İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TİTANYUM DİBORÜRÜN KARBOTERMİK REDÜKSİYON YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Met. Müh. Kutluhan KURTOĞLU

Anabilim Dalı : Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Programı : Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği

HAZİRAN 2007

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TİTANYUM DİBORÜRÜN KARBOTERMİK REDÜKSİYON YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Met. Müh. Kutluhan KURTOĞLU

(506041210)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 07 Mayıs 2007

Tezin Savunulduğu Tarih : 11 Haziran 2007

Tez Danışmanları : Prof. Dr. Onuralp YÜCEL

Doç. Dr. Filiz Ç. ŞAHİN

Diğer Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Gültekin Göller

Doç. Dr. Sabahattin Gürmen

Doç. Dr. Nilgün Kuşkonmaz

HAZİRAN 2007

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca tez yönetimimi üstlenen ve benden hiçbir yardımı esirgemeyen değerli hocalarım Prof. Dr. Onuralp YÜCEL ve Doç. Dr. Filiz ÇINAR ŞAHİN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneylerdeki yardımları ve tezin oluşturulmasındaki önerileri için Yrd. Doç. Dr. C. Bora DERİN'e teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım boyunca kimyasal analizlerdeki yardımları için Kim Müh. Zehra İnci Kol ve Yüksek Kimyager Hakan Morcalı'ya, X-ışını analizlerindeki yardımları için Doç. Dr. Gültekin Göller ve Hüseyin Sezer'e teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans çalışmam süresince manevi desteğinden büyük güç aldığım Yüksek Metalurji ve Malzeme Mühendisi Barış Gözüak'a teşekkür ederim.

Hayatım boyunca beni destekleyen ve yüksek lisans eğitimimi tamamlamamda maddi manevi desteklerini benden esirgemeyen aileme ve bütün arkadaşlarıma teşekkürü borç bilirim.

Haziran 2007 Kutluhan KURTOĞLU

İÇİNDEKİLER

TABLO LİSTESİ vi
ŞEKİL LİSTESİ vii
ÖZET xi
SUMMARY xii

1. GİRİŞ VE AMAÇ 1

2. METAL BORÜRLER 3
2.1. Metal Borürlerin Özellikleri 3
2.2. Metal Borürlerin Kullanım Alanları 5

3. TİTANYUM DİBORÜR 7
3.1. TiB_2'nin Fiziksel Özellikleri 8
3.2. TiB_2'nin Termodinamik ve Kimyasal Özellikleri 8
3.3. TiB_2'nin Kullanım Alanları 10
3.4. Dünyadaki TiB_2 Üretimi ve Ticareti 10
3.5. TiB_2' nin Üretim Yöntemleri 11
3.5.1. Karbotermik redüksiyon ile TiB_2 üretimi 11
3.5.1.1. Karbotermik redüksiyon yöntemi ile ticari TiB_2 üretimi 12
3.5.1.2. Karbotermik redüksiyon yöntemi ile TiB_2 sentezi ve sıcak preslenerek özelliklerinin optimizasyonu 14
3.5.1.3. Karbotermik redüksiyon yöntemi ile nano boyutta TiB_2 tozu sentezi 17
3.5.1.4. B_4C ve karbon kaplı TiO_2'den TiB_2 tozu üretimi 19
3.5.1.5. Öğütmeyi takiben karbotermik redüksiyon ile TiB_2 sentezi 20
3.5.1.6. Hızlı karbotermik redüksiyon yöntemi ile düşey reaktörde çok ince taneli TiB_2 tozu üretimi 23
3.5.2. Metalotermik redüksiyon ile TiB_2 üretimi 26
3.5.2.1. Kalsiyotermik redüksiyon ile TiB_2 üretimi 27
3.5.2.2. Magnezyotermik redüksiyon ile TiB_2 üretimi 28
3.5.3. Toz metalurjisi yöntemleri ile TiB_2 üretimi 33
3.5.3.1. Mekanik alaşımlandırma ile TiB_2 tozunun üretilmesi 33
3.5.3.2. Mekanik alaşımlandırma ile rutilden TiB_2 üretimi 34
3.5.3.3. Yüksek Basınç Altında Yanma Sentezi Yöntemi ile TiB_2 Üretimi 34
3.5.4. Aerosol prosesi ile TiB_2 tozu sentezi 35

3.5.5. Ergimiş tuz elektrolizi ile TiB_2 eldesi 36
3.6. TiB_2 Tozunun Sinterlenmesi 38
3.6.1. TiB_2'nin sıcak preslenmesi ve çeşitli katkıların TiB_2'nin sıcak preslenmesine etkisi 38
3.7. TiB_2 Kompozitleri 41

4. KARBOTERMİK REDÜKSİYON PROSESİSİN TERMODİNAMİK İNCELEMESİ 43

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 46
5.1. Deneylerde Kullanılan Hammaddeler ve Teçhizatlar 46
5.2. Deneylerin Yapılışı 49
5.2.1. Bor kaynağı olarak B_4C'nin kullanıldığı deneyler 50
5.2.2. Bor kaynağı olarak B_2O_3'ün kullanıldığı deneyler 50
5.2.3. Bor kaynağı olarak B_4C ve B_2O_3'ün birlikte kullanıldığı deneyler 51

6. DENEY SONUÇLARI 53
6.1. Bor Kaynağı Olarak B_4C'nin Kullanıldığı Deneylerin Sonuçları 53
6.1.1. Bor kaynağı olarak B_4C'nin kullanıldığı deneylerde sıcaklık ve sürenin redüksiyon gelişimine etkisi 53
6.1.2. Bor kaynağı olarak B_4C'nin kullanıldığı deneylerden elde edilen numunelerin faz bileşimlerinin X-Işını analizleri ile incelenmesi 54
6.1.2.1. Bor kaynağı olarak B_4C'nin kullanıldığı deneylerde sıcaklığın ürün bileşimine etkisi 55
6.1.2.2. Bor kaynağı olarak B_4C'nin kullanıldığı deneylerde sürenin ürün bileşimine etkisi 58
6.1.3. Bor kaynağı olarak B_4C kullanılarak gerçekleştirilen deney sonuçlarının morfolojik incelemesi 62
6.2. Bor Kaynağı Olarak B_2O_3'ün Kullanıldığı Deneylerin Sonuçları 66
6.2.1 Bor kaynağı olarak B_2O_3'ün kullanıldığı deneylerde sıcaklık ve sürenin redüksiyon gelişimine etkisi 66
6.2.2 Bor kaynağı olarak B4C'nin kullanıldığı deneylerden elde edilen numunelerin faz bileşimlerinin X-Işını analizleri ile incelenmesi 67
6.2.2.1. Bor kaynağı olarak B_2O_3'ün kullanıldığı deneylerde sıcaklığın ürün bileşimine etkisi 67
6.2.2.2. Bor kaynağı olarak B_2O_3'ün kullanıldığı deneylerde sürenin ürün bileşimine etkisi 71
6.2.3 Bor kaynağı olarak B_2O_3 kullanılarak gerçekleştirilen deney sonuçlarının morfolojik incelemesi 75
6.3 Bor Kaynağı Olarak B_4C ile B_2O_3'ün Birlikte Kullanıldığı Deneylerin Sonuçları 79

7. DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ **82**
7.1. Bor Kaynağı Olarak B_4C'nin ve B_2O_3'ün Ayrı Ayrı Kullanıldığı Deneylerde Sıcaklık ve Sürenin Redüksiyon Gelişimine Etkisinin Karşılaştırılması 82
7.2. Bor Kaynağı olarak B_4C'nin ve B_2O_3'ün Ayrı Ayrı Kullanıldığı Deneylerde Sıcaklık ve Sürenin Faz Bileşimlerine Etkisinin Karşılaştırılması 83
7.3. Bor Kaynağı Olarak B_4C'nin ve B_2O_3'ün Ayrı Ayrı Kullanıldığı Deneylerin Sonuçlarının Morfolojik Karşılaştırılması 88

8. GENEL SONUÇLAR **90**

KAYNAKLAR **93**

EKLER **97**

ÖZGEÇMİŞ **100**

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1 : Bazı refrakter borürlerin fiziksel özellikleri……... 4
Tablo 3.1 : TiB_2'nin fiziksel özellikleri…… 8
Tablo 3.2 : TiB_2'nin termodinamik özellikleri……. 9
Tablo 3.3 : Kullanılan reaktifin veya uygulanan işlemin 10 –15 μm boyutundaki TiB_2 tozunun çözünme ve oksidasyon davranışına etkisi…… 9
Tablo 3.4 : Dünyadaki TiB_2 üreticileri……. 11
Tablo 3.5 : Karbotermik yöntemle üretilmiş TiB_2'nin elementer analizi. 14
Tablo 3.6 : Karbotermik redüksiyon yöntemi ile sentezlenen TiB_2 peletlerinin özelliklerinin karşılaştırılması……..... 14
Tablo 3.7 : Sıcak preslenmiş TiB_2 peletlerinin özelliklerinin karşılaştırılması…….. 15
Tablo 3.8 : B_4C ve karbon kaplı TiO_2'den üretilen TiB_2 tozları ile ticari H. C. Starck TiB_2 tozunun özelliklerinin karşılaştırılması…. 19
Tablo 3.9 : B_2O_3-TiO_2-5Mg sisteminde yapılan yanma sentezi sırasında oluşan fazlar ([a] çok miktarda bulunan faz, [b] az miktarda bulunan faz)…… 29
Tablo 3.10 : Sinterlenmiş ticari TiB_2 tozu ve yanma sentezi ürünü TiB_2 tozunun özelliklerinin karşılaştırılması……. 35
Tablo 5.1 : Deneylerde kullanılan TiO_2 tozunun kimyasal içeriği……... 47
Tablo 5.2 : Deneylerde kullanılan B_4C tozunun kimyasal ve fiziksel özellikleri…… 48
Tablo 5.3 : Deneylerde kullanılan karbon karasının fiziksel ve kimyasal özellikleri……..... 49
Tablo 5.4 : Bor kaynağı olarak B_4C'nin ve B_2O_3'ün birlikte kullanıldığı deneylerde kullanılan hammadde ağırlıkları, karışım oranları, deney sıcaklık ve süreleri……. 51
Tablo 6.1 : Bor kaynağı olarak B_4C ile B_2O_3'ün birlikte kullanıldığı deneylerdeki hammadde karışım oranları, hesaplanan ağırlık kayıpları, teorik ağırlık kayıpları ve nispi ağırlık kayıpları…….. 79

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 3.1	: Titanyum – bor faz denge diyagramı…….	7
Şekil 3.2	: TiB_2'nin kristal yapısı……	8
Şekil 3.3	: Yüksek sıcaklıkta seramik tozlarının üretiminde kullanılan itme fırını……	13
Şekil 3.4	: Ticari karbotermik TiB_2 üretimi akış diyagramı……	13
Şekil 3.5	: 1400 ^oC'de %108,75 C içeren harmandan elde edilen TiB_2'nin geçirimli elektron mikroskobu görüntüsü……...	16
Şekil 3.6	: 1800 ^oC' de sıcak preslenmiş TiB_2 peletlerinin termal özellikleri……	16
Şekil 3.7	: Hızlı ısıtma ve soğutma tekniği ile karbotermik redüksiyon yöntemi kullanılarak 1500 ^oC'de elde edilmiş TiB_2 tozlarının X-ışını analizleri…….	18
Şekil 3.8	: 1500 ^oC'de 20 Dakika süresince karbotermik redüksiyon yöntemi ile sentezlenmiş TiB_2 tozunun (a) hızlı soğutma işlemi sonrasında, (b) hızlı soğutma işlemi öncesindeki taramalı elektron mikroskobu görüntüleri……..	18
Şekil 3.9	: 1400 ^oC'de %108,75 C içeren harmandan elde edilen TiB_2'nin geçirimli elektron mikroskobu görüntüsü……	20
Şekil 3.10	: İzotermal ısıl işlem sonrasında oluşan fazların karbotermik redüksiyon öncesinde yapılan farklı öğütme sürelerine bağlı gösterimi……	22
Şekil 3.11	: Hızlı karbotermik redüksiyon için kullanılan düşey reaktör..	23
Şekil 3.12	: Hızlı karbotermik redüksiyon prosesinin akım şeması……..	24
Şekil 3.13	: Reaksiyon öncesinde a) 4 saat, b) 8 saat, c) 12 saat öğütme işlemi uygulanmış ürünlerin hızlı karbotermik redüksiyon sonrasındaki X-ışını analizleri……	25
Şekil 3.14	: Bazı metal oksitlerin oluşum Gibbs serbest enerjileri……	27
Şekil 3.15	: B_2O_3-TiO_2-5Mg sisteminin TG-DTA analizi…….	29
Şekil 3.16	: Magnezyotermik redüksiyon yöntemi ile farklı magnezyum oranları kullanılarak elde edilen ürünün X-ışını analizleri….	31
Şekil 3.17	: Mekanik alaşımlandırma öncesindeki ve farklı sürelerde mekanik alaşımlandırmaya tabi tutulmuş tozların X-ışını analizleri……	33
Şekil 3.18	: (a) sinterleme süresinin bağıl yoğunluğa etkisi, (b) farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen 60 dakikalık sinterleme işlemlerinin bağıl yoğunluğa etkisi……	38
Şekil 3.19	: (a) sinterleme sıcaklığının tane boyutuna etkisi, (b) sinterleme süresinin tane boyutuna etkisi……...	39
Şekil 3.20	: 1900 ^oC'de, 1 saat süre ile sinterlenmiş TiB_2'nin taramalı elektron mikroskobu görüntüsü…….	39
Şekil 4.1	: (3.1) ve (3.2) reaksiyonlarının Ellingham diyagramları…….	43

Şekil 4.2 : (3.1) no'lu reaksiyonun sıcaklığa bağlı denge diyagramı….. 44
Şekil 4.3 : (3.2) no'lu reaksiyonun sıcaklığa bağlı denge diyagramı….. 45
Şekil 5.1 : TiO_2 tozunun X-ışını analizi…….. 47
Şekil 5.2 : B_4C tozunun X-ışını analizi……... 48
Şekil 5.3 : Karbotermik redüksiyon deneylerinin yapıldığı Tamman fırınının şematik görünümü (a. koni, b. soğutma ağzı, c. ısıtma tübü, d. koruyucu tüp, e. orta pota, f. su soğutma ceketi, g. karbon ceket, h. basınç kapağı, i. karbon tıkaç, k. sinterlenmiş kil levha, l. karbon granüle, m. dolgu malzemesi, n. izole granüle, o. basınç halkası, p. izolasyon levhası)……... 49
Şekil 6.1 : Bor kaynağı olarak B_4C kullanıldığı deneylerde farklı sıcaklıklarda süreye bağlı olarak nispi ağırlık değişimleri…. 54
Şekil 6.2 : Bor kaynağı olarak B_4C kullanıldığı, deney sıcaklığının 1400, 1500, 1600, 1700 °C olarak değiştirildiği ve bu sıcaklıklarda bekleme yapılmadan (0 dakika) gerçekleştirilen deneylerden elde edilen numunelerin X - ışını analizleri……..... 55
Şekil 6.3 : Bor kaynağı olarak B_4C kullanıldığı, deney sıcaklığının 1400, 1500, 1600,1700 °C olarak değiştirildiği ve bu sıcaklıklarda 15 dakika süre ile gerçekleştirilen deneylerden elde edilen numunelerin X-ışını analizleri……. 56
Şekil 6.4 : Bor kaynağı olarak B_4C kullanıldığı, deney sıcaklığının 1400, 1500, 1600, 1700 °C olarak değiştirildiği ve bu sıcaklıklarda 30 dakika süre ile gerçekleştirilen deneylerden elde edilen numunelerin X-ışını analizleri……. 57
Şekil 6.5 : Bor kaynağı olarak B_4C kullanıldığı, deney sıcaklığının 1400, 1500, 1600, 1700 °C olarak değiştirildiği ve bu sıcaklıklarda 60 dakika süre ile gerçekleştirilen deneylerden elde edilen numunelerin X-ışını analizleri……. 58
Şekil 6.6 : Bor kaynağı olarak b_4c kullanıldığı, deney sıcaklığının 1400 °C olduğu ve bu sıcaklıkta 0, 15, 30, 60 dakika süre ile gerçekleştirilen deneylerden elde edilen numunelerin X-ışını analizleri……. 59
Şekil 6.7 : Bor kaynağı olarak B_4C kullanıldığı, deney sıcaklığının 1500 °C olduğu ve bu sıcaklıkta 0, 15, 30, 60 dakika süre ile gerçekleştirilen deneylerden elde edilen numunelerin X- ışını analizleri…… 60
Şekil 6.8 : Bor kaynağı olarak B_4C kullanıldığı, deney sıcaklığının 1600 °C olduğu ve bu sıcaklıkta 0, 15, 30, 60 dakika süre ile gerçekleştirilen deneylerden elde edilen numunelerin X-ışını analizleri……. 61
Şekil 6.9 : Bor kaynağı olarak B_4C kullanıldığı, deney sıcaklığının 1700 °C olduğu ve bu sıcaklıkta 0, 15, 30, 60 dakika süre ile gerçekleştirilen deneylerden elde edilen numunelerin X-ışını analizleri……. 62
Şekil 6.10 : Bor kaynağı olarak B_4C kullanıldığı, reaksiyon süresinin 60 dakika, sıcaklıkların (a) 1400 °C, (b) 1500 °C, (c) 1600 °C, (d) 1700 °C olduğu deneylerden elde edilen toz ürünlerin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri…….. 63

Şekil 6.11 : (a) ticari kalite, (b) bor kaynağı olarak B_4C kullanıldığı, reaksiyon süresinin 60 dakika, reaksiyon sıcaklığının 1700 °C olduğu deney sonucunda elde edilen saf TiB_2 tozunun taramalı elektron mikroskobu görüntüleri…….. 64

Şekil 6.12 : Bor kaynağı olarak B_4C kullanıldığı, reaksiyon süresinin 60 dakika, reaksiyon sıcaklığının 1700 °C olduğu deney sonucunda elde edilen saf TiB_2 tozunun a) 15.000, b) 30.000 büyütmedeki taramalı elektron mikroskobu görüntüleri……. 65

Şekil 6.13 : Bor kaynağı olarak B_2O_3 kullanılarak farklı sıcaklıklarda süreye bağlı olarak nispi ağırlık değişimleri…….. 66

Şekil 6.14 : Bor kaynağı olarak B_2O_3 kullanıldığı; deney sıcaklığının 1400, 1500, 1600, 1700 °C olarak değiştirildiği ve bu sıcaklıklarda bekleme yapılmadan (0 dakika) gerçekleştirilen deneylerden elde edilen numunelerin X-ışını analizleri……. 68

Şekil 6.15 : Bor kaynağı olarak B_2O_3 kullanıldığı, deney sıcaklığının 1400, 1500, 1600, 1700 °C olarak değiştirildiği ve bu sıcaklıklarda 15 dakika süre ile gerçekleştirilen deneylerden elde edilen numunelerin X-ışını analizleri……. 69

Şekil 6.16 : Bor kaynağı olarak B_2O_3 kullanıldığı, deney sıcaklığının 1400, 1500, 1600, 1700 °C olarak değiştirildiği ve bu sıcaklıklarda 30 dakika süre ile gerçekleştirilen deneylerden elde edilen numunelerin X-ışını analizleri……. 70

Şekil 6.17 : Bor kaynağı olarak B_2O_3 kullanıldığı, deney sıcaklığının 1400, 1500, 1600, 1700 °C olarak değiştirildiği ve bu sıcaklıklarda 60 dakika süre ile gerçekleştirilen deneylerden elde edilen numunelerin X-ışını analizleri……. 71

Şekil 6.18 : Bor kaynağı olarak B_2O_3 kullanıldığı, deney sıcaklığının 1400 °C olduğu ve bu sıcaklıkta 0, 15, 30, 60 dakika süre ile gerçekleştirilen deneylerden elde edilen numunelerin X-ışını analizleri……. 72

Şekil 6.19 : Bor kaynağı olarak B_2O_3 kullanıldığı, deney sıcaklığının 1500 °C olduğu ve bu sıcaklıkta 0, 15, 30, 60 dakika süre ile gerçekleştirilen deneylerden elde edilen numunelerin X-ışını analizleri……. 73

Şekil 6.20 : Bor kaynağı olarak B_2O_3 kullanıldığı, deney sıcaklığının 1600 °C olduğu ve bu sıcaklıkta 0, 15, 30, 60 dakika süre ile gerçekleştirilen deneylerden elde edilen numunelerin X-ışını analizleri……. 74

Şekil 6.21 : Bor kaynağı olarak B_2O_3 kullanıldığı, deney sıcaklığının 1700 °C olduğu ve bu sıcaklıkta 0, 15, 30, 60 dakika süre ile gerçekleştirilen deneylerden elde edilen numunelerin X-ışını analizleri……. 75

Şekil 6.22 : Bor kaynağı olarak B_2O_3 kullanıldığı, reaksiyon süresinin 60 dakika, sıcaklıkların (a) 1400 °C, (b) 1500 °C, (c) 1600 °C, (d) 1700 °C olduğu deneylerden elde edilen toz ürünlerin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri…….. 76

Şekil 6.23 : (a) ticari kalite; (b) bor kaynağı olarak B_2O_3 kullanıldığı ve reaksiyon süresinin 60 dakika, reaksiyon sıcaklığının 1700 °C olduğu deney sonucunda elde edilen saf TiB_2 tozunun taramalı elektron mikroskobu görüntüleri…….. 77

Şekil 6.24 : Bor kaynağı olarak B_2O_3 kullanıldığı, reaksiyon süresinin 60 dakika, reaksiyon sıcaklığının 1700 °C olduğu deney sonucunda elde edilen saf TiB_2 tozunun 10.000 büyütmedeki taramalı elektron mikroskobu görüntüleri…… 78

Şekil 6.25 : Bor kaynağı olarak B_4C ile B_2O_3'ün birlikte ve farklı karışım oranlarında kullanıldığı; 1600 °C'de 60 dakika süre ile gerçekleştirilen deneylerden elde edilen numunelerin X-ışını analizleri…… 80

Şekil 6.26 : Bor kaynağı olarak B_4C ile B_2O_3'ün birlikte ve farklı karışım oranlarında kullanıldığı; 1400 °C'de 60 dakika süre ile gerçekleştirilen deneylerden elde edilen numunelerin X-ışını analizleri…… 81

Şekil 7.1 : Farklı bor kaynaklarından yola çıkılarak, 1400 °C'de farklı sürelerde gerçekleştirilen deneylerin X-ışını analizi karşılaştırmaları……. 84

Şekil 7.2 : Farklı bor kaynaklarından yola çıkılarak, 1500 °C'de farklı sürelerde gerçekleştirilen deneylerin X-ışını analizi karşılaştırmaları……. 85

Şekil 7.3 : Farklı bor kaynaklarından yola çıkılarak, 1600 °C'de farklı sürelerde gerçekleştirilen deneylerin X-ışını analizi karşılaştırmaları…….. 86

Şekil 7.4 : Farklı bor kaynaklarından yola çıkılarak, 1700 °C'de farklı sürelerde gerçekleştirilen deneylerin X-ışını analizi karşılaştırmaları…….. 87

Şekil 7.5 : 1700 °C'de 60 dakika süre ile a) B_2O_3'den, b) B_4C'den hareketle gerçekleştirilen deneylerin sonucunda elde edilen ve c) ticari kalitedeki, TiB_2 tozunun taramalı elektron mikroskobu görüntüleri…… 89

TİTANYUM DİBORÜRÜN KARBOTERMİK REDÜKSİYON YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ

ÖZET

Bu tez çalışmasında, ileri teknoloji seramiklerinden biri olan titanyum diborürün karbotermik redüksiyon yöntemi ile üretim koşulları araştırılmıştır. Karbotermik redüksiyon üç farklı grup hammadde karışımından yola çıkılarak gerçekleştirilmiştir. İlk grup TiO_2, B_4C ve C tozlarından; ikinci grup TiO_2, B_2O_3 ve C tozlarından; üçüncü grup ise TiO_2, B_4C, B_2O_3 ve C tozlarından meydana gelmektedir. Deneylerin sonucunda elde edilen TiB_2 tozları birbirleri ile karşılaştırılarak; başlangıç hammaddesinin bileşiminin, deney sıcaklık ve süresinin; redüksiyonun gelişimine, elde edilen ürünün bileşimine ve toz morfolojisine etkisi incelenmiştir.

Karbotermik redüksiyon deneyleri argon atmosferi altında yüksek sıcaklık fırınında (Tamman) gerçekleştirilmiştir. Deneylerin sonucunda toz halinde, renkleri artan sıcaklık ve süreye bağlı olarak siyahtan griye doğru değişen ürünler elde edilmiştir. Deneylerde hammaddelerin kurutma ve karıştırma süresi, hazırlanan şarj miktarı, fırına beslenen argon gazının basıncı, debisi ve üfleme süresi ile fırının ısıtma hızı gibi parametreler sabit tutulmuştur. Bor kaynağı olarak B_4C'nin ve bor kaynağı olarak B_2O_3'ün kullanıldığı deneyler 1400 °C, 1500 °C , 1600 °C ve1700 °C olmak üzere 4 farklı sıcaklıkta ve her sıcaklıkta 0 dakika, 15 dakika, 30 dakika, 60 dakika olmak üzere 4 farklı süre boyunca yapılmıştır. Bor kaynağı olarak B_4C ile B_2O_3'ün birlikte kullanıldığı deneyler ise 1600 °C'de 60 dakika süresince ve 1400 °C'de 60 dakika süresince gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde TiB_2'nin bor içeriğinin kaynağı olan B_4C ve B_2O_3'ü birlikte ve 5 farklı karışım oranında kullanarak toplam 10 deney yapılmıştır. Birinci ve ikinci grup deneylerde sıcaklık ve sürenin, üçüncü grup deneylerde ise hammadde bileşiminin redüksiyonun gelişimine, elde edilen ürünün bileşimine ve toz morfolojisine etkisi incelenmiştir.

Bor kaynağı olarak B_4C ve B_2O_3'ün ayrı ayrı kullanıldığı her iki grup deneylerde 1600 °C sıcaklıkta 60 dakika süre ile ve 1700 °C sıcaklıkta 15 dakika süre ile gerçekleştirilen deneylerin sonucunda bu koşulların, % 100'lük nispi ağırlık kaybı ve tümüyle TiB_2'den oluşan yapı içeriği gibi istenilen özelliklerin elde edilebilmesi için yeterli olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca 1700 °C'de 60 dakika süre ile gerçekleştirilen deneyler neticesinde, bor kaynağının B_4C olduğu deneyde mikron altı mertebede, hegzagonal şekilde; bor kaynağının B_2O_3 olduğu deneyde ise ortalama 5 μm boyutunda ve hegzagonal şekilde tanelerden oluşan tozlar üretilmiştir. Bor kaynağı olarak B_4C ile B_2O_3'ün birlikte kullanıldığı deneylerde ise 1600 °C'de 60 dakika süre ile tüm karışım oranlarında gerçekleştirilen deneyler sonucunda % 100 civarında nispi ağırlık kaybına ve tümüyle TiB_2'den oluşan yapıya rastlanmıştır. 1400 °C'de 60 dakika süresince yapılan deneyler sonucunda ise hammaddeki B_4C-B_2O_3 karışımındaki B_4C oranının arttırılması ile yapıda başlangıçta ikincil faz olarak bulunan TiB_2'nin anafaz haline geldiği X-ışını analizleri ve nispi ağırlık kaybı değişimlerinden tespit edilmiştir.

SYNTHESIS OF TiB_2 BY CARBOTHERMAL REDUCTION PROCESS

SUMMARY

In this study, the synthesis by carbothermal reduction process of titanium diboride TiB_2, one of the advanced ceramic materials, was investigated. The experiments were carried out beginning from three different groups of raw material mixtures. The first group consists of TiO_2, B_4C and C black powders; the second group consists of TiO_2, B_2O_3 and C black powders and the third group consists of TiO_2, B_4C, B_2O_3 and C black powders. The effects of initial raw material's composition, the temperature and the duration of experiment on the process of reduction, composition and powder morphology of the final product were analysed.

The carbothermal reduction experiments were carried out in the Tamman High Temperature Furnace under argon atmosphere. The outcome of the experiments were powders which having colors differing from black to grey with increasing temperature and time. During the experiments, the parameters such as drying and mixing time of raw materials, the charge amount, the heating rate of the furnace and the pressure, flow rate and feeding duration of argon gas were constants. The first group of experiments using B_4C and the second group of experiments using B_2O_3 as the boron source were realized for different durations as 0, 15, 30 and 60 minutes at different temperatures of 1400, 1500, 1600 and 1700 °C. The third group of experiments where the boron sources are both B_4C and B_2O_3, were carried out at 1600 °C for 60 minutes and at 1400 °C for 60 minutes. In this experiments, five different powder mixtures were prepared using B_4C and B_2O_3 in five different stokiometric ratio in order to realize 10 experiments. In the first and second group of experiments the effect of temperature and time; and in the third group of experiments the effect of inital raw material composition on the reduction process, on the composition and on the powder morphology of the final product were investigated.

For the first and second group of experiments, it was found that experimental conditions of 1700 °C-60 minutes and 1700 °C-15 minutes were sufficient for the % 100 relative mass loss (excellent reduction rate), namely highly pure TiB_2 powder production. Morover, as the result of the second group of experiments (where B_2O_3 is the boron source), hegzagonal TiB_2 powder with 5 µm of particule size and as the result of the first group of experiments (where B_4C is the boron source), submicron particules were produced under temperature of 1700 °C and duration of 60 minutes. For the third group of experiments (where both B_4C and B_2O_3 are the boron sources), value of % 100 relative mass loss and a structure consisting only from TiB_2 phase were obtained under the optimum conditions of the temperature (1600 °C) and time (60 minutes). As the result of the experiments which were realized at 1400°C and duration of 60 minutes; according to the X-ray and relative mass changes analyses; it was found that TiB_2 which was the secondary phase has became dominant phase in the structure with increasing B_4C amount in the mixture of B_4C-B_2O_3.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Seramikler tarihten bugüne insanoğlu için çok büyük önem taşıyan malzemeler olmuşlardır. Genel olarak seramikler, geleneksel ve ileri teknoloji seramikleri olarak iki ana gruba ayrılarak tariflenmektedir. İleri teknoloji seramikleri, "mühendislik seramikleri", "teknik seramikler", "işlevsel seramikler" şeklinde de adlandırılmaktadırlar. İleri teknoloji seramikleri, geleneksel seramikler gibi doğada bulunmadıkları için yapay olarak üretilmektedirler. Kimyasal yapıları açısından bakıldığında ileri teknoloji seramikleri "oksit" ve "oksit olmayan" olarak iki ana gruba ayrılırlar. Oksit olmayan ileri teknoloji seramikleri ise karbürler, borürler, nitrürler silisidler gibi alt gruplara ayrılabilirler. Oksit olmayan ileri teknoloji seramikleri, eşsiz karakteristik özellikleri ve ticari - teknolojik alanlardaki üstünlükleri ile 1970'li yıllardan beri en çok araştırılan ve araştırılmaya devam edilen seramik malzemeler olmuşlardır [1].

Borürler ileri teknoloji seramiklerinin önemli bir alt grubudur. Borürler, bor elementinin metal ve ametaller ile oluşturduğu bileşiklere verilen genel isimdir. Borürler genelde diborür formunda olup iki adet bor elementi içermektedir. Diborürlerin çoğu geçiş metallerinin bileşikleridir. Metal diborürlerin en çok kullanılanlarından biri titanyum diborürdür (TiB_2) [1].

TiB_2 bir geçiş metali borürü olup, en önemli sert refrakter malzemelerden bir tanesidir. Ti-B sistemine ait ağırlıkça % 31,1 bor içeren bir titanyum bor bileşiğidir. TiB_2, zirkonyum ve hafniyumun seramik bileşikleri gibi metalik bağlı bir seramiktir. TiB_2; yüksek ergime sıcaklığı, yüksek sertlik, yüksek termal ve elektrik iletkenliği, iyi aşınma, termal şok, oksidasyon ve korozyon direnci gibi özelliklere sahip bir malzemedir. Bu üstün özellikleri TiB_2'yi 1970'lerden beri hem elektrik hem de yapısal uygulamalarda kullanılabilen ve en çok dikkat çeken mühendislik seramiklerinden biri haline getirmiştir [2].

TiB_2'nin ergimiş alüminyum ve kriyolite karşı inert olmasının yanı sıra yüksek elektrik iletkenliğine sahip olması, bu malzemenin alüminyum metalurjisinde katot, elektrod ve termoçift kılıfı olarak kullanılmasını sağlamaktadır. TiB_2 ayrıca

alüminyumun vakum altında buharlaştırılması için kullanılan sıcak preslenmiş TiB_2-AlN-BN kompozitinden yapılan kayıkçıkların hammaddesidir. Bunların dışında TiB_2, balistik zırh ile metal ve seramik matriks kompozitlerde dispersan olarak uygulama alanı bulmaktadır [1].

TiB_2 tozunun ticari üretimi karbotermik yöntemle, TiO_2, B_4C ve karbon kullanılarak 2000 ^oC ve üzerindeki sıcaklıklarda yapılmaktadır. Bunun dışında metalotermik redüksiyonu takiben asitte çözümlendirme, ergimiş tuz elektrolizi, toz metalurjisi ve aerosol prosesi yöntemleriyle de TiB_2 tozu üretmenin mümkün olduğu literatürde belirtilmiştir [2].

Türkiye dünyadaki toplam bor rezervinin % 63'üne sahiptir. Buna rağmen bor bileşiklerinin üretimi ülkemizde ticari olarak yapılamamaktadır. Bugüne kadar yapılan çalışmalar ise ancak araştırma safhasında kalmıştır. Bunun sebebi bor içeren bileşiklerin ileri teknoloji kullanılarak üretilmesi ve üretim maliyetlerinin çok yüksek olmasıdır. Ancak ülkemiz bor kaynaklarının bu yönde değerlendirilmesi ekonomimize küçümsenmeyecek faydalar sağlamasına neden olacaktır. Bu çalışmada TiB_2'nin, karbotermik redüksiyon yöntemi ile üretiminin koşulları incelenmiş ve belirlenmeye çalışılmıştır. Bu çalışma üç farklı grup hammadde karışımından yola çıkılarak yapılan deneylerden meydana gelmektedir. Bor kaynağı olarak B_4C'nin kullanıldığı birinci grup (TiO_2, B_4C ve C karası karışımı) ve bor kaynağı olarak B_2O_3'ün kullanıldığı ikinci grup (TiO_2, B_2O_3 ve C karası karışımı) deneyler farklı sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirilerek bu iki parametrenin etkisi incelenmiştir. Bor kaynağı olarak B_4C ve B_2O_3'ün birlikte kullanıldığı üçüncü grup (TiO_2, B_4C, B_2O_3 ve C karası karışımı) deneyler ise sabit sıcaklıklar ve sürelerde gerçekleştirilerek başlangıç hammaddesinin bileşiminin etkisi incelenmiştir. Bu çalışmanın amacı her üç grup deneyin sonucunda elde edilen TiB_2 tozlarını birbirleri ile karşılaştırarak; başlangıç hammaddesinin bileşiminin, deney sıcaklık ve süresinin; redüksiyonun gelişimine, elde edilen ürünün bileşimine ve toz morfolojisine etkisinin incelenmesidir.

2. METAL BORÜRLER

Metal borürler, bor elementinin metaller ve yarı metaller ile oluşturduğu ikili veya daha yüksek dereceden katı bileşiklere verilen genel isimdir. Borürlerin bir çoğu, özellikle de geçiş metalleri ile meydana gelenler, çok yüksek ergime noktasına sahip olduklarından metalik yüksek sıcaklık malzemeleri olarak adlandırılırlar. Bu nedenle karbürler, nitrürler ve silisidler gibi refrakter sert metaller grubunda yer alırlar [1].

Metal borürler, kendi yapılarına özgün özellikleri sayesinde modern endüstrinin spesifik alanlarında kullanılmaktadırlar [1].

2.1 Metal Borürlerin Özellikleri

Metal borürler, kimyasal formüllerindeki metal:bor oranına göre tanımlanır. Günümüzde 5:1 ile 1:66 arasında değişen 24 farklı metal:bor oranına sahip metal borür bileşiği mevcuttur. Bir çok metal-bor sistemi birden fazla metal borür içermekle beraber en çok rastlanan metal borür formları monoborür, MB; diborür, MB_2; tetraborür, MB_4; hegzaborür, MB_6; dodecaborür, MB_{12}; ve hektaborür, MB_{66}; dür [1].

Metal diborürlerde, metal:bor oranı arttıkça bor-bor bağları oluşturma eğilimi artmaktadır. Bor bağlarının sayısına göre bileşikteki bor-bor bağlarının dizilimi de değişmektedir. MB, M_3B_2, $M_{11}B_8$, M_3B_4 ve MB_2 formundaki metal borürler iki boyutlu; MB_4, MB_6, MB_{12} ve MB_{66} formundakiler ise üç boyutlu dizilmiş bor atomlarından oluşan yapılara sahiptir [1].

Metal borürlerin en ayırt edici özellikleri, oksitli yapıdaki seramiklere göre yüksek ergime sıcaklığı, yüksek sertlik, bazı durumlarda yüksek ısı ve elektrik iletkenliği, iyi aşınma, termal şok ve korozyon direncine sahip olmalarıdır. Yüksek sıcaklıkta en kararlı diborürler, her biri 3000 °C civarında ergime noktasına sahip olan titanyum, zirkonyum ve hafniyum diborürlerdir. Borca zengin borürlerin MB_2 ($n \geq 2$) ergime sıcaklığı genellikle yapısında yer alan metalinkinden daha yüksektir. Bunun yanı sıra metalce zengin borürlerin ergime sıcaklığı yapısında yer alan metalinki kadar düşüktür. Bu tür metal borürlerin çoğu para manyetiktir. Knoop sertlik (HK-0,1 kg)

skalasında diborürler 1100-2600, hegzaborürler 1650-2100, dodeca ve hektaborürler ise 2300-2600 değer aralığında yer alırlar. Bu değerler göz önünde bulundurulduğunda bazı borürlerin öğütme ve kesme işlemlerinde sıklıkla kullanılan α-Al_2O_3 ve WC'den sert oldukları anlaşılmaktadır [1].

Bu bilgiler ışığında sertlik ve yüksek ergime sıcaklığının üç boyutlu borlu yapıların en önemli özellikleri olduğunu söylemek mümkündür. Tablo 2.1'de bazı refrakter borürlerin fiziksel özellikleri verilmiştir [1].

Tablo 2.1 : Bazı Refrakter Borürlerin Fiziksel Özellikleri [1]

Borür	Yoğunluk (10^3 kg/m^3)	Ergime Sıcaklığı (K)	Elektriksel Direnç (10^{-8} Ω.m)	Knoop Sertliği (0.1 kg)
TiB_2	4.52	3470	9-15	2600
ZrB_{25}	6.09	3520	7-10	1830
ZrB_{12}	3.61	2520	60-80	2580
HfB_2	11.2	3650	10-12	2160
VB_2	5.10	2670	16-38	2110
NbB_2	7.21	3270	12-65	2130
TaB_2	12.60	3370	14-68	2500
CrB_2	5.20	2170	21-56	1100
Mo_2B_5	7.48	2370	18-45	2180
W_2B_5	13.1	2470	21-56	2500
Fe_2B	7.32	1663	-	1800
FeB	7.15	1820	30	1900
CoB	7.32	1535	26	2350
NiB	7.39	1325	23	-
LaB_6	5.76	2985	7-15	2010
EuB_6	4.91	2890	80-170	1870
UB_4	9.38	2768	30	1850
UB_{12}	5.65	2500	22	2630
CaB_6	2.46	2540	160	1650
SiB_6	2.43	2140	$2*10^5$	2140
B_4C	2.52	2720	10^5-10^7	3000
β-B	2.35	2420	10^{12}	2600

Metal borürlerin çoğu 1000 ^{o}C'ye kadar oksidasyon direnci gösterir. Alkali ve toprak alkali grubu metallerin borürleri dışında kalan metal borürlerin hepsi ergimiş metal, bazik cüruf ve ergimiş tuzlara karşı dirençlidirler. En yüksek oksidasyon direncine sahip metal borürler geçiş metallerinin diborürleridir. Öte yandan borca zengin metal borürlerin oksidasyon direnci düşüktür. Oksidasyon direncini sağlayan faktör, yapıdaki geçiş metalleri ve borun yüzeyde oluşturduğu oksit tabakasıdır. Yüzeyde oluşan bu oksit tabakası, bor oksidin (B_2O_3) buharlaşmaya başladığı sıcaklığa (~1000 ^{o}C) kadar yüzeyin korunmasını sağlamaktadır. Çoğu metal borür, hidrojen, azot ve karbon atmosferinde yüksek sıcaklıklara kadar inert davranış sergiler. Klor ve flor bütün borürler ile kolayca reaksiyona girer. Flor 400 ^{o}C'ye kadar bile borürlerle reaksiyona girmeye devam eder. Bütün metal borürler klor ve flor ile kolayca reaksiyon vermektedir [1].

Bütün borürler; karbürler, nitrürler ve hidroksitler gibi ergimiş tuzlar tarafından hava bulunan ortamda kolayca oksitlenir. Bu yöntem ile borürlerin dekompozisyonu yapılarak kimyasal analizleri gerçekleştirilir [1].

Metal borürler elektriksel özellikler açısından bütün yelpazeyi kapsayacak kadar çeşitlidirler. Berilyum, magnezyum, kalsiyum, üropiyum ve silisyumun MB_{66}, MB_6 ve MB_{12} formları yarı iletken; TiB_2 ve ZrB_2 metalik iletken; NbB, YB_6 ve ZrB_{12} gibi çoğu geçiş metali borürleri ise süper iletken özelliklerine sahiptirler [1].

Bununla birlikte, LaB_6 ve diğer lantanit ile aktinit borürleri (YB_6, ThB_6, GdB_6, vb.) en iyi yüksek sıcaklıkta elektron yayabilen malzemeler arasında yer alırlar [1].

Bu borürlerin bir çoğu belirgin şekilde renklidir. Örneğin ZrB_{12} pembe, GdB_6 mavi, LaB_6 mor, ThB_6 koyu kırmızı renktedir [1].

2.2 Metal Borürlerin Kullanım Alanları

Son 30 yılda refrakter metallerin borürleri yüksek sıcaklık tekniğinde sayısız kullanım alanı bulmuştur.

Metal diborürler genel olarak alüminyum, magnezyum, bakır, kalay, çinko ve kurşun gibi demir dışı metaller için pota malzemesi olarak kullanılırlar.

Borürlerin iyi sertlik ve aşınma özellikleri, ticari olarak teknolojide ince film kaplama veya yüzeylerin borlanması proseslerinde kullanılmalarını sağlamıştır [1].

NiB, CrB ve CrB_2, yüzeylerin aşınmaya karşı direncini arttırmak için kaplama malzemesi olarak kullanılır [1].

ZrB_2, çelik konvertörü gibi aşırı korozif ortamlarda sürekli sıcaklık ölçümü için termoelement kılıfları yapımında kullanılır [1].

FeB, MnB, CoB ve NiB borlu çeliklerin üretiminde master alaşım olarak kullanılırlar [1].

BeB'nin bor karbür destekli sentetik matriksler ile yaptığı kompozitler özellikle uçak ve helikopterler için hafif zırh malzemesi olarak uygulama alanı bulmaktadır [1].

CaB_6, yüksek iletkenliğe sahip metalik bakır üretiminde deoksidan olarak kullanılmaktadır [1].

EuB_6, hızlı üretme kapasitesine sahip nükleer reaktörlerde güç kontrol etmeye yarayan nötron emici olarak kullanılmaktadır [1].

LaB_6 yüksek akım taşıyabilen bir elektrot olarak, elektron mikroskopu, elektron yayıcı fırınlar ve yüksek elektron yayınımı gerektiren diğer araçlarda kullanılmaktadır. LaB_6 elektrotlarının ömrünün tungsten katotlara oranla iki kat daha uzun olduğu literatürde yer almaktadır [1].

TiB_2'nin kullanım alanları ile ilgili bilgi Bölüm 3.3'te verilmiştir.

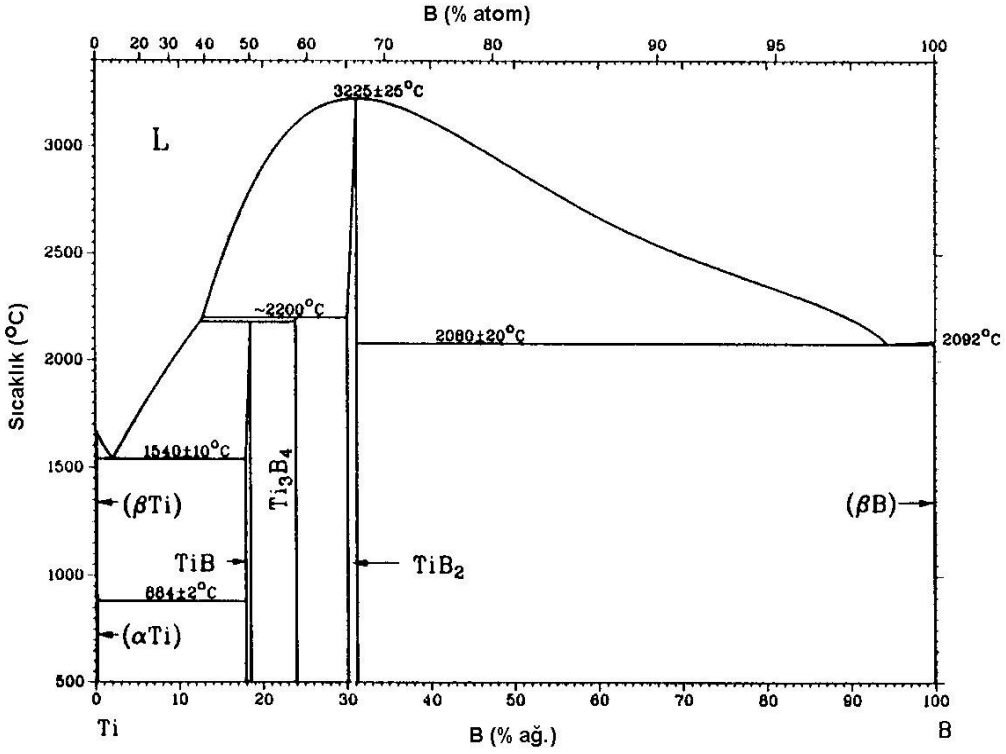
3. TİTANYUM DİBORÜR

TiB_2 kovalent bağlı bir geçiş metali borürü olup, Ti-B sistemine (Şekil 3.1) ait ağırlıkça % 31,1 bor içeren bir titanyum borürdür. Ti-B sistemindenki en kararlı bileşiktir. TiB_2 dışında TiB ve Ti_3B_4 gibi iki titanyum borür daha mevcuttur [1].

TiB_2, zirkonyum ve hafniyumun seramik bileşikleri gibi metalik bağlı bir seramik olup, ileri teknoloji sert seramik malzemeler grubuna dahil edilen bir malzemedir [1].

TiB_2, yüksek ergime sıcaklığı, yüksek sertlik, yüksek aşınma direnci, yüksek elektriksel iletkenliği ile asit ve ergimiş metallere karşı iyi korozyon direncine sahiptir [2].

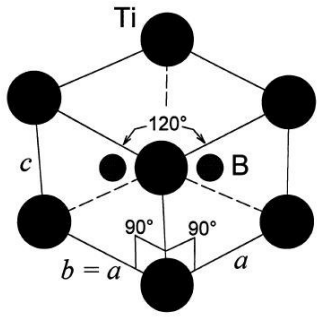
Ticari TiB_2 üretimi karbotermik redüksiyon yöntemi ile gerçekleştirilmektedir. Yüksek sıcaklıkta TiO_2, B_4C ve C tozlarından yola çıkılarak gerçekleştirilen prosesin sonucunda yüksek safiyette TiB_2 tozu elde edilmektedir [2].



Şekil 3.1 : Titanyum – Bor Faz Denge Diyagramı [3]

3.1 TiB_2'nin Fiziksel Özellikleri

TiB_2 hegzagonal yapıda (Şekil 3.2) kristalleşen bir metalik bağlı seramik bileşiktir. TiB_2'nin kristalografik ve diğer fiziksel özellikleri Tablo 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.2 : TiB_2'nin Kristal Yapısı [4]

Tablo 3.1 : TiB_2'nin Fiziksel Özellikleri [5]

Mol Ağırlığı (g/mol)		69,54
Renk		Gri
Teorik Yoğunluk ($kg/m^3.10^{-3}$)		4,52
Ergime Sıcaklığı (^oC)		2920
Kristal Yapısı		Hegzagonal
Latis parametreleri	a (nm)	0,3030
	b (nm)	-
	c (nm)	0,3230
Termal Genleşme Katsayısı, α ($10^{-6}/K$)	300-1300 K	4,6
	1300-2300 K	5,2
Termal İletkenlik Katsayısı, κ (W/m.K)	300-1300 K	24,0
	1300-2300 K	26,3
Mikrosertlik (1N) (GPa)		25,5
Young Modülü, E (GPa)		541
Poisson Oranı, υ		0,09 - 0,11
Eğme Mukavemeti, $\sigma_{eğme}$ (MPa)		450 ± 70
Basma Mukavemeti, σ_{basma} (MPa)		1350
Çekme Mukavemeti, $\sigma_ç$ (MPa)		127
Kırılma Tokluğu ($MPa.m^{1/2}$)		$6,4 \pm 0,4$
Elektriksel Direnç, $\rho \times 10^8$ (Ω.m)		9

3.2 TiB_2'nin Termodinamik ve Kimyasal Özellikleri

TiB_2'nin termodinamik özellikleri, kimyasal özellikleri ve kimyasallarla etkileşimi sırasıyla Tablo 3.2 ve Tablo 3.3' te verilmiştir.

Tablo 3.2 : TiB_2'nin Termodinamik Özellikleri [5]

$\triangle H^o_{298}$ (kJ/mol)		-279,5	
$\triangle G^o_{298}$ (kJ/mol)		-275,3	
S^o_{298} (J/mol.K)		28,5	
$\triangle H^o_{ergime}$ (kJ/mol)		100.4	
C_p[1]	298-3193 K	A	59,463
		B	18,807
		C	-15,071
		D	0
	3193-3500 K	A	125,52
		B	0
		C	0
		D	0

Tablo 3.3 : Kullanılan Reaktifin veya Uygulanan İşlemin 10 –15 μm Boyutundaki TiB_2 Tozunun Çözünme ve Oksidasyon Davranışına Etkisi [5]

Reaktif	Etkileşim[2] Şartları	Çözünen miktar (% ağ.)	Kütle değişimi cinsinden oksidasyon miktarı, (g/m^2) [3]
H_2O	-	0	-
HCl (1:1)	Isıtma, 1 saat	40	-
HCl (d = 1,19) + H_2O_2	12 dakika	100	-
HCl + $H_2C_2O_4$	Isıtma, 1 saat	40	-
H_2SO_4 (1:1)	Isıtma, 12 dakika	100	-
H_2SO_4 + H_2O_2	1 saat	> 50	-
H_2SO_4 + $H_2C_2O_4$	-	100	-
HNO_3 (1:1)	12 dakika	100	-
H_2O_2	-	100	-
NaOH (% 5)	353K, 1 saat	0	-
NaOH (% 20)	353K, 1 saat	15	-
NaOH (% 5) + H_2O_2	-	100	-
Na_2CO_3	Ergitme	100	-
O_2	1273K, 0,68 – 102 saat	-	4 - 200
	1373, 20 saat	-	60 - 300
	1473k, 2 – 100 saat	-	260
Hava	1573K, 1 - 5 saat	-	100 - 740
	1673K, 1 saat	-	130 - 220
	1773 – 1873K, 1 – 5 saat	-	40 - 110

[1] Sabit basınçtaki ısı kapasitesi (C_p) = $A + B.10^{-3}.T + C.10^{-5}.T^{-2} + D.10^{-6}.T^2$ (J/mol.K) [5].
[2] % 5'ten az çözünme değerleri pratik olarak malzemenin uygulanan işlemden etkilenmediğini, % 50'den fazla olan değerler ise malzemenin işlem ile çözündüğünü olduğunu göstermektedir [5].
[3] Hava ile olan etkileşim değerleri, %1 poroziteye sahip sıcak preslenmiş numunelere aittir [5].

3.3 TiB_2'nin Kullanım Alanları

TiB_2 üstün mekanik özellikleri, yüksek ergime noktası ve kimyasal kararlılığı gibi özellikleri nedeni ile önemli bir mühendislik malzemesidir. Bu sebeple TiB_2'nin çok geniş uygulama alanları her geçen gün yaygınlaşmaktadır.

TiB_2 yoğun monolitik yapısı sayesinde Hall-Héroult hücrelerinde gerçekleştirilen alüminyum elektrolizinde kullanılmaktadır. TiB_2'nin ergimiş alüminyum ve kriyolite karşı inert olmasının yanı sıra yüksek elektrik iletkenliğine sahip olması, bu malzemenin alüminyum metalurjisinde katot, elektrod ve termoçift kılıfı olarak kullanılmasını sağlamaktadır. TiB_2 ayrıca alüminyumun vakum altında buharlaştırılması için kullanılan sıcak preslenmiş TiB_2-AlN-BN kompozitinden yapılan kayıkçıkların hammaddesidir. Bunların dışında TiB_2, balistik zırh ile metal ve seramik matriks kompozitlerde dispersan olarak uygulama alanı bulmaktadır. Amerika Birleşik Devletleri silahlı kuvvetlerinin envanterindeki hafif zırhlı araçların bazılarında TiB_2 kompozitleri balistik zırh olarak kullanılmaktadır. TiB_2, nükleer reaktörlerde kontrol çubuğu, fiber optik kabloların koruma altlığı, kesici takımları, aşınma parçaları, nozüller ve refrakter malzemesi gibi alanlarda da uygulanmaktadır [1].

3.4 Dünyadaki TiB_2 Üretimi ve Ticareti

Dünyadaki TiB_2 üretimi 1997 yılında 80 ton miktarındadır. Bu miktar 2000'li yıllarda 100 tona kadar çıkmıştır. Bu miktarın büyük çoğunluğu buharlaştırma kayıkçığı yapımında kullanılmaktadır. TiB_2 tozunun fiyatı, tozun özelliklerine göre değişmekle beraber 15-35 $/kg civarındadır. Dünyadaki başlıca titanyum diborür üreticileri Amerika ve Batı Avrupa'da bulunmaktadır. TiB_2 üreticileri ve ülkeleri Tablo 3.4'te verilmiştir [1].

Tablo 3.4 : Dünyadaki TiB_2 Üreticileri

Ülke	Firma	İletişim
Amerika	Advanced Refractory Technologies Inc.	699 Hertel Ave. Buffalo, NY 14207 U.S.A. Website: www.art-inc.com
	Advanced Ceramics Corp.	P.O. Box 94924 Cleveland, OH 44101 U.S.A Website: www.advceramic.com
	Ceradyne Inc.	3169 Redhill Ave. Costa Mesa, CA 92626 U.S.A Website : www.ceradyne.com
	G.E. Advanced Ceramics	Website: www.advceramics.com
Almanya	H.C. Starck	Website: www.hcstarck.com

3.5 TiB_2'nin Üretim Yöntemleri

TiB_2'nin literatürde yer alan çok çeşitli üretim yöntemleri vardır. Bunlar karbotermik redüksiyon, metalotermik redüksiyonu takiben asitte çözümlendirme, ergimiş tuz elektrolizi, toz metalurjisi ve aerosol prosesi yöntemleridir. Ancak ticari TiB_2 üretimi karbotermik yöntemle; TiO_2, B_4C ve karbon kullanılarak yapılmaktadır [2].

3.5.1 Karbotermik redüksiyon ile TiB_2 üretimi

Karbotermik redüksiyon, oksit formunda olmayan karbür, borür ve nitrürlerin üretiminde kullanılan ve farklı metodlarla uygulanabilen bir üretim yöntemidir. Karbürlerin üretimi için yüksek sıcaklıkta karbon ve metal oksit arasında gerçekleştirilen reaksiyon yeterlidir. Borürlerin sentezi için metal oksit ve karbonun yanı sıra bor kaynağı olarak elementer bor veya bor içeren bir karbon kaynağı kullanılması gereklidir. Nitrürlerin üretimi ise azot gazı veya azot içeren hammaddeler ile yapılmaktadır. Bütün durumlarda karbotermik redüksiyon çok enerji gerektiren endotermik reaksiyonlar sonucunda gerçekleşir. Yan ürün olarak CO gazı açığa çıkar. Karbotermik redüksiyonun termodinamik olarak gerçekleşmesi ancak çok yüksek sıcaklıklarda mümkündür [6].

Karbotermik redüksiyon yöntemi ile TiB_2 tozu üretimi için iki ayrı metod vardır [2]:

$TiO_2 + 1/2B_4C + 3/2\ C \leftrightarrows TiB_2 + 2CO$ **(3.1)** [2]

$TiO_2 + B_2O_3 + 5C \leftrightarrows TiB_2 + 5CO$ **(3.2)** [2]

(3.1) ve (3.2) no'lu reaksiyonlar arasındaki tek fark başlangıç malzemeleridir. Kimyasal sistem olarak iki reaksiyon birbirine çok benzer ancak (3.2) no'lu reaksiyon sonucunda (3.1) no'lu reaksiyona göre daha fazla CO açığa çıkar. Ayrıca (3.1) no'lu reaksiyon (3.2)'ye göre daha düşük sıcaklıkta ve daha az enerji harcayarak gerçekleşir. (3.2) no'lu reaksiyonun hammaddesi olan B_2O_3 düşük sıcaklıkta eriyerek buharlaşmaya başladığı için, (3.1) no'lu reaksiyon endüstriyel uygulamalarda tercih edilen yöntemdir [2].

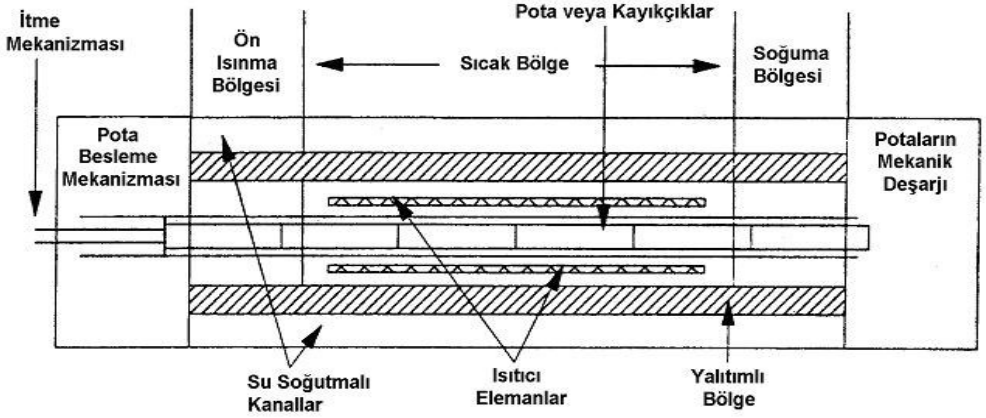
TiO_2, B_4C ve karbondan ticari karbotermik TiB_2 üretimi dışında, literatürde birbirinden farklı karbotermik üretim çalışmalarına rastlanmaktadır. Bunlar; karbotermik redüksiyon yöntemi ile TiB_2 sentezi ve sıcak preslenerek özelliklerinin optimizasyonu [8], karbotermik redüksiyon yöntemi ile nano boyutta TiB_2 tozu sentezi [9], B_4C ile karbon kaplı TiO_2'den TiB_2 tozu üretimi [10], TiO_2, B_2O_3 ve grafitten öğütmeyi takiben karbotermik redüksiyon ile TiB_2 sentezi [11] ve TiO_2, H_3BO_3 ve mısır nişastasından düşey reaktörde hızlı karbotermik redüksiyon ile çok ince TiB_2 tozu üretimi çalışmalarıdır [12].

3.5.1.1 Karbotermik redüksiyon yöntemi ile ticari TiB_2 üretimi

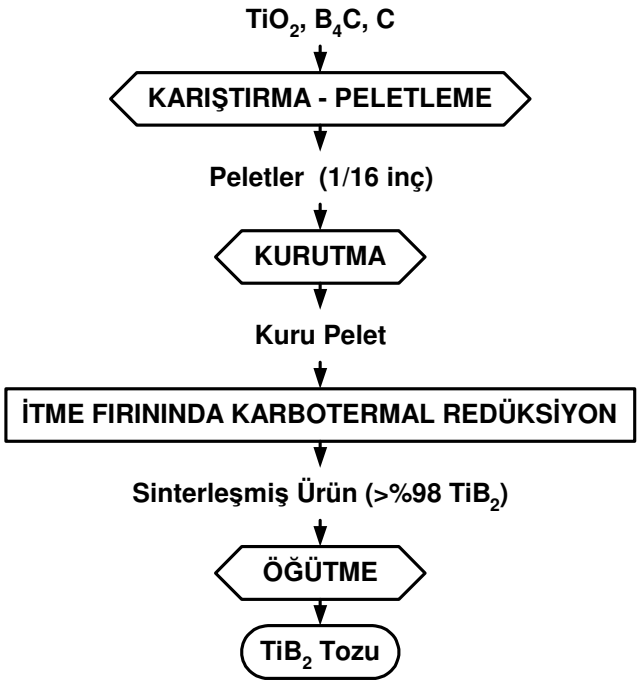
Endüstride karbotermik redüksiyon yolu ile TiB_2 üretimi; TiO_2 B_4C ve C karası ile hazırlanan hammadde karışımının pelet haline getirilerek itme fırınında[4] (Şekil 3.3) reaksiyona girmesi ile gerçekleştirilir. Ticari karbotermik TiB_2 üretiminin akım şeması Şekil 3.4'te gösterilmiştir. 1400 ^oC'ye kadar yavaş bir ön ısıtma yapıldıktan sonra fırın sıcaklığı hızlı bir şekilde 2000 ^oC'ye çıkartılır. 1 saat sonunda reaksiyonunun % 99'u tamamlanabilmektedir. Oksidasyonun engellenmesi amacı ile reaksiyon ürününün yavaş bir şekilde soğutulması gerekir. Yüksek sıcaklıkta yapılan

[4] İtme fırını, düşey veya yatay olarak iki tiptir ve genelde ısıl işlem ve seramik malzemelerin sürekli üretiminde kullanılan bir yüksek sıcaklık (>1500^oC) fırınıdır. Şekil 2.5'te görüldüğü gibi itme fırını ön ısınma bölgesi, sıcak bölge ve soğuma bölgesi olarak üç ana bölümden oluşur. Ana işlemin gerçekleştirildiği bölge sıcak bölgedir. Katı malzemenin kayıkçık veya potalarla bir itme sistemi tarafından beslendiği fırına reaksiyon gazı veya süpürücü gazda verilebilmektedir. İtme fırını diğer üretim fırınlarından farklı olarak, beslenen bütün hammaddelerin aynı kimyasal ve termal ortama maruz kaldığı bir sistem olup, sabit kalitede ürün elde edilebilen bir fırındır [7].

karbotermik redüksiyon işlemi sonucunda elde edilen reaksiyon ürünü sinterleştiği için ürünün toz haline getirilmesi amacı ile ikincil işlem olarak öğütme yapmak gerekmektedir. Titreşimli veya bilyalı öğütücü ile öğütme işlemi gerçekleştirilerek istenilen toz boyutu elde edilir. Kim ve McMurtry tarafından üretilen tozun kimyasal analizi Tablo 3.5'te verilmiştir. Elde edilen ürün borca zengin, % 98 ve üzerinde safiyette TiB_2'den oluşmaktadır. Üründeki ana safsızlık kalıntı karbon ve oksijenin reaksiyonu ile ortaya çıkan titanyum oksikarbürdür ($TiC_{1-x}O_x$) [2].



Şekil 3.3 : Yüksek Sıcaklıkta Seramik Tozlarının Üretiminde Kullanılan İtme Fırını [7]



Şekil 3.4 : Ticari Karbotermik TiB_2 Üretimi Akış Diyagramı [2]

Tablo 3.5 : Karbotermik Yöntemle Üretilmiş TiB_2'nin Elementer Analizi [2]

Element	Miktar (% ağ.)
Ti	66,7
B	31,6
C	0,3-0,4
O	0,2-0,3
N	0,2

3.5.1.2 Karbotermik redüksiyon yöntemi ile TiB_2 sentezi ve sıcak preslenerek özelliklerinin optimizasyonu

Subramanian ve arkadaşları TiO_2, B_4C ve C tozlarından yola çıkarak farklı sıcaklıklarda, karbotermik redüksiyon yöntemi ile TiB_2 sentezi yapmışlar ve elde edilen ürünün sinterleşme kabiliyetini inceleyerek fiziksel, mekanik, termodinamik özelliklerinin optimizasyonunu gerçekleştirmişlerdir [8].

Karbotermik redüksiyon yöntemi ile TiB_2 sentezi (3.3) eşitliğince gerçekleştirilmiştir [8].

$$2TiO_{2(k)} + B_4C_{(k)} + 3C_{(k)} \leftrightarrows 2TiB_{2(k)} + 4CO_{(g)} \quad \textbf{(3.3)} \text{ [8]}$$

Hammadde olarak %98 safiyette B_4C, %99 safiyette Merck TiO_2 ve %99,4 safiyette petrokok tozları kullanılmıştır. Tozlar 250 ^oC'de kurutularak nem içeriklerinden arındırılmışlardır. (3.3) eşitliğince gereken stokiometrik oranda (64.53:22.59:12.89) tozlar ile hazırlanan karışım 4 saatlik bir karıştırma işleminden sonra 280 MPa basınç altında peletlenmişlerdir. Hazırlanan peletler $4x10^{-5}$ mbar vakum altındaki indüksiyon fırınında 1230, 1360, 1500, 1600, 1700 ve 1800 ^oC sıcaklıklarda ve her sıcaklıkta 3 saat süresince bekletilmişlerdir. Sentezleme sonrasında yapılan analizlerde elde edilen sonuçlar Tablo 3.6'da verilmiştir [8].

Tablo 3.6 : Karbotermik Redüksiyon Yöntemi ile Sentezlenen TiB_2 Peletlerinin Özelliklerinin Karşılaştırılması [8]

Sıcaklık (^oC)	Ağırlık Kaybı (%)	Yapıdaki Fazlar	Karbon İçeriği (%)
1230	9,48	TiB_2, Ti_3B_4, TiO_2, Ti_2O_3, Grafit	Çok yüksek
1360	28,50	TiB_2, Ti_3B_4, Ti_2O_3, Grafit	Çok yüksek
1500,1600,1700	~ 40,00	TiB_2	2-4
1820	47,00	TiB_2	0,6

1500 ^{o}C'nin altındaki sıcaklıklarda ağırlık kaybının çok düşük olduğu dolayısı ile reaksiyonun tam olarak gerçekleşmediği ve yapıda TiB_2 dışında fazlar olduğu tespit edilmiştir. 1500-1800 ^{o}C'ler arasında ise karbon içeriğinin çok fazla olduğu görülmüştür. Ancak 1800 ^{o}C'nin üzerinde teorik ağırlık kaybına yakın oranda bir ağırlık kaybı gerçekleşmiştir. Bu sıcaklıkta elde edilen TiB_2 istenilen safiyette, düşük karbon ve oksijen oranına sahiptir [8].

1820 ^{o}C'de elde edilen ürün zayıf bir şekilde sinterleşmiş, kolayca dağılabilen yapıda peletler halindedir [8].

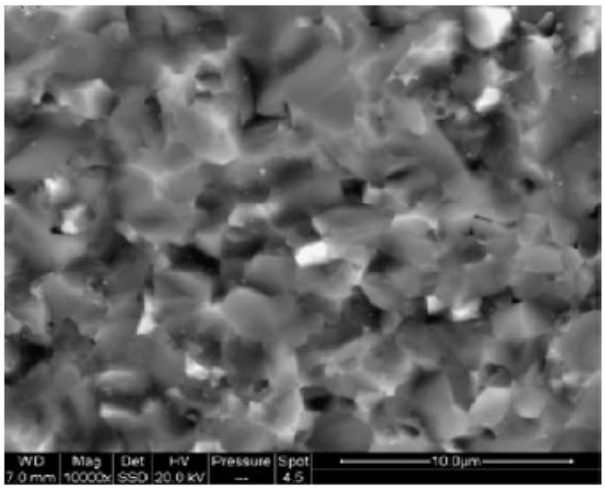
Yoğun yapıda ve sağlam TiB_2 peletleri elde etmek için, reaksiyon ürünü peletler mikron mertebesine öğütülmüş, daha sonra 1 x 10^{-5} mbar vakum altında 32 MPa basınç uygulanarak sıcak preslenmişlerdir. Sıcak presleme iki farklı sıcaklıkta (1700 ve 1800 ^{o}C) 1 saat süresince gerçekleştirilmiştir. Sıcak presleme sonucunda elde edilen ürünlerin özellikleri Tablo 3.7'de verilmiştir. Sıcak presleme işlemi için 10 mm çapında yüksek yoğunluklu grafit kalıp kullanılmıştır. Peletlerin yoğunluğu Arşimet prensibine dayanarak ölçülmüştür [8].

Tablo 3.7 : Sıcak Preslenmiş TiB_2 Peletlerinin Özelliklerinin Karşılaştırılması [8]

Sıcaklık (^{o}C)	Yoğunluk (%)	Sertlik (GPa)
1700	88 ρ_{th}	6-7
1800	97,56 ρ_{th}	23-26

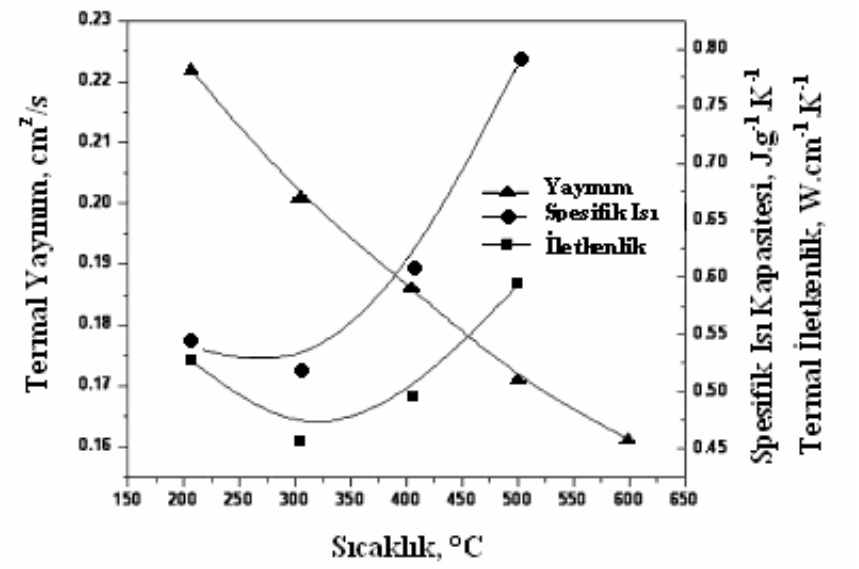
1700 ^{o}C'de gerçekleştirilen sıcak presleme işlemi sonrasında istenilen yoğunluk sertlik değerine ulaşılamamıştır. Sertliğin düşük olmasının sebebi malzemenin yapısındaki porların varlığıdır. 1800 ^{o}C'de mükemmel yoğunluk (97,56 ρ_{th}) ve sertlik (23-26 GPa) değerlerine ulaşılmıştır. Bu değerler daha önce yapılmış olan çalışmalar sonucunda elde edilen değerlerden daha üstündür. Diğer özelliklerin değerlendirilmesi 1800 ^{o}C'de elde edilen ürün üzerinden yapılmıştır [8].

1800 ^{o}C' de elde edilen sıcak preslenmiş TiB_2'nin kırılmış yüzeyinin geçirimli elektron mikroskobu görüntüsü Şekil 3.5'de verilmiştir. Ortalama tane boyutu 2-3 µm civarındadır. Kırılma çeşidinin interkristal yapıda olduğu görülmektedir [8].



Şekil 3.5 : 1400 ^{o}C'de %108,75 C İçeren Harmandan Elde Edilen TiB_2'nin Geçirimli Elektron Mikroskobu Görüntüsü [8]

Numunenin kırılma tokluğu 5,3 MPa $m^{1/2}$ olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan termal yayınım, spesifik ısı kapasitesi ve termal iletkenlik değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi Şekil 3.6'de gösterilmiştir.



Şekil 3.6 : 1800 ^{o}C'de Sıcak Preslenmiş TiB_2 Peletlerinin Termal Özellikleri [8]

Termal yayınım değerinin 0,22 cm^2/saniye'den 0,16 cm^2/saniye'ye düzenli bir şekilde düştüğü gözlemlenmektedir. Ancak spesifik ısı (C_p) ve termal iletkenlik (λ) değerleri 300 ^{o}C'ye kadar düşme eğiliminde olup sıcaklığın artmasıyla artma eğilimi göstermektedir. Numunenin termal iletkenliği oda sıcaklığında 50 W/m/K, 500 ^{o}C'de 60 W/m/K olarak hesaplanmıştır [8].

3.5.1.3 Karbotermik redüksiyon yöntemi ile nano boyutta TiB_2 tozu sentezi

Kang ve Kim; TiO_2, B_2O_3 ve C tozlarının karışımından yola çıkarak karbotermik redüksiyon yöntemi kullanarak 1500 ^oC'de farklı sürelerde hızlı ısıtma ve soğutma tekniği ile nano boyutta TiB_2 parçacıkları elde etmişlerdir [9].

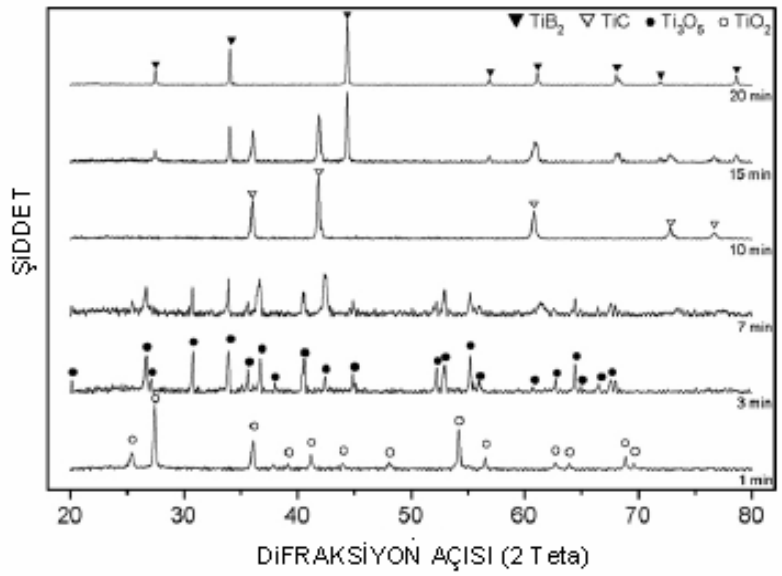
Karbotermik redüksiyon (3.4) ve (3.5) eşitliklerince gösterilen iki aşamada gerçekleştirilmiştir [9].

$$TiO_{2(k)} + 3C_{(k)} \leftrightarrows TiC_{(k)} + 2CO_{(g)} \quad \textbf{(3.4)} \text{ [9]}$$

$$TiC_{(k)} + B_2O_{3(s)} + 2C_{(k)} \leftrightarrows TiB_{2(k)} + 3CO_{(g)} \quad \textbf{(3.5)} \text{ [9]}$$

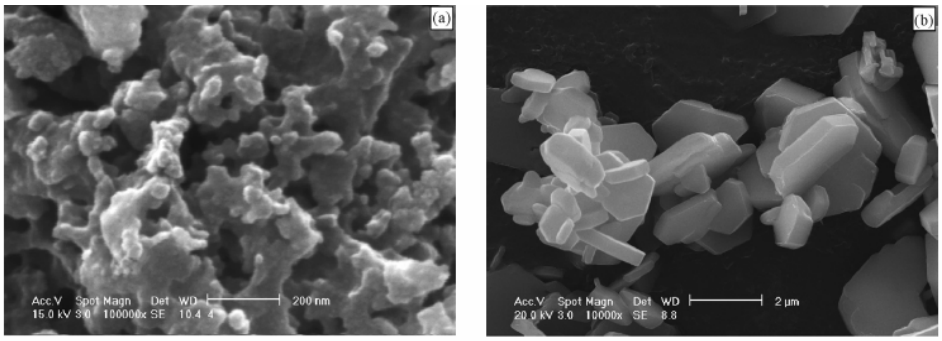
Deneylerde kullanılan TiO_2, 20-30 nm toz boyutuna ve 50±15 m^2g^{-1} yüzey alanına sahip Degussa P25 markadır. B_2O_3 %99,9 safiyettedir. Hammaddeler, TiO_2: B_2O_3:C=1:2:5 molar karışım oranında kullanılmıştır. Tozlar bilyalı öğütücü 2 saat süre ile karıştırılmıştır. Elde edilen karışım 70 ^oC'de kurutulmuş ve 100 meşlik elekten geçirilmiştir. Karışım kalıntılardan arındırılmak için 500 ^oC'de argon atmosferinde 1 saat süresi ile kavrulmuştur. Hazırlanan karışım, ısıtma bölgesi 1500 ^oC, soğutma bölgesi ise 150 ^oC sıcaklığa sahip olacak şekilde hazırlanmış fırının ısıtma bölgesine bir grafit pota içerisinde şarj edilmiştir. Argon gazı atmosferi altında hızlı ısıtma işlemi farklı sürelerde (1, 3, 7, 10, 15, 20 dakika) gerçekleştirildikten sonra grafit pota soğutma bölgesine çekilerek ani soğutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürün 12 saat süresince bilyalı öğütücüde metanol yardımı ile öğütülmüştür. Ürünlerin X-ışını analizleri Şekil 3.7'de verilmiştir [9].

3 dakikalık deney sonucunda elde edilen numunenin yapısında TiO_2 fazının kaybolduğu onun yerine Ti_3O_5 fazının ortaya çıktığı görülmektedir. Yanma süresi 10 dakika çıkartıldığında ise Ti_3O_5 piklerinin aniden kaybolduğu ve TiC fazının yapıda yer aldığı gözlemlenmektedir. TiB_2 pikleri ancak 15 dakika'lık deney süresine çıkıldığında belirmeye başlamıştır. Bu sürede yapılan deney sonucunda elde edilen tozun yapısında TiB_2 ve TiC fazları bir arada bulunmaktadır. TiB_2 oluşumunun tam olarak 1500 ^oC sıcaklıkta 20 dakika süre ile yapılan deneyde gerçekleştiği tespit edilmiştir [9].



Şekil 3.7 : Hızlı Isıtma ve Soğutma Tekniği ile Karbotermik Redüksiyon Yöntemi Kullanılarak 1500 ^{o}C'de Elde Edilmiş TiB_2 Tozlarının X-ışını Analizleri [9]

Şekil 3.8'de 1500 ^{o}C sıcaklıkta 20 dakika süre ile gerçekleştirilen TiB_2 sentezi sonrasında elde edilen tozların (a) hızlı soğutma yapıldıktan sonra (b) hızlı soğutma yapılmadan önceki morfolojileri gösterilmektedir.



Şekil 3.8 : 1500 ^{o}C'de 20 Dakika Süresince Karbotermik Redüksiyon Yöntemi ile Sentezlenmiş TiB_2 Tozunun (a) Hızlı Soğutma İşlemi Sonrasında, (b) Hızlı Soğutma İşlemi Öncesindeki Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüleri [9]

Hızlı soğutma işleminin uygulandığı numune sonucunda elde edilen aglomere olmuş tozun ortalama tane boyutu 500 nm civarındadır. Bu toz yaklaşık 100 nm'lik tane boyutuna sahip daha küçük parçacıklardan oluşmuştur. Bu boyuta inebilmek amacı ile 1500 ^{o}C sıcaklıkta 20 dakika süre bekletilmiş ve daha sonra hızlı soğutulmuş toz 12 saat boyunca bilyalı değirmende öğütülmüştür. Bu işlemin sonucunda aglomere olmuş parçacıklar dağılarak 80 nm boyutunda çok daha küçük tanecikli parçacıklara dönüşmüştür. Elde edilen ürünün karbon içeriği %10,3 oksijen içeriği ise %7'dir [9].

3.5.1.4 B_4C ve karbon kaplı TiO_2'den TiB_2 tozu üretimi

Koc ve Hodge B_4C ve karbon kaplı TiO_2'nin redüksiyonu ile TiB_2 sentezini araştırmışlardır. Hammadde olarak % 70 anataz ve % 30 rutilden oluşmakta olan, 50 m^2/g yüzey alanına sahip Degussa P-25 TiO_2 ve 18 m^2/g yüzey alanına sahip B_4C kullanılmıştır. TiO_2 tozunun yüzeyi, 10 cm çapında ve 35 cm uzunluğunda bir paslanmaz çelik tübün içinde propilenin (C_3H_8) parçalanma sıcaklığında karbon ile kaplanmıştır. Karbonla kaplama işlemi sonucunda üç farklı karbon içeriğine sahip karbon kaplı TiO_2 tozu sentezlenmiştir. Tozların karbon içeriği (3.6) eşitliğince gereken stokiyometrik karbondan % 2,73, % 8,75 ve % 10,68 daha fazla olarak seçilmiştir [10].

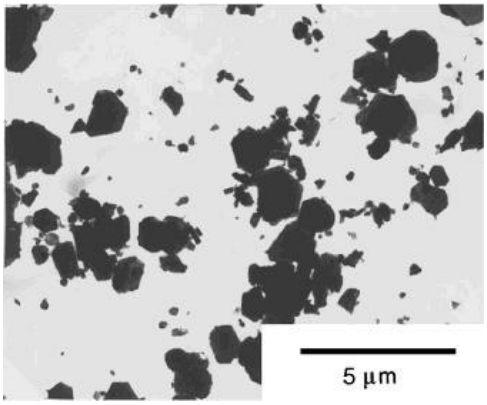
$$2TiO_{2(k)} + 3C_{(k)} + B_4C_{(k)} \leftrightarrows 2TiB_{2(k)} + 4CO_{(g)} \qquad \textbf{(3.6)}\ [10]$$

Karbonla kaplanan TiO_2, (3.6) no'lu reaksiyon için gereken stokiyometrik B_4C miktarı ile mekanik olarak karıştırılmıştır. Hazırlanan harmanlar, 2 litre/dakika argon gazı ile CO süpürülmesi yapılan tüp fırında 1400^oC'de 2 saat bekletilmiştir. Isıtma ve soğutma hızı 4 ^oC/dakika' dır. Elde edilen TiB_2 tozlarının özellikleri ile ticari H. C. Starck TiB_2 tozunun özellikleri Tablo 3.8'de verilmiştir [10].

Tablo 3.8 : B_4C ve Karbon Kaplı TiO_2'den Üretilen TiB_2 Tozları İle Ticari H. C. Starck TiB_2 Tozunun Özelliklerinin Karşılaştırılması [10]

Numune	1400^oC'deki ağırlık kaybı (%)	Yüzey alanı (m^2/g)	Karbon (%)	Oksijen (%)	Ortalama toz boyutu (μm)
%102.73 C'lu harmandan elde edilen ürün	34,8	2,0	0,0671	12,4	-
%108.75 C'lu harmandan elde edilen ürün	45,9	7,25	1,69	1,66	0,7-0,9
%110.68 C'lu harmandan elde edilen ürün	47,4	19	4,48	2,02	-
H. C. Starck TiB_2	-	3,25	0,25	2,0	1-3

Üretilen 3 tozun X-ışını analizlerinde sadece TiB_2 fazına rastlanmıştır. Yapıda karbon veya oksijen gazının görülmemesinin sebebi bu maddelerin kristal yapıda olmamaları ile açıklanabilir. Elde edilen TiB_2 tozu aglomere olmamış ve küresel yapıdadır. (3.6) eşitliğine göre, CO oluşumu ile gerçekleşecek teorik ağırlık kaybı % 44,62'dir. % 110,68 karbonlu karışımdan üretilen TiB_2 tozunun geniş yüzey alanına sahip olması tozun yüksek karbon içeriği ile ilgilidir. Tablo 3.8 % 108,75 karbon içeren harmanın üstünlüğünü açıkça ortaya koymaktadır. İstenilen tane boyutunda ve yüksek safiyette TiB_2 üretimi gerçekleştirilmiştir. % 108,75 karbon içeren harmandan elde edilen ürünün geçirimli elektron mikroskobu görüntüsünden (Şekil 3.9) tozun küresel, aglomere olmamış yapıda ve mikronaltı partiküllerden oluştuğu anlaşılmaktadır [10].



Şekil 3.9 : 1400 ^{o}C'de %108,75 C İçeren Harmandan Elde Edilen TiB_2'nin Geçirimli Elektron Mikroskobu Görüntüsü [10]

3.5.1.5 Öğütmeyi takiben karbotermik redüksiyon ile TiB_2 sentezi

Literatürde karbotermik redüksiyon yöntemi ile TiB_2 üretiminin reaksiyon sıcaklığının düşürülmesi üzerine bir çok çalışma yapılmıştır. Bunlardan bazıları bor kaynağını değiştirmeyi (TiO_2 yerine $FeTiO_3$ kullanılması) denemişler ancak prosesin ek bir liç işlemi gerektirmesi ve yöntemin oldukça pahalı olması nedeni ile başarılı olamamışlardır. Bunun yanı sıra literatürde yapılan çalışmalarda karbotermik redüksiyon öncesi hammadde karışımının öğütülmesinin karbotermik redüksiyonun daha düşük sıcaklıklarda hızlı bir şekilde gerçekleşmesini sağladığını göstermektedir [11].

Welham yaptığı çalışmada karbotermik redüksiyon yöntemi ile TiB_2 üretimi için öğütme işleminin ve süresinin karbotermik redüksiyon üzerindeki etkilerini incelemiştir [11].

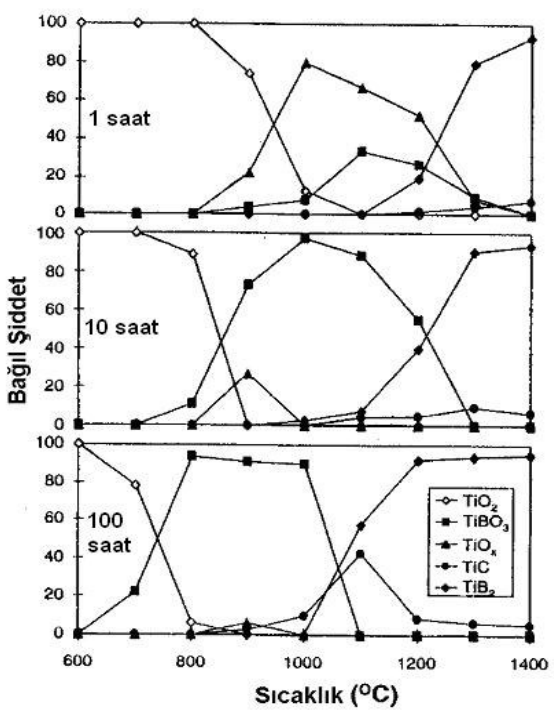
Hammadde olarak % 99,99'dan daha saf 0,2 - 0,3 μm toz boyutunda pigment kalitede rutil, % 99'dan daha saf 50 μm altı toz boyutunda camsı B_2O_3 ve % 99 safiyette 10 μm altı toz boyutunda grafit kullanılmıştır. Hammaddeler 110 ^oC'de 24 saat süresince kurutulduktan sonra (2.5) eşitliğince gereken stokiyometrik grafit miktarının ağırlıkça % 10 fazlası kullanılarak karıştırılmıştır [11].

$$TiO_2 + B_2O_3 + 5C \leftrightarrows 5CO + TiB_2 \qquad \textbf{(3.7)} \text{ [11]}$$

Hammadde karışımı 1, 10 ve 100 saat boyunca bilyeli değirmende 43:1 bilye/toz ağırlık oranı ile 10^{-2} Pa vakum altında öğütülmüştür. Öğütme sonucunda elde edilen harmanlar alümina kayıkçıkların içerisine yerleştirilip argon atmosferi altında tüp fırında 600^{o}C, 700 ^{o}C, 800 ^{o}C, 900 ^{o}C, 1000 ^{o}C, 1100 ^{o}C, 1200 ^{o}C, 1300 ^{o}C, 1400 ^{o}C ve 1500^{o}C' lerde 1 saat (ısıl işlem) bekletilmiştir. Elde edilen ürünlere X-ışını analizi yapılmış ve ürünlerin içindeki fazların yüzdeleri belirlenmiştir [11].

Öğütme süresi uzadıkça bütün sıcaklıklarda meydana gelen ağırlık azalmasının arttığı tespit edilmiştir. Verilerden yola çıkılarak çizilen Arrhenius tipi ağırlık kaybı-sıcaklık grafiği sayesinde ağırlık değişiminin iki ayrı reaksiyon ile gerçekleştiği bulunmuştur. Düşük sıcaklık reaksiyonu 10 ve 100 saat öğütülmüş numunelerde daha düşük aktivasyon enerjisine sahip olup, daha hızlı gerçekleşmektedir. Yüksek sıcaklık reaksiyonu her öğütme süresi için aynı aktivasyon enerjisine sahip olmuştur. Karbotermik redüksiyon reaksiyonu sonucu elde edilen ürünlere 1200 ^{o}C'de azot gazı atmosferi altında ikincil bir ısıl işlem uygulanmıştır. İzotermal ısıl işlemden sonra elde edilen tozların yapısındaki fazların dağılımı Şekil 3.10'da görülmektedir [11].

İzotermal ısıl işlemden sonra elde edilen tozlara yapılan X-ışını analizlerinde özellikle 1 saat öğütülmüş harmanlarda TiO_x olarak adlandırılan Magneli fazlarına rastlanmıştır. Bu fazlar TiO_2'nin tam indirgenmemiş hali olmakla beraber, birbirlerinden ayrılmaları zor olduğu için TiO_x genel ifadesi ile tanımlanmıştır. Analiz sonuçları incelendiğinde artan sıcaklık ve öğütme süresi ile Magneli fazlarının miktarında azalma gözlenmektedir. 1 saatlik öğütmeden sonra yapılan ısıl işlemlerde düşük sıcaklık ürünü Magneli fazlarının yapıya hakim olduğu görülmektedir [11].



Şekil 3.10 : İzotermal Isıl İşlem Sonrasında Oluşan Fazların Karbotermik Redüksiyon Öncesinde Yapılan Farklı Öğütme Sürelerine Bağlı Gösterimi [11]

10 ve 100 saatlik öğütmeden sonra gerçekleştirilen ısıl işlemlerde ise ilk kademenin (3.8) eşitliği gereğince $TiBO_3$ oluşumu olduğu belirlenmiştir [11].

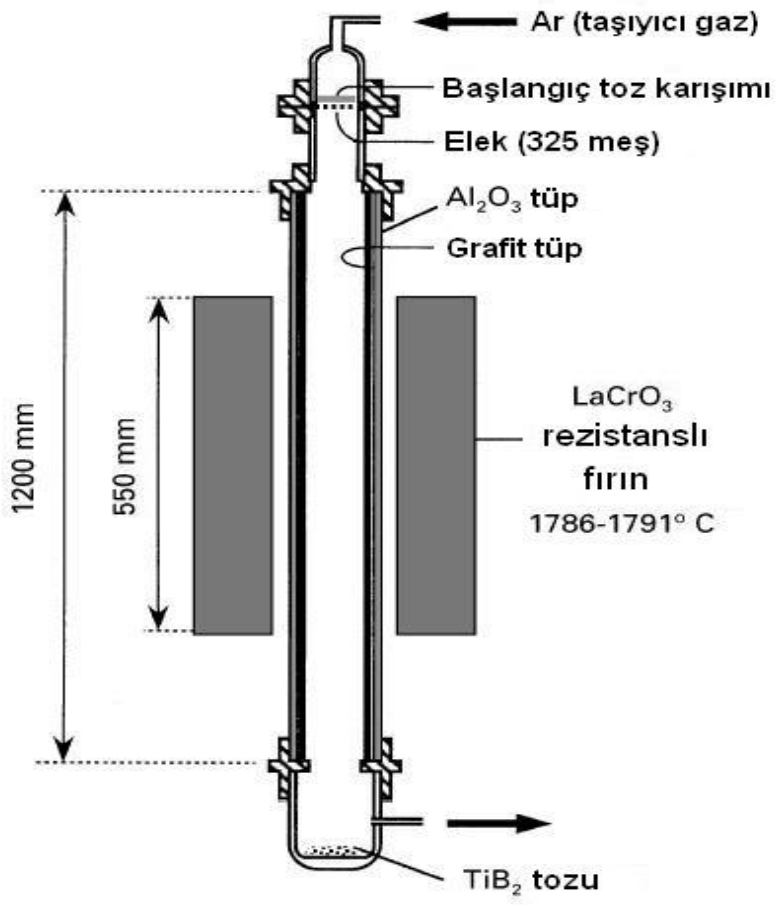
$$2TiO_2 + B_2O_3 + C \leftrightarrows 2TiBO_3 + CO_{(g)} \quad \textbf{(3.8)} \text{ [11]}$$

İkinci reaksiyon kademesi - öğütme süresinden bağımsız olarak - $TiBO_3$'ün TiB_2'ye redüksiyonudur [11].

Yapılan deneylerde TiB_2 oluşumunun 100 saat öğütülmüş harmanda 1200 ^oC'de 1 saatte, 1 saat öğütülmüş harmanda ise 1400 ^oC'de 1 saatte tamamen gerçekleştiği saptanmıştır. Reaksiyon iki kademeden oluşmaktadır. Birinci kademe TiO_2'nin Ti_nO_{2n-1} veya $TiBO_3$'e redüksiyonu, ikinci kademe ise oluşan bu fazların TiB_2'ye redüksiyonudur. Birinci reaksiyon adımının gerçekleşmesi için gereken sıcaklık öğütme süresinin artması ile azalma göstermiştir. Reaksiyon kademeleri öğütme süresi ile bağlantılıdır. Öğütme süresinin reaksiyon sürecini de etkilediği tespit edilmiştir. Öğütme süresi arttıkça $TiBO_3$ ve TiC oluşumunun arttığı gözlemlenmiştir. İkinci reaksiyon kademesinin hızı B_2O_3'ün redüksiyon hızına bağlıdır. 1 saatin üzerinde öğütme ve ısıl işlem sonucu elde edilen ürün 1 μm'dan küçük toz boyutu ile ticari üründen daha incedir [11].

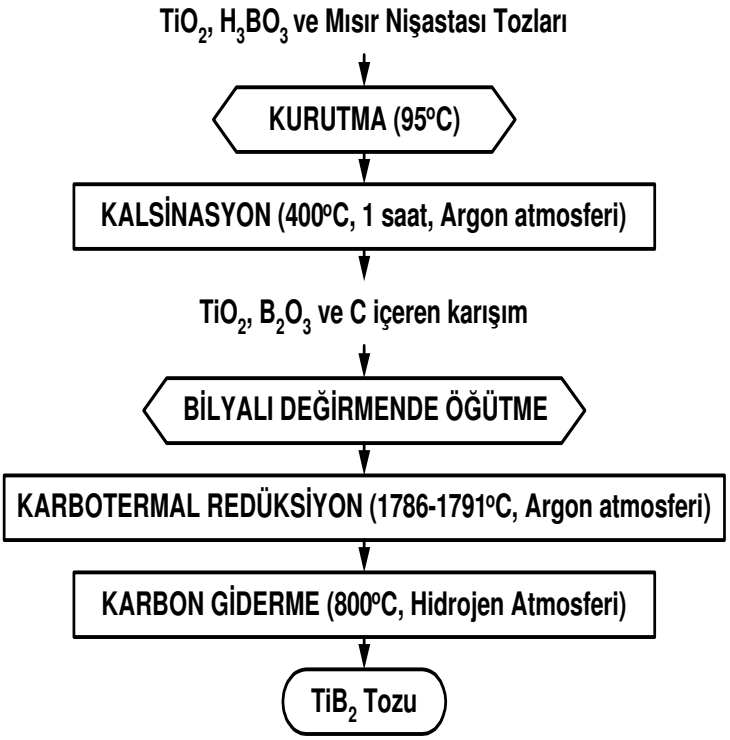
3.5.1.6 Hızlı karbotermik redüksiyon yöntemi ile düşey reaktörde çok ince taneli TiB_2 tozu üretimi

Saito ve arkadaşları tüp şeklindeki düşey bir reaktörde (Şekil 3.11) argon gazı atmosferinde karbotermik redüksiyon yöntemi ile çok ince taneli TiB_2 tozu elde etmişlerdir. Hammadde olarak TiO_2, H_3BO_3 ve mısır nişastası karışımı kullanılmıştır. Karışım 400 ^oC'de argon gazı atmosferinde 1 saat süresince kalsine edilmiş, böylelikle mısır nişastasının karbon kaynağı haline gelmesi ve borik asitin B_2O_3'e dönüşmesi sağlanmıştır. Kalsine edilmiş malzeme bilyeli değirmende 4-12 saat süresi boyunca öğütülerek 30 µm tane boyutuna indirgenmiştir.



Şekil 3.11 : Hızlı Karbotermik Redüksiyon İçin Kullanılan Düşey Reaktör [12]

Prosesin akım şeması Şekil 3.12'de verilmiştir [12].



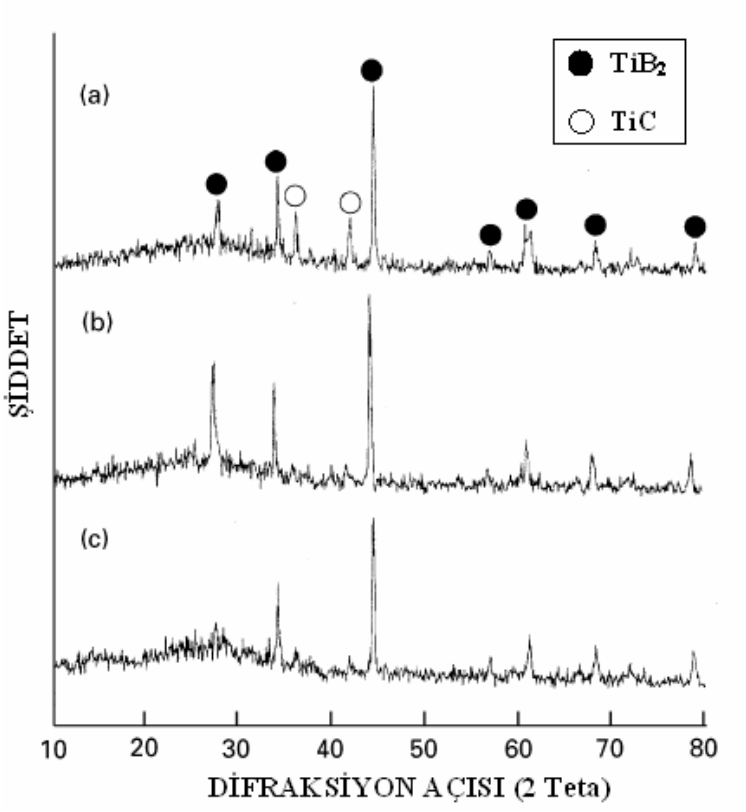
Şekil 3.12 : Hızlı Karbotermik Redüksiyon Prosesinin Akım Şeması [12]

Karbotermik redüksiyon düşey reaktörde (3.9) ve (3.10) eşitliklerine göre gerçekleşmektedir [12].

$$TiO_{2(k)} + 3C_{(k)} \leftrightarrows TiC_{(k)} + 2CO_{(g)} \quad \textbf{(3.9)} \text{ [12]}$$

$$B_2O_{3(s)} + TiC_{(k)} + 3C_{(k)} \leftrightarrows TiB_{2(k)} + 3CO_{(g)} \quad \textbf{(3.10)} \text{ [12]}$$

Hazırlanan hammaddeler reaktörün en üst bölgesindeki 235 meşlik elekten geçmekte ardından reaktörün 4-5 cm uzunluğundaki sıcak bölgesinden (1786-1791 ^{o}C) geçip reaktörün alt kısmında toplanmaktadır. Deney süresince reaktöre sürekli argon gazı üflemesi yapılmaktadır. Argon taşıyıcı gazının ortalama üflenme hızı 4 cm/s'dir. Hammadde tozlarının serbest düşüş hızları 1 cm/s olduğundan reaktörün sıcak bölgesinde kalış süreleri yaklaşık 1 saniyedir. Elde edilen ürüne yapılan X-ışını analizleri Şekil 3.13'de gösterilmiştir. Reaksiyon öncesinde yapılan karıştırmanın etkisi açısından bakıldığında, TiC piklerinin yok olması için gerekli karıştırma süresinin minimum 8 saat olduğu görülmektedir. Karbotermik redüksiyon reaksiyonu sırasında B_4C oluşumu meydana gelmediği tespit edilmiştir [12].



Şekil 3.13 : Reaksiyon Öncesinde a) 4 Saat, b) 8 Saat, c) 12 Saat Öğütme İşlemi Uygulanmış Ürünlerin Hızlı Karbotermik Redüksiyon Sonrasındaki X-ışını Analizleri [12]

Karbotermik redüksiyon için optimum hammadde bileşimi $TiO_2 : B_2O_3 : C = 1 : 2 : 5,5$'dir. Optimum bileşimdeki hammadde ile elde edilen ürün safsızlık olarak % 6,4 serbest karbon içermektedir [12].

Karbotermik redüksiyonun aktivasyon enerjisinin hesaplanması amacı ile reaksiyon 1400, 1450 ve 1500 ^oC gibi daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmiş ve her sıcaklık için TiB_2 oluşum verimi hesaplanmıştır. Bu verilerle çizilen Arrhenius eğrisi ile aktivasyon enerjisinin 340 kj/mol olduğu tespit edilmiştir [12].

Karbon giderme işlemi 800 ^oC'de hidrojen atmosferinde 9 saat süresince gerçekleştirilmiştir. Elde edilen TiB_2 tozunun tane boyutu 80 nm olup karbon içeriği % 2,9'a kadar düşürülmüştür [12].

3.5.2 Metalotermik redüksiyon ile TiB_2 üretimi

Metalotermik redüksiyon, bir metal oksit veya metal halojenür ile diğer bir metal arasında meydana gelen bir yer değiştirme reaksiyonudur ve (3.11) eşitliğince ifade edilebilir [13].

$Me_IX + Me_{II} \leftrightarrows Me_I + Me_{II}X$ (X = oksijen, halojen) **(3.11)** [13]

Metalotermik redüksiyon işlemi, redükleyici olarak alüminyum kullanıldığında işlem alüminotermik redüksiyon, magnezyum kullanıldığında magnezyotermik redüksiyon, kalsiyum kullanıldığında kalsiyotermik redüksiyon, silisyum kullanıldığında silikotermik redüksiyon olarak adlandırılır [13].

Metalotermik redüksiyon işlemlerinin spesifik ısı değeri, reaksiyon sonucu oluşacak metal ve curuf fazlarının eridikten sonra, yoğunluk farkı ile birbirinden ayrılıp ayrılmayacağını belirten bir değerdir. Bir reaksiyonun spesifik ısı değeri, reaksiyon entalpisinin reaksiyon ürünlerinin ağırlıklarının toplamına bölünmesi ile hesaplanmaktadır. Bu değer - 4500 J/g'dan daha küçük ise reaksiyon patlayıcılardaki kadar şiddetli olmakta, - 2250 J/g'dan daha büyük ise açığa çıkan ısı ergitme ve metal-curuf faz ayrışması için yeterli olmamakta, - 2250 ile - 4500 J/g arasında ise metalotermik reaksiyon kontrollü ve kendiliğinden devam eden bir seyir göstermektedir. Eğer reaksiyonunun kendiliğinden ilerlemesi için yeterli ısı sağlanamıyorsa; şarj ön ısıtmaya tabi tutulabilir, ortama redükleyici metal ile reaksiyona girdiği zaman ısı verebilen maddeler ($NaClO_3$, $NaClO_3$, CrO_3 vb.) ilave edilebilir veya reaksiyon elektrik ark fırını kullanılarak gerçekleştirilebilir [13].

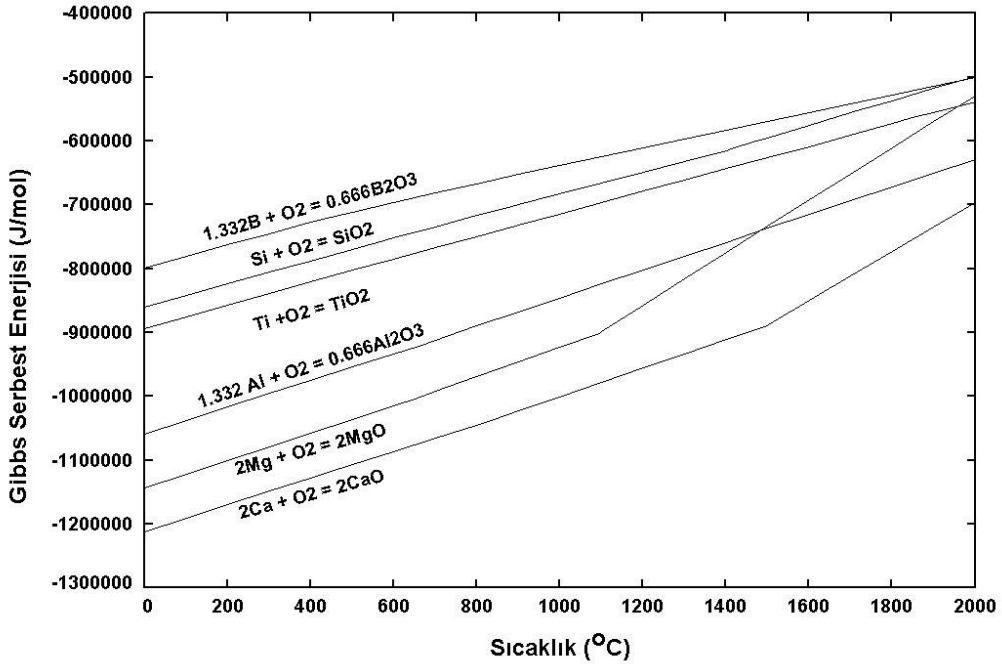
Literatürde, metalotermik redüksiyon yöntemi kullanılarak TiB_2 üretimi TiO_2 ve B_2O_3'ün uygun bir redükleyici ajan ile indirgenmesi ile gerçekleştirilmektedir. Metalotermik redüksiyonlar için kullanılan indirgeyiciler silisyum, alüminyum, magnezyum ve kalsiyumdur. Şekil 3.14'de metalotermik üretimde ismi geçen metaller ve ametallerin oksitlerinin oluşum serbest enerjileri görülmektedir. Şekil 3.14'e göre TiO_2 termodinamik olarak Si ile redüklenemediği için silisyum TiB_2 üretimi için uygun bir indirgeyici değildir. Alüminyum, magnezyum ve kalsiyum hem TiO_2 hem de B_2O_3'ü redükleyebildiği için, literatürde TiB_2 üretimi için kullanılan indirgeyicilerdir. (3.12), (3.13) ve (3.14) no'lu eşitliklere bakıldığında, magnezyum, alüminyum ve kalsiyum için reaksiyon spesifik ısı değerinin

reaksiyonun kendiliğinden ilerlemesi için yeterli olduğu görülmektedir [13].

$TiO_2 + B_2O_3 + 5Mg \leftrightarrows TiB_2 + 5MgO \quad \Delta H_{298} = 3949{,}59$ J/1 g ürün **(3.12)** [14]

$TiO_2 + B_2O_3 + 5Ca \leftrightarrows TiB_2 + 5CaO \quad \Delta H_{298} = 3538{,}98$ J/1 g ürün **(3.13)** [14]

$TiO_2 + B_2O_3 + 3{,}333Al \leftrightarrows TiB_2 + 1{,}6665Al_2O_3 \quad \Delta H_{298} = 3572{,}91$ J/1 g ürün **(3.14)** [14]



Şekil 3.14 : Bazı Metal Oksitlerin Oluşum Gibbs Serbest Enerjileri [14]

Literatürde, alüminyum ile yapılan redüksiyon çalışmasında Al_2O_3-TiB_2 kompoziti elde edilmiş [15]; kalsiyum ile gerçekleştirilen çalışmada TiO_2-Ca-B sisteminde, TiO_2 kalsiyum ile redüklenmesi ile oluşan Ti, elementer B ile tepkimeye girip TiB_2 oluşturmuş [16]; magnezyum ile yapılan çalışmalarda elde edilen MgO ve TiB_2'den oluşan karışık ürünler elde edilmiş ve liç (asitte çözümlendirme) ile saflaştırılarak TiB_2 elde edilmiştir [17, 18, 19].

3.5.2.1 Kalsiyotermik redüksiyon ile TiB_2 üretimi

Kudaka ve arkadaşları; TiO_2, kalsiyum ve amorf bor tozlarından hareketle kalsiyotermik redüksiyon ve bunu takiben asitte çözümlendirme yöntemleri kullanarak TiB_2 tozu üretmişlerdir. Hammadde olarak % 99,9 safiyette, 1 μm toz boyutundaki TiO_2; % 96,6 safiyette, 0,9 μm toz boyutundaki amorf bor ve % 98

safiyette 2-5 mm toz boyutundaki kalsiyum tozları kullanılmıştır. Hazırlanan hammadde karışımı gezegen tipi bilyelı öğütücüde öğütülmüştür. Öğütme sırasında meydana gelen reaksiyonlar (3.15) ve (3.16) denklemlerinde verilmiştir [16].

$TiO_2 + 2Ca \leftrightarrows Ti + 2CaO$ **(3.15)** [16]

$Ti + 2B \leftrightarrows TiB_2$ **(3.16)** [16]

Deneylerde stokiyometrik oranın % 20'si kadar fazla kalsiyum tozu kullanılmıştır. Öğütme sistemi yüksek safiyette argon ile inert hale getirilmiş, sistemde bilye / toz ağırlık oranı 7,5 : 1 olarak ayarlanmış ve hammaddeler 1-5 saat arasında öğütmeye tabi tutulmuştur. Öğütme sonucu elde edilen ürünün yan ürün olan CaO'dan arındırılması için % 5'lik asetik asit ile çözümlendirilme yapılmıştır [16].

Redüksiyon kademesinde, elde edilen ürünlere yapılan analizler sonucunda optimum öğütme süresi 1,5 saat olarak tespit edilmiştir. X-ışını analizinde TiB_2 ve CaO fazlarının yanı sıra zayıf CaB_6 piklerine de rastlanmıştır. Asetik asit liçi sonrası, yapıdaki CaO ve CaB_6 fazlarının yok olduğu ve sadece TiB_2 fazının yer aldığı gözlenmiştir. Liç sonrası elde edilen TiB_2 tozlarının ortalama boyutu 2,2 μm'dir. Yapılan DTA çalışmasında, TiO_2-B-Ca sistemi için reaksiyon başlangıç sıcaklığı 830 ^oC olarak hesaplanmıştır [16].

3.5.2.2 Magnezyotermik redüksiyon ile TiB_2 üretimi

Literatürde magnezyotermik redüksiyon ile TiB_2 üretimi üzerine yapılmış çok sayıda çalışmaya rastlamak mümkündür [17, 18, 19].

Weimin ve arkadaşları, B_2O_3-TiO_2-5Mg sisteminde yanma sentezi sırasında gerçekleşen reaksiyonları inceleyerek magnezyotermik redüksiyon ile TiB_2 üretimini açıklamışlardır. Hammadde olarak %99 safiyette, 1 μm toz boyutundaki TiO_2; %97 safiyette, 70 μm toz boyutundaki kristalin B_2O_3 ve %98 safiyette, 70 μm toz boyutundaki magnezyum kullanılmıştır [17].

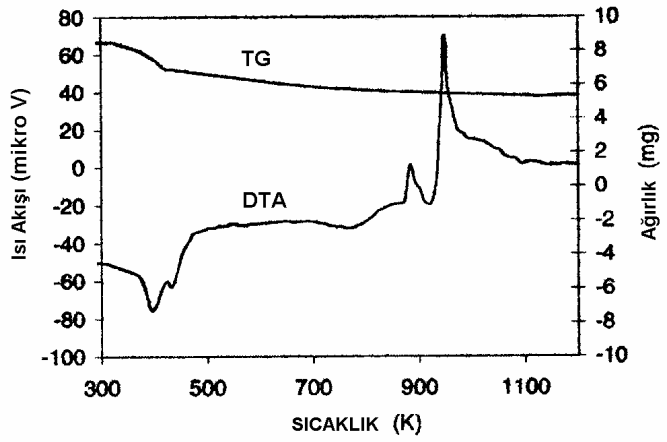
Hammaddeler (3.12) no'lu eşitliğin gerektirdiği stokiyometrik oranda kullanılarak uygun şekilde harman hazırlanmış ve yanma sentezi gerçekleştirilmiştir. Deney sırasında ortamdaki yanma sıcaklığı ile yanma hızı kızıl ötesi pirometre ve video kamera aracılığı ile ölçülmüştür. Yanma sentezi sırasında gerçekleşen reaksiyonların sıcaklıklarını belirlemek amacıyla 50 K/dakika ısıtma hızı ile TG-DTA analizi

yapılmıştır. Reaksiyon kademelerinin belirlenmesi için yüksek sıcaklıkta X-ışını analizi yapılarak sistemde oluşan fazlar saptanmıştır [17].

Weimin ve arkadaşlarının yaptıkları TG-DTA çalışmasının grafiği şekil 3.15'de gösterilmektedir. DTA analizinde görülen 723-873 K sıcaklık aralığındaki endotermik pik B_2O_3'ün ergime bölgesine girilmesi ile açıklanabilir. TiO_2-B_2O_3-Mg sistemindeki ilk belirgin pik 870 K'de görülmektedir. (3.17) no'lu eşitlikte yazılı reaksiyona ait piktir [17].

$$TiO_2 + 2Mg \leftrightarrows Ti + 2MgO \qquad \textbf{(3.17)} \text{ [17]}$$

DTA analizindeki 2 egzotermik pik ise MgB_2, B ve TiB_2 fazlarının oluşum reaksiyonlarının bir bileşkesidir. Bu analiz sonuçlarından yola çıkılarak farklı sıcaklıklara kadar ısıtılan hammadde karışımı belirlenen sıcaklıkta 5 dakika beklendikten sonra X-ışını analizine tabi tutulmuştur. X-ışını analiz sonuçları Tablo 3.9'da görülmektedir [17].



Şekil 3.15 : B_2O_3-TiO_2-5Mg Sisteminin TG-DTA Analizi [17]

Tablo 3.9 : B_2O_3-TiO_2-5Mg Sisteminde Yapılan Yanma Sentezi Sırasında Oluşan Fazlar ([a] Çok Miktarda Bulunan Faz, [b] Az Miktarda Bulunan Faz) [17]

Sıcaklık (K)	Fazlar
673	TiO_2 [a], B_2O_3 [a], Mg [a]
903	TiO_2 [a], B_2O_3 [a], Mg [a], Ti [b], MgO [b]
923	TiB_2 [a], MgO [a], $3MgO.B_2O_3$ [b]
973	TiB_2 [a], MgO [a], $3MgO.B_2O_3$ [b]

Weimin ve arkadaşları, X-ışını analizlerinde belirlenen fazlardan yola çıkarak magnezyotermik redüksiyon redüksiyon sürecinde gerçekleşen ana reaksiyonların adımlarını belirlemişlerdir. Bu reaksiyonlar (3.18), (3.19), (3.20), (3.21), (3.22), (3.23), (3.24), (3.25) ve (3.26) no'lu eşitliklerde gösterilmiştir [17].

$3TiO_2 + Mg \leftrightarrows Ti_3O_5 + MgO$ **(3.18)** [17]

$2Ti_3O_5 + 7Mg \leftrightarrows 3Ti_2O + 7MgO$ **(3.19)** [17]

$Ti_2O + Mg \leftrightarrows 2Ti + MgO$ **(3.20)** [17]

$B_2O_3 + 3Mg \leftrightarrows 2B + 3MgO$ **(3.21)** [17]

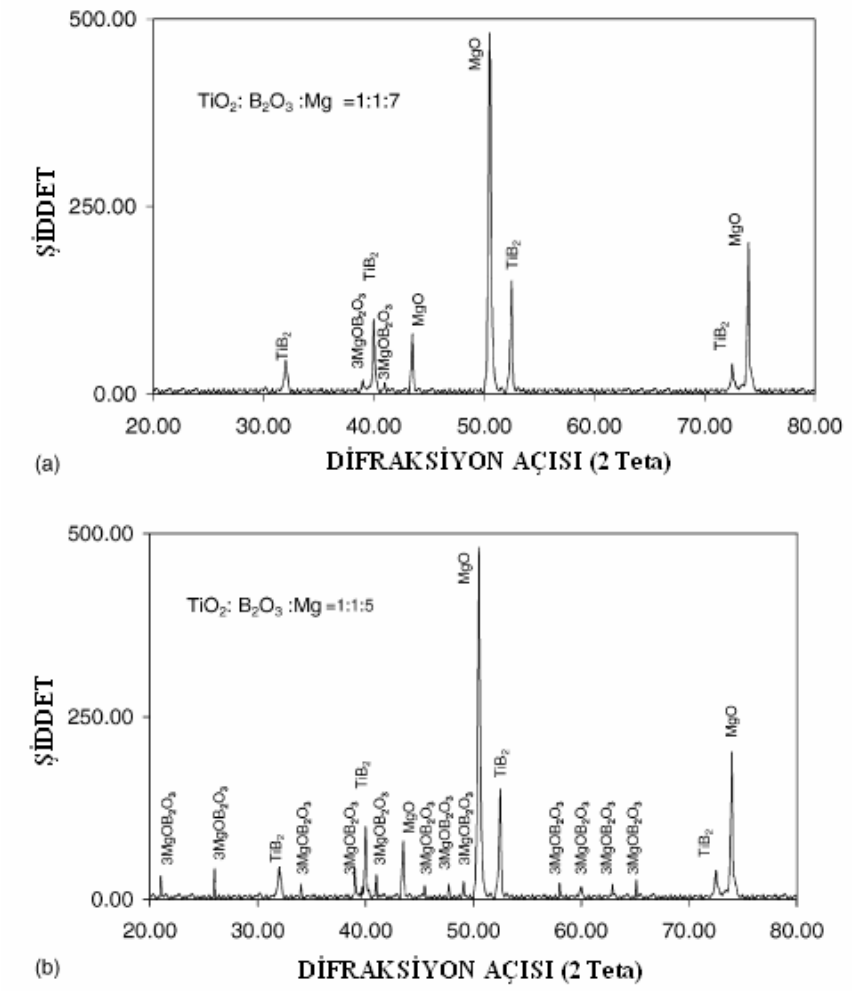
$B_2O_3 + 4Mg \leftrightarrows MgB_2 + 3MgO$ **(3.22)** [17]

$Ti + 2B \leftrightarrows TiB_2$ **(3.23)** [17]

$Ti + MgB_2 \leftrightarrows TiB_2 + Mg$ **(3.24)** [17]

$B_2O_3 + 3MgO \leftrightarrows 3MgO.B_2O_3$ **(3.25)** [17]

Redüksiyon reaksiyonları sırasında oluşan MgO ve tepkimeye girmemiş B_2O_3, reaksiyona girerek $3MgO.B_2O_3$ oluşturmaktadır. Weimin ve arkadaşları, İki farklı stokiyometrik oranda magnezyum kullanarak yaptıkları magnezyotermik redüksiyon deneylerinin X-ışını analizleri (şekil 3.16) sonucundan hareketle stokiyometrik oranın üzerinde magnezyum kullanılmasının yapıdaki $3MgO.B_2O_3$ fazının oluşumunun azaltılabileceğini saptamışlardır [17].



Şekil 3.16 : Magnezyotermik Redüksiyon Yöntemi ile Farklı Magnezyum Oranları Kullanılarak Elde Edilen Ürünün X-ışını Analizleri [17]

Magnezyotermik redüksiyon ile TiB_2 sentezi üzerine yapılan diğer çalışmalarda toz boyutunun [17], TiB_2 tozunun katkısının [17], hammadde bileşiminin [18] ve ikincil işlemlerin [19] elde edilmek istenen TiB_2 tozunun özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

Toz boyutunun etkisinin araştırıldığı çalışmalarda Weimin ve arkadaşları, magnezyumun ve B_2O_3'ün toz boyutunun $5Mg\text{-}B_2O_3\text{-}TiO_2$ sisteminde yanma sentezine etkisini incelemişlerdir. Yapılan deneyler sonucunda B_2O_3'ün to boyutunun yanma hızı ve yanma sıcaklığına belirgin bir etkisi olmadığını tespit etmişlerdir. 100 μm'nin altındaki büyüklüklerde magnezyum tozu kullanıldığı durumlarda yanma hızı ve yanma sıcaklığının artış eğilimde olduğu 100 μm'den daha büyük toz kullanıldığında yanma hızı ve sıcaklığının düşüşe geçtiği belirlenmiştir [17].

Weimin ve arkadaşları başka bir çalışmalarında hammadde karışımına karbotermik yöntemle üretilmiş TiB_2 tozu katkısının yanma sıcaklığı ve reaksiyon hızına etkilerini araştırmışlar ve bu parametreleri kontrol etmeye çalışmışlardır. TiB_2 katkısı ağırlıkça % 10'dan fazla olunca yanma sıcaklığı ve yanma hızında belirgin bir düşüş gözlenmiştir. TiB_2 katkısının kimyasal reaksiyonları etkilemeyip sadece sistemden enerji absorblayacağı için katkı miktarı ayarlanarak yanma sıcaklığı ve yanma hızının ayarlanabileceğini öne sürmüşlerdir. Bu sayede düşük sıcaklıkta çalışılarak magnezyumun buharlaşması yüzünden gerçekleşen magnezyum kaybının azaltmak ve ince tane boyutlu TiB_2 üretmek mümkün olacaktır [17].

Sundaram ve arkadaşları; magnezyum, B_2O_3, TiO_2 ve titanyum tozlarından yola çıkarak hava ve argon gazı olmak üzere iki ayrı atmosferde magnezyotermik redüksiyon deneyleri yapmışlar; bu deneylerin sonucunda yaptıkları DTA çalışmalarında $5Mg\text{-}B_2O_3\text{-}TiO_2$, $3Mg\text{-}B_2O_3$, $2Mg\text{-}TiO_2$, $Ti\text{-}2/5B_2O_3$ sistemleri ve magnezyumu inceleyerek elde edilen TiB_2 tozlarının özelliklerini belirlemişlerdir [18].

Logan; TiO_2, B_2O_3 ve magnezyum tozları ile metalotermik reaksiyon potasında atmosfere açık ortamda gerçekleştirdiği metalotermik reaksiyon ürününü nitrik asitte çözümlendirerek amorf TiB_2 üretmiştir. 100 g'lık karışımlar kullanılarak yapılan deneylerde, en az safsızlık içeren ürün % 110 Mg ve % 110 B_2O_3 kullanılan harman ile elde edilmiştir. Metalotermik yöntemde TiB_2'nin amorflaşması ürünün soğuma hızına bağlıdır. Metalotermik reaksiyon ürününden MgO ve diğer safsızlıkların uzaklaştırılması için derişik HNO_3 ile liç işlemi yapılmıştır. Liç işlemi sonunda katı/sıvı ayrımı için santrifüj ve filtrasyon işlemleri uygulanmıştır. Liç kademesinde en önemli parametre pH'tır. Çözümlendirme için en uygun pH aralığı 0,5 – 8,0 olarak belirlenmiştir. Optimum asit konsantrasyonu % 5-10 HNO_3 olarak saptanmıştır. Optimum koşullarda elde edilen ürünün safiyeti (TiB_2 içeriği) % 98,6'dır ve toz boyutu ≤ 1 μm'dir. Üründe kalıntı magnezyum bulunmamaktadır. Ürüne yapılan SAD (selected area diffraction) analizi ile partiküllerin çoğunun kristalize olmadığı saptanmıştır. Üretilen amorf TiB_2, kristalin TiB_2'ye göre çok daha düşük sıcaklıklarda (~1500 ^oC) sinterlenebilmektedir. Bu özelliğinden dolayı ürün reaktif TiB_2 olarak adlandırılmıştır [19].

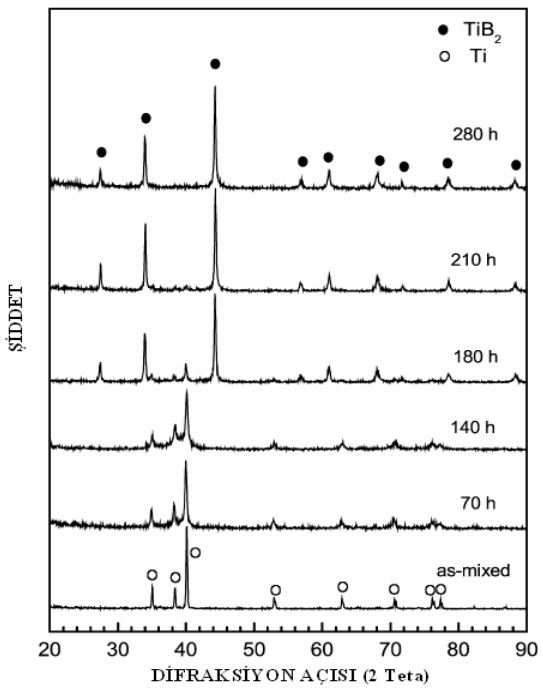
3.5.3 Toz metalurjisi yöntemleri ile TiB_2 üretimi

3.5.3.1 Mekanik alaşımlandırma yöntemi ile TiB_2 tozunun üretilmesi

Mekanik alaşımlandırma elementel tozlardan yola çıkarak yüksek enerjili bilyelı öğütücü aracılığı ile yapılan bir kompozit sentez prosesidir [20].

Hwang ve Lee elementer titanyum ve bor tozlarını argon atmosferinde paslanmaz çelik bir öğütücüde farklı sürelerde mekanik alaşımlandırmaya tabi tutarak TiB_2 tozu üretmeye çalışmışlardır [20].

Hammadde olarak 45 μm altı titanyum (% 99,5) ve bor (% 99) tozları kullanılmıştır. Kullanılan öğütücü düzlemsel bir bilyeli - paslanmaz çelik öğütücüdür. Bilye / toz ağırlık oranı 10 / 1'dir. Başlangıç hammaddelerinin oksitlenmesini önlemek amacı ile öğütme hücresine bir çok defa argon gazı beslenmiştir. Deneyler 70, 140, 180 ve 280 saat sürelerde yapılmıştır. Şekil 3.17'de Mekanik alaşımlandırma öncesindeki ve farklı sürelerde mekanik alaşımlandırmaya tabi tutulmuş tozların X-ışını analizleri gösterilmiştir. Öğütme süresi 140 saati geçtikten sonra TiB_2 pikinin oluşmaya başladığı, 280 saatten sonra ise titanyum metalinin pikinin tamamen yok olduğu tespit edilmiştir [20].



Şekil 3.17 : Mekanik Alaşımlandırma Öncesindeki ve Farklı Sürelerde Mekanik Alaşımlandırmaya Tabi Tutulmuş Tozların X-ışını Analizleri [20]

Öğütme süresi uzadıkça elde edilen TiB_2 tozunun tane boyutu küçülmüştür. 280 saatlik öğütme sonucunda mikron altı TiB_2 tozu elde edilmiştir [20].

Ti-B sisteminde yapılan bu çalışmada amorflaşmanın meydana gelmemesi, TiB_2'nin çok negatif olan oluşum entalpisi ($\triangle H^0_{298}$ = -323,8 kj/mol) ile açıklanmıştır. TiB_2'nin elementer tozlardan oluşumu sırasında açığa çıkan bu yüksek enerji sistemde kristalizasyonu arttırmış ve hızlı soğuma sonrası gerçekleşebilecek bir amorflaşmayı engellemiştir [20].

3.5.3.2 Mekanik alaşımlandırma ile rutilden TiB_2 üretimi

Welham; TiO_2, B_2O_3 ve magnezyum karışımını bilyeli değirmende öğüterek TiB_2 üretmiş, üründeki MgO'i HCl asit ile çözümlendirerek TiB_2'den ayırmaya çalışmıştır [21].

Hammadde olarak % 99,99' dan daha saf pigment kalite rutil (TiO_2), camsı B_2O_3 ve magnezyum talaşı kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan harman (3.26) eşitliğine göre hazırlanmıştır [21].

$$TiO_2 + B_2O_3 + 5Mg \leftrightarrows 5MgO + TiB_2 \qquad \textbf{(3.26)} \text{ [21]}$$

Mekanik alaşımlandırmanın yapıldığı öğütme sisteminde bilye/toz oranı 43/1 olacak şekilde seçilmiştir. Öğütme işlemleri vakum altında 1, 10, 15 ve 100 saatlik süreler için gerçekleştirilmiştir. Üründen MgO'i gidermek için, ürün oda sıcaklığında, 1/100 katı/sıvı oranında, 1M HCl asit çözeltisinde 2 saat çözümlendirilmiştir [21].

Yapılan X-ışını analizleri 15 ve 100 saatlik öğütmelerde reaksiyonun gerçekleştiği ve ürün olarak MgO ile TiB_2 oluştuğunu göstermiştir. Çözümlendirme işlemleri sırasında HCl içinde MgO'in yanı sıra TiB_2'nin de bir miktar çözündüğü analizler sonucu saptanmıştır. Elde edilen ürünün X-ışını analizinde sadece TiB_2 fazına rastlanmıştır. Deney sonucunda 500 nm' den küçük toz boyutunda TiB_2 elde edilmiştir [21].

3.5.3.3 Yüksek basınç altında yanma sentezi yöntemi ile TiB_2 üretimi

Bhaumik ve arkadaşları elementer titanyum ve bor tozlarını yüksek sıcaklık ve basınç altında sinterleyerek, yanma sentezi metodu ile TiB_2 üretmişlerdir. Çalışmada, ticari TiB_2 tozu da aynı koşullarda sinterlenerek elementer tozlardan üretilen ürünlerle karşılaştırılmıştır. Kullanılan titanyum tozu % 99,5 safiyette 13 µm toz

boyutunda, amorf bor tozu ise % 99,5 safiyette 15 µm toz boyutundadır. Toz karışımı bilyeli değirmende 24 saat süre ile öğütülmüştür. Öğütme işlemi sonrasında numuneler 10^{-4} Torr vakum altında 2 saat süresince 3 GPa basınca tabi tutulmuştur. 5 saniye içerisinde istenilen sıcaklığa (2250-2750 K) ulaşılmıştır. Deneylerin bir kısmı istenilen sıcaklığa ulaşıldığında; bir kısmı ise deney sıcaklığında 300 saniye beklenildikten sonra sıcak pres içinde soğumaya bırakılmıştır [22].

Yanma sentezi ve ticari TiB_2 tozu ile yüksek basınç altında yapılan deneylerin sonuçları Tablo 3.10'da verilmiştir. Sinterleme sıcaklığının artması ile elde edilen ürünlerinin yoğunluğunun arttığı tespit edilmiştir. %98 safiyette TiB_2 elde etmek için 2750 K sinterleme sıcaklığına ulaşılması gerektiği saptanmıştır. Sinterleme sıcaklığının yükselmesinin tane büyümesini arttırdığı tespit edilmiştir [22].

Tablo 3.10 : Sinterlenmiş Ticari TiB_2 Tozu ve Yanma Sentezi Ürünü TiB_2 Tozunun Özelliklerinin Karşılaştırılması [22]

Bileşim	Sıcaklık (K)	Bekleme Süresi	Yoğunluk (% teorik yoğunluk)	Sertlik (GPa)	Kırılma Tokluğu ($MPa.m^{1/2}$)
TiB_2 (Ticari)	2250	300	94,63	19,2	-
	2500	300	97,11	21,7	2,8
	2750	300	97,95	24,5	3,2
Ti + B (1:2) (Yanma Sentezi Ürünü)	2250	5	97,82	23,6	3,4
	2500	5	98,04	24,0	3,8
	2750	5	98,03	23,9	3,6
	2250	300	98,72	24,2	3,9
	2500	300	98,86	24,5	3,8
	2750	300	99,19	24,6	4,5

3.5.4 Aerosol prosesi ile TiB_2 tozu sentezi

Aerosol prosesleri, gaz fazında gerçekleşen reaksiyonlar vasıtası ile toz üretimininin gerçekleştirildiği proseslerdir. Aerosol prosesleri, hammaddenin gaz veya parçacık (katı veya sıvı) olmasına göre iki ana gruba ayrılmaktadır. Bu prosesler, tek aşamalı üretime yönelik, fazla reaksiyon kademesi içermeyen ve katı hammaddelerden yola çıkılarak gerçekleştirilen üretim yöntemlerine göre daha kısa süreler gerektirir. Aerosol prosesleri yüksek saflıkta ürünlerin yüksek verimlerle üretilebilmesini sağlayabilen yöntemlerdir [23].

Lamprey, Culbertson ve Ripley, $TiCl_4$ ve BCl_3 gazlarını sodyum buharı ile redükleyerek TiB_2 üretmişlerdir. TiB_2 sentezi çelikten yapılmış tüp şeklinde yatay bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reksiyon gazları yatay reaktörün bir ucuna iç içe geçmiş vaziyette yerleştirilmiş ve üç nozül aracılığı ile ortama verilmiştir. $TiCl_4$ ve BCl_3 gazları en içteki nozuldan, Ar gazı ortadaki nozuldan ve sodyum buharı da en dıştaki nozuldan olacak şekilde reaktöre beslenmiştir. Ar gazı kullanılmasının amacı; $TiCl_4$, BCl_3 ve sodyum gazlarının nozülün hemen önünde reaksiyona girmesi ile oluşacak tozun nozül ağzını tıkamasını önlemektir. Sisteme beslenen gazlar ön ısıtmaya tabi tutularak ürünün reaksiyon zonunda çok kısa süre içerisinde oluşumu sağlanmıştır. Oluşan mikron altı tozların büyümesini önlemek amacıyla, reaksiyon zonunun ilerisinde kalan bölge 1200 ^oC'nin altındaki sıcaklıklarda tutulmuştur. 900 ^oC sıcaklıkta, ortalama 0,1 μm tane boyutuna sahip üniform TiB_2 tozu elde edilmiştir. Reaksiyon ürünü olan parçacıklar, yan ürünler ve reaksiyona girmeyen malzemeler toplanmıştır. Toz ürün, bu karışımın aseton-su içerisinde liç edilmesi ile elde edilmiştir. Liç işlemi sonucunda elde edilen toz 13,7 m^2/g yüzey alanına sahiptir ve siyah renktedir. X ışınları analizi sonucunda tozun yapısında sadece TiB_2 fazının bulunduğu tespit edilmiştir [23].

Svanstrom (1974) aynı prosesi sodyum buharı yerine hidrojen gazı ile gerçekleştirerek TiB_2 üretilebildiğini göstermiştir. Svanstrom çekirdeklendirici olarak $MoCl_5$ kullanmış, reaktörün duvarlarında oluşan çekirdeklenmeden dolayı oluşan malzeme kaybını azaltmıştır [23].

3.5.5 Ergimiş tuz elektrolizi yöntemi ile TiB_2 eldesi

Makyta ve Matiasovsky ergimiş LiF-KF-K_2TiF_6-KBF_4 elektrolitiyle TiB_2 eldesini araştırmışlardır. İlk önce titanyum ve bor eldesini ayrı iki elektroliz sisteminde gerçekleştirmişlerdir. LiF-KF-K_2TiF_6 sisteminde titanyum eldesi, LiF-KF-KBF_4 sisteminde de bor eldesi incelenmiştir. Deneyler korozyona dayanıklı bir elektroliz hücresi içerisinde 750 ^oC sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir [24].

LiF-KF-K_2TiF_6 elektrolitiyle katotta titanyum metali oluşumu (3.27) ve (3.28) eşitliklerince verilen reaksiyonlar ile gerçekleşmektedir. LiF-KF-KBF_4 elektrolitiyle katotta bor oluşumu ise tek aşamada (3.29) eşitliğince oluşmaktadır. Üçlü sistemlerden elde edilen veriler ve LiF-KF-K_2TiF_6-KBF_4 elektroliti ile yapılan deneylerle sistemde katotta TiB_2 oluşumu saptanmıştır. Aşağıdaki elektrod

reaksiyonları sonucu elde edilen elementel titanyum ve bordan TiB_2 oluşumunun (3.30) no'lu eşitlikçe gerçekleştiği tespit edilmiştir [24].

$Ti^{4+} + e^- \rightarrow Ti^{3+}$ $E = -1,70 \pm 0,05V$ (3.27) [24]

$Ti^{3+} + 3e^- \rightarrow Ti^0$ $E = -2,40 \pm 0,1V$ (3.28) [24]

$B^{3+} + 3e^- \rightarrow B^0$ $E = -2,30 \pm 0,1V$ (3.29) [24]

$Ti + 2B \rightarrow TiB_2$ (3.30) [24]

Makyta ve arkadaşları elektroliz ile TiB_2 üretimini klor ve florlu tuzlar içeren başka elektrolitler ile de denemişlerdir. Deneyler 700 ^oC'de NaCl-KCl-NaF-$TiCl_3$-MBF_4 beşli elektrolit sisteminde yapılmıştır. Katotta titanyum ve bor eldesi klorlu ve florlu elektrolitlerde ayrı ayrı incelenmiştir. Bu ön deneylerden elde edilen veriler ile beşli sistemde gerçekleşen reaksiyon mekanizması saptanmıştır [25].

NaCl-KCl-$TiCl_3$ tipi elektrolitte titanyum eldesinin (3.31) eşitliğine bağlı olarak iki aşamada gerçekleştiği bulunmuştur. Titanyum eldesi (3.32) eşitliğinde belirtilen disproporsiyonlaşma reaksiyonu ile tamamlandığı saptanmıştır. Klor-flor elektrolitlerinde titanyum eldesi, $TiCl_{6-x}F^{3-}_x$ tipi kompleks iyonların katotta üç elektron değişimi ile indirgenmesi sonucu gerçekleştiği bulunmuştur [25].

$Ti^{3+} \rightarrow Ti^{2+} \rightarrow Ti^0$ (3.31) [25]

$3Ti^{2+} \rightarrow 2Ti^{3+} + Ti^0$ (3.32) [25]

Elektrolitik bor eldesi üç değerlikli bor iyonunun üç elektron alarak elementel bora indirgenmesi ile olmaktadır. NaCl-KCl-MBF_4 (M = P, K) tipi elektrolitlerde serbest F^- anyonları olmadıkça MBF_4 yapısının kararsız olduğu ve bor redüksiyonunun gerçekleşmediği saptanmıştır. Bunu gidermek için NaF bileşiği kullanılmıştır [25].

Üçlü ve dörtlü elektrolit sisteminde yapılan deneylerden elde edilen sonuçlarla NaCl-Cl-NaF-$TiCl_3$-MBF_4 sisteminde TiB_2 eldesinin (3.33), (3.34) ve (3.35) eşitliklerince geliştiği saptanmıştır [25].

$B^{3+} + 3e^- \rightarrow B^0$ $E = -2,50 \pm 0,025$ V (3.33) [25]

$Ti^{3+} + 3e^- \rightarrow Ti^0$ $E = -2,57 \pm 0,025$ V (3.34) [25]

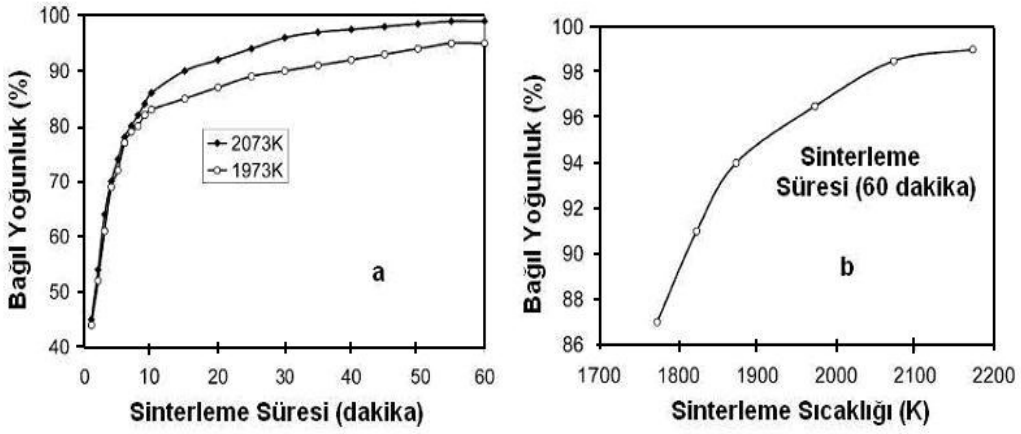
$Ti + 2B \rightarrow TiB_2$ $\Delta G_{700C} = -264$ kJ/mol (3.35) [25]

3.6 TiB_2 Tozunun Sinterlenmesi

TiB_2 üretimindeki önemli aşamalardan biri TiB_2 tozunun sinterlenmesidir. TiB_2, yüksek ergime sıcaklığı ve düşük tane sınırı difüzyon katsayısına sahip bir malzeme olduğu için, tozunun yoğun bir malzeme hale getirilmesi için sinterleme esnasında yüksek sıcaklıklarda çalışılması gerekmektedir. Ayrıca TiB_2'nin hem iyonik hem de kovalent bağ yapısında olması bu malzemenin sinterlenmesini zorlaştırmaktadır. Bunun yanı sıra TiB_2'nin yüzeyindeki ince TiO_2 ve B_2O_3'ten oluşan oksit tabakası da sinterleşmeyi zorlaştıran ayrı bir etkendir. TiB_2'nin basınçsız sinterleme ile sinterlenmesi 2200 ^oC gibi yüksek bir sıcaklıkta yapılabilmektedir. Bu sıcaklık değerinde ulaşılabilen yoğunluk değeri, teorik yoğunluğun % 95'idir. TiB_2'nin sinterlenmesi için kullanılan yaygın yöntem sıcak preslemedir [26].

3.6.1 TiB_2'nin sıcak preslenmesi ve çeşitli katkıların sıcak preslenmeye etkisi

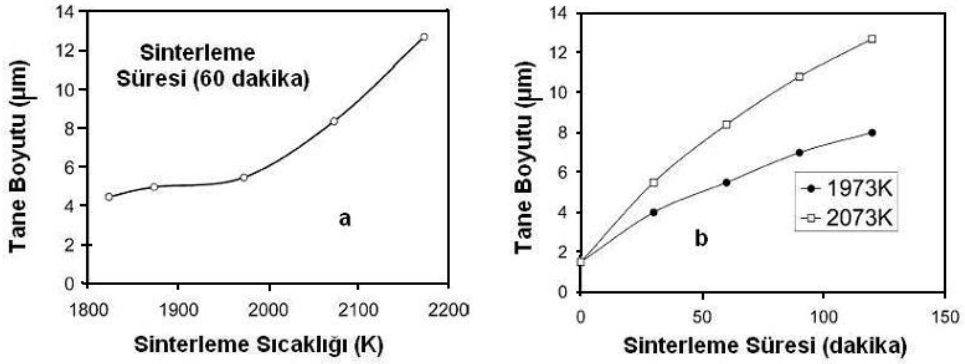
Wang ve arkadaşları, kendi kendine ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi ile üretilmiş 1,5 µm boyutundaki TiB_2 tozunu (TiB_2 > %98, O % 0,94, N % 0,077, Mg % 0,113) sıcak presleme yöntemi ile sinterlemişlerdir. Çalışma, sıcak presleme fırınında argon gazı atmosferi altında 1773-2173 K sıcaklık ve 30-120 dakika süre aralıklarında 30 MPa basınç uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Sinterlenen numunelerin mikroyapı incelemeleri taramalı elektron mikroskobu, geçirimli elektron mikroskobu ve X-ışını analizleri ile yapılmıştır. Yoğunluk analizleri Arşimet metodu ile gerçekleştirilmiştir. Yapılan yoğunluk analizleri sonuçları Şekil 3.18'de gösterilmiştir [26].



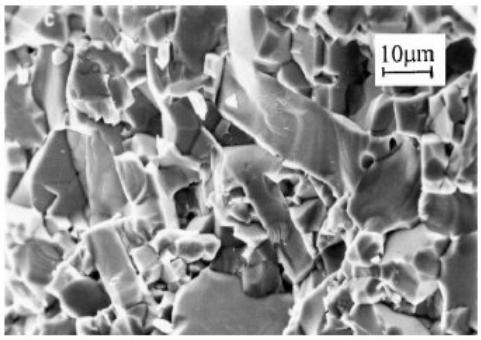
Şekil 3.18 : (a) Sinterleme Süresinin Bağıl Yoğunluğa Etkisi, (b) Farklı Sıcaklıklarda Gerçekleştirilen 60 Dakikalık Sinterleme İşlemlerinin Bağıl Yoğunluğa Etkisi [26]

Şekil 3.18 (a)'da sinterleşmenin 60 dakikada tamamlandığı ve zamana bağlı olarak iki aşamada gerçekleştiği görülmektedir. Sinterlenme esnasında ilk 10 dakika boyunca malzeme yoğunluğunun hızla arttığı, geriye kalan sürede ise yoğunluk artışının yavaşlama eğilimi gösterdiği tespit edilmiştir. Şekil 3.18 (b)'de farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen 60 dakikalık sinterleme deneyleri arasında en yüksek yoğunluğa 1900 ^{o}C'de ulaşıldığı görülmektedir [26].

Yapılan deneylerin sonucunda sinterleşme sıcaklığı ve süresinin TiB_2 yapısındaki tane büyümesi üzerinde çok etkili olduğu saptanmıştır. 1800 ^{o}C'nin altındaki sinterleme sıcaklıklarında tane büyümesinin üniform yapıda ve yavaş gerçekleştiği, 1800 ^{o}C' nin üzerindeki sinterleme sıcaklıklarında ise mikroyapının büyük ve üniform yapıda olmayan tanelerden oluştuğu gözlemlenmiştir (Şekil 2.23 (a)). 1900 ^{o}C' de sıcak presleme ile üretilen TiB_2'nin taramalı elektron mikroskobu görüntüsü Şekil 3.20'de gösterilmiştir. Ortalama tane boyutunun 12 µm'den büyük olduğu, en büyük tane boyutunun ise 20 µm civarında olduğu görülmektedir [26].



Şekil 3.19 : (a) Sinterleme Sıcaklığının Tane Boyutuna Etkisi, (b) Sinterleme Süresinin Tane Boyutuna Etkisi [26]



Şekil 3.20 : 1900 ^{o}C'de, 1 Saat Süre ile Sinterlenmiş TiB_2'nin Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüsü [26]

Sinterleme süresinin uzun olmasının tane büyümesini sağlayan diğer bir parametre olduğu saptanmıştır (Şekil 3.20 (b)). Wang ve arkadaşları yüksek sıcaklıkta kısa sürelerde gerçekleştirilecek sinterleme işlemlerinin üretilen TiB_2'nin mikroyapısı ve mekanik özelliklerinin iyi olması için optimum koşullar olduğunu sonucuna varmışlardır. En yüksek mukavemet değerleri, 1800 ^oC'de 1 saat sinterlenen numunelerde, 558 MPa eğme mukavemeti, 93 HRA sertliği ve 5,7 $MPa.m^{1/2}$ kırılma tokluğu olarak elde edilmiştir [26].

Yapılan diğer çalışmalarda çeşitli katkıların TiB_2' nin sıcak preslenmesi üzerindeki etkisi araştırılmıştır [27, 28, 29].

Einarsrud ve arkadaşları, sıvı faz sinterlemesi gerçekleştirmek için TiB_2'ye ağırlıkça % 1-5 arasında nikel, NiB ve demir ilave etmişlerdir. Deneyler soğuk preslemeyi (200 MPa) takiben inert ortamda basınçsız sinterleme (1300-1700^oC, 1 saat) şeklinde gerçekleştirilmiştir. Çalışmada bazı numunelere, TiB_2'nin oksijen içeriğini azaltmak için karbon eklenmiştir. 1500 ^oC ve üzerinde yapılan sinterleme sonucu elde edilen yoğunluk değerleri teorik yoğunluğun % 94'ünden daha yüksektir. 1700 ^oC'de nikel, NiB ve demir katkıları ile yapılan sinterlemelerde mikroyapıda çok yüksek miktarda tane büyümesi gözlenmiştir. Tane büyümesinin sebebi, numunelerin oksijen içeriğine ve sinterlenme sıcaklığına bağlanmıştır. Karbon ilavesi yapılan numunelerde daha düşük yoğunluklara sahip, oksijen içeriği azalmış dolayısıyla küçük tane boyutlu ürünler elde edilmiştir. Einarsrud ve arkadaşları numunelerde gerçekleşen tane büyümesini TiB_2 tozlarının yüzeyindeki TiO_2 tabakasında gerçekleşen difüzyonun yavaş olmasına bağlamışlardır. Oksijen içeriği yüksek numunelerde elde edilen büyük taneli mikroyapı bunun bir kanıtı olmuştur. Karbon eklenen numunelerde yüzeydeki oksit tabakasının giderilmesiyle serbestleşen TiB_2 tozunun, katkıların yardımıyla sıvı fazda sinterlenebildiği düşünülmüştür [27].

Park ve arkadaşları Si_3N_4 katkısının TiB_2'nin sıcak preslenmesi sonucu elde edilecek fiziksel ve mekanik özelliklere etkisini incelemişlerdir. % 2,5 Si_3N_4 katkılı TiB_2 tozuyla 1500-1800 ^oC sıcaklık aralığında 30 MPa basınç altında 1 saatlik sıcak presleme deneyleri gerçekleştirmişlerdir. 1500 ^oC'de yapılan deneyde % 80 teorik yoğunluğa ulaşılırken 1600 ^oC'de % 96 teorik yoğunluğa ulaşılmıştır. Yoğunluktaki bu yüksek artışın sebebinin, yüksek sıcaklıkta Si_3N_4'ün TiB_2 yüzeyindeki TiO_2 ile reaksiyonu sonucu TiN ve SiO_2 oluşturup, oluşan SiO_2'nin TiO_2 ile 1550 ^oC'de ötektik bir bileşim yakalayarak sıvı faz sinterlemesi gerçekleştirmesi olduğu

düşünülmüştür. Tane boyutu, sinterlenme sıcaklığına bağlı olarak doğrusal bir şekilde artmıştır. En yüksek mekanik özellikler 1600 ^{o}C'de sinterlenen numunede elde edilmiştir [28].

Torizuka ve Kishi ZrO_2 ve SiC katkılarının TiB_2'nin sinterlenmesine etkilerini incelemişlerdir. TiB_2 - % 20 ZrO_2 ve TiB_2 - % 19,5 ZrO_2 - % 2,5 SiC bileşimindeki hammadde karışımları; soğuk presleme (300 MPa) , vakum altında sinterleme (1500 -1700 ^{o}C) ve argon atmosferi altında sıcak presleme (1600-1700 ^{o}C) şeklinde 3 ayrı işleme tabi tutulmuşlardır. Deneyler sonucunda sadece ZrO_2 katkısının yoğunluğu en fazla %70'e kadar arttırabildiği, hem SiC hem de ZrO_2 katkılı numunelerin Park ve arkadaşlarının çalışmasında olduğu gibi SiO_2 oluşumunu gerçekleştirip sıvı faz sinterlemesi gerçekleştirerek yoğunluğu % 97 seviyelerine çıkarttığı saptanmıştır [29].

3.7 TiB_2 Kompozitleri

Kompozit malzemeler iki veya daha fazla özellikte malzemenin makro ölçüde bir araya getirilmesi ile üretilir. Bu tasarım kompozitin mikroyapı bileşenlerinden her birinin arzu edilen en iyi özelliklerini sisteme kazandıracak şekilde yapılır. Kompozit malzemelerde amaç fiziksel, mekanik veya kimyasal özelliklerinden herhangi birinin veya birkaçının geliştirilmesidir. Kompozit sistem matris fazı ile fiber, visker veya partikül şeklinde olabilecek takviye fazı olmak üzere iki bileşenden ibarettir. Kompozit malzemelerin avantajları yüksek dayanım, ağırlık azalması, uzun ömür, yüksek korozyon direnciü azaltılabilen veya arttırılabilen termal ve elektriksel iletkenlikler olarak özetlenebilir. Dezavantajları ise yüksek hammadde ve işleme maliyeti, değişken özelliklerde olası zayıflıklar, düşük tokluk, geri dönüşümün olmaması ve analiz yapımındaki zorluklar olarak öne çıkmaktadır [30].

TiB_2, üstün özellikleri sayesinde kompozit yapımına çok uygun ileri teknoloji seramiklerinden bir tanesidir. Yıllık TiB_2 üretiminin çok büyük bir kısmı TiB_2-BN ve TiB_2-BN-AlN kompozitlerinin üretilmesinde kullanılmaktadır. Bu kompozitlerden, alüminyumun buharlaştırılmasında kullanılan kayıkçıklar imal edilmektedir. Kompozitlerin üretimi 2000^{o}C'de sıcak presleme ile yapılmaktadır. Presleme ile üretilen ürünler daha sonra işlenerek kayıkçık haline getirilmektedir. Üretilen kayıkçıklar vakum altında metal buharlaştırma için kullanılmaktadır [31].

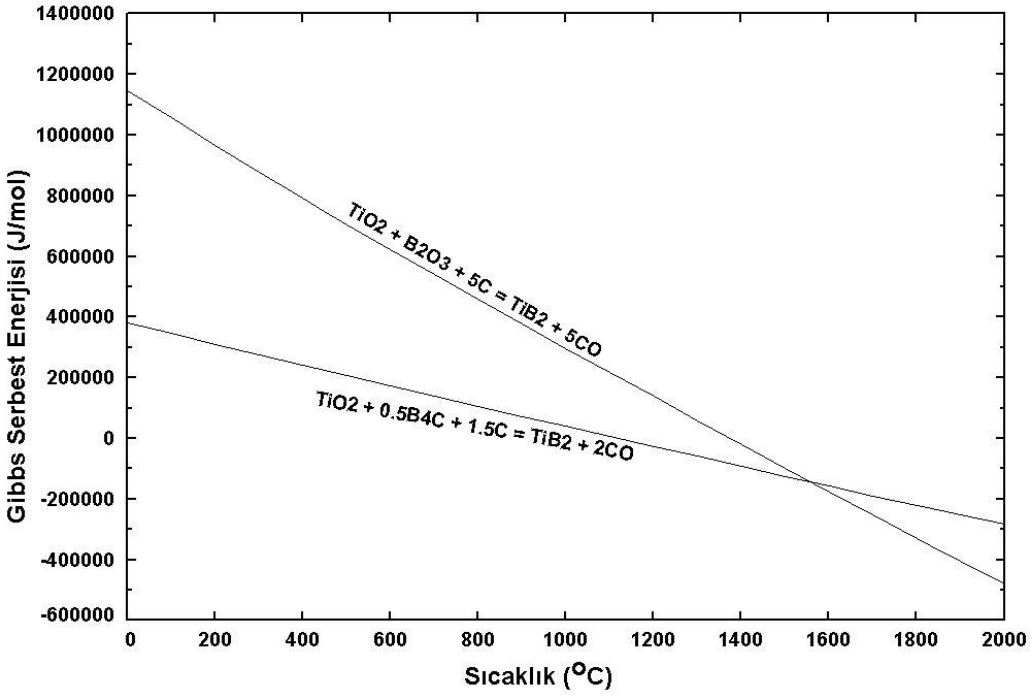
TiB_2-BN-AlN sistemine ait ticari kompozitlerin yanı sıra B_4C matriksine TiB_2 ilavesi ile kırılma tokluğu ve elektriksel iletkenliği yüksek kompozit üretimi son yılların fazlaca araştırılan konularından birisidir. Literatürde en çok incelenen sistemler B_4C-TiB_2, TiC-TiB_2, TiB_2-Al_2O_3 ve TiB_2-SiC kompozitleridir. Bunların dışında literatürde rastlanan kompozit sistemleri TiB_2-Ni_3Al, TiB_2-Cu, TiB_2-kübik BN, TiB_2-AlTiB, Si_3N_4-TiB_2, TiB_2-AlN-SiC'dür [32, 33, 34, 35, 36, 37].

4. KARBOTERMİK REDÜKSİYON PROSESİNİN TERMODİNAMİK İNCELEMESİ

Bu çalışmada, deneysel olarak farklı bor kaynaklarından yola çıkılarak karbotermik redüksiyon yöntemi ile gerçekleştirilecek TiB_2 tozu üretim mekanizması termodinamik açıdan incelenmiştir.

Karbotermik redüksiyon ile TiB_2 üretimi iki farklı bor kaynağından hareketle (3.1) ve (3.2) eşitlikleri gereğince gerçekleşir.

Şekil 4.1'de (3.1) ve (3.2) eşitliklerinin Ellingham diyagramları verilmiştir.

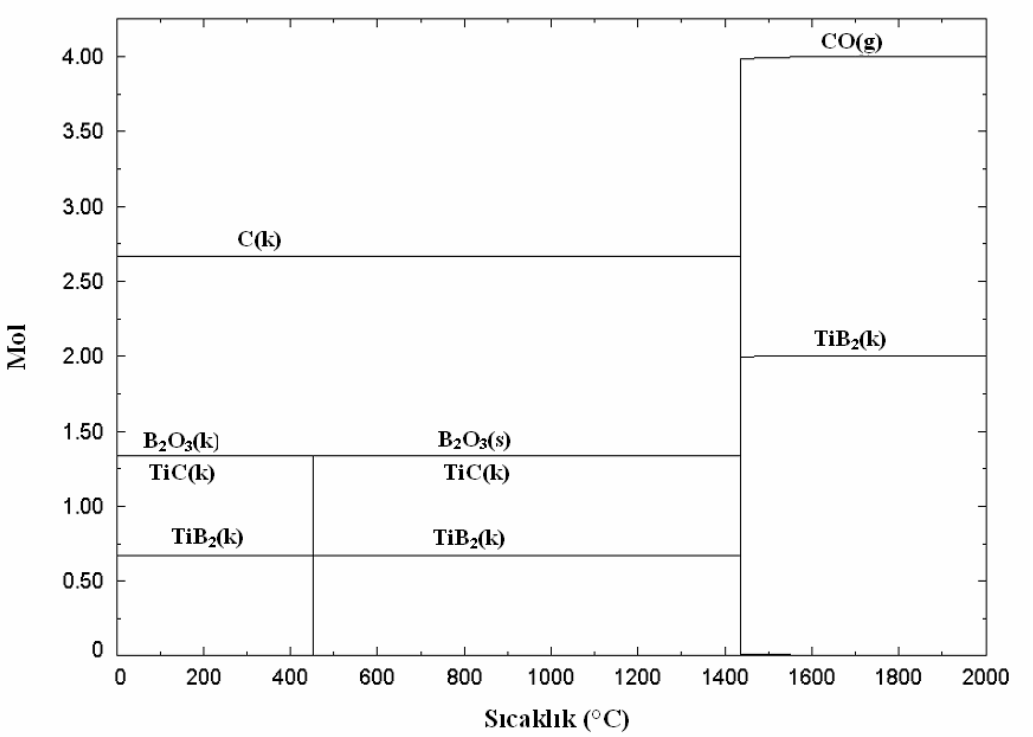


Şekil 4.1 : (3.1) ve (3.2) Reaksiyonlarının Ellingham Diyagramları [14]

Şekil 4.1'den de görüldüğü gibi (3.1) no'lu reaksiyon ile TiB_2 üretimi, termodinamik olarak, 1173 ^{o}C'nin üzerinde başlamaktadır. (3.2) no'lu reaksiyonun termodinamik olarak başlama sıcaklığı ise 1430 ^{o}C civarındadır. Gibbs Serbest Enerjilerinin 0 J/mol' ün altına düştüğü değerlere karşılık gelen bu sıcaklıklar, redüksiyon mekanizması süresince sadece (3.1) ve (3.2) no'lu reaksiyonların gerçekleştiğini

temel alarak hesaplanan değerlerdir. Bir başka deyişle, bu iki reaksiyonun termodinamik olarak başlangıç sıcaklıkları, ürün olarak yalnızca TiB_2 ve CO'in elde edileceği ön şartına göre hesaplanmıştır. Ancak redüksiyon mekanizması sırasında meydana gelen reaksiyonlar son derece karmaşıktır.

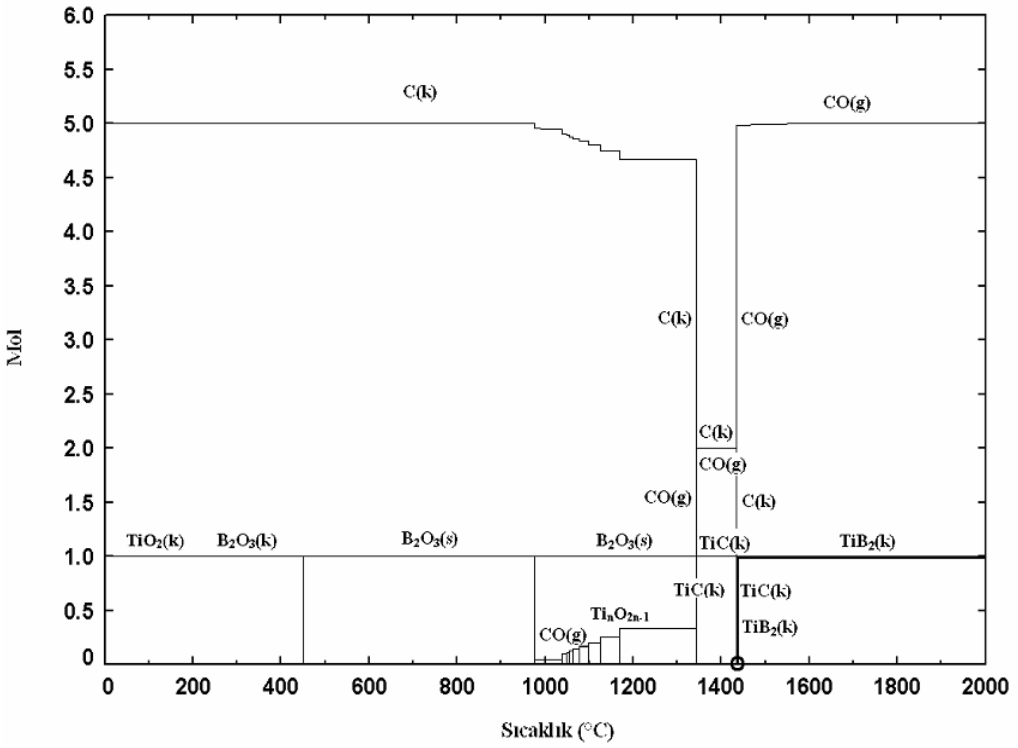
Gibbs enerji minimizasyon yöntemini esas alan Factstage 5.5 programının "Equilib Modülü" kullanılarak hesaplanan, 0-2000 °C sıcaklık aralığı için (3.1) no'lu ana reaksiyon sırasında oluşan ara ve son ürünler Şekil 4.2'de gösterilmiştir [14].



Şekil 4.2 : (3.1) no'lu Reaksiyonun Sıcaklığa Bağlı Denge Diyagramı [14]

Şekil 4.2'den de görüldüğü gibi termodinamik olarak TiO_2, B_4C ve C'nin hammadde olarak kullanıldığı durumda, oda sıcaklığında dahi TiC, TiB_2 ve B_2O_3 oluşumu gözlenmekte; 1437 °C'nin sonunda ise ara ürün olan TiC ve B_2O_3'ün yerine TiB_2 ve CO gazı oluşmaktadır. Ellingham diyagramından 1173 °C olarak hesaplanan TiB_2 oluşumunun termodinamik olarak başlangıç sıcaklığı ara reaksiyonlar neticesinde oluşan ara ürünlerin tekrar parçalanma daha fazla enerji gerektirdiği için 1437 °C olarak görülmektedir.

Şekil 4.3'de 0-2000 °C sıcaklık aralığı için (3.2) no'lu ana reaksiyon sırasında oluşan ara ve son ürünler gösterilmektedir.



Şekil 4.3 : (3.2) no'lu Reaksiyonun Sıcaklığa Bağlı Denge Diyagramı [14]

Termodinamik olarak, 3.2 no'lu eşitliğin gerektirdiği stokiyometrik oranlarda TiO_2, B_2O_3 ve C kullanıldığı durumda, oda sıcaklığında TiB_2 oluşmadığı görülmektedir. Sıcaklık 1000 °C civarındayken değişik titanyum oksit formları ve CO gazı oluşumu gerçekleşmekte ve bu oluşum 1350 °C'ye kadar sürmektedir. Bu sıcaklıkta TiC oluşumu başlamakta ve oluşan TiC, ortamdaki B_2O_3 ve C ile reaksiyona girerek 1438 °C'de titanyumun borlaşarak TiB_2 oluşturmasını sağlamaktadır.

Literatürde (3.1) no'lu reaksiyon ile TiB_2 üretiminin, kinetik olarak 1973 ^oC'nin üzerinde başladığı öne sürülmüştür. Ayrıca bor ve oksijen içerikli buharların oluşumunun sıcaklık arttıkça azaldığı belirtilmiştir. TiO_2'nin karbotermik redüksiyonunun 1173-1973 ^oC arasında kinetik olarak çok yavaş olduğu, bu sıcaklık aralığında hammaddelerden $TiC_{1-x}O_x$ kübik katı çözeltisi oluştuğu, düşük sıcaklıkta oksikarbürün redüksiyonunun imkansız olduğundan redüksiyonun daha fazla ilerlemediği anlatılmıştır. Ayrıca oluşan oksikarbürün borlanmasının da TiB_2 üretimi için bir yol olduğu fakat bu reaksiyonun gerçekleşmesinin termodinamik olarak mümkün olsa da kinetik açıdan mümkün olmadığı, bu sebeplerden dolayı, kinetik engelleri aşmak için karbotermik redüksiyon işleminin 2000^oC ve üzerinde gerçekleştirilmesi gerektiği literatürde verilmiştir [2].

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Karbotermik redüksiyon yöntemi ile TiB_2 üretimi, kullanılan bor kaynaklarına göre; B_4C'nin kullanıldığı deneyler, B_2O_3'ün kullanıldığı deneyler ve B_4C ile B_2O_3'ün birlikte kullanıldığı deneyler olmak üzere üç farklı grup hammadde karışımı hazırlanarak gerçekleştirilmiştir.

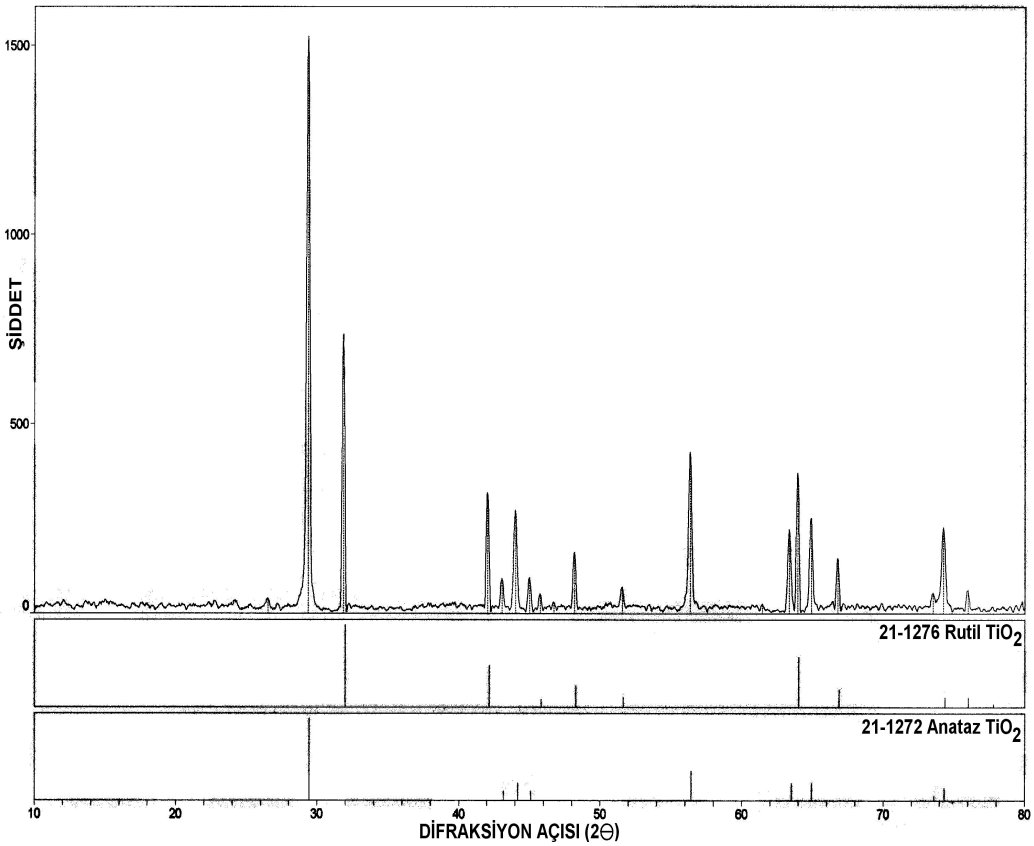
Bu çalışmanın amacı üç farklı bor kaynağından hareketle karbotermik redüksiyon yöntemi kullanarak TiB_2 üretim şartlarının optimizasyonu, elde edilen ürünlerin karakterizasyonu ve karşılaştırılmasıdır.

5.1 Deneylerde Kullanılan Hammaddeler ve Teçhizatlar

Deneysel çalışmalarda karbotermik redüksiyonun gerçekleşebilmesi için kullanılan hammaddeler TiO_2, B_4C, B_2O_3 ve C karbon karası tozlarıdır. Kullanılan TiO_2 tozu pigment kalitede % 98,84'lük safiyette 33 μm toz boyutunda olup anataz ve rutil fazlarından oluşmaktadır. TiO_2 tozunun kimyasal içeriği ise Tablo 5.1'de, X-ışını analizi Şekil 5.1'de verilmiştir. B_4C tozu, Alman H.C Starck firmasından; karbon karası ise İspanyol Elftex firmasından temin edilmiştir. Bu tozların özellikleri sırası ile Tablo 5.2 ve Tablo 5.3'de verilmiştir. B_4C'nin X-ışını analizi Şekil 5.2'de verilmiştir. B_2O_3, Etibank A. Ş.'den temin edilen % 99,5 safiyetteki borik asidin (H_3BO_3) nikel pota içinde 800 ^oC'de iki saat süre boyunca kalsinasyonu ile üretilmiştir. Üretilen B_2O_3 soğumasını takiben nikel potadan çıkartılıp öğütülmüş ve 53 μm'lik (270 meş) elekten geçirilmiştir.

Tablo 5.1 : Deneylerde Kullanılan TiO_2 Tozunun Kimyasal İçeriği

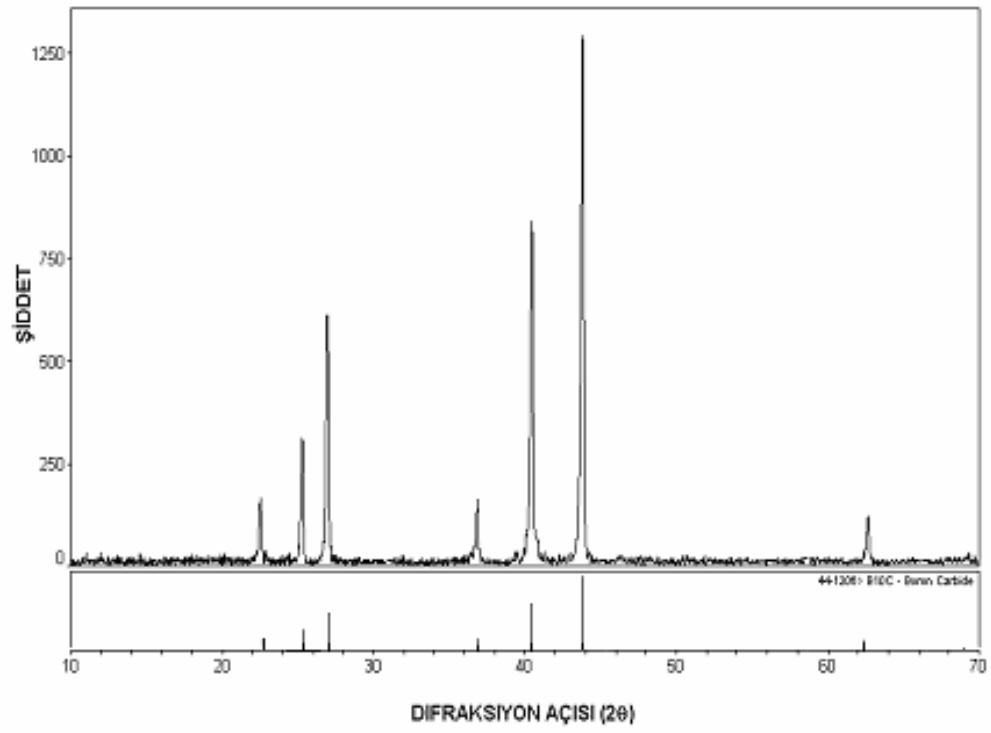
Bileşen	**Ağırlık Yüzdesi %**
TiO_2	98,84
Fe_2O_3	0,14
Al_2O_3	0,19
MgO	0,01
CaO	0,003
SiO_2	0,42
Toplam	**99,603**



Şekil 5.1 : TiO_2 Tozunun X-ışını Analizi

Tablo 5.2 : Deneylerde Kullanılan B_4C Tozunun Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri

B : C Oranı	3,85
C	% 21,8
N	% 0,7
O	% 1
Fe	% 0,05
Si	% 0,15
Al	% 0,05
Diğer	% 0,5
Spesifik Yüzey Alanı	6 - 9 m^2/g
Ham yoğunluk	1,5 – 1,7 g/cm^3
Boyut dağılımı : % 90 % 50 % 10	 6,5 µm 2,5 µm 0,4 µm



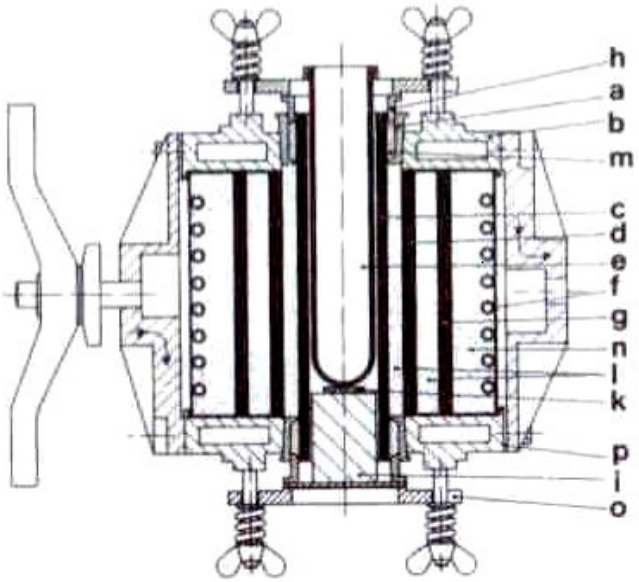
Şekil 5.2 : B_4C Tozunun X-ışını Analizi

Tablo 5.3 : Deneylerde Kullanılan Karbon Karasının Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

	% C	BET (m^2/g)	A.K. (% Ağ.)
Elftex 125	> 98	27	< 0.1

5.2 Deneylerin Yapılışı

Karbotermik redüksiyon deneyleri öncesinde TiO_2 tozu 105 ^oC'de etüvde 4 saat kurutulmuştur. B_2O_3 hidroskopik bir malzeme olduğu için kullanılana kadar silika jel içeren desikatörde saklanmıştır. Yapılacak deney için gerekli TiO_2, C karası, B_2O_3 ve/veya B_4C tozları ve bunların karışımı ile oluşturulan hammadde harmanları Sartorius marka 0,001 g hassasiyetteki terazi ile tartılmıştır. Oluşturulan harmanlar plastik bir kap içinde WAB marka turbula mikserde 1 saat süre ile için ZrO_2 bilyeler kullanılarak karıştırılmıştır. Karıştırma işleminden sonra hammadde harmanı grafit pota içerisine şarj edilerek Nernst – Tamman yüksek sıcaklık fırına yerleştirilmiştir (şekil 3.3) W_5Re –$W_{26}Re$ termoçift kullanılarak 1100 °C'ye kadar, 1100-1700 °C'ler arasında ise hem termoçift hem de optik pirometre kullanılarak sıcaklık ölçümleri kontrollü olarak yapılmıştır.



Şekil 5.3 : Karbotermik Redüksiyon Deneylerinin Yapıldığı Tamman Fırınının Şematik Görünümü (a. Koni, b. Soğutma ağzı, c. Isıtma Tübü, d. Koruyucu tüp, e. Orta pota, f. Su soğutma ceketi, g. Karbon ceket, h. Basınç kapağı, i. Karbon tıkaç, k. Sinterlenmiş kil levha, l. Karbon granüle, m. Dolgu malzemesi, n. İzole granüle, o. Basınç halkası, p. İzolasyon levhası)

Argon gazı, fırın çalıştırılıp, sıcaklık 300 °C'ye ulaştığında açılarak 2 litre/dakika debi ve 1 atm basınç ile potanın bulunduğu hazneye üflenmeye başlanmıştır. Argon gazı üflemesi fırın kapatılıp sıcaklık 300 °C'ye düşene kadar devam etmiştir. Bu sayede ortamda redüksiyon ürünü olarak ortaya çıkan CO süpürülmüştür. Ayrıca inert atmosfer oluşturularak fırın direnci korunmuştur. Fırın tamamen soğuduktan sonra grafit pota fırından çıkartılmıştır. Çıkartılan ve renkleri sıcaklık ile süreye bağlı olarak siyahtan griye doğru değişen toz halindeki ürünler desikatörde saklanmıştır.

5.2.1 Bor kaynağı olarak B_4C'nin kullanıldığı deneyler

Bu deneylerde hammadde olarak TiO_2, B_4C ve karbon karası tozları ile hazırlanan karışım kullanılmıştır. Bütün deneylerde kullanılan hammadde miktarları ve stokiyometrileri sabittir. Deneylerin hepsinde 6,36 g TiO_2 tozu kullanılmıştır. Kullanılan TiO_2'nin hepsini TiB_2 formuna dönüştürmek için gerekli stokiyometrik B_4C ve C karası ağırlıkları (3.1) no' lu reaksiyon esas alınarak hesaplanmış ve bu değerler % 100 stokiometrik B_4C ve C karası değerleri olarak kabul edilmiştir. Bütün deneyler % 100 stokiometrik B_4C (2,20 g) ve C karası (1,44 g) ile gerçekleştirilmiştir. Deneylerde grafit pota içerisinde fırına şarj edilen toz karışımının (TiO_2 + B_4C + C) net ağırlığı 10 gr'dır. Deneyler 1400, 1500, 1600 ve 1700 °C olmak üzere dört farklı sıcaklıkta ve her sıcaklıkta 0, 15, 30, 60 dakika olmak üzere dört farklı süre boyunca gerçekleştirilmiştir.

5.2.2 Bor kaynağı olarak B_2O_3'ün kullanıldığı deneyler

Bu deneylerde hammadde olarak TiO_2, B_2O_3 ve karbon karası tozları ile hazırlanan karışım kullanılmıştır. Bütün deneylerde kullanılan hammadde miktarları ve stokiyometrileri sabittir. Deneylerin hepsinde 3,81 g TiO_2 tozu kullanılmıştır. Kullanılan TiO_2'nin hepsini TiB_2 formuna dönüştürmek için gerekli stokiyometrik B_2O_3 ve C karası ağırlıkları (3.2) no'lu reaksiyon esas alınarak hesaplanmış ve bu değerler % 100 stokiometrik B_2O_3 ve C karası değerleri olarak kabul edilmiştir. Bütün deneyler % 100 stokiometrik B_2O_3 (3,32 g) ve C karası (2,87 g) ile gerçekleştirilmiştir. Deneylerde grafit pota içerisinde fırına şarj edilen toz karışımının (TiO_2 + B_2O_3 + C) net ağırlığı 10 gr' dır. Deneyler 1400, 1500, 1600 ve 1700 °C olmak üzere dört farklı sıcaklıkta ve her sıcaklıkta 0, 15, 30, 60 dakika olmak üzere dört farklı süre boyunca gerçekleştirilmiştir.

Farklı hammaddelerden yola çıkarak (bor kaynağı olarak B_4C ve bor kaynağı olarak B_2O_3 kullanılarak) yapılan deneylerde sıcaklık ve sürenin etkisinin karşılaştırmalı olarak incelenebilmesi için deneyler aynı sıcaklıklarda ve sürelerde gerçekleştirilmiştir. İki ayrı grup deneylerin sıcaklık ve sürelerini gösteren tablo, ekler bölümünde Ek.1' de verilmiştir.

5.2.3 Bor kaynağı olarak B_4C ile B_2O_3'ün birlikte kullanıldığı deneyler

Üçüncü grup deneylerde hammadde olarak; (3.2), (5.1), (5.2), (5.3) ve (3.1) eşitliklerinin gerektirdiği stokiyometrik oranlara göre hazırlanan TiO_2, B_4C, B_2O_3 ve karbon karası tozları kullanılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda elde edilecek olan TiB_2'nin bor içeriğinin kaynağı olan B_4C ve B_2O_3'ü birlikte ve 5 farklı karışım oranında kullanarak toplam 10 deney yapılmıştır.

$$TiO_2 + 1/8\ B_4C + 3/4\ B_2O_3 + 33/8\ C \leftrightarrows TiB_2 + 17/4\ CO \qquad \textbf{(5.1)}$$

$$TiO_2 + 1/4\ B_4C + 1/2\ B_2O_3 + 13/4\ C \leftrightarrows TiB_2 + 7/2\ CO \qquad \textbf{(5.2)}$$

$$TiO_2 + 3/8\ B_4C + 1/4\ B_2O_3 + 19/8\ C \leftrightarrows TiB_2 + 11/4\ CO \qquad \textbf{(5.3)}$$

Deneylerde kullanılan hammadde miktarları, B_4C-B_2O_3 karışım oranları, deney sıcaklıkları ve süreleri Tablo 5.4'te verilmiştir. Deneyler 1600 °C sıcaklıkta 60 dakika süre ve 1400 °C sıcaklıkta 60 dakika süre boyunca gerçekleştirilmiştir.

Tablo 5.4 : Bor Kaynağı Olarak B_4C'nin ve B_2O_3'ün Birlikte Kullanıldığı Deneylerde Kullanılan Hammadde Ağırlıkları, Karışım Oranları, Deney Sıcaklık ve Süreleri

Deney No	TiO_2 (g)	B_4C (g)	B_2O_3 (g)	C (g)	Şarj (g)	B^*_{B4C} / (B_{B4C}+B_{B2O3})	Sıcaklık (°C)	Süre (Dk.)
2.12	3,81	0	3,32	2,87	10	0	1600	60
2.4							1400	
3.1	4,24	0,36	2,77	2,63	10	0,25	1600	60
3.4							1400	
3.2	4,77	0,82	2,08	2,33	10	0,50	1600	60
3.5							1400	
3.3	5,45	1,41	1,19	1,95	10	0,75	1600	60
3.6							1400	
1.12	6,36	2,20	0	1,44	10	1	1600	60
1.4							1400	

Deneylerin sonucunda elde edilen ürünler, içerdikleri fazların belirlenmesi amacı ile Rigaku Rint marka X-ışını analiz cihazı ile 2^o / dakika tarama hızı ile 10^o-80^o tarama açı aralığında analiz edilmiştir.

6. DENEY SONUÇLARI

6.1 Bor Kaynağı olarak B_4C'nin Kullanıldığı Deneylerin Sonuçları

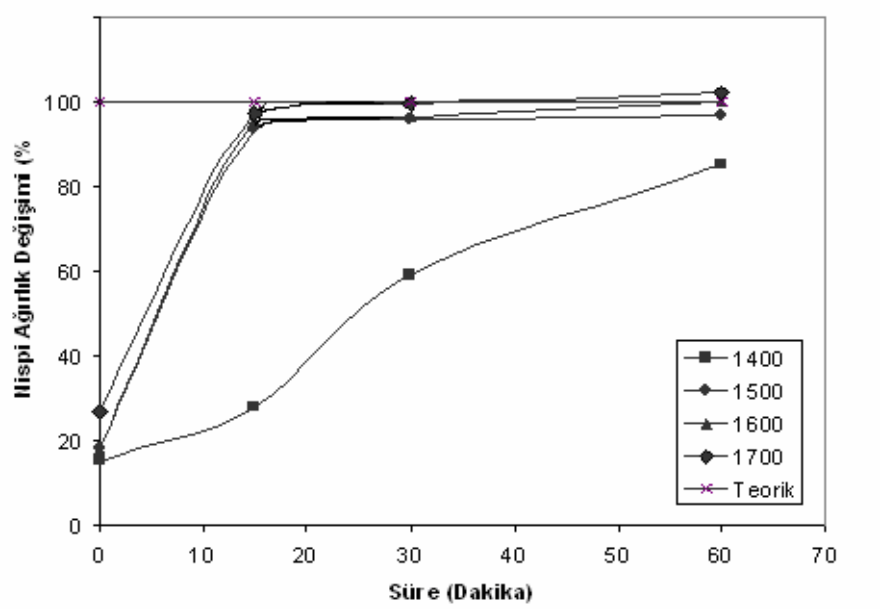
Karbotermik redüksiyonun bor kaynağı olarak B_4C kullanılarak gerçekleştirildiği deneylerin sonucunda elde edilen ürünler toz halinde olup, renkleri deney sıcaklığı ve süresi arttıkça siyahtan griye doğru değişim göstermiştir.

6.1.1. Bor kaynağı olarak B_4C'nin kullanıldığı deneylerde sıcaklık ve sürenin redüksiyon gelişimine etkisi

Karbotermik redüksiyonla TiB_2 üretiminin bor kaynağı olarak B_4C kullanılarak gerçekleştirildiği deneylerde sıcaklık ve sürenin redüksiyon gelişimi üzerindeki etkisinin incelenebilmesi için redüksiyon öncesinde ve sonrasında yapılan tartımlardan yararlanarak, reaksiyon sırasında meydana gelen ağırlık kayıpları hesaplanmıştır. Hesaplanan ağırlık kayıpları, teorik olarak meydana gelmesi gereken ağırlık kaybı ve nispi ağırlık kayıplarının sıcaklık ile süreye bağlı değişimini gösteren tablo ekler bölümünde Tablo A.1'de verilmiştir. Şekil 6.1'de 1400, 1500, 1600, 1700 °C deney sıcaklıklarında süreye bağlı olarak meydana gelen ağırlık kayıpları ile teorik ağırlık kayıplarından yola çıkılarak hesaplanan nispi ağırlık değişimleri gösterilmiştir.

Şekil 6.1'den de görüleceği gibi bütün sıcaklıklarda bekleme yapılmaksızın gerçekleştirilen deneylerin sonucunda nispi ağırlık değişimlerinin çok düşük olduğu, % 15 ile % 30 arasında kaldığı gözlemlenmektedir. 1400 °C' de en yüksek deney süresi olan 60 dakikada bile redüksiyonun tamamlanmadığı tespit edilmiştir. Bu sıcaklıktaki nispi ağırlık değişiminin süreye bağlı olarak seyri lineere çok yakın, düzenli bir artış sergilemektedir.

1500, 1600 ve 1700 °C'lerde ise 0 dakikalardaki nispi ağırlık değişimlerinin çok düşük olmasına rağmen, deney sürelerinin 15 dakikaya çıkartılması ile birlikte nispi ağırlık değişimlerinde ani artışlar görülmüştür.



Şekil 6.1 : Bor Kaynağı Olarak B_4C Kullanıldığı Deneylerde Farklı Sıcaklıklarda Süreye Bağlı Olarak Nispi Ağırlık Değişimleri

1500 °C'de % 93, 1600 °C'de % 96, 1700 °C'de % 97 mertebelerine ulaşılmıştır. 1600 °C'de 60 dakika süre ile gerçekleştirilen deney sonucunda redüksiyonun % 100 tamamlandığı tespit edilmiştir. 1700 °C'de 60 dakika süre ile gerçekleştirilen deney sonucunda hesaplanan % 102'lik nispi ağırlık değişiminin ise tartım hatalarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Elde edilen ürünlerin ağırlık kayıplarından yola çıkılarak yapılmış olan bu hesaplamalar Bölüm 6.1.2'de X-ışını analizleri ile detaylandırılmıştır.

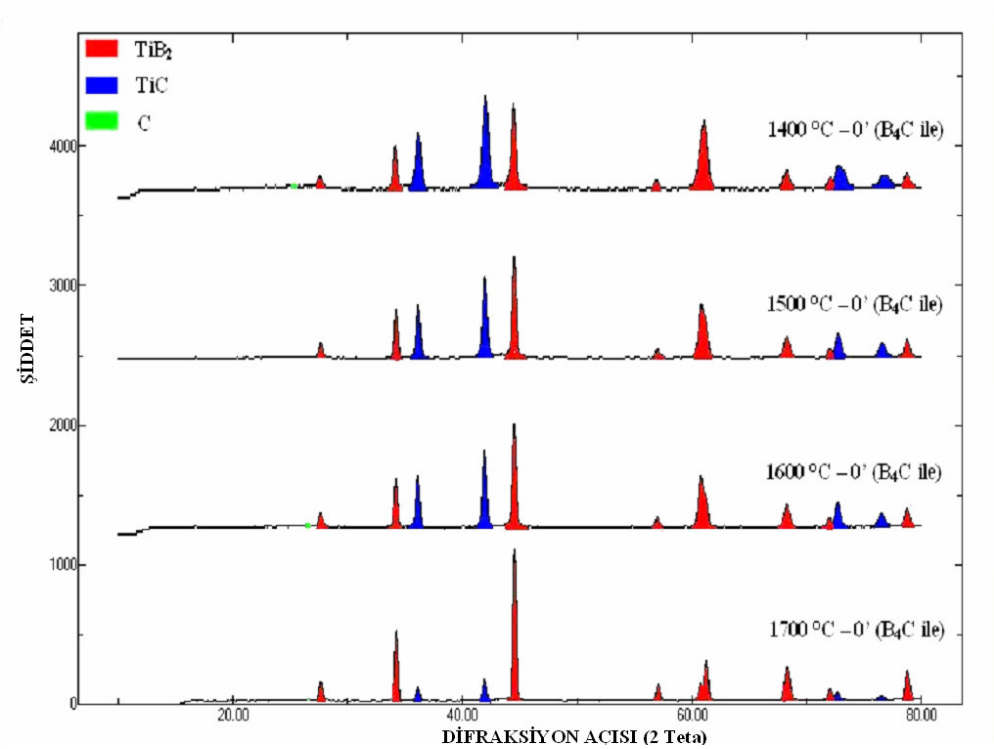
6.1.2 Bor kaynağı olarak B_4C'nin kullanıldığı deneylerden elde edilen numunelerin faz bileşimlerinin X-ışını analizleri ile incelenmesi

Karbotermik redüksiyon yöntemi ile TiB_2 tozu üretiminin bor kaynağı olarak B_4C kullanılarak gerçekleştirildiği deneyler sonucunda elde edilen numunelerin içerdikleri fazlar X-ışını analizi yardımı ile belirlenmiştir. Elde edilen ürünlerin yapısını oluşturan fazların bileşimindeki değişim, sıcaklık ve süreye bağlı olmak üzere iki ayrı şekilde incelenmiştir.

Yapılan X-ışını analizlerinde, en düşük sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirilen deneylerde bile yapıda TiB_2'den başka bor içeren bir faz bulunmamıştır. Buna rağmen artan sıcaklık ve süre ile TiB_2 piklerinin şiddetinin artması termodinamik incelemelerde belirlenen ve B_4C'nin çok düşük sıcaklıklarda bile TiO_2 ve C'nin varlığında stabil olmayıp, amorf yapıdaki çeşitli bor oksit formlarına dönüşmesi ile açıklanabilir.

6.1.2.1 Bor kaynağı olarak B_4C'nin kullanıldığı deneylerde sıcaklığın ürün bileşimine etkisi

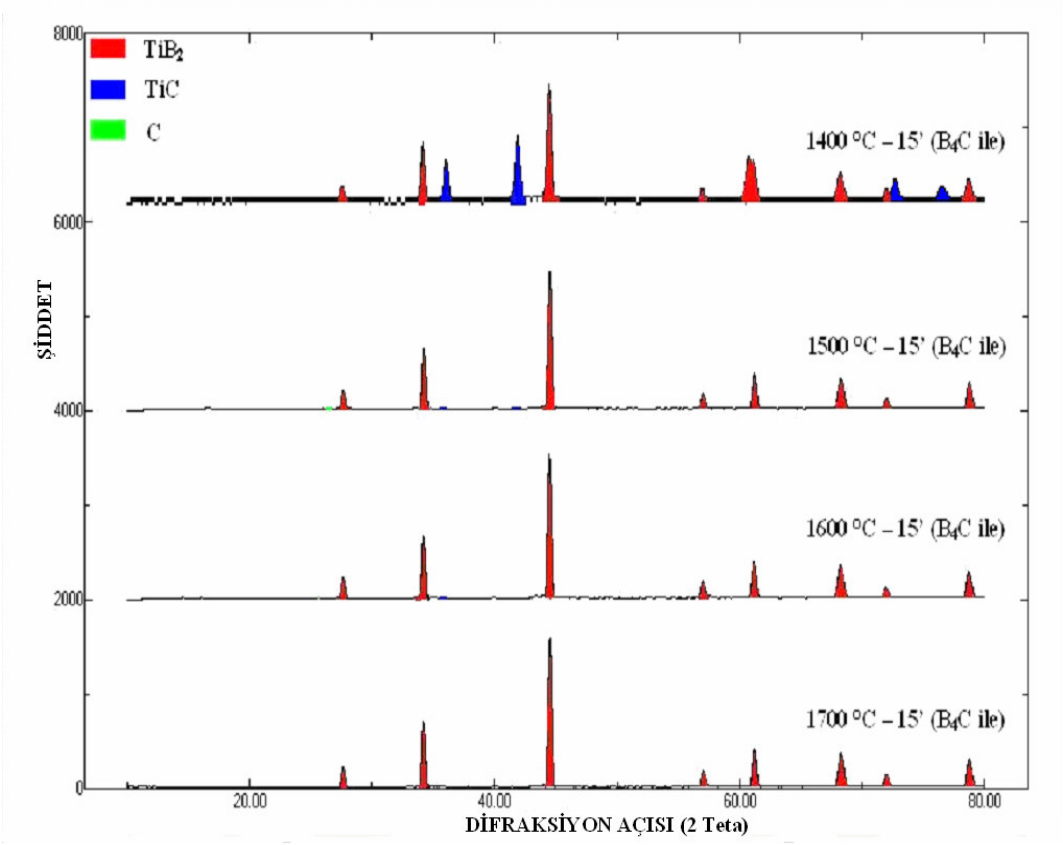
Karbotermik redüksiyonla TiB_2 üretiminin bor kaynağı olarak B_4C kullanılarak, deney sıcaklığının 1400, 1500, 1600, 1700 °C olarak değiştirildiği ve bu sıcaklıklarda bekleme yapılmadan (0 dakika) gerçekleştirilen deneylerden elde edilen numunelerin X-ışını analizleri Şekil 6.2'de verilmiştir.



Şekil 6.2 : Bor kaynağı Olarak B_4C Kullanıldığı, Deney Sıcaklığının 1400, 1500, 1600, 1700 °C Olarak Değiştirildiği ve Bu Sıcaklıklarda Bekleme Yapılmadan (0 dakika) Gerçekleştirilen Deneylerden Elde Edilen Numunelerin X-ışını Analizleri

Şekil 6.2'den de görüleceği gibi reaksiyon sıcaklığında herhangi bir beklemenin yapılmadığı (0 dakika) deneylerde; 1400 °C'de yapıda TiC ve TiB_2 fazlarının ve bir miktar reaksiyona girmemiş C' un bulunduğu tespit edilmiştir. Sıcaklık 1500 °C'ye yükseltildiğinde yapıdaki ana fazın TiB_2'ye dönüştüğü ancak TiC fazının da ikincil faz olarak yapıda yer aldığı saptanmıştır. Artan sıcaklıkla, özellikle de 1700 °C'de yapıdaki TiC'nin azalarak TiB_2 fazının arttığı gözlemlenmiştir.

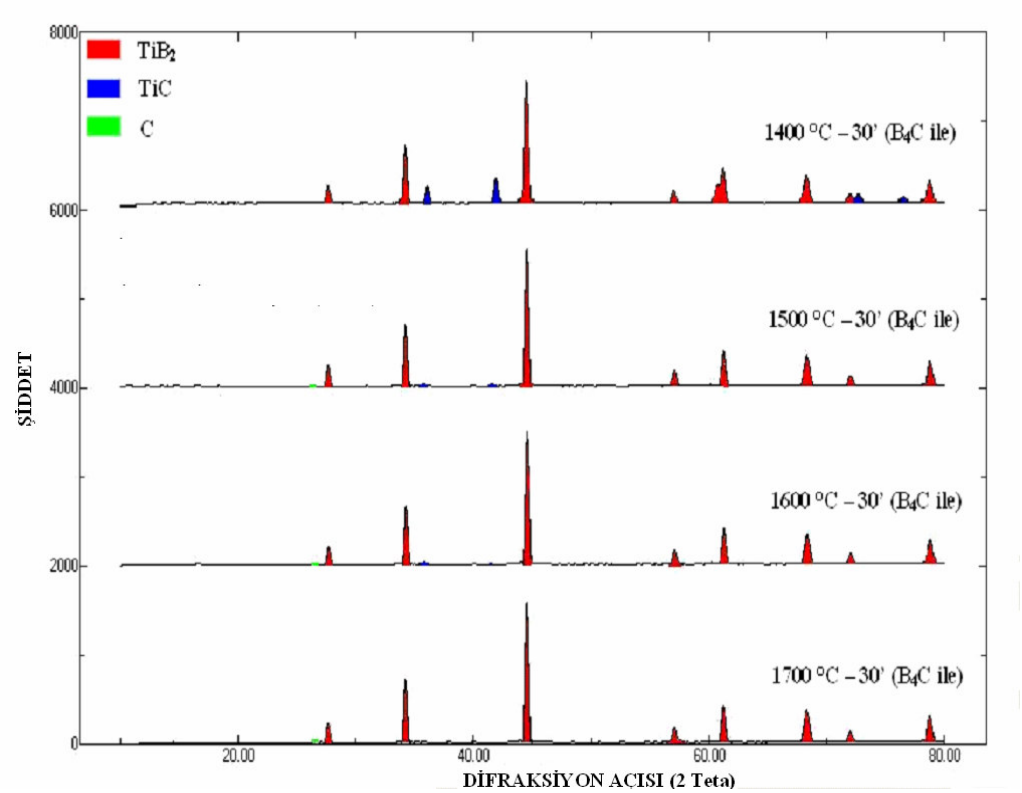
1400, 1500, 1600 ve 1700 °C sıcaklıklarda, 15 dakika süre ile gerçekleştirilen deneylerden elde edilen numunelere yapılan X-ışını analizlerinin sonucu Şekil 6.3'de verilmiştir.



Şekil 6.3 : Bor Kaynağı Olarak B_4C Kullanıldığı, Deney Sıcaklığının 1400, 1500, 1600,1700 °C Olarak Değiştirildiği ve Bu Sıcaklıklarda 15 Dakika Süre ile Gerçekleştirilen Deneylerden Elde Edilen Numunelerin X-ışını Analizleri

Şekil 6.3'den de görüleceği gibi reaksiyon sıcaklığında 15 dakika süre ile beklenerek gerçekleştirilen deneylerde; 1400 °C'de yapıda TiB_2 fazının yanı sıra ikincil faz olarak TiC'nin de bulunduğu tespit edilmiştir. 1500 ve 1600 °C'lerde TiB_2'ye ait piklerin şiddeti artarken, TiC'ye ait piklerin şiddeti azalmıştır. 1700 °C'de ise yapıya tümüyle TiB_2 pikinin hakim olduğu saptanmıştır.

1400, 1500, 1600 ve 1700 °C sıcaklıklarda, 30 dakika süre ile gerçekleştirilen deneylerden elde edilen numunelere yapılan X-ışını analizlerinin sonucu Şekil 6.4'de verilmiştir.

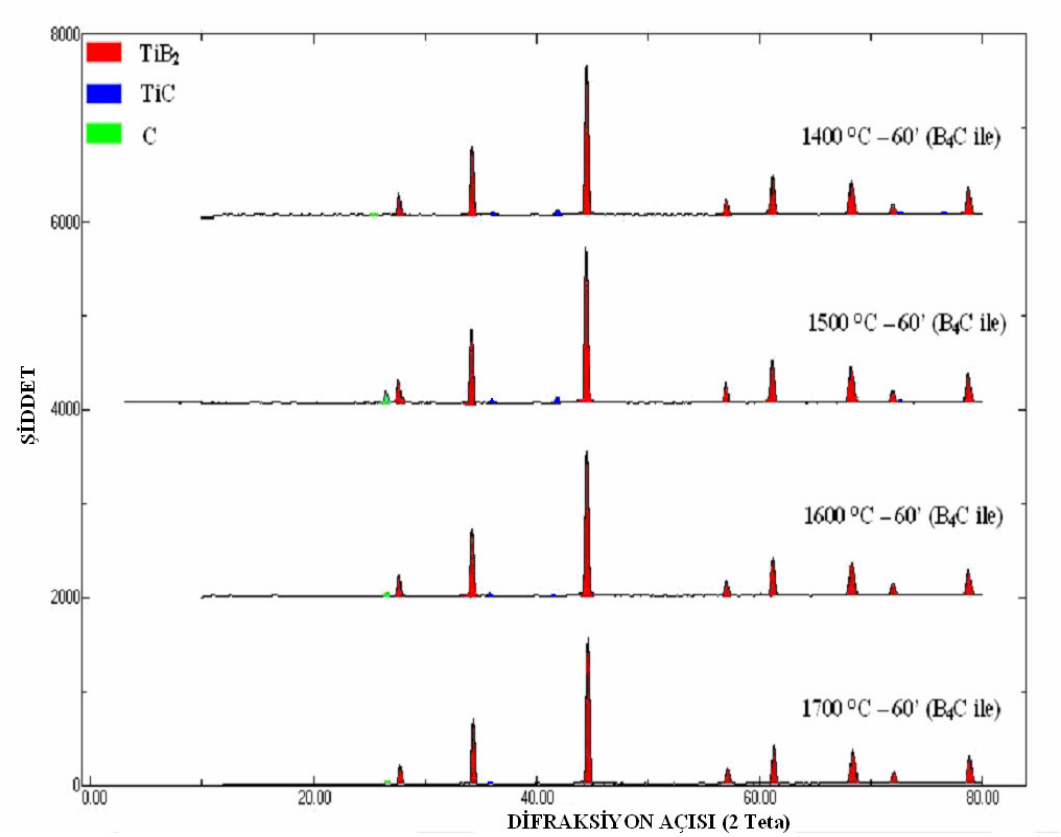


Şekil 6.4 : Bor Kaynağı Olarak B_4C Kullanıldığı, Deney Sıcaklığının 1400, 1500, 1600, 1700 °C Olarak Değiştirildiği ve Bu Sıcaklıklarda 30 dakika Süre ile Gerçekleştirilen Deneylerden Elde Edilen Numunelerin X-ışını Analizleri

Şekil 6.4'den de görüleceği gibi reaksiyon sıcaklığında 30 dakika süre ile gerçekleştirilen deneylerde; 1400 °C'de yapıda TiB2 fazının yanı sıra ikincil faz olarak az miktarda TiC'nin de bulunduğu tespit edilmiştir. 1500 ve 1600 °C'lerde TiB2 şiddetli bir şekilde artmış ve TiC fazı çok azalmıştır. 1700 °C'de ise yapıya tümüyle TiB2'ye ait piklerin hakim olduğu saptanmıştır. Yapıda çok az miktarda yer alan C'nin grafit potadan mekanik olarak taşındığı düşünülmektedir.

1400, 1500, 1600 ve 1700 °C sıcaklıklarda, 60 dakika süre ile gerçekleştirilen deneylerden elde edilen numunelere yapılan X-ışını analizlerinin sonucu Şekil 6.5'de verilmiştir.

Şekil 6.5'den de görüleceği gibi reaksiyon sıcaklığında 60 dakika süre ile gerçekleştirilen deneylerde; en düşük sıcaklık olan 1400 °C'de bile yapıda TiB_2 fazının hakim olduğu ancak çok az miktarda TiC'nin bulunduğu tespit edilmiştir. 1500 ve 1600 °C'lerde TiC fazı eser miktarlara düşmüş, 1700 °C'de ise yapıya tümüyle TiB_2 pikinin hakim olduğu saptanmıştır. Yapıda çok az miktarda yer alan C'nin grafit potadan mekanik olarak taşındığı düşünülmektedir.

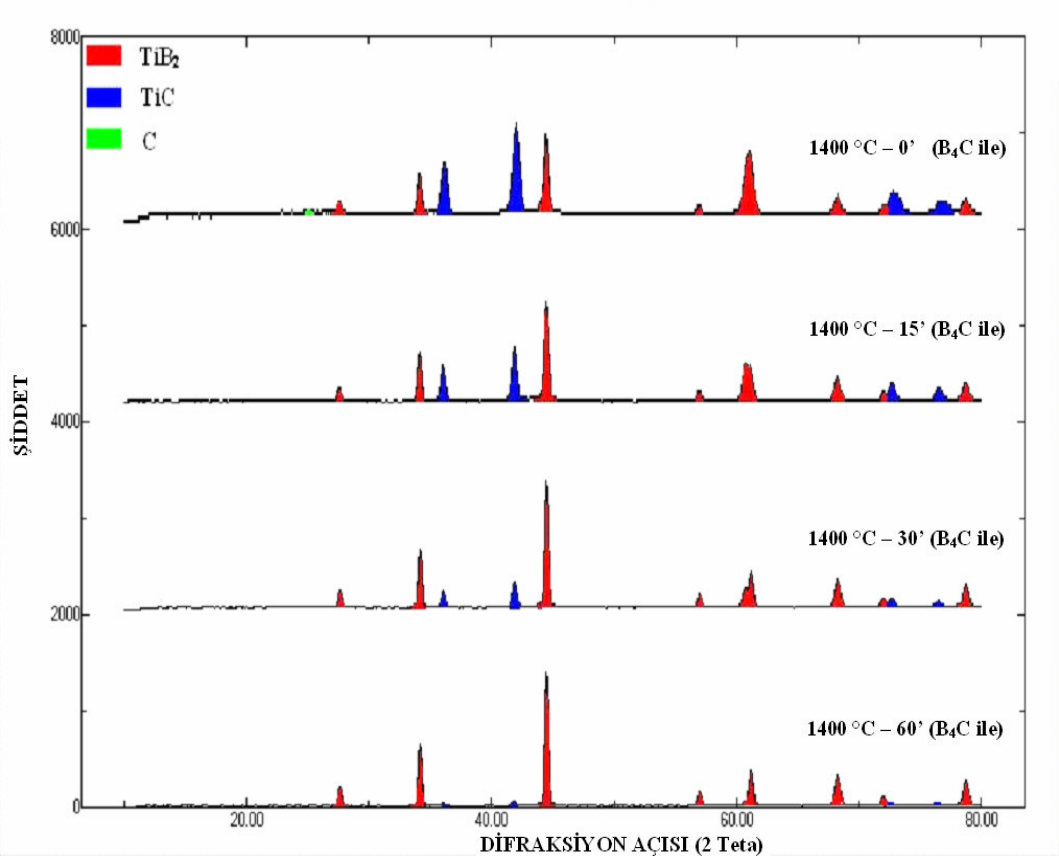


Şekil 6.5 : Bor Kaynağı Olarak B_4C Kullanıldığı, Deney Sıcaklığının 1400, 1500, 1600, 1700 °C Olarak Değiştirildiği ve Bu Sıcaklıklarda 60 Dakika Süre ile Gerçekleştirilen Deneylerden Elde Edilen Numunelerin X-ışını Analizleri

6.1.2.2 Bor kaynağı olarak B_4C'nin kullanıldığı deneylerde sürenin ürün bileşimine etkisi

Bor kaynağı olarak B_4C kullanılarak gerçekleştirilen karbotermik redüksiyon deneylerinde sürenin etkisinin incelenmesi için 1400, 1500, 1600 ve 1700 °C deney sıcaklıklarında deney süreleri 0, 15, 30, 60 dakika olarak değiştirilmiştir.

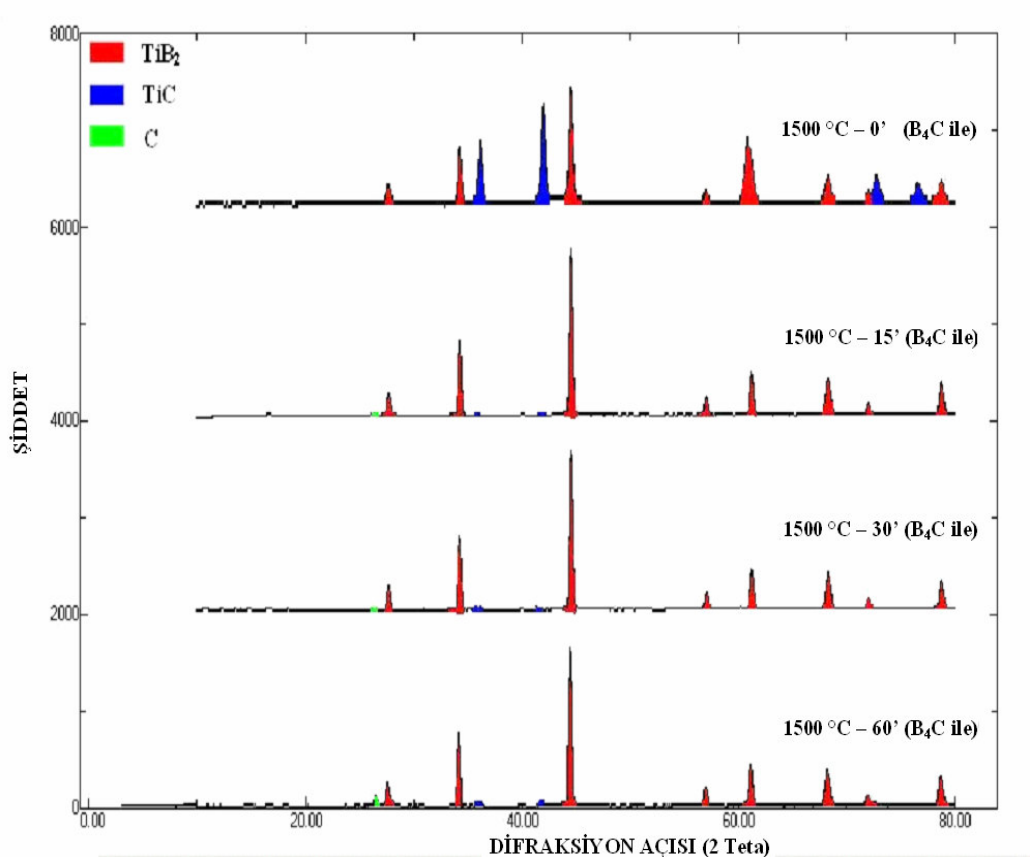
Deney sıcaklığının 1400 °C olduğu ve bu sıcaklıkta 0, 15, 30, 60 dakika süre ile gerçekleştirilen deneylerden elde edilen numunelerin X-ışını analizleri Şekil 6.6'da verilmiştir.



Şekil 6.6 : Bor Kaynağı Olarak B_4C Kullanıldığı, Deney Sıcaklığının 1400 °C Olduğu ve Bu Sıcaklıkta 0, 15, 30, 60 Dakika Süre ile Gerçekleştirilen Deneylerden Elde Edilen Numunelerin X-ışını Analizleri

Şekil 6.6'dan da görüleceği gibi reaksiyon sıcaklığı olan 1400 °C'de farklı süreler ile gerçekletirilen deneylerde; 0 dakikada yapıda TiC ve TiB_2 fazlarının ve bir miktar reaksiyona girmemiş C'nin bulunduğu tespit edilmiştir. Deney süresi 15 dakikaya uzatıldığında yapıdaki ana fazın TiB_2'ye dönüştüğü ancak TiC fazının da ikincil faz olarak yapıda yer aldığı saptanmıştır. Artan süre ile, özellikle de 60 dakika sonunda yapıdaki TiC'nin azalarak TiB_2 fazının arttığı gözlemlenmiştir.

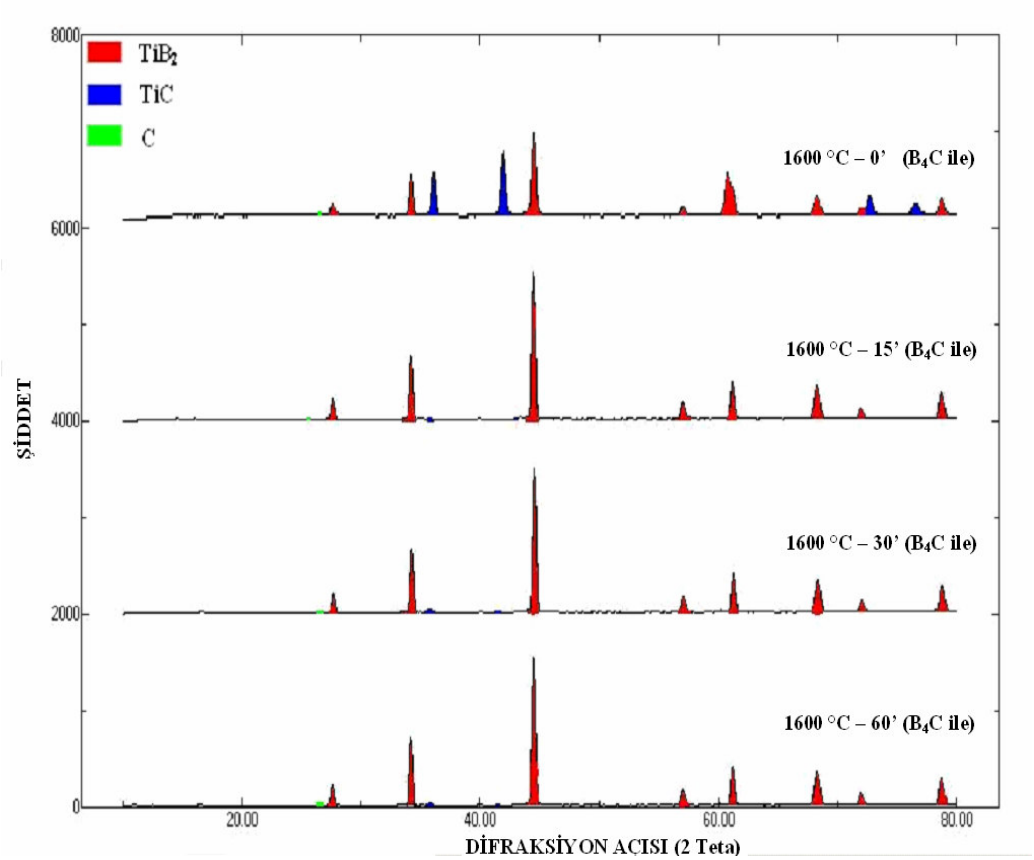
Deney sıcaklığının 1500 °C olduğu ve bu sıcaklıkta 0, 15, 30, 60 dakika sürelerinde gerçekleştirilen deneylerden elde edilen numunelerin X-ışını analizleri Şekil 6.7'de verilmiştir.



Şekil 6.7 : Bor Kaynağı Olarak B_4C Kullanıldığı, Deney Sıcaklığının 1500 °C Olduğu ve Bu Sıcaklıkta 0, 15, 30, 60 Dakika Süre ile Gerçekleştirilen Deneylerden Elde Edilen Numunelerin X-ışını Analizleri

Şekil 6.7'den de görüleceği gibi reaksiyon sıcaklığı olan 1500 °C'de farklı redüksiyon süreleri ile gerçekleştirilen deneylerde; 0 dakikada yapıda TiC ve TiB_2 fazlarının bir arada bulunduğu tespit edilmiştir. Deney süresi 15 dakikaya uzatıldığında yapıdaki ana fazın TiB_2'ye dönüştüğü ve TiC fazının azaldığı saptanmıştır. Artan redüksiyon süresi ile yapıdaki TiC'nin azalarak TiB_2 fazının arttığı gözlemlenmiştir.

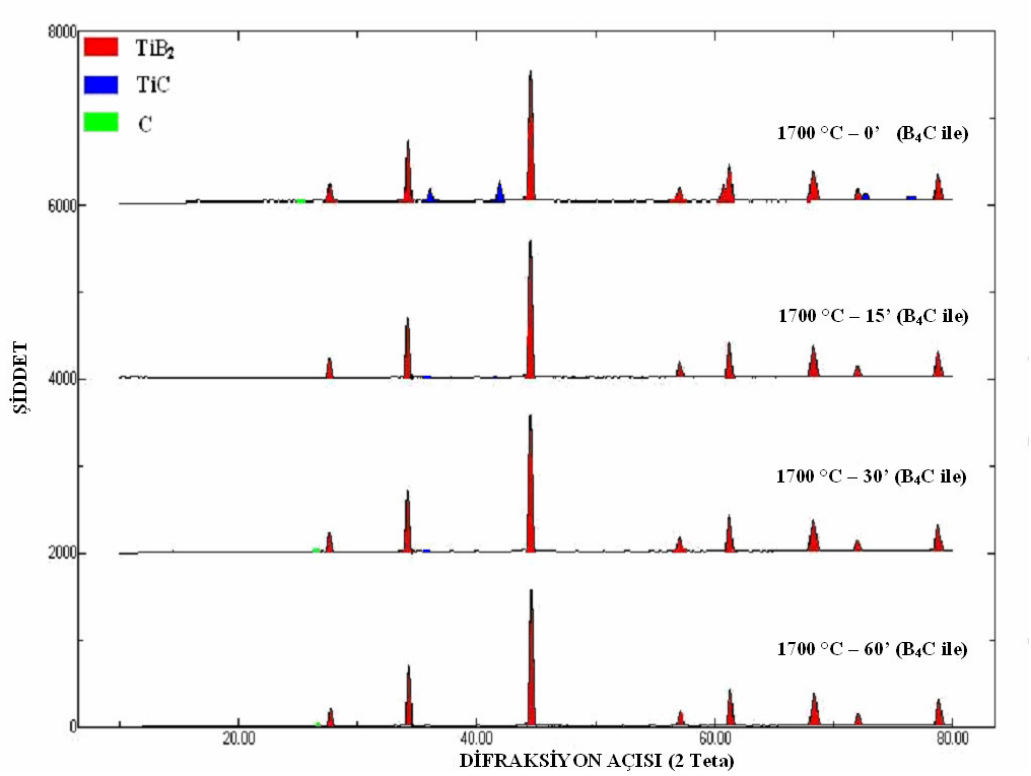
Deney sıcaklığının 1600 °C olduğu ve bu sıcaklıkta 0, 15, 30, 60 dakika sürelerinde gerçekleştirilen deneylerden elde edilen numunelerin X-ışını analizleri Şekil 6.8'de verilmiştir.



Şekil 6.8 : Bor Kaynağı Olarak B_4C Kullanıldığı, Deney Sıcaklığının 1600 °C Olduğu ve Bu Sıcaklıkta 0, 15, 30, 60 Dakika Süre ile Gerçekleştirilen Deneylerden Elde Edilen Numunelerin X-ışını Analizleri

Şekil 6.8'den de görüleceği gibi reaksiyon sıcaklığı olan 1600 °C'de farklı redüksiyon süreleri ile gerçekletirilen deneylerde; 0 dakikada yapıda TiC ve TiB_2 fazlarının bir arada bulunduğu tespit edilmiştir. Deney süresi 15 dakikaya uzatıldığında yapıdaki ana fazın TiB_2'ye dönüştüğü ve TiC fazının azaldığı saptanmıştır. Artan deney süresi ile yapıdaki TiC'nin azalarak yapıya tümüyle TiB_2 fazının hakim olduğu belirlenmiştir.

Deney sıcaklığının 1700 °C olduğu ve bu sıcaklıkta 0, 15, 30, 60 dakika sürelerinde gerçekleştirilen deneylerden elde edilen numunelerin X-ışını analizleri Şekil 6.9'da verilmiştir.

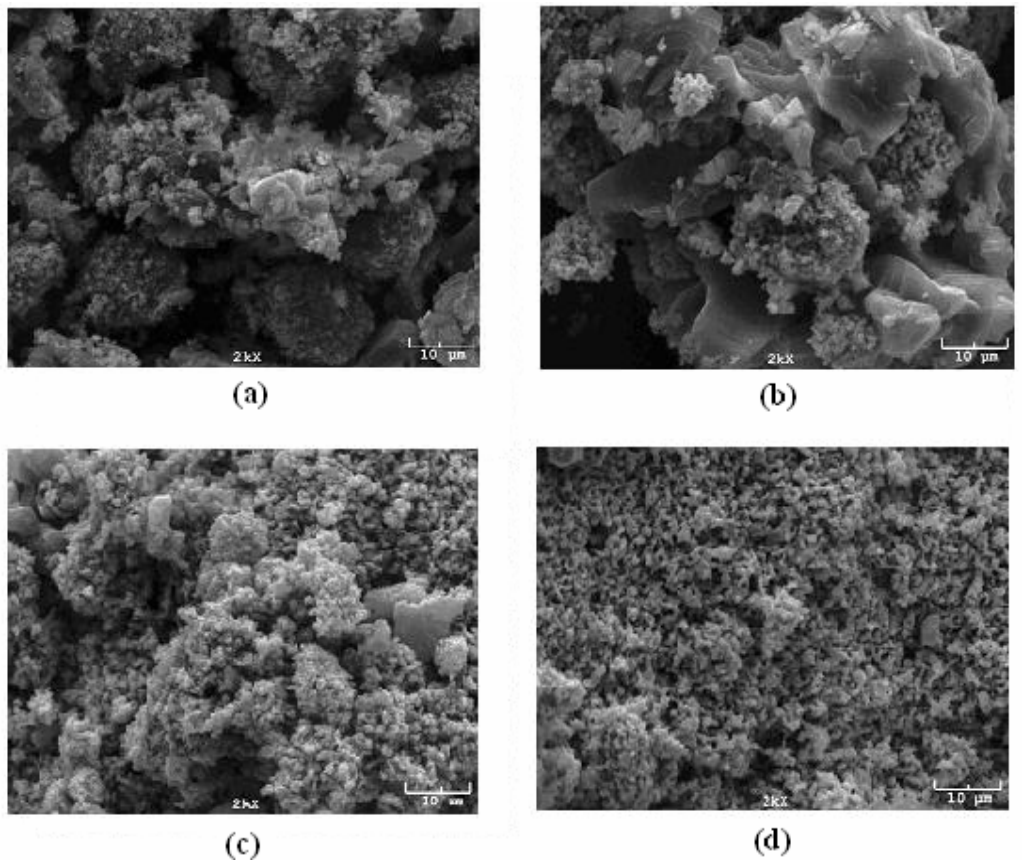


Şekil 6.9 : Bor Kaynağı Olarak B_4C Kullanıldığı, Deney Sıcaklığının 1700 °C Olduğu ve Bu Sıcaklıkta 0, 15, 30, 60 Dakika Süre ile Gerçekleştirilen Deneylerden Elde Edilen Numunelerin X-ışını Analizleri

Şekil 6.9'dan da görüleceği gibi reaksiyon sıcaklığı olan 1700 °C'de farklı redüksiyon süreleri ile gerçekletirilen deneylerde; 0 dakikada yapıda TiB_2 fazı ile birlikte ikincil faz olarak TiC'nin bulunduğu tespit edilmiştir. Bekleme süresi 15 dakikaya uzatıldığından itibaren yapıdaki ana fazın TiB_2'ye dönüştüğü ve TiC fazının azaldığı saptanmıştır. Artan deney süresi ile özellikle de 60 dakikalık deney sonucunda yapıya tümüyle TiB_2 fazının hakim olduğu belirlenmiştir.

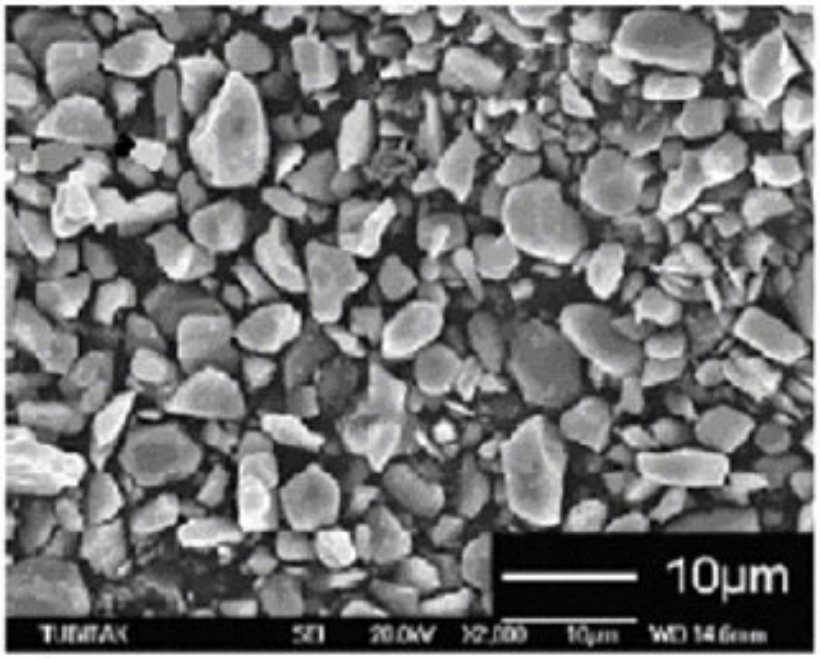
6.1.3. Bor kaynağı olarak B_4C kullanılarak gerçekleştirilen deney sonuçlarının morfolojik incelemesi

Karbotermik redüksiyon yöntemi ile TiB_2 tozu üretiminin bor kaynağı olarak B_4C kullanılarak gerçekleştirildiği deneylerde bütün sıcaklıklarda (1400, 1500, 1600, 1700 °C'lerde) en yüksek nispi ağırlık değişimlerine 60 dakika deney sürelerinde ulaşılabildiğinden, bu şartlarda gerçekleştirilen deneylerin sonucunda elde edilen numunelerin taramalı elektron mikroskobu yardımı ile X2000 büyütmede incelenen mikro yapıları Şekil 6.10'da verilmiştir.

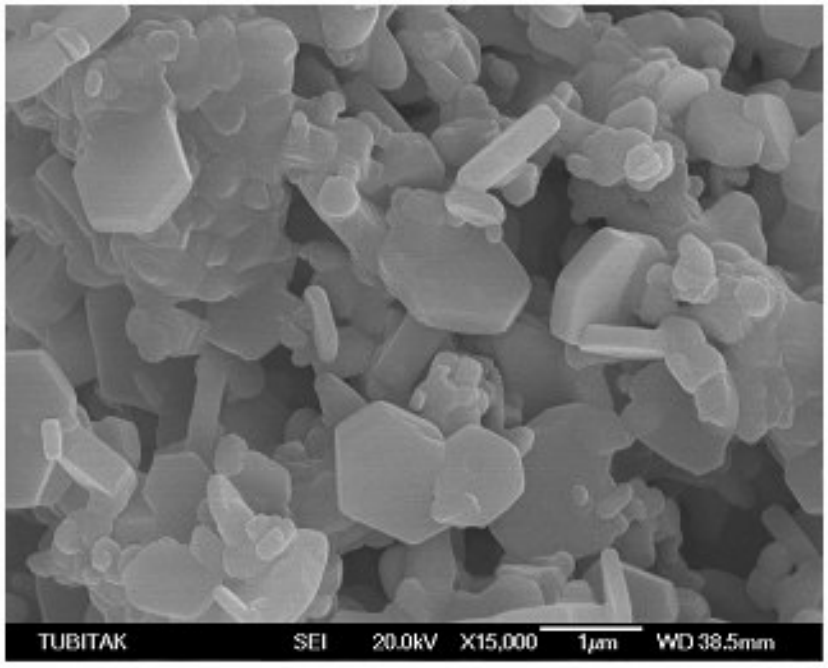


Şekil 6.10 : Bor Kaynağı Olarak B_4C Kullanıldığı, Reaksiyon Süresinin 60 dakika, Sıcaklıkların (a) 1400 °C, (b) 1500 °C, (c) 1600 °C, (d) 1700 °C Olduğu Deneylerden Elde Edilen Toz Ürünlerin Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüleri

Reaksiyon süresinin 60 dakika, sıcaklığın 1400 °C olduğu deney sonucunda elde edilen numunenin elektron mikroskobu görüntüsünde aglomere olmuş bir yapı göze çarpmaktadır. 1500 °C'de TiB_2'nin altıgen kristal yapısının daha belirgin hale geldiği, tane boyutunun 10 µm civarında olduğu görülmektedir. 1600 °C'de, yapılan hesaplarda redüksiyonun %100 tamamlandığı da göz önünde bulundurarak, yapıya tümüyle TiB_2 fazının hakim olduğu, toz boyutunun ise 1 µm mertebesinde olduğu görülmektedir. 1700 °C'de homojenizasyonun tümüyle sağlanarak yapıdaki tek faz olan TiB_2'nin karakteristik tane yapısının belirginleştiği ve mikronaltı mertebede toz boyutunun elde edildiği görülmektedir. Bu numunenin X5000 büyütmedeki ikincil elektron görüntüsünün ticari TiB_2 tozunun görüntüsü ile karşılaştırılması Şekil 6.11'de gösterilmiştir.



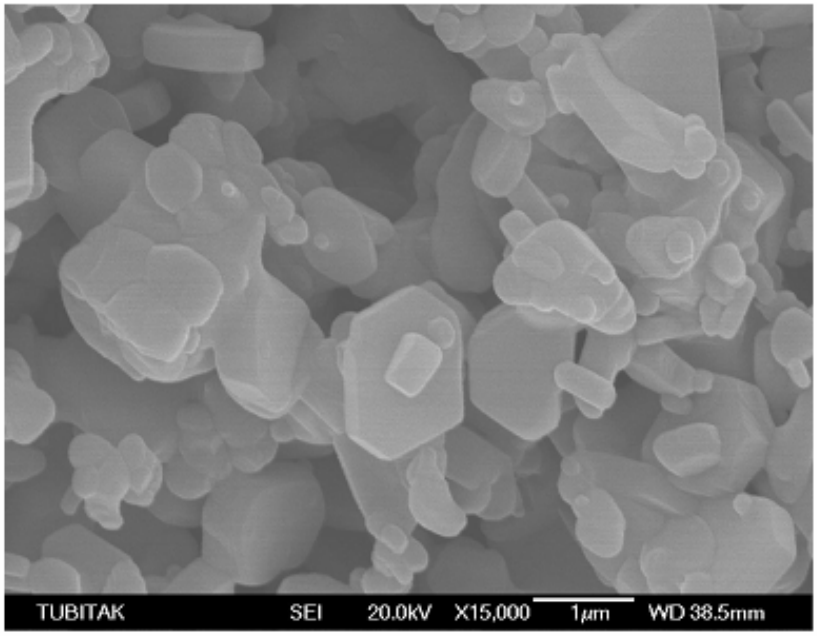
a)



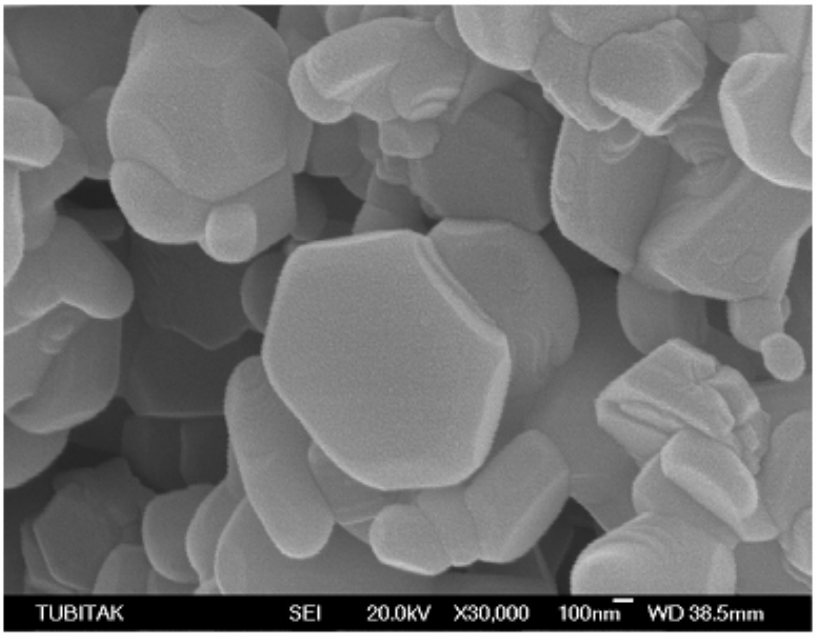
b)

Şekil 6.11 : (a) Ticari Kalite, (b) Bor Kaynağı Olarak B_4C Kullanıldığı, Reaksiyon Süresinin 60 Dakika, Reaksiyon Sıcaklığının 1700 °C Olduğu Deney Sonucunda Elde Edilen Saf TiB_2 Tozunun Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüleri

Bor kaynağı olarak B_4C kullanıldığı, reaksiyon süresinin 60 dakika, reaksiyon sıcaklığının 1700 °C olduğu deney sonucunda elde edilen saf TiB_2 tozunun farklı iki büyütmedeki taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 6.12'de verilmiştir.



a)



b)

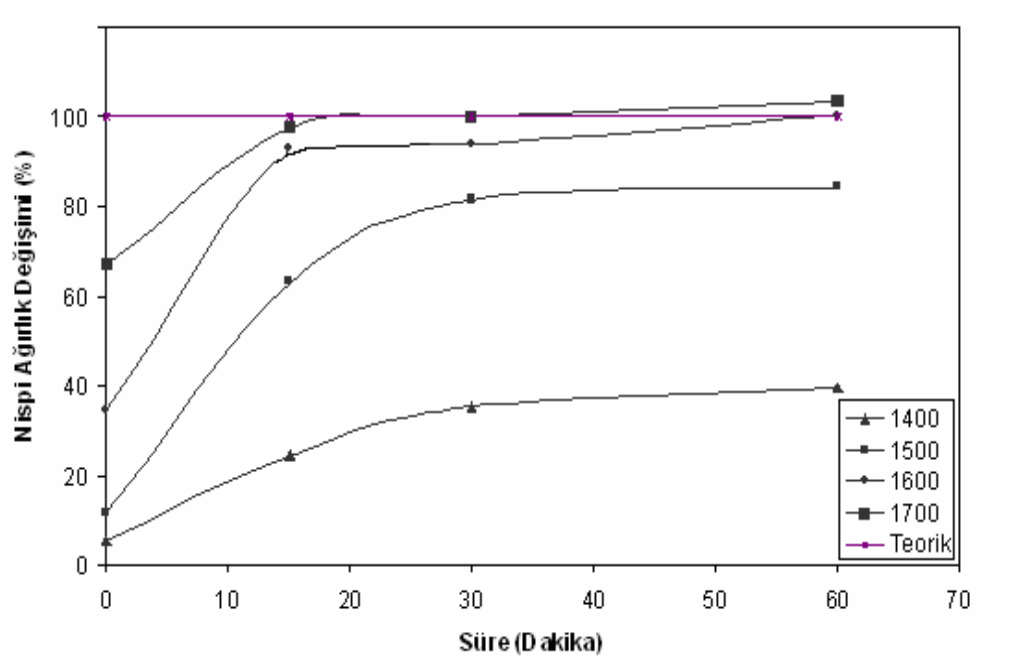
Şekil 6.12 : Bor Kaynağı Olarak B_4C Kullanıldığı, Reaksiyon Süresinin 60 Dakika, Reaksiyon Sıcaklığının 1700 °C Olduğu Deney Sonucunda Elde Edilen Saf TiB_2 Tozunun a) 15.000, b) 30.000 Büyütmedeki Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüleri

6.2 Bor Kaynağı Olarak B_2O_3'ün Kullanıldığı Deneylerin Sonuçları

Karbotermik redüksiyonun bor kaynağı olarak B_2O_3 kullanılarak gerçekleştirildiği deneylerin sonucunda elde edilen ürünler toz halinde olup, renkleri deney sıcaklığı ve süresi arttıkça siyahtan griye doğru değişim göstermiştir.

6.2.1 Bor kaynağı olarak B_2O_3'ün kullanıldığı deneylerde sıcaklık ve sürenin redüksiyon gelişimine etkisi

Karbotermik redüksiyonla TiB_2 üretiminin bor kaynağı olarak B_2O_3 kullanılarak gerçekleştirildiği deneylerde sıcaklık ve sürenin redüksiyon gelişimi üzerindeki etkisinin incelenebilmesi için redüksiyon öncesinde ve sonrasında yapılan tartımlardan yararlanarak, reaksiyon sırasında meydana gelen ağırlık kayıpları hesaplanmıştır. Hesaplanan ağırlık kayıpları, teorik olarak meydana gelmesi gereken ağırlık kaybı ve nispi ağırlık kayıplarının sıcaklık ile süreye bağlı değişimini gösteren tablo ekler bölümünde Tablo A.2'de verilmiştir. Şekil 6.13'de 1400, 1500, 1600, 1700 °C deney sıcaklıklarında süreye bağlı olarak meydana gelen ağırlık kayıpları ile teorik ağırlık kayıplarından yola çıkılarak hesaplanan nispi ağırlık değişimleri gösterilmiştir.



Şekil 6.13 : Bor Kaynağı Olarak B_2O_3 Kullanılarak Farklı Sıcaklıklarda Süreye Bağlı Olarak Nispi Ağırlık Değişimleri

Şekil 6.13'den de görüleceği 1400 °C'de en yüksek deney süresi olan 60 dakikada bile redüksiyonun tamamlanmadığı, nispi ağırlık değişiminin % 39 civarında olduğu tespit edilmiştir. Bu sıcaklıktaki nispi ağırlık değişimi süreye bağlı olarak yavaş ve düzenli bir artış sergilemektedir. 1500 °C'de 15 dakikadaki nispi ağırlık değişimi % 63; 30 ve 60 dakikalarda ise sırası ile % 81 ve % 84 olarak hesaplanmıştır. 1600 °C' de 0 dakikada ise %35'dir. Bu sıcaklıktaki deney süresi 15 dakikaya uzatıldığından itibaren nispi ağırlık değişiminde ani bir artış gözlemlenmektedir. 15 ve 30 dakikalardaki nispi ağırlık değişimleri sırası % 93 ve % 94 olarak hesaplanmıştır. Deney süresi 60 dakikaya uzatıldığında ise redüksiyonun % 100 tamamlandığı saptanmıştır. 1700 °C'de, 0 dakikadaki nispi ağırlık değişimi % 67'dir. Bu sıcaklıktaki deney süresi 15 dakikaya uzatıldığından itibaren nispi ağırlık değişimi hızlı bir yükseliş eğilimine girmiştir. 1700 °C'de 15 dakika süre ile gerçekleştirilen deney sonucunda redüksiyonun reaksiyonunun % 98'inin tamamlandığı hesaplanmıştır. Bu sıcaklıkta 30 dakika süre ile gerçekleştirilen deney sonucunda redüksiyon % 100 tamamlanmıştır. 60 dakikada gerçekleştirilen deney sonucunda hesaplanan % 103'lük nispi ağırlık değişiminin ise tartım hatalarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

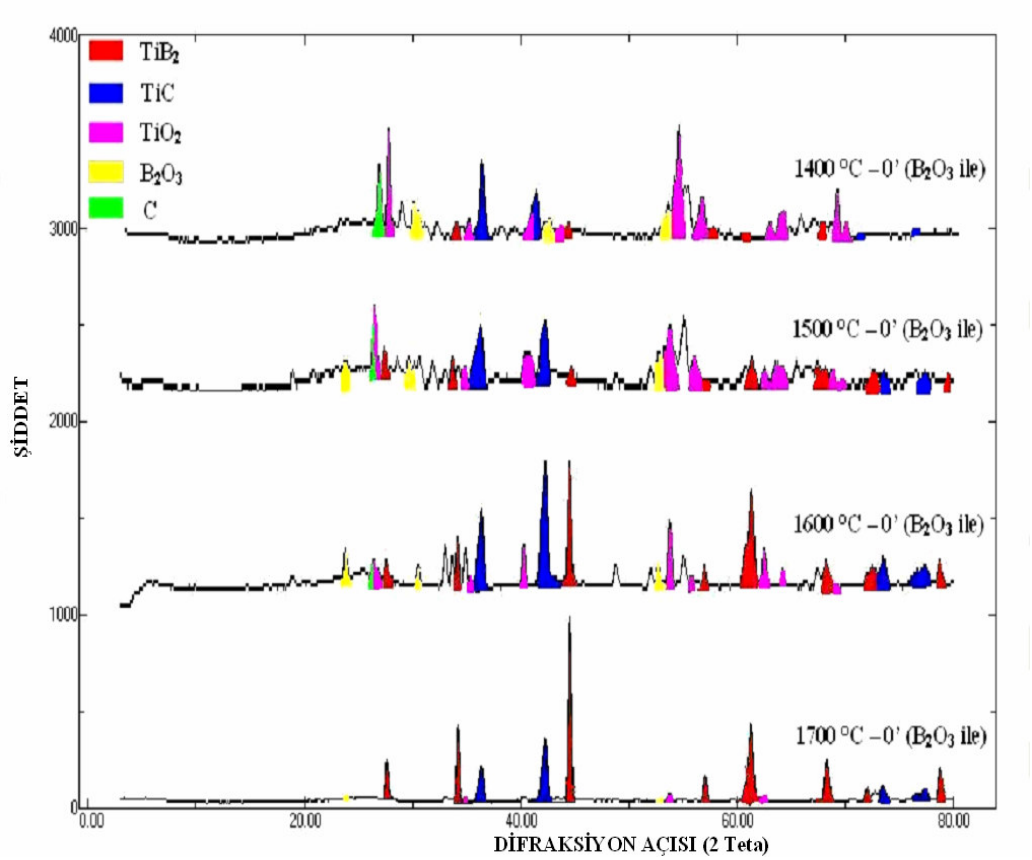
Elde edilen ürünlerin ağırlık kayıplarından yola çıkılarak yapılmış olan bu hesaplamalar Bölüm 6.2.2' de X-ışını analizleri ile detaylandırılmıştır.

6.2.2 Bor kaynağı olarak B_2O_3'ün kullanıldığı deneylerden elde edilen numunelerin faz bileşimlerinin X-ışını analizleri ile incelenmesi

Karbotermik redüksiyon yöntemi ile TiB_2 tozu üretiminin bor kaynağı olarak B_2O_3 kullanılarak gerçekleştirildiği deneyler sonucunda elde edilen numunelerin içerdikleri fazlar X-ışını analizi yardımı ile belirlenmiştir. Elde edilen ürünlerin yapısını oluşturan fazların bileşimindeki değişim, sıcaklık ve süreye bağlı olmak üzere iki ayrı şekilde incelenmiştir.

6.2.2.1 Bor kaynağı olarak B_2O_3'ün kullanıldığı deneylerde sıcaklığın ürün bileşimine etkisi

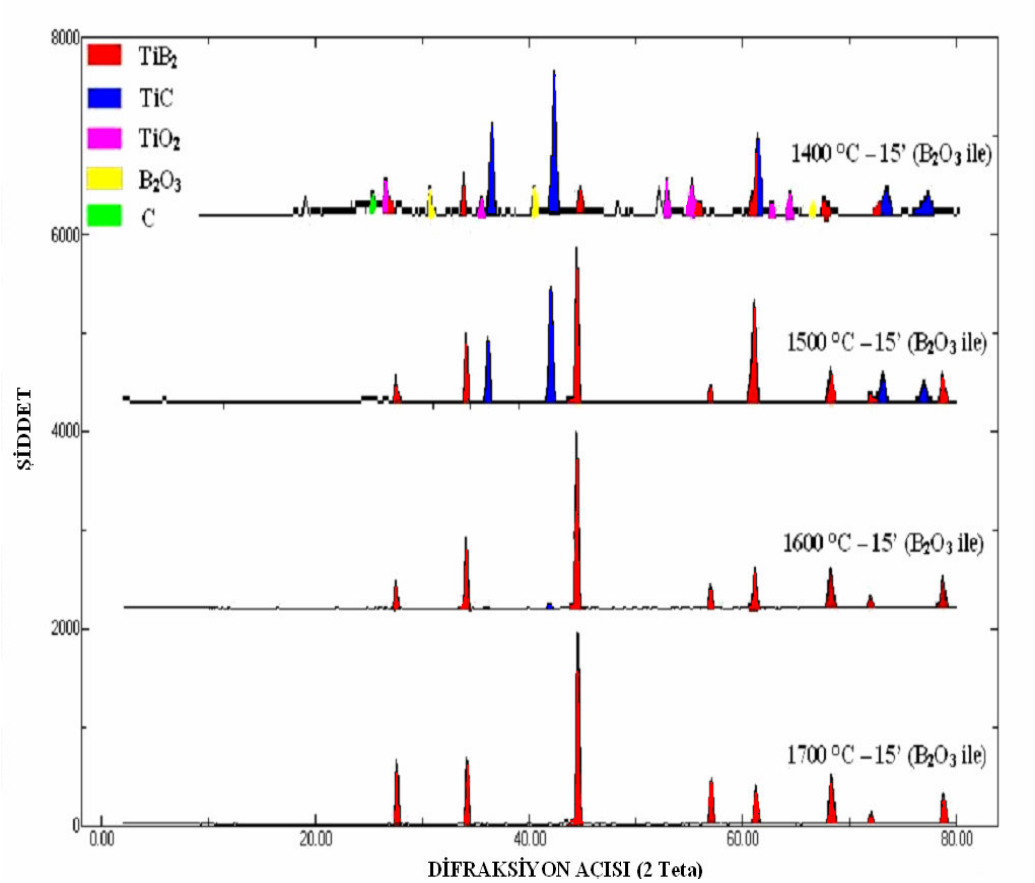
Karbotermik redüksiyonla TiB_2 üretiminin bor kaynağı olarak B_2O_3 kullanılarak, deney sıcaklığının 1400, 1500, 1600, 1700 °C olarak değiştirildiği ve bu sıcaklıklarda bekleme yapılmadan (0 dakika) gerçekleştirilen deneylerden elde edilen numunelerin X-ışını analizleri şekil 6.14'de verilmiştir.



Şekil 6.14 : Bor Kaynağı Olarak B_2O_3 Kullanıldığı; Deney Sıcaklığının 1400, 1500, 1600, 1700 °C Olarak Değiştirildiği ve Bu Sıcaklıklarda Bekleme Yapılmadan (0 dakika) Gerçekleştirilen Deneylerden Elde Edilen Numunelerin X-ışını Analizleri

Şekil 6.14'den de görüleceği gibi reaksiyon sıcaklığında herhangi bir beklemenin yapılmadığı (0 dakika) deneylerde; 1400 °C'de yapıda ana faz olan TiO_2'nin yanı sıra TiB_2, TiC, B_2O_3 ve C fazlarının da yer aldığı tespit edilmiştir. 1500 °C' de yapıda TiO_2, TiB_2, TiC, B_2O_3 ve C fazlarının bulunduğu saptanmıştır. 1600 °C'de yapıdaki ana fazın TiB_2'ye dönüştüğü ve TiC, TiO_2, B_2O_3 ve C fazlarının ikincil faz olarak yapıda yer aldıkları saptanmıştır. 1700 °C'de ise yapıdaki TiB_2 fazının ana faz olduğu; TiC, TiO_2, B_2O_3 ve C fazlarının pik şiddetlerinin küçüldüğü gözlemlenmiştir.

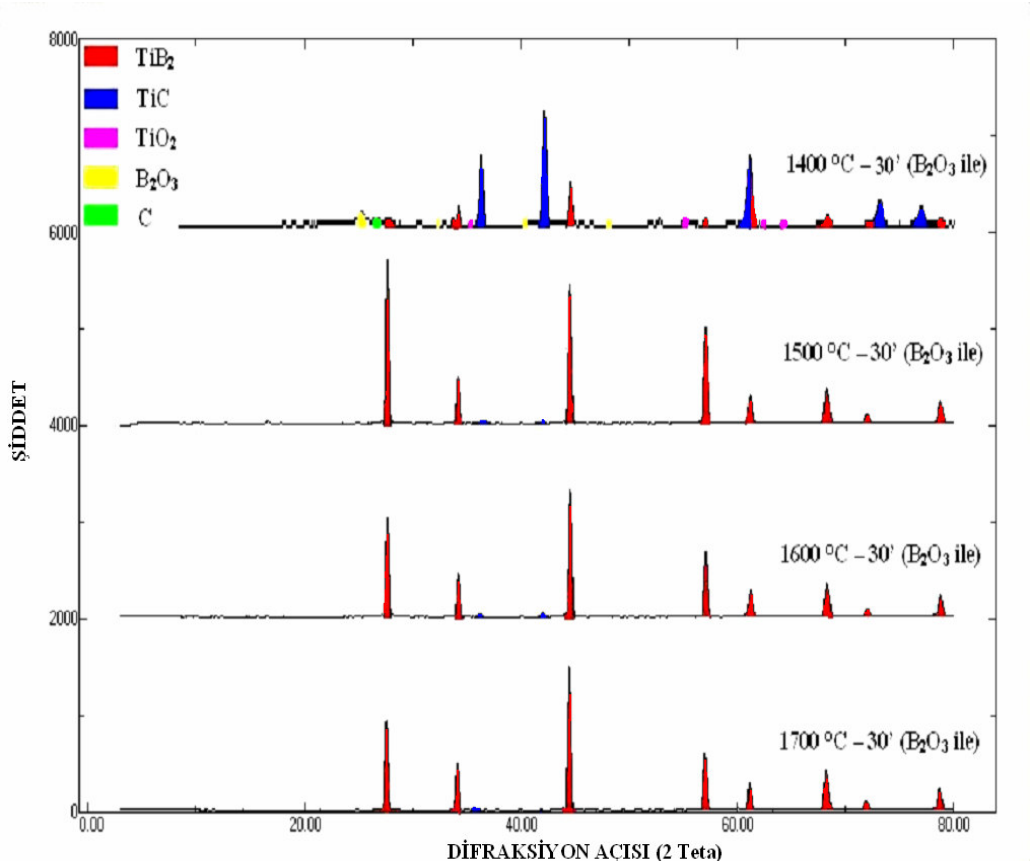
1400, 1500, 1600 ve 1700 °C deney sıcaklıklarında 15 dakika süre ile gerçekleştirilen deneylerden elde edilen numunelere yapılan X-ışını analizlerinin sonucu Şekil 6.15'de verilmiştir.



Şekil 6.15 : Bor kaynağı olarak B_2O_3 kullanıldığı, deney sıcaklığının 1400, 1500, 1600, 1700 °C olarak değiştirildiği ve bu sıcaklıklarda 15 dakika süre ile gerçekleştirilen deneylerden elde edilen numunelerin X-ışını analizleri

Şekil 6.15'den de görüleceği gibi reaksiyon sıcaklığında 15 dakika süre ile gerçekleştirilen deneylerde; 1400 °C'de yapıya hakim fazın TiC olduğu ayrıca bir miktar TiB_2 oluştuğu ve henüz reaksiyona girmemiş TiO_2, B_2O_3 ve C' un da yapıda yer aldığı tespit edilmiştir. 1500 ve 1600 °C'lerde TiB_2 pik şiddetleri artarak TiB_2 yapıdaki ana faz haline gelmiştir. Bu sıcaklıklarda yapıda dönüşmemiş TiC fazı da yer almaktadır. 1700 °C'de ise yapıya tümüyle TiB_2 piklerinin hakim olduğu saptanmıştır.

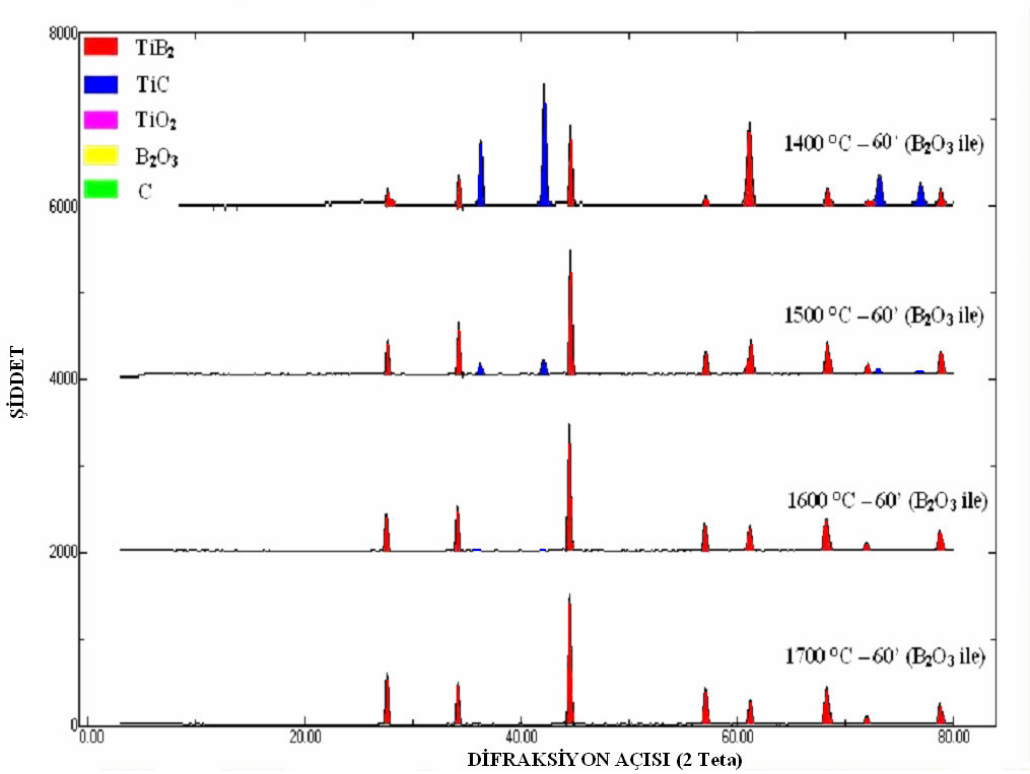
1400, 1500, 1600 ve 1700 °C deney sıcaklıklarında 30 dakika süre ile gerçekleştirilen deneylerden elde edilen numunelere yapılan X-ışını analizlerinin sonucu Şekil 6.16'da verilmiştir.



Şekil 6.16 : Bor Kaynağı Olarak B_2O_3 Kullanıldığı, Deney Sıcaklığının 1400, 1500, 1600, 1700 °C Olarak Değiştirildiği ve Bu Sıcaklıklarda 30 Dakika Süre ile Gerçekleştirilen Deneylerden Elde Edilen Numunelerin X-ışını Analizleri

Şekil 6.16'dan da görüleceği gibi reaksiyon sıcaklığında 30 dakika süre ile gerçekleştirilen deneylerde; 1400 °C'de yapıda TiB_2 fazının yanı sıra ikincil faz olarak TiC'nin oluştuğu, bununla birlikte henüz reaksiyona girmemiş TiO_2, B_2O_3 ve C'nin de bulunduğu tespit edilmiştir. 1500 ve 1600 °C'lerde TiB_2 pik şiddetleri artarak TiB_2 yapıdaki ana faz haline gelmiştir. Bu sıcaklıklarda yapıda dönüşmemiş TiC fazı da yer almaktadır. 1700 °C'de ise yapıya tümüyle TiB_2 piklerinin hakim olduğu saptanmıştır.

1400, 1500, 1600 ve 1700 °C deney sıcaklıklarında 60 dakika süre ile gerçekleştirilen deneylerden elde edilen numunelere yapılan X-ışını analizlerinin sonucu Şekil 6.17'de verilmiştir.



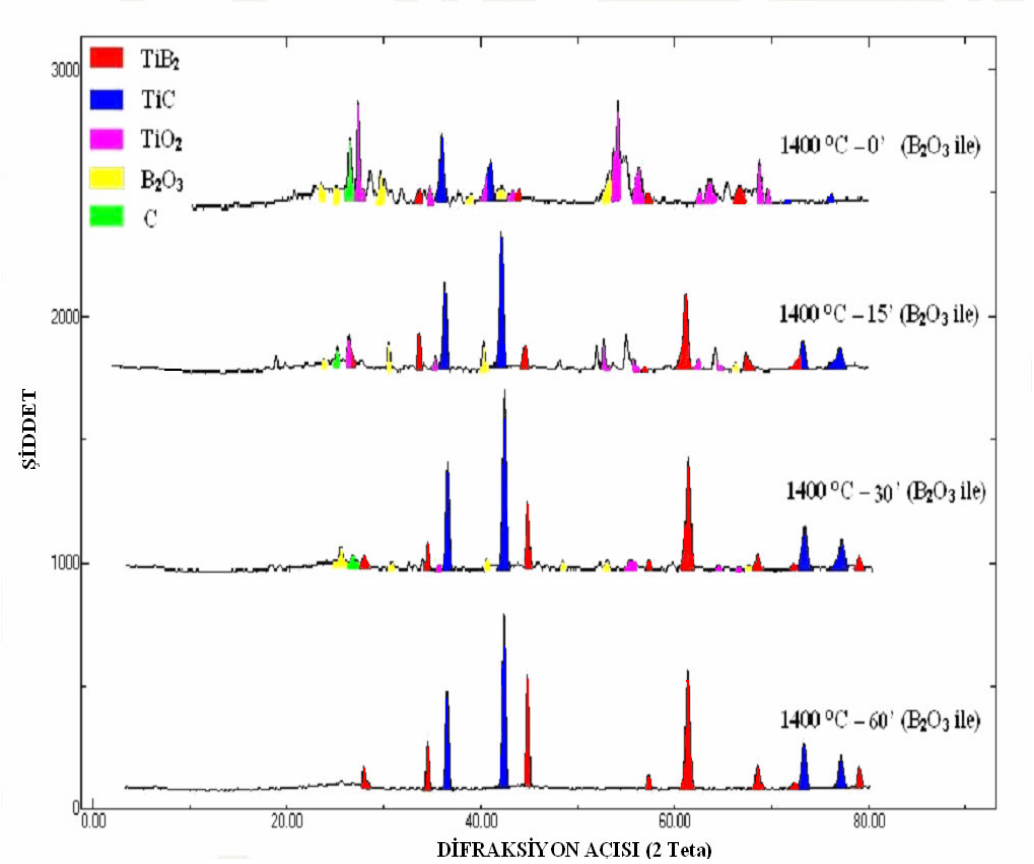
Şekil 6.17 : Bor kaynağı olarak B_2O_3 kullanıldığı, deney sıcaklığının 1400, 1500, 1600, 1700 °C olarak değiştirildiği ve bu sıcaklıklarda 60 dakika süre ile gerçekleştirilen deneylerden elde edilen numunelerin X-ışını analizleri

Şekil 6.17'den de görüleceği gibi reaksiyon sıcaklığında 60 dakika süre ile gerçekleştirilen deneylerde; 1400 °C' de yapıda sadece TiC ve TiB_2 fazlarının bulunduğu ve herhangi oksit içerikli bir birleşiğin artık mevcut olmadığı tespit edilmiştir. 1500 ve 1600 °C' lerde TiC fazı eser miktarlara düşmüş, 1700 °C' de ise yapıya tümüyle TiB_2 piklerinin hakim olduğu saptanmıştır.

6.2.2.2 Bor kaynağı olarak B_2O_3'ün kullanıldığı deneylerde sürenin ürün bileşimine etkisi

Bor kaynağı olarak B_2O_3 kullanılarak gerçekleştirilen karbotermik redüksiyon deneylerinde sürenin etkisinin incelenmesi için 1400, 1500, 1600 ve 1700 °C deney sıcaklıklarında deney süreleri 0, 15, 30, 60 dakika olarak değiştirilmiştir.

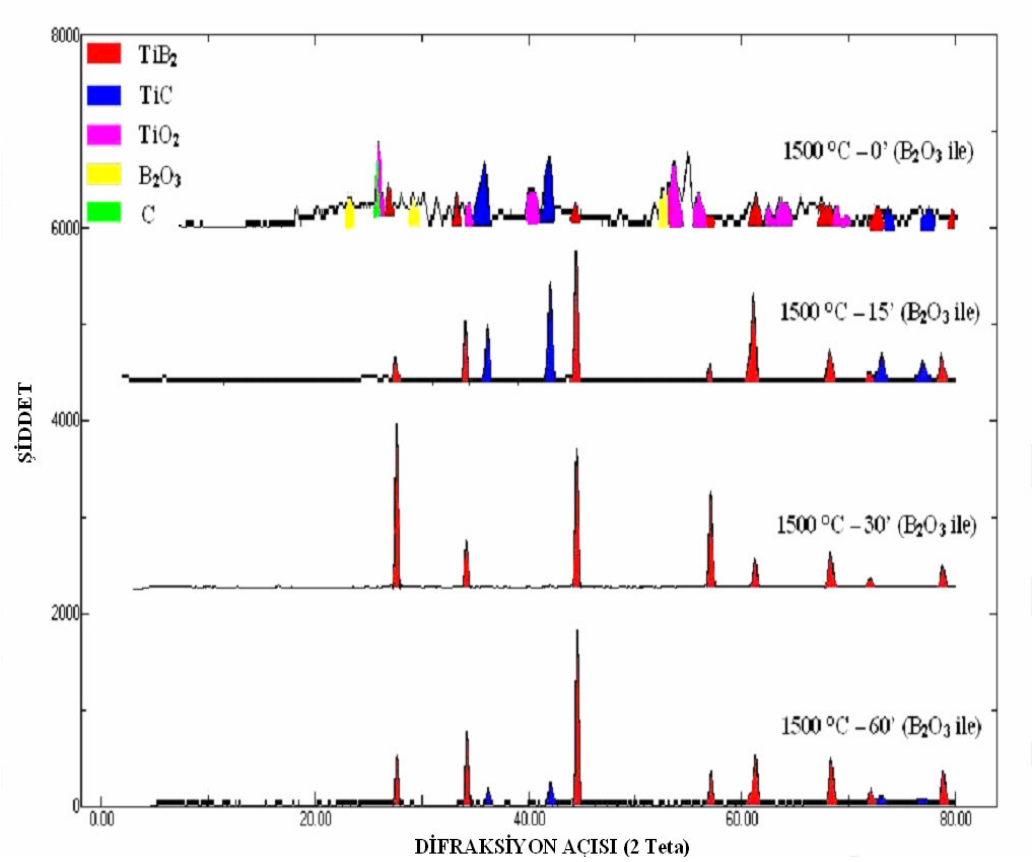
Deney sıcaklığının 1400 °C olduğu ve bu sıcaklıkta 0, 15, 30, 60 dakika süre ile gerçekleştirilen deneylerden elde edilen numunelerin X-ışını analizleri Şekil 6.18'de verilmiştir.



Şekil 6.18 : Bor Kaynağı Olarak B_2O_3 Kullanıldığı, Deney Sıcaklığının 1400 °C Olduğu ve Bu Sıcaklıkta 0, 15, 30, 60 Dakika Süre ile Gerçekleştirilen Deneylerden Elde Edilen Numunelerin X-ışını Analizleri

Şekil 6.18'den de görüleceği gibi reaksiyon sıcaklığı olan 1400 °C'de farklı bekleme süreleri ile gerçekletirilen deneylerde; 0 dakikada yapıda az miktarda TiC ve TiB_2'nin oluştuğu ancak reaksiyona girmemiş TiO_2, B_2O_3 ve C'nin de bulunduğu tespit edilmiştir. 15 dakika ve 30 dakikalık deneylerde yapıdaki ana fazın TiC'ye dönüştüğü ve oluşan bir miktar TiB_2'nin yanı sıra yapıda hala reaksiyona girmemiş TiO_2, B_2O_3 ve C'nin de yer aldığı saptanmıştır. 60 dakika sonunda yapıda sadece TiB_2 ve TiC fazlarının yer aldığı gözlemlenmiştir.

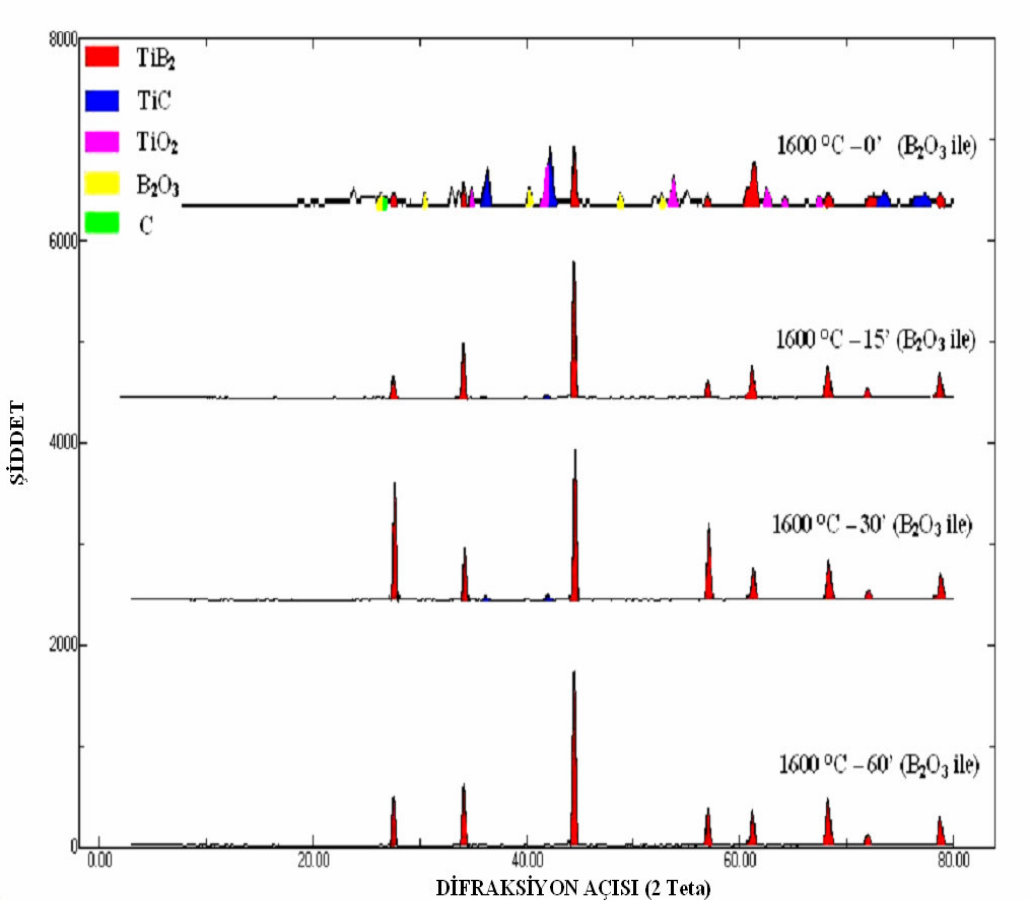
Deney sıcaklığının 1500 °C olduğu ve bu sıcaklıkta 0, 15, 30, 60 dakika süre ile gerçekleştirilen deneylerden elde edilen numunelerin X-ışını analizleri Şekil 6.19'da verilmiştir.



Şekil 6.19 : Bor Kaynağı Olarak B_2O_3 Kullanıldığı, Deney Sıcaklığının 1500 °C Olduğu ve Bu Sıcaklıkta 0, 15, 30, 60 Dakika Süre ile Gerçekleştirilen Deneylerden Elde Edilen Numunelerin X-ışını Analizleri

Şekil 6.19'dan de görüleceği gibi reaksiyon sıcaklığı olan 1500 °C'de farklı süreler ile gerçekletirilen deneylerde; 0 dakikada yapıda bir miktar TiC ve TiB_2 oluştuğu, ancak yapıda reaksiyona girmemiş TiO_2, B_2O_3 ve C'nin de bulunduğu tespit edilmiştir. Deney süresi 15 dakikaya uzatıldığında yapıda TiB_2 fazı ile birlikte ikincil faz olarak TiC'nin de bulunduğu saptanmıştır. 30 dakikalık deneyde yapıda sadece TiB_2 fazının yer aldığı görülmüştür. 60 dakika süre ile gerçekleştirilen deney sonucunda ise TiB_2 ile birlikte bir miktar TiC'nin yapıda yer aldığı tespit edilmiştir.

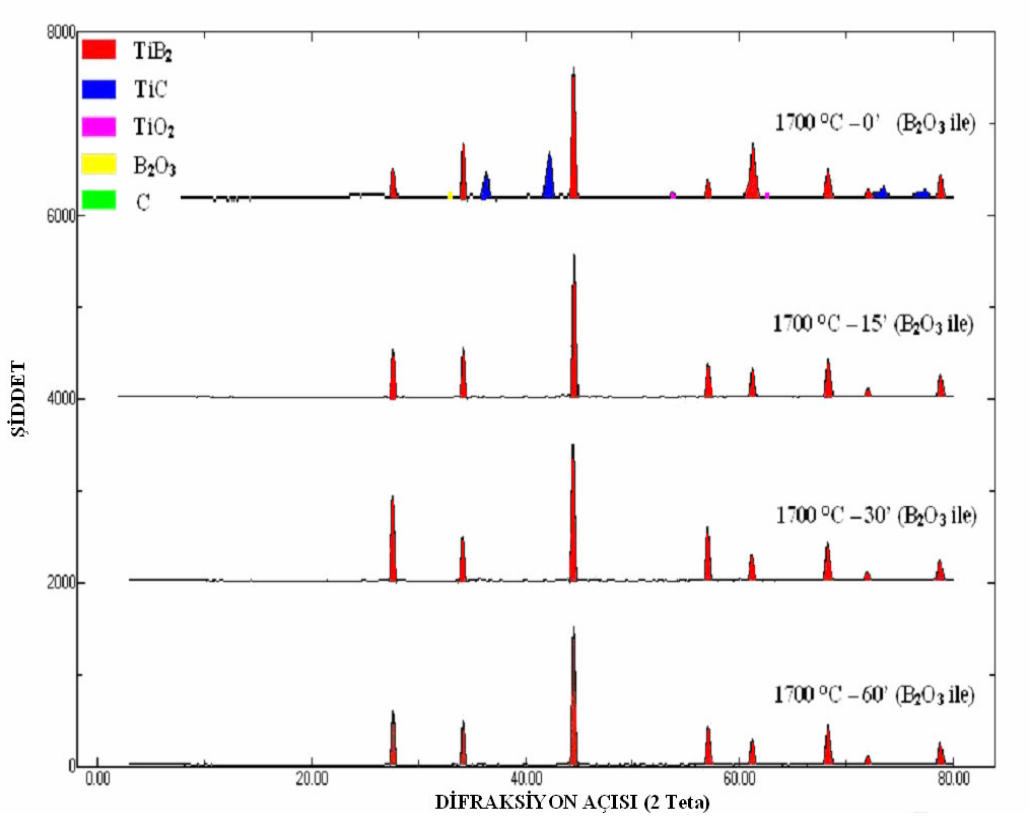
Deney sıcaklığının 1600 °C olduğu ve bu sıcaklıkta 0, 15, 30, 60 dakika süre ile gerçekleştirilen deneylerden elde edilen numunelerin X-ışını analizleri Şekil 6.20'de verilmiştir.



Şekil 6.20 : Bor Kaynağı Olarak B_2O_3 Kullanıldığı, Deney Sıcaklığının 1600 °C Olduğu ve Bu Sıcaklıkta 0, 15, 30, 60 Dakika Süre ile Gerçekleştirilen Deneylerden Elde Edilen Numunelerin X-ışını Analizleri

Şekil 6.20'den de görüleceği gibi reaksiyon sıcaklığı olan 1600 °C'de farklı bekleme süreleri ile gerçekletirilen deneylerde; 0 dakikada yapıda TiC ve TiB_2 fazlarının yanı sıra reaksiyona girmemiş TiO_2, B_2O_3 ve C'nin de bulunduğu tespit edilmiştir. Deney süresinin 15 ve 30 dakikaya uzatılması ile yapıya TiB_2 fazının hakim olduğu ancak ikincil faz olarak TiC'nin bir miktar bulunduğu saptanmıştır. 60 dakika süre ile gerçekleştirilen deney sonucunda ise TiB_2 fazının yapıya tümüyle hakim olduğu gözlemlenmiştir.

Deney sıcaklığının 1700 °C olduğu ve bu sıcaklıkta 0, 15, 30, 60 dakika süre ile gerçekleştirilen deneylerden elde edilen numunelerin X-ışını analizleri Şekil 6.21'de verilmiştir.

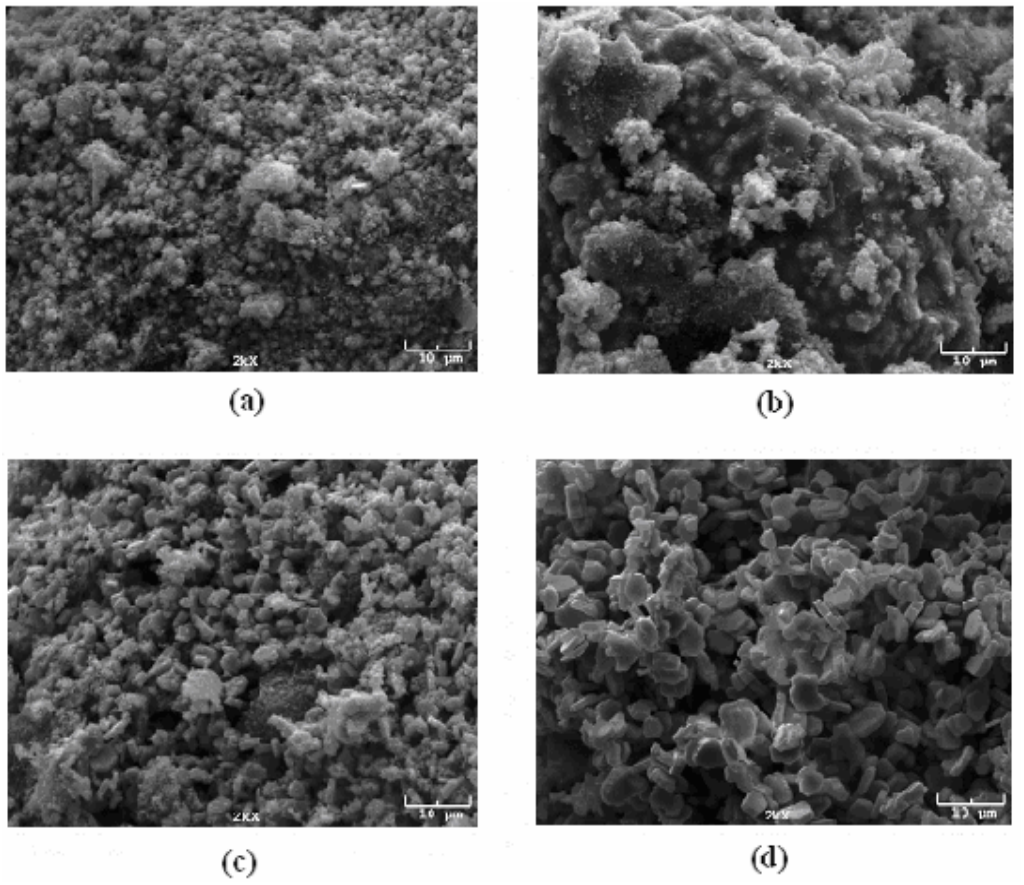


Şekil 6.21 : Bor Kaynağı Olarak B_2O_3 Kullanıldığı, Deney Sıcaklığının 1700 °C Olduğu ve Bu Sıcaklıkta 0, 15, 30, 60 Dakika Süre ile Gerçekleştirilen Deneylerden Elde Edilen Numunelerin X-ışını Analizleri

Şekil 6.21'den de görüleceği gibi reaksiyon sıcaklığı olan 1700 °C'de farklı bekleme süreleri ile gerçekletirilen deneylerde; 0 dakikada yapıda hakim faz olan TiB_2'nin yanısıra TiC ve az miktarda reaksiyona girmemiş TiO_2 ile B_2O_3 fazlarının bulunduğu tespit edilmiştir. Deney süresi 15 dakikaya uzatıldığından itibaren yapıda yalnızca TiB_2 fazının yer aldığı saptanmıştır.

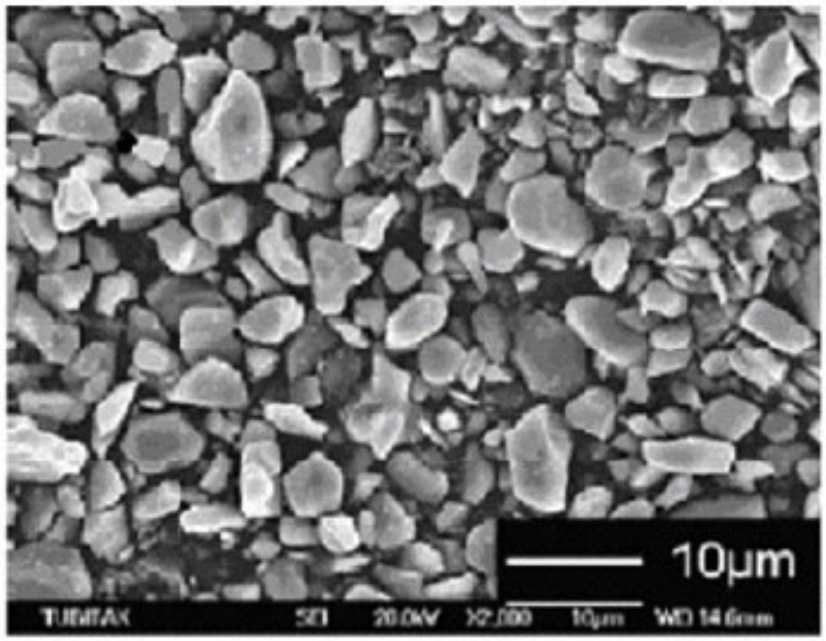
6.2.3 Bor kaynağı olarak B_2O_3 kullanılarak gerçekleştirilen deney sonuçlarının morfolojik incelemesi

Karbotermik redüksiyon yöntemi ile TiB_2 tozu üretiminin bor kaynağı olarak B_2O_3 kullanılarak gerçekleştirildiği deneylerde bütün sıcaklıklarda (1400, 1500, 1600, 1700 °C' lerde) en yüksek reaksiyon verimlerine 60 dakika deney sürelerinde ulaşılabildiğinden, bu şartlarda gerçekleştirilen deneylerin sonucunda elde edilen numunelerin taramalı elektron mikroskobu yardımı ile X2000 büyütmede incelenen mikro yapıları Şekil 6.22' de verilmiştir.

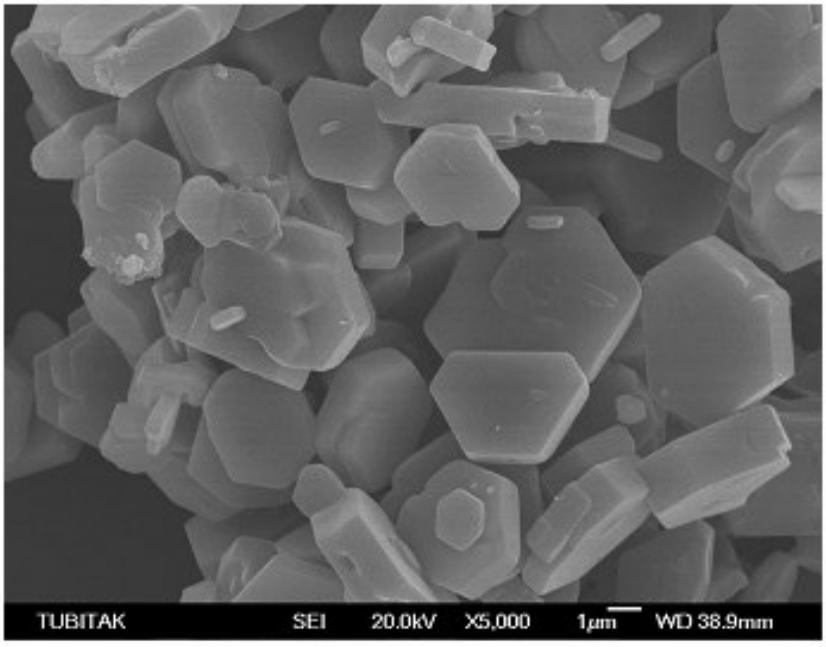


Şekil 6.22 : Bor Kaynağı Olarak B_2O_3 Kullanıldığı, Reaksiyon Süresinin 60 Dakika, Sıcaklıkların (a) 1400 °C, (b) 1500 °C, (c) 1600 °C, (d) 1700 °C Olduğu Deneylerden Elde Edilen Toz Ürünlerin Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüleri

Bor kaynağı olarak B_2O_3 kullanıldığı; reaksiyon süresinin 60 dakika, sıcaklıkların 1400 °C ve 1500 °C olduğu deneylerin mikro yapı görüntülerinde yapının aglomere olduğu görülmektedir. 1600 °C'de, yapılan hesaplarda, redüksiyonun % 100 tamamlandığını da göz önünde bulundurarak, yapıya tümüyle TiB_2 fazının hakim olduğu, toz boyutunun ise 5-10 µm aralığında görülmektedir. 1700 °C'de homojenizasyonun tümüyle sağlanarak yapıdaki tek faz olan TiB_2'nin karakteristik tane yapısının (hegzagonal) belirginleştiği ve 5 µm mertebesinde toz boyutunun elde edildiği görülmektedir. Bu numunenin X5000 büyütmedeki elektron mikroskobu görüntüsünün ticari TiB_2 tozunun görüntüsü ile karşılaştırılması Şekil 6.23'de gösterilmiştir.



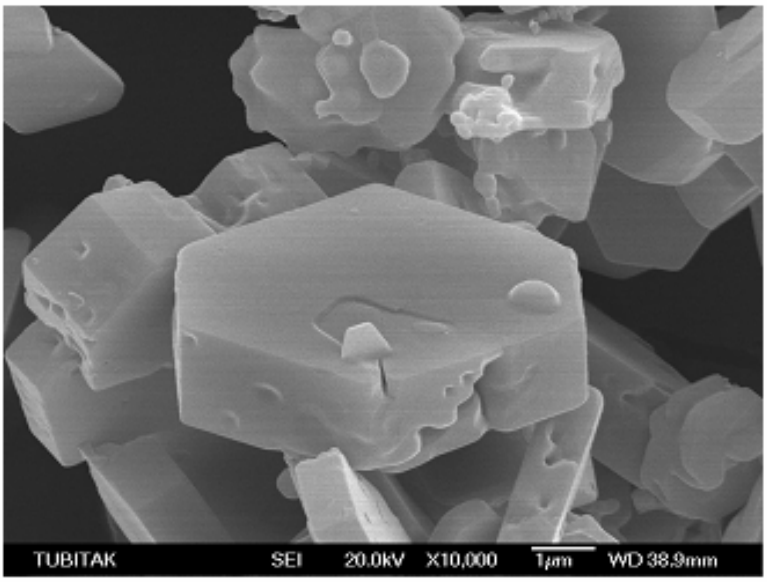
a)



b)

Şekil 6.23 : (a) Ticari Kalite; (b) Bor Kaynağı Olarak B_2O_3 Kullanıldığı ve Reaksiyon Süresinin 60 dakika, Reaksiyon Sıcaklığının 1700 °C Olduğu Deney Sonucunda Elde Edilen Saf TiB_2 Tozunun Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüleri

Bor kaynağı olarak B_2O_3 kullanıldığı, reaksiyon süresinin 60 dakika, reaksiyon sıcaklığının 1700 °C olduğu deney sonucunda elde edilen saf TiB_2 tozunun 10.000 büyütmedeki taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 6.24'de verilmiştir.



Şekil 6.24 : Bor Kaynağı Olarak B_2O_3 Kullanıldığı, Reaksiyon Süresinin 60 Dakika, Reaksiyon Sıcaklığının 1700 °C Olduğu Deney Sonucunda Elde Edilen Saf TiB_2 Tozunun 10.000 Büyütmedeki Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüleri

6.3 Bor Kaynağı olarak B_4C ile B_2O'ün Birlikte Kullanıldığı Deneylerin Sonuçları

Karbotermik redüksiyonla yapılan deneyler sonucunda elde edilecek olan TiB_2'nin bor içeriğinin kaynağı olan B_4C ve B_2O_3'ü birlikte ve Tablo 5.4'de verilen 5 farklı karışım oranında kullanarak, 1600 °C'de 60 dakika ve 1400°C'de 60 dakika süre ile gerçekleştirilen deneylerin sonucunda elde edilen numunelerin renkleri gridir.

Deneylerde bor kaynağı olarak kullanılan hammaddelerin bileşiminin redüksiyonun gelişimi üzerindeki etkisinin incelenebilmesi için redüksiyon öncesinde ve sonrasında yapılan tartımlardan yararlanarak, reaksiyon sırasında meydana gelen ağırlık kayıpları hesaplanmıştır. Hesaplanan ağırlık kayıpları, teorik olarak meydana gelmesi gereken ağırlık kaybı ve nispi ağırlık kayıplarının bor kaynağı olarak kullanılan hammaddelerin bileşimine bağlı değişimi Tablo 6.1'de verilmiştir.

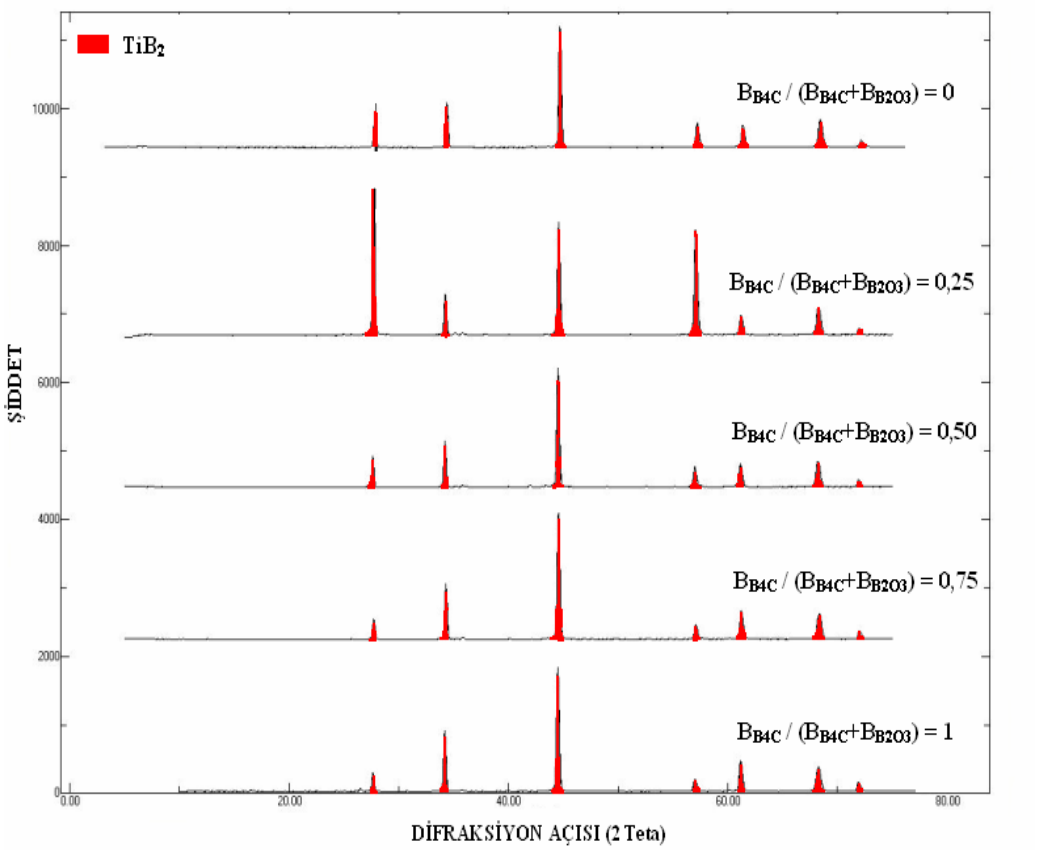
Tablo 6.1 : Bor Kaynağı Olarak B_4C ile B_2O'ün Birlikte Kullanıldığı Deneylerdeki Hammadde Karışım Oranları, Hesaplanan Ağırlık Kayıpları, Teorik Ağırlık Kayıpları ve Nispi Ağırlık Kayıpları

Deney No	**B_{B4C} / (B_{B4C}+B_{B2O3})**	**Hesaplanan Ağırlık Kaybı (g)**	**Teorik Ağırlık Kaybı (g)**	**Nispi Ağırlık Kaybı (H.A.K / T.A.K) x 100**
2.12	0	6,68	6,68	100
2.4		2,63		39
3.1	0,25	6,46	6,31	103
3.4		2,70		43
3.2	0,50	5,92	5,88	100
3.5		2,58		44
3.3	0,75	5,44	5,26	102
3.6		2,76		52
1.12	1	4,46	4,46	100
1.4		3,80		85

Tablo 6.1'den de görüldüğü gibi, 1600 °C'de 60 dakika süresince, bor kaynağı olarak kullanılan hammaddelerin farklı karışım oranlarında kullanılması ile gerçekleştirilen deneylerin sonucunda, tartımlar sırasında yapıldığı düşünülen yanlışlıklar dışında, nispi ağırlık kayıplarında bir değişiklik olmamıştır.

Seçilen deney sıcaklığı ve süresi olan 1600 °C ve 60 dakika, daha önce bor kaynağı olarak B_4C ve B_2O_3'ü ayrı ayrı kullanarak gerçekleştirilen 1. ve 2. grup deneylerde olduğu gibi bu deneylerde de redüksiyonun % 100 gerçekleştiği değerlerdir.

Deneylerin sonucunda elde edilen numunelerin X-ışını analizleri Şekil 6.25'de verilmiştir.

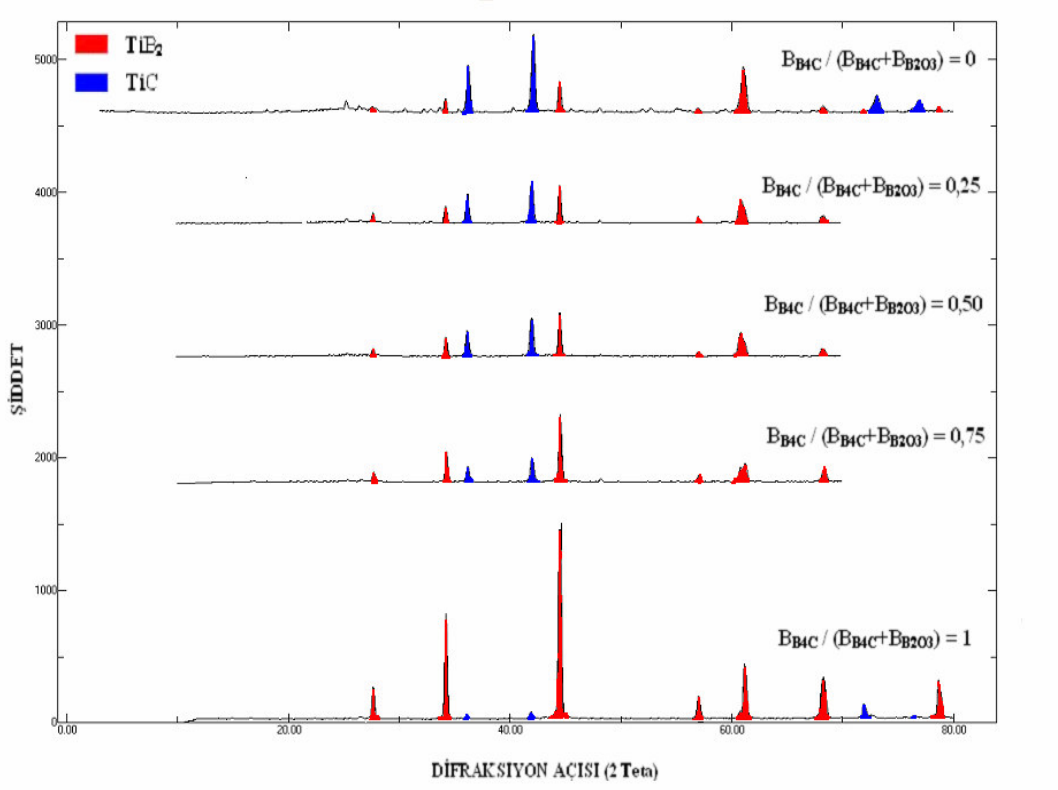


Şekil 6.25 : Bor Kaynağı Olarak B_4C ile B_2O_3'ün Birlikte ve Farklı Karışım Oranlarında Kullanıldığı; 1600 °C' de 60 Dakika Süre ile Gerçekleştirilen Deneylerden Elde Edilen Numunelerin X-ışını Analizleri

Şekil 6.25'den de görüldüğü gibi 1600 °C'de 60 dakika süre ile, B_4C ile B_2O_3'ü birlikte ve farklı karışım oranlarında kullanarak gerçekleştirilen deneylerin sonucunda; her karışım oranı için redüksiyonun %100 gerçekleşerek yapıda sadece TiB_2 fazının hakim olduğu görülmektedir. Seçilen deney sıcaklığı ve süresi, daha önce B_4C ve B_2O_3'ü ayrı ayrı kullanarak gerçekleştirilen deneylerde en yüksek reaksiyon verimi elde edildiği değerlerdir. Hammadde bileşiminin ürünün faz bileşimine etkisinin görülmemesi ve tüm bileşimlerde TiB_2'nin yapıdaki tek faz oluşunun sebebi bu şekilde açıklanabilir.

Bor kaynağı olarak kullanılan hammaddelerin farklı karışım oranlarında kullanılması ile gerçekleştirilen deneylerde sürenin 60 dakika olarak sabitlenip sıcaklığın 1400 °C'ye düşürülmesi durumunda nispi ağırlık kayıplarının değişkenlik gösterdiği tespit edilmiştir. Tablo 6.1'den de görüldüğü gibi deney sıcaklığı olan 1400 °C'de 60 dakika süre ile gerçekleştirilen deneylerin sonucunda hammaddedeki B_4C - B_2O_3 karışım oranındaki B_4C miktarının arttırılarak B_2O_3 miktarının azaltılması durumunda nispi ağırlık değişimlerinde artış tespit edilmiştir.

Deneylerin sonucunda elde edilen numunelerin X-ışını analizleri Şekil 6.26'da verilmiştir.



Şekil 6.26 : Bor Kaynağı Olarak B_4C ile B_2O_3'ün Birlikte ve Farklı Karışım Oranlarında Kullanıldığı; 1400 °C' de 60 Dakika Süre ile Gerçekleştirilen Deneylerden Elde Edilen Numunelerin X-ışını Analizleri

Şekil 6.26'dan da görüldüğü gibi 1400 °C'de 60 dakika süre ile, B_4C ile B_2O_3'ü birlikte ve farklı karışım oranlarında kullanarak gerçekleştirilen deneylerin sonucunda; hammadde karışımdaki B_4C oranı arttırılıp B_2O_3 oranı azaltıldığında başlangıçta yapıda anafaz olarak yer alan TiC'nin şiddetinin azalarak, ikincil faz olan TiB_2'nin şiddetinin arttığı ve sonunda TiB_2'nin yapıda anafaz hale geldiği, TiC piklerinin şiddetinin azaldığı tespit edilmiştir.

7. DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ

Farklı bor kaynaklarından hareketle karbotermik redüksiyon yöntemi kullanarak TiB_2 tozunun üretim şartlarının optimizasyonu, elde edilen ürünlerin karakterizasyonu ve karşılaştırılmasını amaçlayan çalışmanın bu bölümünde; bor kaynağı olarak B_4C'nin kullanıldığı 1. grup deneyler ile bor kaynağı olarak B_2O_3'ün kullanıldığı 2. grup deneylerden elden edilen ürünlerin analiz sonuçları karşılaştırılmalı olarak incelenmiştir. Sıcaklık ve sürenin her iki farklı bor kaynaklı reaksiyonun redüksiyon gelişimine, elde edilen ürünün yapı bileşimine ve toz morfolojisine etkisi karşılaştırılmalı olarak irdelenmiştir. Bor kaynağı olarak B_4C ile B_2O_3'ün birlikte kullanıldığı 3. grup deneylerin sonuçlarının bu irdelemede yer almamasının sebebi hammadde bileşiminin farklı oranda karışımlarının optimum deney sıcaklığı ve süresi olan 1600 °C ve 60 dakikada aynı özelliklere sahip ürün eldesine yol açmasıdır.

7.1 Bor Kaynağı Olarak B_4C'nin ve B_2O_3'ün Ayrı Ayrı Kullanıldığı Deneylerde Sıcaklık ve Sürenin Redüksiyon Gelişimine Etkisinin Karşılaştırılması

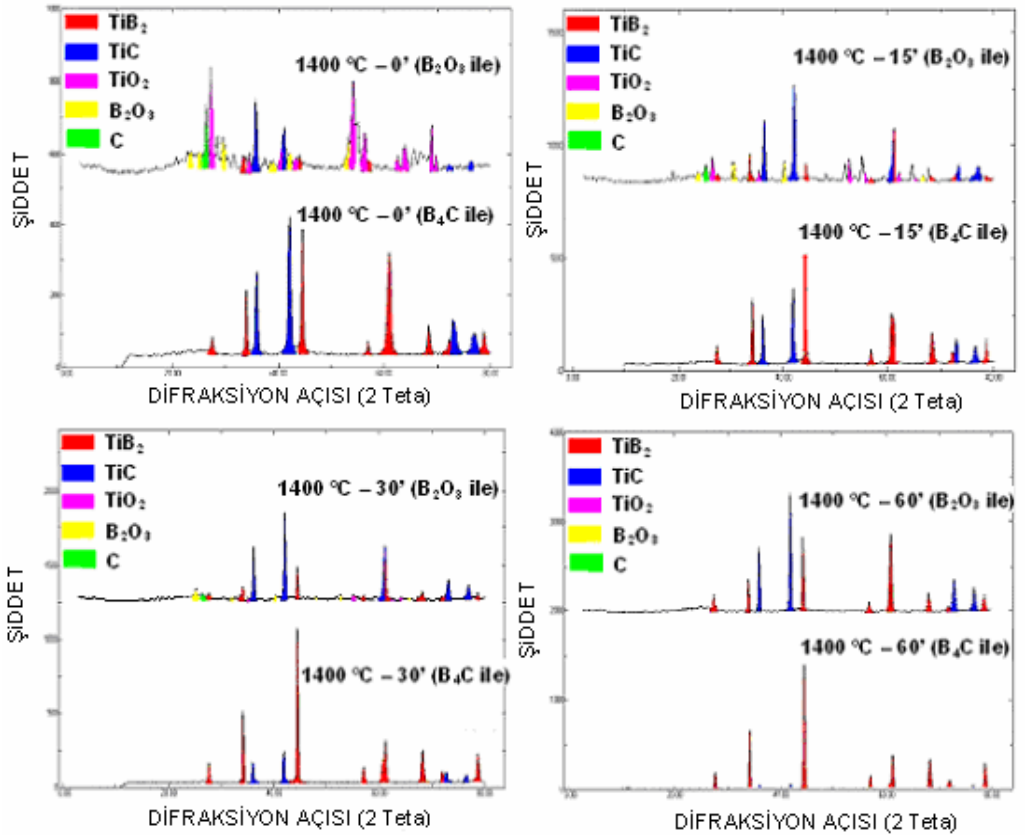
Şekil 6.1 ve 6.12'den de görüleceği gibi; karbotermik redüksiyonla TiB_2 üretiminin bor kaynağı olarak B_4C kullanılarak yapıldığı deneylerde bütün reaksiyon sıcaklıklarında bekleme yapılmadan (0 dakika) gerçekleştirilen deneylerin sonucunda çok düşük nispi ağırlık değişimleri (%15-%30) elde edilirken; bor kaynağı olarak B_2O_3'ün kullanıldığı deneylerde 1700 °C'de 0 dakikada gerçekleştirilen deney sonucunda % 67'lik nispi ağırlık değişiminin oluştuğu tespit edilmiştir. Birinci grup deneylerde, 1400 °C'de süreye bağlı nispi ağırlık değişimi lineere çok yakın, düzgün ve hızlı bir artış sergileyerek 60 dakika sonunda % 85'lik değere ulaşırken; ikinci grup deneylerde bu sıcaklıktaki redüksiyon gelişiminin süreye bağlı değişimi çok yavaş bir artış sergilemiş; 60 dakika sonunda bile nispi ağırlık değişimi %39'da kalmıştır. Birinci grup deneylerde, sıcaklık 1500 °C'ye, süre 15 dakikaya yükseltildiğinden itibaren redüksiyon gelişimi ani bir artış göstererek, redüksiyonun büyük bir kısmı tamamlanmış, 1500 °C' e 15 dakika süresi ile yapılan deney

sonucunda bile %93'lük nispi ağırlık kaybı değeri elde edilmiştir. İkinci grup deneylerde redüksiyon gelişiminin bu ani artışları 1500 °C için söz konusu olmamıştır. Bu sıcaklıkta 15 dakika sonunda elde edilen nispi ağırlık değişimi % 63'de kalmıştır. Ancak sıcaklık 1600 °C'ye, süre 15 dakikaya yükseltildikten sonra % 93'lük nispi ağırlık değişimleri elde edilebilmiştir. Birinci ve ikinci grup deneylerde meydana gelen redüksiyon gelişimleri, sıcaklık 1600 °C, süre 15 dakikaya yükseltildiğinden itibaren ortak özellik sergilemekte, bu şartlardan daha yüksek sıcaklık ve süreler için de redüksiyon gelişimi benzerlik göstermektedir. Her iki grup deneylerde optimum sıcaklık ve süre olan 1600 °C, 60 dakikalık deney için redüksiyon % 100 tamamlanmıştır.

7.2 Bor Kaynağı olarak B_4C'nin ve B_2O_3'ün Ayrı Ayrı Kullanıldığı Deneylerde Sıcaklık ve Sürenin Faz Bileşimlerine Etkisinin Karşılaştırılması

Karbotermik redüksiyon yöntemi ile TiB_2 tozu üretiminin bor kaynağı olarak B_4C veya B_2O_3 kullanılarak gerçekleştirildiği birinci ve ikinci grup deneylerin sonucunda elde edilen numunelerin içerdikleri fazların karşılaştırılabilmesi için X-ışını analizleri 1400, 1500, 1600 ve 1700 °C olan 4 farklı reaksiyon sıcaklığında ayrı ayrı süreye bağlı olarak irdelenmiştir.

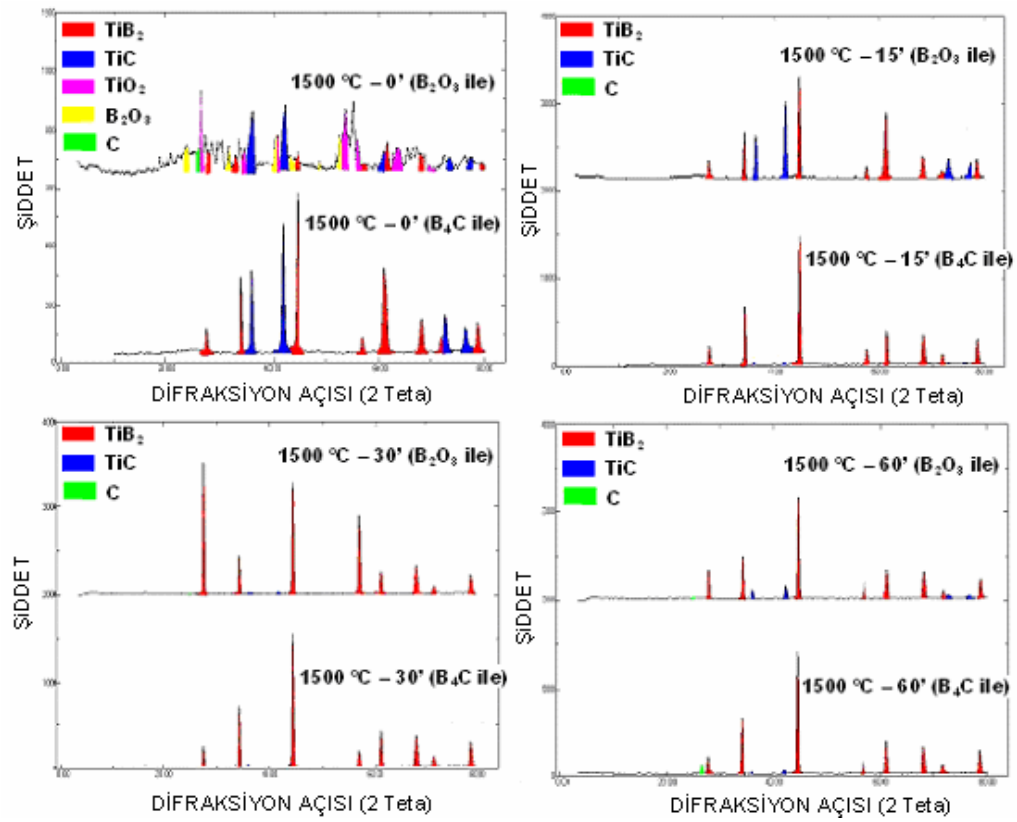
1400 °C'de 0, 15, 30 ve 60 dakika süreler ile B_4C ile ve B_2O_3 ile ayrı ayrı gerçekleştirilen karbotermik redüksiyon deneylerinin faz içeriklerinin karşılaştırılması Şekil 7.1'de verilmiştir.



Şekil 7.1 : Farklı Bor Kaynaklarından Yola Çıkılarak, 1400 °C'de Farklı Sürelerde Gerçekleştirilen Deneylerin X-ışını Analizi Karşılaştırmaları

Şekil 7.1'den de görüldüğü gibi reaksiyon sıcaklığı olan 1400 °C'de bekleme yapılmadan (0 dakika) ve 15 dakika süre ile gerçekleştirilen redüksiyon deneylerinin sonucunda, B_4C kullanılarak yapılan deneylerde yapıda TiB_2 ve TiC fazlarının yer aldığı ve reaksiyona girmemiş herhangi bir başlangıç hammaddesinin mevcut olmadığı görülürken; B_2O_3 ile yapılan deneylerde yapıda çok az miktarda oluşmuş TiB_2 ve TiC'nin yanısıra henüz reaksiyona girmemiş TiO_2, B_2O_3 ve C hammaddelerinin de bulunduğu tespit edilmiştir. Reaksiyon süresi 30 dakikaya uzatıldığında, B_4C kullanılarak yapılan deneyde yapıda TiB_2'nin ana faz haline geldiği, ikincil faz olarak da TiC'nin varlığını koruduğu görülürken; B_2O_3 ile yapılan deneyde oksitli fazların TiB_2 ve TiC'ye dönüşümünün hızlandığı ancak yapıda hala bir miktar yer aldığı saptanmıştır. Deney süresi 60 dakikaya uzatıldığında ise B_4C ile yapılan deney sonucunda yapıda ikincil faz olan TiC'nin az miktarda da olsa mevcut olduğu, TiB_2'nin ana faz olarak pik şiddetlerinin arttığı gözlemlenirken; B_2O_3 ile yapılan deneyde ana fazın TiC olduğu, TiB_2'nin ise yapıda ikincil faz olarak yer aldığı tespit edilmiştir.

1500 °C'de 0, 15, 30 ve 60 dakika süreler ile gerçekleştirilen karbotermik redüksiyon deneylerinin faz içeriklerinin karşılaştırılması Şekil 7.2'de verilmiştir.

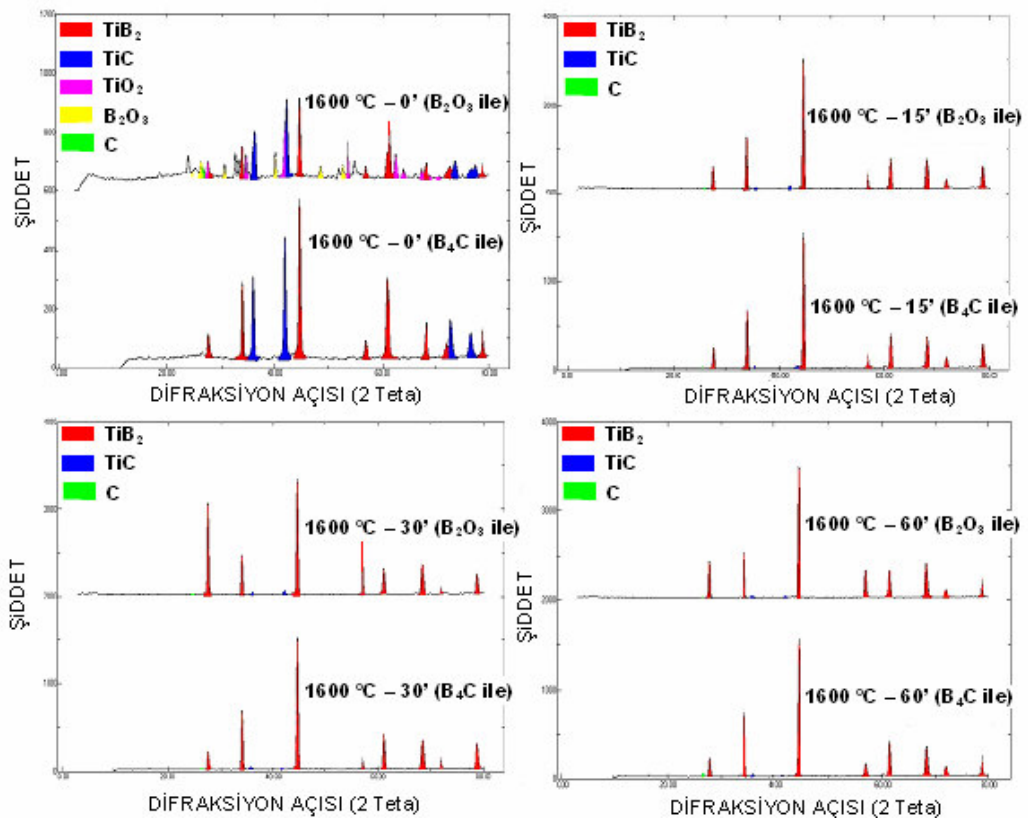


Şekil 7.2 : Farklı Bor Kaynaklarından Yola Çıkılarak, 1500 °C'de Farklı Sürelerde Gerçekleştirilen Deneylerin X-ışını Analizi Karşılaştırmaları

Şekil 7.2'den de görüldüğü gibi reaksiyon sıcaklığı olan 1500 °C'de bekleme yapılmadan (0 dakika) gerçekleştirilen redüksiyon deneylerinin sonucunda, B_4C kullanılarak yapılan deneyde yapıda TiB_2 ve TiC fazlarının yer aldığı görülürken; B_2O_3 ile yapılan deneylerde yapıda çok az miktarda oluşmuş TiB_2 ve TiC'nin yanısıra henüz reaksiyona girmemiş TiO_2, B_2O_3 ve C hammaddelerinin de bulunduğu tespit edilmiştir. Reaksiyon süresi 15 dakikaya uzatıldığında, B_4C kullanılarak yapılan deneyde yapıda TiB_2'nin ana faz haline geldiği, ikincil faz olarak da TiC'nin çok az da olsa varlığını koruduğu görülürken; B_2O_3 ile yapılan deneyde oksitli fazların TiB_2 ve TiC'ye dönüşümünün tamamlandığı ancak TiC piklerinin şiddetinin artarak yapıyı TiB_2 ile paylaştığı saptanmıştır. Deney süresi 30 dakikaya uzatıldığında iki farklı bor kaynağından yola çıkılarak yapılan deney sonuçlarında redüksiyonun % 100'e yakın oranda tamamlandığı görülmektedir. 60 dakikalık deneylerde, B_4C ile yapılan deney sonucunda yapıda anafazın TiB_2 olduğu, TiC'nin

eser miktarda yapıda yer aldığı görülürken; B_2O_3 ile yapılan deneyde bir miktar TiC'nin yapıda yer aldığı tespit edilmştir. Yapılardaki reaksiyona girmemiş C'nin grafit potadan mekanik olarak taşındığı düşünülmektedir.

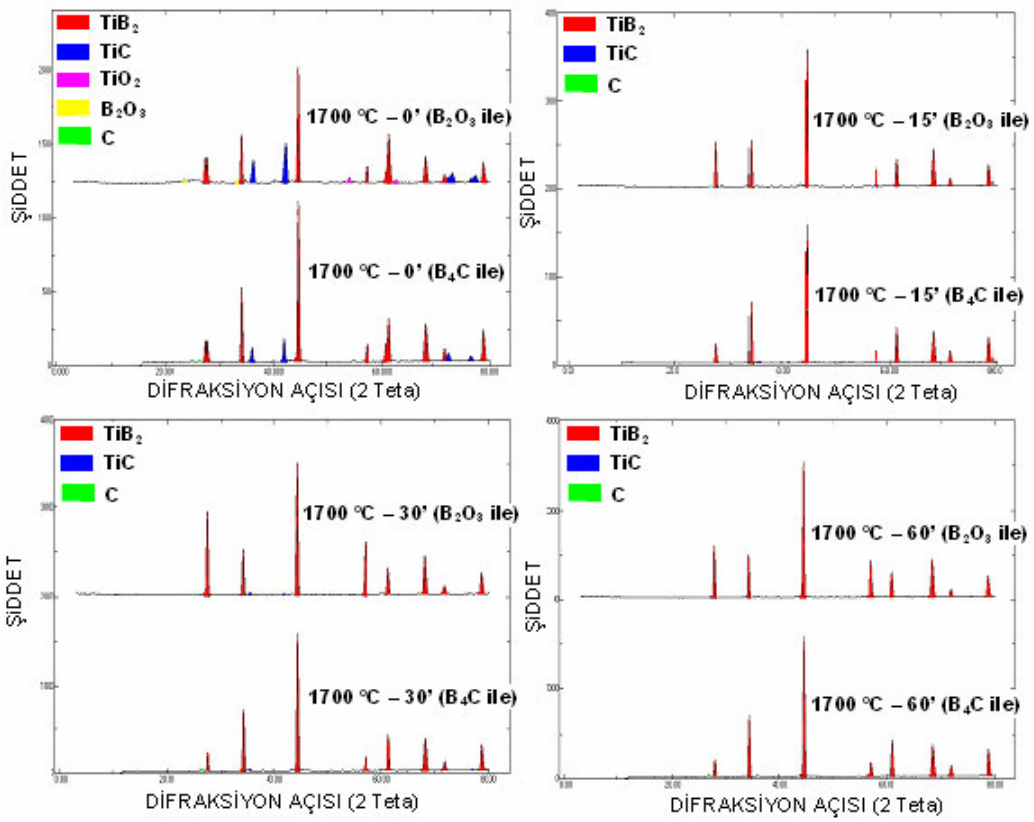
1600 °C'de; 0, 15, 30 ve 60 dakika süreler ile gerçekleştirilen karbotermik redüksiyon deneylerinin faz içeriklerinin karşılaştırılması Şekil 7.3'de verilmiştir



Şekil 7.3 : Farklı Bor Kaynaklarından Yola Çıkılarak, 1600 °C'de Farklı Sürelerde Gerçekleştirilen Deneylerin X-ışını Analizi Karşılaştırmaları

Şekil 7.3'den de görüldüğü gibi reaksiyon sıcaklığı olan 1600 °C'de bekleme yapılmadan (0 dakika) gerçekleştirilen redüksiyon deneylerinin sonucunda, B_4C kullanılarak yapılan deneyde yapıda TiB_2 ve TiC fazlarının yer aldığı görülürken; B_2O_3 ile yapılan deneylerde yapıda TiB_2 ve TiC'nin yanısıra henüz reaksiyona girmemiş TiO_2, B_2O_3 ve C hammaddelerinin de bulunduğu tespit edilmiştir. Reaksiyon süresi 15 dakikaya uzatıldığından itibaren iki farklı bor kaynağından yola çıkılarak yapılan deney sonuçlarında da redüksiyonun % 100'e yakın oranda tamamlandığı görülmektedir. Reaksiyon sürelerinin 30 dakika ve 60 dakika olduğu durumlarda da, iki farklı bor kaynağıyla yapılan deneylerde TiB_2'ye tam dönüşümün gerçekleştiği tespit edilmiştir.

1700 °C'de 0, 15, 30 ve 60 dakika süreler ile gerçekleştirilen karbotermik redüksiyon deneylerinin faz içeriklerinin karşılaştırılması Şekil 7.4'de verilmiştir



Şekil 7.4 : Farklı Bor Kaynaklarından Yola Çıkılarak, 1700 °C'de Farklı Ssürelerde Gerçekleştirilen Deneylerin X-ışını Analizi Karşılaştırmaları

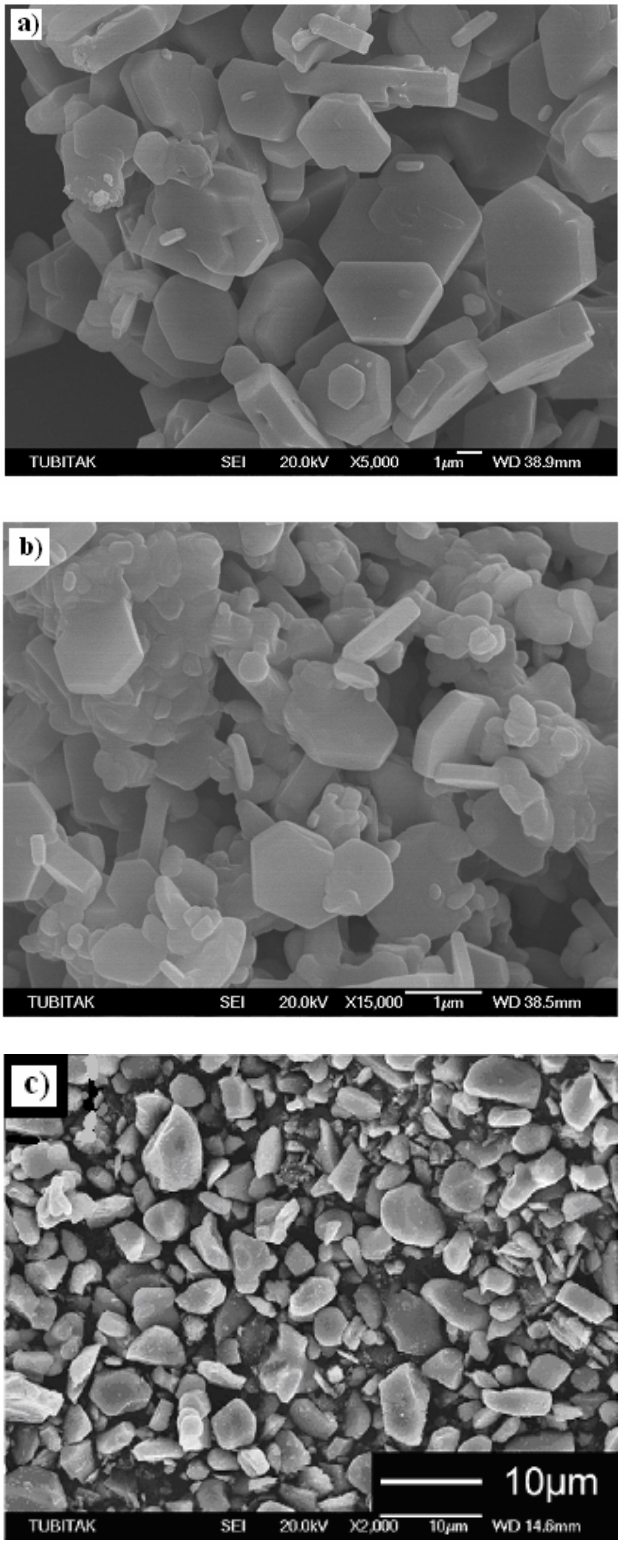
Şekil 7.4'den de görüldüğü gibi reaksiyon sıcaklığı olan 1700 °C'de bekleme yapılmadan (0 dakika) gerçekleştirilen redüksiyon deneylerinin sonucunda, B_4C kullanılarak yapılan deneyde yapıda ana faz olan TiB_2'nin yanı sıra ikincil faz olarak TiC'nin de yer aldığı görülürken; B_2O_3 ile yapılan deneylerde yapıda TiB_2 ve TiC'nin yanısıra eser miktarda henüz reaksiyona girmemiş TiO_2, B_2O_3 ve C hammaddelerinin de bulunduğu tespit edilmiştir. Reaksiyon süresi 15 dakikaya uzatıldığından itibaren iki farklı bor kaynağından yola çıkılarak yapılan deney sonuçlarında da redüksiyonun % 100'e yakın oranda tamamlandığı görülmektedir. Reaksiyon sürelerinin 30 dakika ve 60 dakika olduğu durumlarda da, iki farklı bor kaynağıyla yapılan deneylerde TiB_2'ye tam dönüşümün gerçekleştiği tespit edilmiştir.

7.3 Bor Kaynağı Olarak B_4C'nin ve B_2O_3'ün Ayrı Ayrı Kullanıldığı Deneylerin Sonuçlarının Morfolojik Karşılaştırılması

Karbotermik redüksiyon yöntemi ile TiB_2 tozu üretiminin farklı bor kaynakları olan B_4C ve B_2O_3'ü ayrı ayrı kullanarak gerçekleştirilen deneylerin toz morfolojilerinin karşılaştırılarak irdelenmesi için taramalı elektron mikroskobu görüntülerinden faydalanılmıştır. TiB_2'nin karakteristik tane yapısı olan altıgen şekillerin en belirgin hale geldiği ve en küçük tane boyutuna sahip tozun elde edilebildiği şartlar olan 1700 °C'lik deney sıcaklığı ve 60 dakikalık deney süresi sonucunda elde edilen toz ürünlerin elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 7.5'de gösterilmiştir.

Şekil 7.5 (a)'dan da görüleceği gibi bor kaynağı olarak B_2O_3 kullanarak gerçekleştirilen deney sonucunda TiB_2'nin karakteristik tane yapısı olan altıgen şeklindeki taneler belirgin şekilde göze çarpmaktadır. Elde edilen ürünün tane boyutunun 5 µm mertebesinde olduğu görülmektedir. BET analizi sonucunda ise yüzey alanının 2,54 m^2/g olduğu tespit edilmiştir. Böylelikle, Şekil 7.5 (c)'de gösterilen 3-10 µm aralığında tane boyutuna ve 1,74 m^2/g yüzey alanına sahip ticari kalitedeki TiB_2 tozunun morfolojik özelliklerine benzer bir sonuç elde edildiği tespit edilmiştir.

Şekil 7.5 (b)'de görülen, bor kaynağı olarak B_4C kullanarak gerçekleştirilen deney sonucunda TiB_2'nin karakteristik tane yapısı olan altıgen şeklindeki tanelerin görülmektedir. Elde edilen ürünün tane boyutunun mikron altı mertebede olduğu saptanmıştır. BET analizi sonucunda ise yüzey alanının 4,25 m^2/g olduğu tespit edilmiştir. Böylelikle, ticari kalitedeki TiB_2 tozunun tane boyutundan çok daha küçük boyutta ve daha yüksek yüzey alanına sahip TiB_2 tozu elde edilmiştir.



Şekil 7.5 : 1700 °C'de 60 Dakika Süre ile a) B_2O_3'den, b) B_4C'den Hareketle Gerçekleştirilen Deneylerin Sonucunda Elde Edilen ve c) Ticari Kalitedeki, TiB_2 Tozunun Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüleri

8. GENEL SONUÇLAR

1) Titanyum kaynağı olarak TiO_2, redükleyici madde olarak C karası kullanılan deneylerde üç farklı bor kaynağından (B_4C, B_2O_3 ve B_4C-B_2O_3 karışımı) hareketle TiB_2 üretimi gerçekleştirilmiş; sıcaklık, süre ve hammadde bileşiminin TiB_2 üretimine etkisinin araştırılması bu çalışmanın amacını oluşturmuştur.

2) Karbotermik redüksiyon deneylerinde hammaddelerin tamamen TiB_2'ye dönüştüğü kabul edilerek belirlenen ağırlık kaybı teorik olarak hesaplanmış ve deneylerde oluşan ağırlık kaybına oranlanarak nispi ağırlık değişimleri takip edilmiştir. Farklı bor kaynaklarından hareketle gerçekleştirilen deneyler nispi ağırlık değişimi açısından karşılaştırıldığında; 0 dakikadaki nispi ağırlık değişiminin B_4C kullanıldığında bütün sıcaklıklarda çok düşük mertebelerde kaldığı, en yüksek deney sıcaklığı olan 1700 °C'de bile % 30'u geçemediği ancak B_2O_3 kullanıldığında 1700 °C'de % 67 mertebesine ulaştığı tespit edilmiştir. Reaksiyon süresinin 15 ve 30 dakika olduğu durumlarda; B_4C kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde nispi ağırlık değişiminin ani bir artış göstererek % 93-100 değerlerine ulaştığı belirlenmiştir. B_2O_3 kullanıldığında ise nispi ağırlık değişimi sıcaklığa bağlı olarak düzenli bir artış sergilemiş ve % 24-100 değer aralıklarında gerçekleşmiştir. 60 dakikalık deneylerde; B_4C kullanıldığında en düşük deney sıcaklığı olan 1400 °C'de bile % 85'lik nispi ağırlık değişimine ulaşılmış, artan sıcaklıkla bu değer % 100 mertebesine ulaşmıştır. B_2O_3 kullanıldığında ise bu orana yalnızca 1600 ve 1700 °C'lerde 60 dakika süresi ile yapılan deneylerde ulaşılabilmiştir. Bor kaynağı olarak B_4C ile B_2O_3'ün birlikte kullanıldığı durumda, deney şartları optimum değerler olan 1600 °C sıcaklık ve 60 dakika süre olarak seçildiğinde nispi ağırlık değişimi bütün karışım oranları için % 100 mertebelerinde gerçekleşmiştir. Deney sıcaklığı 1400 °C'ye düşürülüp deney süresi 60 dakika olarak tutulduğunda ise nispi ağırlık değişimleri hammaddeki B_4C-B_2O_3 karışımındaki B_4C oranı arttırılıp B_2O_3 oranı azaltıldıkça % 36'dan % 85'e doğru artış göstermiştir.

3) Bor kaynağı olarak B_4C'nin kullanıldığı 1. grup deneyler ile B_2O_3'ün kullanıldığı 2. grup deneylerden elde edilen numuneler X-ışını analizleri ile karşılaştırılmıştır. B_2O_3 kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde 1400, 1500 ve 1600 °C sıcaklıklarında, 0. dakikada yapıda oluşmuş TiB_2 ve TiC'nin yanı sıra dönüşmemiş TiO_2, B_2O_3 ve C'nin da bulunduğu saptanırken; B_4C kullanıldığı durumda bütün sıcaklıklarda yapıda sadece TiB_2 ve TiC fazlarının yer aldığı herhangi başka bir oksit yapısının veya B_4C'nin bulunmadığı görülmüştür. 15 dakikalık reaksiyon süresinde, B_4C kullanıldığında 1400 °C'de TiB_2 ile birlikte yapıyı paylaşan TiC'nin artan sıcaklık ile yerini TiB_2'ye terk ettiği, 1700 °C'de ise yapıda sadece TiB_2'nin bulunduğu tespit edilmiştir. Bu deney süresinde B_2O_3 kullanıldığında ise 1400 °C'de yapıda TiC ve TiB_2 ile birlikte reaksiyona girmemiş TiO_2, B_2O_3 ve C'nin da varlığını koruduğu, 1500 °C'den itibaren yapının TiB_2 ve TiC'den meydana geldiği ve artan sıcaklıkla TiC'nin pik şiddetlerinin azaldığı görülmüştür. Reksiyon sıcaklığı 30 dakikaya uzatıldığında 1. grup deneylerde, 1400 °C'de bile yapıdaki ana fazın TiB_2 olduğu TiC'nin yapıda ikincil faz olarak yer aldığı ve artan sıcaklıkla TiC fazının azalarak yerini tümüyle TiB_2'ye terk ettiği tespit edilirken; 2. grup deneylerde 1400 °C'de eser miktarda da olsa hala dönüşmemiş oksitli yapıların varlığını sürdürdüğü, ancak 1500 °C'den itibaren yapının sadece ana faz olan TiB_2 ve ikincil faz olan TiC'den oluştuğu görülmüştür. Reaksiyon süresi 60 dakikaya uzatıldığında, 1. grup deneylerde bütün sıcaklıklarda yapıda sadece ana faz olan TiB_2 ve ikincil faz olan TiC'nin yer aldığı, artan sıcaklıkla TiC'nin yapıdaki yerini tümüyle TiB_2'ye terk ettiği görülürken, 2. grup deneylerde en düşük sıcaklık olan 1400 °C'de bile yapıda sadece ana faz olan TiC ve ikincil faz olan TiB_2'nin bulunduğu, herhangi başka bir oksitli yapının yer almadığı, artan sıcaklık ile de TiC'nin ikincil faz haline geldiği, 1700 °C'de ise yapının tümüyle TiB_2'den oluştuğu saptanmıştır. Bor kaynağı olarak B_4C ile B_2O_3'ü birlikte ve farklı karışım oranlarında kullanarak 1600 °C'de 60 dakika süre ile gerçekleştirilen deneylerden elde edilen ürünlerin tüm karışım oranlarında sadece TiB_2 fazı içerdiği saptanmıştır. Ancak deney süreleri 60 dakika olarak sabit tutulup deney sıcaklıkları 1400 °C'ye düşürüldüğünde; hammaddeki B_4C-B_2O_3 karışımındaki B_4C oranı arttırılıp B_2O_3 oranı azaltıldıkça yapıda başlangıçta ikincil faz olarak bulunan TiB_2'nin anafaz haline geldiği tespit edilmiştir.

4) Bor kaynağı olarak B_4C'nin kullanıldığı 1. grup deneyler ile bor kaynağı olarak B_2O_3'ün kullanıldığı 2. grup deneylerden elde edilen ürünlerin elektron mikroskobu ile belirlenen morfolojik özellikleri kıyaslandığında; 1. grup deneylerde 1700 °C'de 60 dakika süre ile gerçekleştirilen deney sonucunda mikron altı mertebede, 4,25 m^2/g yüzey alanına sahip hegzagonal kristaller elde edilirken; 2. grup deneylerde aynı deney şartlarında ortalama 5 µm tane boyutuna ve 2,54 m^2/g yüzey alanına sahip hegzagonal kristaller elde edilmiştir.

5) Sonuç olarak; bor kaynağı olarak B_4C'nin kullanıldığı 1. grup deneyler ile bor kaynağı olarak B_2O_3'ün kullanıldığı 2. grup deneylerde tam dönüşümün sağlanarak, yüksek safiyette TiB_2 üretimi için 1600 °C reaksiyon sıcaklığında, 60 dakikalık reaksiyon süresinin gerekli olduğu, ancak sıcaklık 1700 °C'ye yükseltildiği durumlarda her iki grup için de 15 dakikalık reaksiyon sürelerinin yeterli olduğu tespit edilmiştir.

9. KAYNAKLAR

[1] **Habashi, F.,** 1997, Boron, in *Handbook of extractive metallurgy*, Vol. 4 pp. 1985-2028, Wiley-VCH.

[2] **Kim, J.J. and McMurtry, C.H.**, 1985, TiB_2 powder production for engineered ceramics, *Ceramic Engineering Science Proceedings*, **6**, 1313-1320.

[3] **Massalski, T. B., Okamoto H., Subramanian P.R., Kacprzak L.,** 1990, *Binary alloy phase diagrams*, pp. 547, ASM International, Materials Park, Ohio.

[4] **Munro, R.G.**, 2000, Material properties of titanium diboride, *Journal of Research of the National Institute of Standarts and Technology*, **105**, 709-720.

[5] **Weimer, A.W.,** 1997, Appendices Selected Property Data, in *Carbide, nitride and boride materials synthesis and processing*, pp. 637-664, Chapman & Hall.

[6] **Weimer, A.W.,** 1997, Thermochemistry and kinetics, in *Carbide, nitride and boride materials synthesis and processing*, pp. 79-114, Chapman & Hall.

[7] **Weimer, A.W.**, 1997, Tube/pusher/moving bed furnace processes, in *Carbide, nitride and boride materials synthesis and processing*, pp. 137-158, Chapman & Hall.

[8] **Subramanian, C., Murthy, T.S.R.Ch., Suri, A.K.,** 2006, Synthesis and consolidation of ultrafine titanium diboride, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, (in press).

[9] **Kang, S.H., Kim, D.J.,** 2007, Synthesis of nano-titanium diboride powders by carbothermal reduction, *Journal of the European Ceramic Society*, **27**, 715-718.

[10] **Koc, R. And Hodge, D.B.**, 2000, Production of TiB_2 from a precursor containing carbon coated TiO_2 and B_4C, *Journal of Materials Science Letters*, **19**, 667-669.

[11] **Welham, N.J.,** 2000, Mechanical Enhancement of the Carbotermic Formation of TiB_2, Metallurgical and Materials Transactions A, 31A, 283-289.

[12] **Saito, T., Fukuda, T., Maeda, H., Kusakabe, K. and Morooka, S.,** 1997, Synthesis of ultrafine titanium diboride particles by rapid carbothermal reduction in a particulate transport reactor, *Journal of Materials Science*, **32**, 3933-3938.

[13] Metalurji Laboratuarı II Deney Föyleri, İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü

[14] **Bale, C.W., A.D. Pelton, and W.T. Thompson,** *FactSage 5.1, Thermochemical Software for Windows.*™ Montereal, Quebec: Thermfact Ltd., 2002.

[15] **Sundaram, V., Logan, K.V. and Speyer, R.F.**, 1997, Aluminothermic reaction path in the synthesis of a TiB_2-Al_2O_3 composite, *Journal of Materials Research*, **12, 7**, 1681-1684.

[16] **Kudaka, K., Iizumi, K., Izumi, H., Ssaki, T.**, 2001, Synthesis of titanium carbide and titanium diboride by mechanochemical displacement reaction, *Journal of Materials Science Letters*, **20**, 1619-1622.

[17] **Weimin, W., Zhengyi, F., Hao, W. and Runzhang**, **Y.**, 2002, Chemistry reaction processes during combustion synthesis of B_2O_3-TiO_2-Mg system, *Journal of Materials Processing Technology*, **128**, 162-168.

[18] **Sundaram, V., Logan, K. V., Speyer, R.F.**, 1997, Reaction path in the magnesium thermite reaction to synthetize TiB_2, *Journal of Materials Research*, **12, 10**, 2657-2664.

[19] **Logan, K.V.,** 1989, Process for making highly reactive sub-micron amorphous titanium diboride powder, *United States Patent*, No: 4888166 dated 19.12.1989.

[20] **Hwang, Y. And Lee, J.K.**, 2002, Preparation of TiB_2 by mechanical alloying, *Materials Letters*, **54**, 1-7.

[21] **Welham, N. J.**, 1999, Formation of TiB_2 from rutile by room temperature ball milling, *Minerals Engineering*, **12, 10**, 1213-1224.

[22] **Bhaumik, S. K., Divakar, C., Singh, A. K. And Upadhyaya, G. S.**, 2000, Synthesis and sintering of TiB_2 and TiB_2-TiC composite under high pressure, *Materials Science and Engineering*, **A279**, 275-281.

[23] **Weimer, A. W.**, 1997, Thermal Aerosol Processes, in *Carbide, nitride and boride materials synthesis and processing*, pp. 307-342, Chapman & Hall, ISBN 0-412-54060-6.

[24] **Makyta, M., Matiasovsky, K. and Taranenko, V. I.**, 1989, Mechanism of the cathode process in the electrochemical synthesis of TiB_2 in molten salts-I. The synthesis in an all-fluoride electrolyte, *Electrochemica Acta*, **34, 6**, 861-866.

[25] **Makyta, M., Matiasovsky, K., Taranenko, V. I., Zarutskii, I. V. and Shapoval, V. I.**, 1992, Mechanism of the cathode process in the electrochemical synthesis of TiB_2 in molten salts-II. Chloride-fluoride electrolyte, *Electrochemica Acta*, **37, 2**, 263-268.

[26] **Wang, W., Fu, Z., Wang, H., Yuan R.**, 2002, Influence of hot-pressing sintering temperature and time on microstructure and mechanical properties of TiB_2 ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, **22**, 1045-1049.

[27] **Einarsrud, M., Hagen, E., Pettersen, G., Grande, T.**, 1997, Pressureless sintering of titanium diboride with nickel, nickel boride and iron additives, *Journal of American Ceramic Society*, **Vol. 80 No. 12** , 3012-3020.

[28] **Park, J., Lee, Y., Koh, Y., Kim, H.**, 2000, Effect of hot-pressing temperature on densification and mechanical properties of titanium diboride with silicon nitride as a sintering aid, *Journal of American Ceramic Society*, **83, 34**, 1542-1544.

[29] **Torizuka, S. and Kishi, T.**, 1996, Effect of SiC and ZrO_2 on sinterability and mechanical properties of TiN, Ti($C_{30}N_{70}$) and TiB_2, *Materials Transactions JIM*, **37, 4**, 782-787.

[30] **Ergün, N.**, 2006. Bor karbür-silisyum karbür kompozitlerinin reaktif sıcak presleme ile üretilmesi, *Yüksek Lisans Tezi,* İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[31] http://sintec-keramik.com/sintec-en/imc-ceramics.html

[32] **Barandika, M. G., Echeberria, J. J., Sanchez, J. M., Castro, F.**, 1999, Consolidation, microstructure, and mechanical properties of a TiB_2-Ni_3Al composite, *Materials Research Bulletin*, **34, 1**, 53-61.

[33] **Yih, P., Chung, D. L.**, 1997, Titanium diboride copper-matrix composites, *Journal of Materials Science*, **32**, 1703-1709.

[34] **Hokamoto, K., Tanaka, S., Fujita, M., Itoh, S., Meyers, M. A., Chen, H. C.**, High temperature shock consolidation of hard ceramic powders, 1997, *Physica B*, **239**, 1-5.

[35] **Lu, L., Lai, M. O., Wang, H. Y.**, 2000, Synthesis of titanium diboride TiB2 and Ti-Al-B metal matrix composites, *Journal of Materials Science*, **35**, 241-248.

[36] **Jones, A. H., Dobedoe, R. S., Lewis, M. H.**, 2001, Mechanical properties and tribology of Si_3N_4-TiB_2 ceramic composites produced by hot pressing and hot isostatic pressing, *Journal of Europian Ceramic Society*, **21**, 969-980.

[37] **Yue, X. M., Zhang, G. J. and Wang, Y. M.**, 1999, Reaction synthesis and mechanical properties of TiB_2-AlN-SiC composites, *Journal of Europian Ceramic Society*, **19**, 293-298.

EKLER

Tablo A.1 : Bor Kaynağı Olarak B_4C'nin Kullanıldığı, Farklı Sıcaklık ve Sürelerde Gerçekleştirilen Deneylerin Sonucunda Meydana Gelen Ağırlık kayıpları, Teorik Ağırlık Kayıpları ve Nispi Ağırlık Kayıpları

Deney No	**Sıcaklık (°C)**	**Süre (Dakika)**	**(H.A.K.) Hesaplanan Ağırlık Kaybı (g)**	**(T.A.K.) Teorik Ağırlık Kaybı (g)**	**Nispi Ağırlık Kaybı (H.A.K. / T.A.K.) (%)**
1.1	1400	0	0,678	4,46	15,20179
1.2	1400	15	1,237	4,46	27,73543
1.3	1400	30	2,635	4,46	59,08072
1.4	1400	60	3,806	4,46	85,33632
1.5	1500	0	0,802	4,46	17,98206
1.6	1500	15	4,153	4,46	93,11659
1.7	1500	30	4,273	4,46	95,80717
1.8	1500	60	4,311	4,46	96,65919
1.9	1600	0	0,8	4,46	17,93722
1.10	1600	15	4,259	4,46	95,49327
1.11	1600	30	4,3	4,46	96,41256
1.12	1600	60	4,46	4,46	100
1.13	1700	0	1,2	4,46	26,90583
1.14	1700	15	4,33	4,46	97,0852
1.15	1700	30	4,44	4,46	99,55157
1.16	1700	60	4,55	4,46	102,0179

Tablo A.2 : Bor Kaynağı Olarak B_2O_3'ün Kullanıldığı, Farklı Sıcaklık ve Sürelerde Gerçekleştirilen Deneylerin Sonucunda Meydana Gelen Ağırlık kayıpları, Teorik Ağırlık Kayıpları ve Nispi Ağırlık Kayıpları

Deney No	**Sıcaklık (°C)**	**Süre (Dakika)**	**(H.A.K.) Hesaplanan Ağırlık Kaybı (g)**	**(T.A.K.) Teorik Ağırlık Kaybı (g)**	**Nispi Ağırlık Kaybı (H.A.K. / T.A.K.) (%)**
2.1	1400	0	0,343	6,68	5,134731
2.2	1400	15	1,616	6,68	24,19162
2.3	1400	30	2,346	6,68	35,11976
2.4	1400	60	2,625	6,68	39,29641
2.5	1500	0	0,751	6,68	11,24251
2.6	1500	15	4,2	6,68	62,87425
2.7	1500	30	5,44	6,68	81,43713
2.8	1500	60	5,628	6,68	84,2515
2.9	1600	0	2,307	6,68	34,53593
2.10	1600	15	6,188	6,68	92,63473
2.11	1600	30	6,247	6,68	93,51796
2.12	1600	60	6,681	6,68	100,015
2.13	1700	0	4,446	6,68	66,55689
2.14	1700	15	6,52	6,68	97,60479
2.15	1700	30	6,679	6,68	99,98503
2.16	1700	60	6,9	6,68	103,2934

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında İstanbul'da doğmuştur. İlkokulu Nişantaşı Özel Işık Lisesi'nde; ortaokul ve lise öğrenimini Özel İtalyan Lisesi'nde tamamladıktan sonra 2000 yılında İ.T.Ü. Kimya-Metalürji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'ne girmiştir. 2004 yılında Metalurji ve Malzeme Mühendisi olarak mezun olduktan sonra aynı yıl İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programında yüksek lisans öğrenimine başlamıştır. 2004-2006 yılları arasında yüksek lisans derslerini bitirmiş; 2006 yılında başladığı tez çalışmasını 2007 yılının Haziran ayında tamamlayarak Yüksek Metalurji ve Malzeme Mühendisi olmaya hak kazanmıştır.