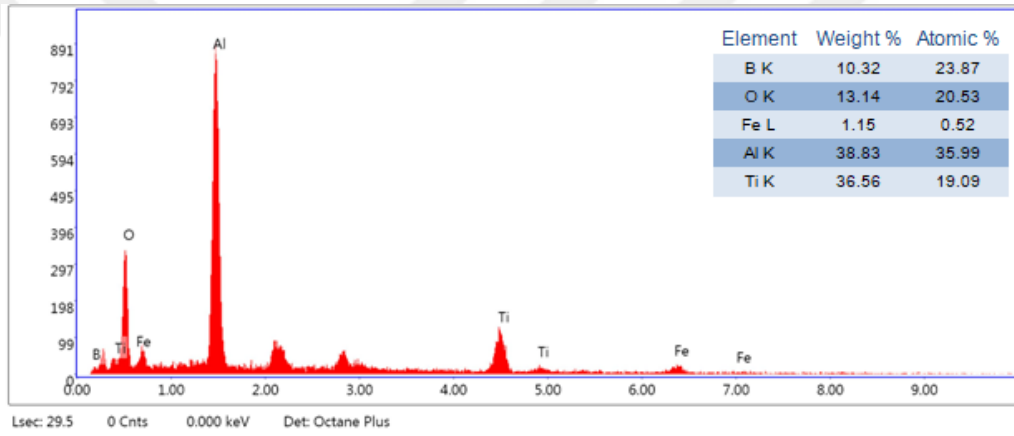
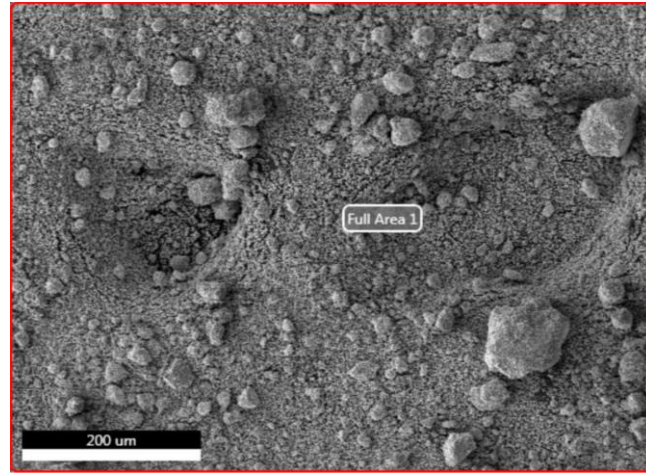
Şekil 7.24. 2,5 saat öğütme işlemine ait SEM görüntüsü ve hesaplanan EDS analiz sonuçları.



Şekil 7.25. 3 saat öğütme işlemine ait SEM görüntüsü ve hesaplanan EDS analiz sonuçları.



Şekil 7.26. 3,5 saat öğütme işlemine ait SEM görüntüsü ve hesaplanan EDS analiz sonuçları.



Şekil 7.27. 4 saat öğütme işlemine ait SEM görüntüsü ve hesaplanan EDS analiz sonuçları.

## 8. TARTIŞMA

Nazari ve Mozafari (2012), tarafından yapılan bir çalışmada  $TiB_2$  kompozitinin sentezi, mekanokimyasal yöntem ile başlangıç malzemeleri olarak Al,  $TiO_2$ ,  $H_3BO_3$  ve  $Al_2O_3$  kullanılarak sağlanmıştır. Bilya/toz oranı 20:1 olarak hesaplanmış olup 600 rpm'ye ayarlanmış gezegensel değirmende sentez gerçekleştirilmiştir. 1 saat öğütmenin sonunda sentezlenen tozun XRD paternindeki ana hammaddelere ait iz piklerinde bir değişiklik gözlenmemiş olup faz dönüşümlerinin olmadığı bildirilmiştir. 1,5 saat sonrası Al,  $TiO_2$ ,  $B_2O_3$ 'e ait pikler bulunmamış ve faz dönüşümleri gerçekleşmeye başlamıştır. 2 saat öğütmeden sonra  $TiB_2$  fazlarına ait piklerin şiddetinde bir azalma meydana gelmiştir.  $Al_2O_3$ 'e karşılık gelen pikler ise tamamen kaybolmuştur. Öğütme süresinin 2 saatten fazla olması, daha küçük kristalit boyutunun elde edilmesini sağlamıştır. Buna bağlı olarak daha geniş ve daha az yoğunluklu pikler elde edilmiştir.

Deneysel çalışmalarımızda farklı olarak, şekil 7.1'de gösterilen ve 1 saatlik öğütmeye ait numunenin XRD paterninde reaksiyona girmeyen Al,  $B_2O_3$ ,  $TiO$ 'e ait pikleri ile birlikte arzu edilen  $Al_2O_3$ - $TiB_2$ 'ün fazına ait piklere de rastlanmıştır. Bu da bahsi geçen çalışmadan daha kısa bir sürede sentezin gerçekleştiğini göstermiştir. 1,5 saat sonrası  $B_2O_3$  fazına ait pikleri tamamen kaybolmuştur (Şekil 7.2).  $TiO$  ve Al'a ait piklerin yoğunluğunda ise hafif bir azalma gözlenmiştir.  $Al_2O_3$  ve  $TiB_2$  fazlarına ait birkaç ilave tepe noktası tespit edilmiş olup, var olan  $\alpha$ - $Al_2O_3$ - $TiB_2$  piklerinde bir artış meydana gelmiştir. Ayrıca şekil 7.3'de gösterildiği gibi 2 saat öğütülen toz örneklerine ait XRD analizinde herhangi bir kullanılan başlangıç hammaddesine ait pike rastlanmamıştır. Bu da reaksiyonun tamamlandığını göstermektedir. Nazari ve Mozafari (2012), tarafından yapılan çalışmada da olduğu gibi öğütme süresinin artmasıyla sentezlediğimiz toz örneklerine ait kristalit boyutu azalma eğilimi göstermiştir.

Khaghani Dehaghani ve arkadaşları (2011), tarafından yapılan  $Al_2O_3/TiB_2$ 'in mekanokimyasal metodu ile sentezine yönelik çalışma gezegensel bilyalı değirmen (dönme hızı: 600 rpm) kullanılmıştır. Öğütme işlemi için 5 adet 20 mm'lik bilya kullanılmış ve 20'ye 1 oranında bilya/toz karışımı hazırlanmıştır. 1,5 saatlik öğütme sonrası XRD analizinde herhangi bir yan ürüne veya hammaddeye ait pik bulunmadığı ve kısa bir sürede reaksiyonun tamamlandığı bildirilmiştir. 2 saatlik öğütme,  $Al_2O_3$  ve  $TiB_2$ 'ün ana piklerinin yoğunluğunu azalmıştır. Bunun yanında öğütme süresinin 2 saatin üzerine çıkarılması  $Al_2O_3$ 'e karşılık gelen piklerin kaybolduğu ve  $TiB_2$  faz piklerinin genişlediği gözlenmiştir.

Bizim çalışmamızda, yapmış olduğumuz 1,5 saatlik öğütme işleminin ardından XRD paterninde  $Al_2O_3$ - $TiB_2$  fazlarına ait iz pikler bulunmuş olup Khaghani'nin çalışmasıyla benzer

sonuçlar elde edilmiştir (şekil 7.2). Fakat yaptığımız çalışmada sentez reaksiyonu 1,5 saat sonra başlamış ve 2 saatte reaksiyonun tamamlandığı görülmüştür. Khanghani'nin çalışmasından farklı olarak sadece farklı sayı ve boyuttaki bilyalar kullanılmıştır. Dolayısıyla elde edilen sonuçların farklı olmasının nedeninin kullanılan gtme parametrelerinin farklı olması olarak düşünülmektedir.

Yang ve arkadaşları 2013 yılında yapmış oldukları çalışmada  $Al_2O_3$ - $TiB_2$  kompoziti mekanik alaşımlama (MA) ile sentezlenmiştir. Çalışmanın başlangıç malzemesi olan  $B_2O_3$ ,  $TiO_2$ , Al ve Ni gezegensel bilyalı değirmende belirli oranda karıştırılmıştır ve 500 rpm dönme hızıyla gtlmştr. Kullanılan bilya sayısının toz miktarına oranı  $10^3$ e 1 şeklinde ayarlanmıştır. gtme işlemi 4 saat sürmüştür fakat arzu edilen  $Al_2O_3$ - $TiB_2$  kompozitin fazına ait pikler elde edilmemiş ve başlangıç malzemesi olarak kullanılan  $B_2O_3$ ,  $TiO_2$ , Al ve Ni piklerinde bir değişiklik meydana gelmemiştir.

$Al_2O_3$ - $TiB_2$  kompozit tozun sentezi için uygulamış olduğumuz 4 saatlik gtme işleminden sonra şekil 7.7'deki XRD paterninde gösterildiği gibi,  $Al_2O_3$  ve  $TiB_2$  kompozitinin sentezi başarıyla gerçekleşmiş ve başlangıç malzemelerine ait herhangi bir pik bulunmamıştır.



## 9. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada mekanokimyasal sentez ile  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiB<sub>2</sub> kompozitin sentezi, geliştirilmesi ve karakterizasyonu amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda, başlangıç malzemesi olarak Al, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve TiO kullanılarak oda sıcaklığında öğütülmüştür. En verimli sentez süresini tespit etmek için 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5 ve 4 olmak üzere 7 farklı sürede öğütme işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmanın sonucunda başarılı bir şekilde arzu edilen  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiB<sub>2</sub> kompozitin sentezlenmiş olup elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenmiştir.

- XRD analizinde elde edilen sonuçlar 1 saat öğütme sonrası  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve TiB<sub>2</sub> faz oluşumları başlamıştır ancak Al, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve TiO tozlarına ait pikler gözlenmiştir. Öğütme süresinin 1,5 saate çıkarılmasıyla B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bileşiğine ait pikler tamamen kaybolmuştur. Al ve TiO'e ait pikler ise daha az yoğunluklu olarak saptanmıştır. Sonuç olarak, 2 saatlik öğütme işlemi sentez reaksiyonunun tamamlanması için ideal süre olduğu bulunmuştur. 2 saate kadar süren öğütme işlemleri, başlangıç malzemelerine ait piklerin kademeli olarak kaybolması ve sentezin gerçekleşmesini sağlarken 2 saatten fazla süren öğütme işlemleri, kristalit boyutunun azalmasına neden olmuştur.

Isıl işleminin uygulanmasıyla sentezlenen tozların kristalit boyutunda artış meydana gelmiş ve buna bağlı olarak pik şiddetleri de artmıştır. 1; 1,5 ve 2 saat boyunca öğütülen ve ısıl işlemi uygulanan örneklerde bor elementi istenilen reaksiyona girmeyip alüminyum ile reaksiyona girmiştir ve yan ürün olarak AlB<sub>12</sub> bileşiğini oluşturmuştur. 2,5; 3; 3,5 ve 4 saatlik öğütmeler sonrası ısıl işlemde ise  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve TiB<sub>2</sub> fazlarına ait pikler daha belirgin hale gelmiştir. Ayrıca TiAl, AlB<sub>12</sub> veya Al<sub>3</sub>Ti gibi yan ürünlere ait herhangi bir pike rastlanmamış olup sentezin başarıyla gerçekleştiğini söylenebilir.

- 2 ve 3 saat boyunca öğütülmüş toz örneklerinin FT-IR analizi sonuçlarında Al-O ve Ti-B bağlarının varlığı tespit edilmiştir.

- EDS analiz sonucunda Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiB<sub>2</sub> kompozitindeki elementlerin (Al, O, B ve Ti) yüzdeleri tespit edilmiştir. Bazı sonuçlarda karakterize edilmiş Fe elementi safsızlık olup kullanılan bilyaların pota yüzeyi ile sürtünmesinden kaynaklıdır.

- Tane Boyutu Dağılım analizi sonucunda maksimum ortalama tane boyutu 4 saatlik öğütme işlemine ait olup 322  $\mu$ m olarak hesaplanmıştır. Elde edilen minimum tane boyutu ise 1 saat süren öğütme işlemi sonucunda elde edilmiş ve 16,5 $\mu$ m olarak hesaplanmıştır.

- BET analiz sonucunda En yüksek yüzey alanı değeri 2,5 saat boyunca öğütülen toz örneğine ait olup 29,66 m<sup>2</sup>/g olarak tespit edilmiştir. En düşük yüzey alan değeri ise 4 saatlik

öğütme işlemi sonucunda  $15,93 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak bulunmuştur. BET analizi ile 2,5 saat süreyle öğütülen toz örneğinin hesaplanan partikül boyutu  $14,6 \text{ }\mu\text{m}$  olarak hesaplanmış ve diğer numunelerin partikül boyutları arasında minimum değer olarak kaydedilmiştir.

- Genel olarak SEM ile yapılan mikroyapı karakterizasyonu ele alındığında; mekanokimyasal sentez süresinin artmasıyla partikül morfolojisinin değiştiği, takviye faz ile matris fazın birbirine karışarak homojen yapıya dönüştüğü görülmüştür.

Son olarak, bu çalışmada uygulanan öğütme parametrelerinin değiştirilmesiyle sentezlenen kompozitlerde meydana değişiklikler ve etkiler gelecekteki çalışmalarda incelenebilir. Bunun yanında bu çalışmada sentezi gerçekleştirilen  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiB}_2$  kompozitinin yoğunluğu, sertliği, aşınmaya dayanıklılığı ve sürtünme özellikleri incelenerek, çeşitli ticari malzeme üretiminde kullanılabilmesine yönelik AR-GE çalışmaları yapılması önerilmektedir.

## KAYNAKLAR DİZİNİ

Adamczyk, A., Długon, E. (2012). The Ftr Studies Of Gels And Thin Films Of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> And Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Systems. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 89, 11–17.

Aikin, B. J. M., Courtney, T. H. ve Maurice, D. R. (1991). Reaction Rates During Mechanical Alloying. *Materials Science And Engineering A*, 147(2), 229–237.

Akkurt, F., Kalender, E., Yörükoğlu, A. (2019). Üstün özelliklere sahip ileri teknoloji seramiği: Titanyum diborür. *Journal of Boron*, 4(4), 203–208.

Al-Azzawi, A., Baumli, P., Mucsi, G. (2015). Mechanical Alloying and Milling. *Conference: International Multidisciplinary Scientific Conference*, University of Miskolc.

Andrievskii, R. A., Shul'ga, Y. M., Volkova, L. S., Korobov, I. I., Dremova, N. N., Kabachkov, E. N., Kalinnikov, G. V., Ve Shilkin, S. P. (2016). Oxidation Behavior of TiB<sub>2</sub> Micro- And Nanoparticles. *Inorganic Materials*, 52(7), 686–693.

Avar, B. (2019). Nanokristal Co<sub>70</sub>Si<sub>15</sub>B<sub>15</sub> Toz Alaşımların Yapısal, Termal ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 23(1), 83–89.

Avar, B., Şimşek, T., ve Gögebakan, M. (2019). Mekanik Alaşımlama ile Üretilen Nanokristal Fe<sub>60</sub>Al<sub>30</sub>Au<sub>10</sub> (At. %) Tozların Yapısal ve Mekanik Özellikleri. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Tasarım ve Teknoloji*, 7(1), 184–192.

Baca, I., Stelzer, N. (2008). Adapting Of Sol-Gel Process for Preparation ff TiB<sub>2</sub> Powder From Low-Cost Precursors. *Journal Of The European Ceramic Society*, 28(5), 907-911.

Balcı, Ö., Ağaogulları, D. (2013). Çeşitli Metal Borürlerin Mekanokimyasal Sentezleme ve Mekanik Alaşımlama Yöntemleri ile Üretimi.

Benjamin, J. S. (1970). Dispersion Strengthened Superalloys by Mechanical Alloying. *Metallurgical Transactions*, 1(10), 2943-2951.

Bostan, B. (2008). Mekanik Alaşımlama ve Ekstrüzyon Sonrası Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> Oluşumunun İncelenmesi. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Dergisi*, 23(2), 343-348.

Curkovic, L., Jelaca, M. F., Kurajica, S. (2008). Corrosion behavior of alumina ceramics in aqueous HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Solutions. *Corrosion Science*, 50(3), 872–878Çelik, E. (2017).

Ebrahimi-Kahrizsangi, R., Abdellahi, M., Ve Bahmanpour, M. (2015). Self-İgnited Synthesis of Nanocomposite Powders İnduced By Spex Mills; Modeling and Optimizing. *Ceramics International*, 41(2), 3137-3151.

Ergin, N., Garip, Y., Özdemir, Ö. (2014). İndirgen yanma sentezi yöntemi ile Ti-Al-B esaslı kompozit üretimi. *Aku J. Sci. Eng*, 14, 489–492.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Erhan, A. (2003). Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC/TiCN kompozit malzemelerinin üretim yöntemleri, Anadolu Üniversitesi.

Followed By intensive Milling. *Iranian Journal Of Materials Science & Engineering*, 8(2), 1-9.

Gilman, P. S., Benjamin, J. S. (1983). Mechanical Alloying. *Annual Review of Materials Science*, 13(1), 279–300.

Goh, C. S., Gupta, M., Jarfors, A. E. W., Tan, M. J., Ve Wei, J. 2010. Magnesium and Aluminium Carbon Nanotube Composites. *Key Engineering Materials*, 425, 245–261.

[http://Attritor.In/Attritor\\_Working.Html](http://Attritor.In/Attritor_Working.Html)

<http://Matmatch.Com/Learn/Material/Aluminium-Oxide>

<https://www.fishersci.com/shop/products/retsch-pm-100-planetary-ball-mill-grinding-jars-5/p-3039698>

John, S. K., Anappara, A. A. (2019). Aqueous Dispersions of Highly Luminescent Boron-Rich Nanosheets By The Exfoliation of Polycrystalline Titanium Diboride. *New Journal of Chemistry*, 43(25), 9953–9960.

Kalemtaş, A. (2015). *Seramik Matrisli Kompozit Malzemeler*, Bursa Teknik Üniversitesi.

Kang, S. H., Kim, D. J. (2007). Synthesis of Nano-Titanium Diboride Powders By Carbothermal Reduction. *Journal of The European Ceramic Society*, 27(2–3), 715–718.

Karthiselva, N. S., Murty, B. S., ve Bakshi, S. R. (2015). Low Temperature Synthesis of Dense TiB<sub>2</sub> Compacts By Reaction Spark Plasma Sintering. *International Journal of Refractory Metals And Hard Materials*, 48, 201-210.

Khaghani-Dehaghani, M. A., Ebrahimi-Kahrizsangi, R., Setoudeh, N., Ve Nasiri-Tabrizi, B. (2011). Mechanochemical Synthesis Of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiB<sub>2</sub> Nanocomposite Powder From Al-TiO<sub>2</sub>-H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> Mixture. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 29(2), 244–249.

Kwon, Y. S., Gerasimov, K. B., Ve Yoon, S. K. (2002). Ball Temperatures During Mechanical Alloying in Planetary Mills. *Journal Of Alloys And Compounds*, 346(1–2), 276–281.

Li, Q., Lin, Q., Chou, K. C., Jiang, L. J., Ve Zhan, F. (2004). Hydrogen Storage Properties of Mechanically Alloyed Mg-8 Mol% Lani 0.5 Composite. *Journal of Materials Research*, 19(10), 2871–2876.

Li, S., Zhu, L., Liu, L., Chen, L., Li, H., Ve Sun, C. (2018). Influence Of High-Energy Ball Milling and Additives on The Formation of Sphere-Like  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Powder By High-Temperature Calcination. *Zeitschrift Fur Naturforschung Section B Journal Of Chemical Sciences*, 73(8).

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Liu, C., Shih, K., Gao, Y., Li, F., Ve Wei, L. (2012). Dechlorinating Transformation of Propachlor Through Nucleophilic Substitution By Dithionite on The Surface of Alumina. *Journal of Soils And Sediments*, 12(5), 724–733.
- Lu, L., Lai, M. O., Wang, H. Y. (2000). Synthesis of titanium diboride TiB<sub>2</sub> and Ti-Al-B metal matrix composites. *Journal of Materials Science*.
- Mekanik Alaşım Yöntemi ile Üretilen Co Alternatifi Fecunisnptomn Alaşımının Sıcak Presleme Karakteristiklerinin İncelenmesi. *Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 29(1), 145-150.
- Mikrajuddin, A., Khairurrijal, K. (2008). Derivation of Scherrer Relation Using an Approach in Basic Physics Course. *Jurnal Nanosains & Nanoteknologi*, 1(1), 28–32.
- Mohammad Sharifi, E., Karimzadeh, F. ve Enayati, M. H. (2010). Synthesis of Titanium Diboride Reinforced Alumina Matrix Nanocomposite By Mechanochemical Reaction of Al-TiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Alloys And Compounds*, 502(2), 508–512.
- Mousavian, R. T., Sharafi, S. ve Shariat, M. H. (2011). Preparation Of Nano-Structural Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiB<sub>2</sub> In-Situ Composite Using Mechanically Activated Combustion Synthesis
- Munro, R. G. (2000). Material Properties of Titanium Diboride. *Journal of Research of The National Institute of Standards and Technology*, 105(5), 709-720.
- Naayi, S. A., Hassan, A. I., Ve Salim, E. T. (2018). Ftr And X-Ray Diffraction Analysis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanostructured Thin Film Prepared at Low Temperature Using Spray Pyrolysis Method. *International Journal Of Nanoelectronics And Materials*, 11(21), 1–6.
- Nazari, A. G., Mozafari, M. (2012). Simulation Of Structural Features on Mechanochemical Synthesis Of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiB<sub>2</sub> Nanocomposite By Optimized Artificial Neural Network. *Advanced Powder Technology*, 23(2), 220–227.
- Novaka, P., Prusa, F., Nova, K., Bernatikova, A., Salvetr, P., Kopecek, J. ve Hausild, P. (2018). Application of Mechanical Alloying in Synthesis of İntermetallics. *Acta Physica Polonica A*, 134(3), 720–723.
- Okumuş, M. (2020). Mekanik Alaşım Yöntemi ile Üretilen Nanoyapılı Al<sub>66</sub>Co<sub>20</sub>Cu<sub>14</sub> Tozlarının Termal ve Mikroyapısal Özellikleri. *BEU Journal of Science*, 9(1), 366–375.
- Opila, E. J., Jacobson, N. S. (2013). Oxidation And Corrosion of Ceramics. *Ceramics Science And Technology*. *Ceramics Science And Technology* (4), Weinheim, Germany, 1–93.
- Prashanth, P. A., Raveendra, R. S., Hari Krishna, R., Ananda, S., Bhagya, N. P., Nagabhushana, B. M., Lingaraju, K., Ve Raja Naika, H. (2015). Synthesis, Characterizations, Antibacterial and Photoluminescence Studies of Solution Combustion-Derived  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 3(3), 345–351.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Qin, Z., Zhang, J., Wang, J., Ni, Y., Ve Ke, C. (2020). Novel Sustainable Silicothermic Synthesis Of Phase-Pure  $TiB_2$  Fine Powder. *Journal of Alloys And Compounds*, 834, 155213.
- Rabiezadeh, A., Ataie, A. ve Hadian, A. M. (2012). Mechano-Chemical Synthesis of  $TiB_2-Al_2O_3$  Nano-Composite By Reaction Between  $TiO_2$ ,  $B_2O_3$  and Al. *Advanced Materials Research*, 488-489, 955-959.
- Radishevskaya, N., Lepakova, O., Karakchieva, N., Nazarova, A., Afanasiev, N., Godymchuk, A., Ve Gusev, A. (2017). Self-Propagating High Temperature Synthesis Of  $TiB_2-MgAl_2O_4$  Composites. *Metals*, 7(8), 295.
- Riedel, R., Chen, I. W. (2013). *Ceramics Science and Technology*. (1) Weinheim, Germany, Wiley-VCH, 888s.
- Sharifi, E. M., Karimzadeh, F., Ve Enayati, M. H. (2011). Preparation of  $Al_2O_3-TiB_2$  Nanocomposite Powder By Mechanochemical Reaction Between Al,  $B_2O_3$  and Ti. *Advanced Powder Technology*, 22, 526–531.
- Shirai, T., Watanabe, H., Fuji, M., Ve Takahashi, M. (2009). Structural Properties and Surface Characteristics on Aluminum Oxide Powders. *Annual Report of The Advanced Ceramics Research Center Nagoya Institute Of Technology*, 9, 23-31.
- Subramanian, C., Murthy, T. S. R. C., Ve Suri, A. K. (2007). Synthesis And Consolidation Of Titanium Diboride. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 25(4), 345-350.
- Suryanarayana, C. (2001). Mechanical Alloying and Milling. *Progress In Materials Science*, 46(1–2), 1-184.
- Suryanarayana, C. (2019). Mechanical alloying of nanocrystalline materials and nanocomposites. *Madridge Journal Of Nanotechnology & Nanoscience*, 4(1), 127–134.
- Suryanarayana, C., Al-Aqeeli, N. (2013). Mechanically Alloyed Nanocomposites. *Progress In Materials Science*, 58(4), 383-502.
- Suryanarayana, C., Ivanov, E. (2013). Mechanochemical Synthesis of Nanocrystalline Metal Powders. *Advances in Powder Metallurgy: Properties, Processing and Applications: Advances in Powder Metallurgy: Properties, Processing and Applications*, 42–68.
- Tuan, W. H., Chen, R. Z., Wang, T. C., Cheng, C. H., Kuo, P. S. (2002). Mechanical properties of  $Al_2O_3/ZrO_2$  composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 22(16), 2827–2833.
- Turan, A., Bugdayci, M., Ve Yucel, O. (2015). Self-propagating high temperature synthesis of  $TiB_2$ . *High Temperature Materials and Processes*, 34(2), 185–193.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Vallauri, D., Atías Adrián, I. C., Ve Chrysanthou, A. (2008). TiC-TiB<sub>2</sub> composites: a review of phase relationships, processing and properties. *Journal of The European Ceramic Society*, 28(8), 1697-1713.
- Wang, H., Sun, S., Wang, D., Ve Tu, G. (2012). Characterization of the structure of TiB<sub>2</sub>/TiC composites prepared via mechanical alloying and subsequent pressureless sintering. *Powder Technology*, 217, 340–346.
- Wang, J., Wu, S., Suo, X. K., Ve Liao, H. (2019). The Processes for Fabricating Nanopowders. *Advanced Nanomaterials and Coatings By Thermal Spray: Multi-Dimensional Design of Micro-Nano Thermal Spray Coatings*, 13–25.
- Wdowik, U. D., Twardowska, A., Ve Rajchel, B. (2017). Vibrational spectroscopy of binary titanium borides: first-principles and experimental studies. *Advances In Condensed Matter Physics*, 18, 1-9.
- Wefers, K., Misra, C. (1987). Oxides and Hydroxides of Aluminum. *Alcoa Technical Paper*, 19, 1-92.
- Welander, P. B. (2007). Epitaxial Aluminum Oxide Thin Films on Niobium (110)A Study Of Their Growth and Their Use in Superconducting Tunnel, Doctor's Thesis , University Of Illinois At Urbana-Champaign, 79s.
- Xia, T. D., Munir, Z. A., Tang, Y. L., Zhao, W. J., Wang, T. M. (2004). Structure Formation in the Combustion Synthesis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC Composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 83(3), 507–512.
- Xu, C., Ai, X., Ve Huang, C. (2001). Fabrication And Performance of An Advanced Ceramic Tool Material. *Wear*, 249(5–6), 503-508.
- Yang, W., Dong, S., Luo, P., Yangli, A., Liu, Q., Ve Xie, Z. (2014). Effect of Ni Addition on The Preparation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -TiB<sub>2</sub> Composites Using High-Energy Ball Milling. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 2(4), 399-402.
- Yang, W., Dong, S., Yangli, A., Xie, Z. (2013). Synthesis Of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiB<sub>2</sub> Composite Powder By Planetary Milling From Al-tio<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ni Mixture. *Applied Mechanics and Materials*, 401–403, 734–737.
- Yıldızçelik, A. E. (2015). Zirkonyum Diborür-Titanyum Diborür Kompozit Seramik Tozlarının Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi Yöntemi ile Üretilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 73s.
- Yoldas, B. E. (2007). Hydrolysis of aluminium alkoxides and bayerite conversion. *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology*, 23(11), 803–809.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

Zhuk, A., Vlaskin, M., Shkolnikov, E., Ve Ambaryan, G. (2015). High-purity alumina production technology: hydrothermal oxidation of aluminum and following thermal treatment. *Materials, Methods & Technologies*, 9, 378-385.





## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ELMUSA, Benan  
Doğum tarihi ve yeri : 29.12.1993- Bağdat/İrak  
E-mail : Banan.almousa1993@gmail.com

### Kişisel Bilgiler

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Lisans	Kütahya Dumlupınar Üniversitesi	2018
Lise	El-Ferdos Kız Lisesi	2012

**Yabancı Dil:** Arapça- İngilizce

**Yayınlar:** Hediye AYDIN, Benan ELMUSA, ‘Mekanokimyasal Yaklaşımla Mullit/ZrO<sub>2</sub> Seramik Fazın Sentezi ve Karakterizasyonu ‘AKÜ FEMÜBİD 19 (2019) Özel Sayı (474-482)