

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KENDİLİĞİNDEN İLERLEYEN YÜKSEK SICAKLIK SENTEZİ YÖNTEMİ
İLE ZİRKONYUM DİBORÜR TOZU ÜRETİMİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Burcu AKKAŞ**

Anabilim Dalı : Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Programı : Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği

HAZİRAN 2010

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KENDİLİĞİNDEN İLERLEYEN YÜKSEK SICAKLIK SENTEZİ
YÖNTEMİ İLE ZİRKONYUM DİBORÜR TOZU ÜRETİMİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Burcu AKKAŞ
(506081204)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 07 Mayıs 2010
Tezin Savunulduğu Tarih : 03 Haziran 2010**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Onuralp YÜCEL (İTÜ)
Eş Danışman : Yrd. Doç. Dr. Bora DERİN (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Nilgün KUŞKONMAZ (YTÜ)
Yrd. Doç. Dr. Seval GENÇ (Marmara Ü.)
Yrd. Doç. Dr. Şeref SÖNMEZ (İTÜ)**

HAZİRAN 2010

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca tez yönetimimi üstlenen, değerli hocalarım Prof. Dr. Onuralp YÜCEL'e ve Yrd. Doç. Dr. Bora DERİN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneylerdeki yardımları ve tezin oluşturulmasındaki önerileri için Yrd. Doç. Dr. Şeref SÖNMEZ'e ve tüm tez çalışmam boyunca desteğini gördüğüm, bana her konuda yardımcı olan Yük. Met. Müh. arkadaşım Murat ALKAN'a sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.

Deneyisel çalışmalarım boyunca kimyasal analizlerdeki yardımları için Kim. Müh. Z. İnci KOL'a ve Kimyager Bihter ZEYTUNCU'ya teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans hayatım boyunca, benden yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarım Met. Müh. Güvenç GÜVEN'e, Met. Müh. Fahri DEMİRCİ'ye, Met. Müh. Berkay UYGUN'a, Met. Müh. Yusuf Çelik'e, Met. Müh. Erdem BAŞKURT'a, birlikte çalıştığım tüm arkadaşlarıma ve meslektaşlarıma teşekkür ederim.

Hayatım boyunca bana destek olan, babam Mehmet AKKAŞ'a, annem Fahriye AKKAŞ'a, kardeşim Ozan AKKAŞ'a, aileme ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Haziran, 2010

Burcu AKKAŞ
Metalurji ve Malzeme Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER	v
KISALTMALAR	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xiii
SUMMARY	xv
1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
2. TEORİK İNCELEME	3
2.1 Metal Borürler	3
2.1.1 Metal Borürlerin Özellikleri	3
2.1.2 Metal Borürlerin Kullanım Alanları	5
2.1.3 Metal Borürlerin Üretim Yöntemleri.....	5
2.2 ZrB ₂ ve Özellikleri	6
2.2.1 ZrB ₂ 'ün Fiziksel Özellikleri	7
2.2.2 ZrB ₂ 'ün Kimyasal Özellikleri.....	8
2.3 ZrB ₂ 'ün Üretim Yöntemleri	9
2.3.1 Karbotermik Yöntem ile ZrB ₂ üretimi.....	9
2.3.2 SHS Yöntemi ile ZrB ₂ Üretimi.....	10
2.3.3 Aerosol Prosesi ile ZrB ₂ Üretimi.....	11
2.3.4 Ergimiş Tuz Elektrolizi ile ZrB ₂ Üretimi	12
2.3.5 Mekanik Alaşımlandırma ile ZrB ₂ Üretimi	12
2.4 Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi (SHS) Yöntemi	13
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	19
3.1 SHS Deneyleri	19
3.1.1 Hammadde ve Teçhizatlar	19
3.1.2 Deneylerin Yapılışı.....	20
3.2 Çözümleme Deneyleri.....	23
3.2.1 Hammadde ve Teçhizatlar	23
3.2.2 Deneylerin Yapılışı.....	25
3.3 Ürün Özelliklerinin Geliştirilmesi	26
3.3.1 Aşamalı SHS Deneyleri ve Çözümleme	26
4. DENEY SONUÇLARI VE SONUÇLARIN İRDELENMESİ	29
4.1 Termodinamik İncelemeler	29
4.2 SHS Deneylerinin Sonuçları ve İrdelenmesi	33
4.3 Çözümleme Deneylerinin Sonuçları ve İrdelenmesi	40
4.3.1 Katı/Sıvı Oranının Etkisi	40
4.3.2 Süre ve Sıcaklığın Etkisi.....	41
4.3.3 Asit Konsantrasyonunun Etkisi	44
4.4 Aşamalı SHS ve Çözümleme Deneylerinin Sonuçları ve İrdelenmeler	51
5. GENEL SONUÇLAR.....	55

KAYNAKLAR.....	57
EKLER.....	61
ÖZGEÇMİŞ.....	65

KISALTMALAR

HK	: Knoop Sertlik Değeri
ΔH°	: Oluşum Entalpi Değişimi
ΔG°	: Oluşum Serbest Enerji Değişimi
ΔS°	: Oluşum Entropi Değişimi
TEM	: Geęirimli Elektron Mikroskobu
T_0	: Başlangığ Sıcaklığı
T_{ig}	: Tutuşma Sıcaklığı
T_{ad}	: Adyabatik Sıcaklık
T_c	: Geręek Tutuşma Sıcaklığı
C_p	: Isı Kapasitesi
$L(R_i)$	: Faz Değişiminin Gizli Isısı
$C_p(P_j)$	: Ürünlerin Isı Kapasiteleri
$L(P_j)$	: Ürünlerin Gizli Isısı
$H(P)$	: Ürünlerin İhtiyaç Duyduęu Isı
$H(R)$	: İstenilen Sıcaklığın Oluşması İçin Gereken Isı
TG/DTA	: Termogravimetri ve Diferansiyel Termal Analiz
XRD	: X Işını Difraksiyonu
ICP	: Endüktif Kuplajlı Plazma Spektrometresi

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Bazı refrakter borürlerin fiziksel özellikleri	4
Çizelge 2.2 : ZrB_2 'ün Fiziksel ve Mekanik Özellikleri	8
Çizelge 2.3 : ZrB_2 'ün termodinamik özellikleri	8
Çizelge 2.4 : Kullanılan reaktifin veya uygulanan işlemin 10 –15 μm boyutundaki ZrB_2 tozunun çözünme ve oksidasyon davranışına etkisi	9
Çizelge 3.1 : SHS deneylerinde kullanılan B_2O_3 'in içerdiği safsızlıklar.....	19
Çizelge 3.2 : SHS deneylerinde kullanılan ZrO_2 'in elek analizi.	20
Çizelge 3.3 : SHS deneylerinde kullanılan magnezyum tozunun elek analizi.	20
Çizelge 3.4 : SHS deneylerinde kullanılan hammadde ağırlıkları ve mol oranları ...	23
Çizelge 3.5 : Optimum başlangıç mol oranının kullanıldığı SHS ürünlerinin elek analizi.	24
Çizelge 3.6 : Aşamalı SHS deneylerinde kullanılan hammaddelerin mol oranları. ..	27
Çizelge 4.1 : SHS deneylerinde farklı oranlarda kullanılan hammaddelere göre oluşan ürünlerin ağırlıkları.	33
Çizelge 4.2 : 1 mol ZrO_2 ve 5 mol Mg'un sabit tutulup farklı oranlarda yapılan B_2O_3 ilavesinin denendiği SHS ürünlerinin XRD analizleri sonucunda tespit edilen fazlar.	35
Çizelge 4.3 : XRD/Rietveld yöntemi ile hesaplanmış SHS ürün bileşenlerinin tahmini yüzde ağırlıkları.	36
Çizelge 4.4 : 1 mol ZrO_2 ve 6 mol Mg'un sabit tutulup farklı oranlarda yapılan B_2O_3 ilavesinin denendiği SHS ürünlerinin XRD analizleri sonucunda tespit edilen fazlar.	37
Çizelge 4.5 : XRD/Rietveld yöntemi ile hesaplanmış SHS ürün bileşenlerinin tahmini yüzde ağırlıkları.	37
Çizelge 4.6 : 1 mol ZrO_2 ve 7 mol Mg'un sabit tutulup farklı oranlarda yapılan B_2O_3 ilavesinin denendiği SHS ürünlerinin XRD analizleri sonucunda tespit edilen fazlar.	39
Çizelge 4.7 : XRD/Rietveld yöntemi ile hesaplanmış SHS ürün bileşenlerinin tahmini yüzde ağırlıkları.	39
Çizelge 4.8 : Çözümleme deneyleri ile uygulanan deney koşulları ve ürün miktarları.	44
Çizelge 4.9 : 1/20 katı sıvı oranında, 80 °C' de, 60 dakika süre ile farklı konsantrasyonlarda yapılan çözümleme deneylerinin XRD analizleri sonucunda tespit edilen fazlar.	45
Çizelge 4.10 : İkincil SHS deneylerinde kullanılan hammadde mol oranları ve ağırlıkları ile elde edilen ürün miktarı.	51
Çizelge 4.11 : XRD/Rietveld Analizi ile belirlenen birinci SHS ve liç ürünlerinin tahmini yüzde ağırlıkları.....	52
Çizelge 4.12 : XRD/Rietveld Analizi ile belirlenen ikinci SHS ve liç ürünlerinin tahmini yüzde ağırlıkları.....	52

Çizelge A.1 : SHS deneylerinde kullanılan hammadde mol oranları, hammadde ve ürün miktarları	63
Çizelge A.2 : SHS deney ürünlerinin çözömlendirme şartları.....	64
Çizelge A.3 : SHS deney ürünlerinin çözönlörlük değlerleri sonuçları.....	64

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1 : Zirkonyum – Bor faz denge diyagramı	6
Şekil 2.2 : ZrB_2 'ün kristal yapısı.	8
Şekil 2.3 : Kendiliğinden ilerleyen biçimin şematik gösterimi	15
Şekil 2.4 : Reaksiyon sistemindeki reaksiyona giren maddeler ve ürünler (faz değişimi içermeyen) için Entalpi-Sıcaklık ilişkisinin şematik gösterimi .	16
Şekil 3.1 : SHS deney setinin şematik görünümü (1. Güç kaynağı, 2. Bakır elektrik kablosu, 3. Şamot reaksiyon potası, 4. Şarj karışımı, 5. W direnç teli, 6. Kapak, 7. Seramik boru, 8. Plastik gaz hortumu, 9. Flowmetre, 10. Regülatör, 11. Argon gaz tüpü).	21
Şekil 3.2 : SHS Süreç akış şeması.	22
Şekil 3.3 : Deney düzeneğinin gerçek görünümü.	23
Şekil 3.4 : Çözümleme deneylerinde kullanılan deney setinin şematik ve gerçek gösterimi (1. 400 °C'lik kontak termometre, 2. Manyetik karıştırıcı, 3. Isıtıcı, 4. Magnet, 5. Cam beher, 6. Deney çözeltisi).	24
Şekil 3.5 : Çözümleme sonrası katı-sıvı ayrımının yapıldığı düzeneğin ve çözeltilerin pH değerlerinin ölçüldüğü pH metrenin görünümü.	26
Şekil 3.6 : Aşamalı SHS deneylerinin akış şeması.	27
Şekil 4.1 : 1 mol ZrO_2 ve 1 mol B_2O_3 karışımlarının farklı Mg ilavesi sonucu sistemdeki adyabatik sıcaklık değişimi.	29
Şekil 4.2 : 1 mol ZrO_2 ve 1 mol B_2O_3 ile değişen Mg oranının kullanıldığı SHS ürünüde oluşması muhtemel fazlar üzerine etkisi.	31
Şekil 4.3 : 1 mol ZrO_2 ve 2 mol B_2O_3 ile değişen Mg oranının kullanıldığı SHS ürünüde oluşması muhtemel fazlar üzerine etkisi.	31
Şekil 4.4 : 1 mol ZrO_2 ve 3 mol B_2O_3 ile değişen Mg oranının kullanıldığı SHS ürünüde oluşması muhtemel fazlar üzerine etkisi.	32
Şekil 4.5 : 1/1/5 ve 1/1/7 oranlarının kullanıldığı toz karışımlarının DTA analizi.	33
Şekil 4.6 : SHS deneyi sonunda pota kapağına yapışan tozların X-ışını analizi.	34
Şekil 4.7 : 1 mol ZrO_2 ve 5 mol Mg'un sabit tutulup farklı oranlarda yapılan B_2O_3 ilavesinin denendiği SHS ürünlerinin XRD analizleri.	35
Şekil 4.8 : 1 mol ZrO_2 ve 6 mol Mg'un sabit tutulup farklı oranlarda yapılan B_2O_3 ilavesinin denendiği SHS ürünlerinin XRD analizleri.	36
Şekil 4.9 : 1 mol ZrO_2 , 3 mol B_2O_3 ve 6 mol Mg kullanıldığı deney sonrasında elde edilen SHS ürünü XRD analizi.	38
Şekil 4.10 : 1 mol ZrO_2 ve 7 mol Mg'un sabit tutulup farklı oranlarda yapılan B_2O_3 ilavesinin denendiği SHS ürünlerinin XRD analizleri.	38
Şekil 4.11 : 1/10 K/S oranında gerçekleşen çözümleme işlemi sonucunda gözlemlenen jel yapısı.	40
Şekil 4.12 : 1/10 K/S oranında gerçekleşen çözümleme işlemi sonucunda gözlemlenen jel yapısı XRD analizi.	41
Şekil 4.13 : 1/20 K/S oranında 1,9 M HCl asit kullanılan 60 dakikalık deneylerde sıcaklık etkisi.	42

Şekil 4.14 : Sıcaklık etkisi ile $Mg_3B_2O_6$ fazındaki ayrıntılı değişim.	42
Şekil 4.15 : 1/20 K/S oranında 1,9 M HCl asit kullanılan 80 °C sıcaklıktaki deneylerde sürenin etkisi.	43
Şekil 4.16 : Süre etkisi ile $Mg_3B_2O_6$ fazındaki ayrıntılı değişim.	44
Şekil 4.17 : 1/20 katı sıvı oranında, 80 °C' de, 60 dakika süre ile farklı konsantrasyonlarda yapılan çözündürme deneylerinin XRD analizleri.	45
Şekil 4.18 : Asit konsantrasyonu etkisi ile a) ZrO_2 ve b) $Mg_3B_2O_6$ fazlarındaki ayrıntılı	46
Şekil 4.19 : 1/20 katı sıvı oranında, 80 °C' de, 60 dakika süre ile farklı konsantrasyonlarda yapılan çözündürme deneylerinin magnezyum, bor ve zirkonyum konsantrasyonu değişimi.	47
Şekil 4.20 : Optimum koşullarda gerçekleşen SHS ve çözündürme ürünlerinin ticari Kalite ZrB_2 tozu ile karşılaştırmalı XRD analizi.	48
Şekil 4.21 : SHS ürününün SEM görüntüleri a) x10000 b) x30000.	49
Şekil 4.22 : Optimum koşullarda elde edilen liç ürününün SEM görüntüleri	50
Şekil 4.23 : Birinci liç ürünü, ikinci liç ürünleri ve ticari kalite ZrB_2 'ün karşılaştırmalı XRD analizleri.	51

KENDİLİĞİNDEN İLERLEYEN YÜKSEK SICAKLIK SENTEZİ YÖNTEMİ İLE ZİRKONYUM DİBORÜR TOZU ÜRETİMİ

ÖZET

Bu tez çalışmasında, ileri teknolojileri seramiklerinden biri olan zirkonyum diborür tozunun kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi yöntemi (Self-propagating High-temperature Synthesis: SHS) ile üretiminin koşulları araştırılmıştır. Deneyler SHS ve asitte çözündürme deneyleri olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın ilk aşamasında, borik asidin kalsinasyonu ile elde edilen bor oksit (B_2O_3) ile teknik kalite zirkonyum oksit (ZrO_2) tozları redükleyici magnezyum (Mg) tozu yardımıyla SHS yöntemi kullanılarak ZrB_2 yapısı oluşturulmaya çalışılmıştır. SHS deneyleri sonucunda oluşan ZrB_2 , MgO ve $Mg_3B_2O_6$, $Mg_2B_2O_5$ ağırlıklı ürün HCl ile çözümlendirilerek MgO, $Mg_3B_2O_6$ ve $Mg_2B_2O_5$ içeriğinden arındırılması amaçlanmıştır.

SHS deneyleri sırasında Mg ve B_2O_3 başlangıç mol oranlarının reaksiyon ürünlerine etkisi, çözündürme deneylerinde ise sıcaklık, süre, katı/sıvı oranı ve asit konsantrasyonunun çözündürme etkisi incelenmiştir.

SHS deneyleri argon atmosferi altında şamot potada gerçekleştirilmiştir. Deneylerin sonucunda süngerimsi sinterleşmiş siyah renkte ürünler elde edilmiştir. Magnezyum miktarının artırılması reaksiyonunun adyabatik sıcaklık değerini arttırarak aşırı ısınmadan dolayı magnezyumun buharlaşmasına yol açmıştır. Bor oksit miktarının artırılması, SHS ürünüde oluşan magnezyum borat yapılarının artmasına ve saçılmaların olmadığı daha kontrollü deneylerin gerçekleşmesine neden olmuştur.

X-ışını difraksiyonu analizi sonuçları, SHS ürünlerinde ZrB_2 ve MgO ana fazlarının yanı sıra, ZrO_2 , $(Zr, Mg)O_2$, Zr_3O , $Mg_3B_2O_6$ ve $Mg_2B_2O_5$ yapılarının oluştuğunu göstermektedir. Çözündürme ile yapıdan uzaklaştırılamayan zirkonyum oksit ve zirkonyum magnezyum oksit gibi fazları içermeyen 1/3/6 ($ZrO_2/B_2O_3/Mg$) başlangıç mol oranının kullanıldığı deney optimum koşul olarak tespit edilmiş ve çözündürme deneylerinde bu parametrelerin uygulandığı SHS ürünleri kullanılmıştır.

Çalışmanın ikinci aşamasında, çözündürme ile giderilemeyen fazların bulunmadığı SHS ürünleri HCl asit ile MgO, $Mg_3B_2O_6$ ve $Mg_2B_2O_5$ bileşiklerini gidermek amacıyla çözümlendirilmiştir.

Çözündürme işleminde, SHS ürünlerinin asit çözeltisine ilave edilmesiyle çözelti sıcaklıklarında artışların başladığı gözlenmiştir. Bu sıcaklık artışı, gerçekleşen reaksiyonların ekzotermik olduğunu göstermektedir. Deneylerde safsızlıkların giderilmesi ile filtre kekinin rengi değişmemiştir.

Katı/sıvı oranının 1/10 olarak kullanıldığı deneylerde, $MgCl_2(H_2O)_6$ jel oluşumu nedeniyle filtrasyon işlemi gerçekleştirilememiştir.

Asit konsantrasyonu artışı ile Mg, Zr ve B'un çözeltiye geçme eğilimi artmış olup artan asit konsantrasyonu aynı koşullarda daha fazla MgO ve magnezyum boratların çözömlendirilmesini sağlamıştır.

Deneyler sonucunda oluşan çözeltilere uygulanan kimyasal analizler, çözeltide Mg içeriğinin 2,70–3,05 g/L, B içeriğinin 0,90–1,05 g/L ve Zr içeriğinin 0,5–0,9 g/L olduğunu göstermektedir.

Deneysel çalışmaların sonucunda, SHS ve çözömlendirme prosesleri ile ticari kalite üretilen ZrB_2 tozlarına benzer özelliklere sahip ürünler üretilmiştir.

PRODUCTION OF ZIRCONIUM DIBORIDE POWDER BY SELF PROPAGATING HIGH TEMPERATURE SYNTHESIS

SUMMARY

In this study, production conditions of zirconium diboride powder, one of the advanced ceramics, by self propagating high temperature synthesis (SHS) method were investigated. Experiments were conducted in two stages including SHS synthesis and acidic leaching.

In the first stage of the experiment, the formation of ZrB_2 was tried to practiced by SHS method using technical grade zirconium oxide (ZrO_2), boron oxide (B_2O_3) which was obtained from calcination of domestic product of boric acid (H_3BO_3) with the addition of reductive magnesium (Mg) powder, and obtained powder mixture containing ZrB_2 , MgO, $Mg_3B_2O_6$ and $Mg_2B_2O_5$ was leached with HCl to remove MgO, $Mg_3B_2O_6$ and $Mg_2B_2O_5$.

The effects of the initial molar ratios of Mg and B_2O_3 on the SHS experiments and the effects of temperature, duration, solid / liquid ratio and acid concentration on leaching experiments was investigated, respectively.

SHS experiments were realized in a metallothermic crucible in argon atmosphere. Sponge like sintered black product was obtained at the end of experiments. Increasing in the quantity of magnesium resulted in the evaporation of magnesium due to overheat that was generated by the increase in specific heat value of reduction reaction. The increasing in the addition of boron oxide resulted in the increase in magnesium boride formations.

X-ray diffraction analysis showed that SHS products contained ZrB_2 and MgO as main phases together with ZrO_2 , (Zr, Mg) O_2 , Zr_3O , $Mg_3B_2O_6$ and $Mg_2B_2O_5$.

The experiment with the 1/3/6 ($ZrO_2/B_2O_3/Mg$) of initial molar ratio was determined as the optimum SHS condition. The SHS products obtained by this condition were utilized in the leaching experiments.

The powder mixture without including any phases (zirconium oxide, zirconium magnesium oxide) that unleached by acid solution, were used in the leaching experiments by using HCl acid solution to remove the impurities like MgO, $Mg_3B_2O_6$ and $Mg_2B_2O_5$.

The temperature of the leaching solution was increased after the addition of SHS powders due to the exothermic reaction. There wasn't any changing in the color of powder was observed after the removal of impurities.

In the experiments with 1/10 of solid/liquid ratio, the filtration process wasn't accomplished due to the gel formation of $MgCl_2(H_2O)_6$ phase.

The dissolution rates of Zr, Mg and B increased with the increase of the acid concentration. After the chemical analysis, performed on solutions that were

obtained in the experimental stage, Mg content was measured as 2,70–3,05 g/L, B content was measured as 0,90–1,05 g/L and Zr content was measured as 0,5–0,9 g/L.

Consequently, the production of zirconium boride powder has been successfully carried out by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) followed by HCl leaching.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

İleri teknoloji seramikleri günümüzde teknolojik alanlardaki tüketimleri giderek artan malzemelerdir. İleri teknoloji seramikleri karbürler, borürler, nitrürler, silisitler gibi alt gruplara ayrılabilirler.

İleri teknoloji seramiklerinin önemli bir alt grubu borürlerdir. 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 [1].

Metal borürler, sergiledikleri üstün özellikler ile son dönemlerde dikkat çeken bileşiklerdir. Sahip oldukları yüksek sıcaklık dayanımı, yüksek sertlik, aşınma ve korozyon direnci gibi özellikleri sayesinde birçok alanda kullanım imkanına sahiptirler [1].

Zirkonyum diborür bileşiği ise yüksek ergime sıcaklığı, kimyasal kararlılık, yüksek termal şok dayanımı ve elektrik iletkenliği gibi özellikleri sayesinde metal ergitme potaları ve buharlaştırma kayıkçıkları gibi yüksek sıcaklık dayanımı gerektiren uygulamalar, alüminyumun elektrokimyasal proses ile üretiminde katot malzemesi, hava sahası taşıtlarında yapı malzemesi ve aşındırıcı zırh uygulamaları olarak kullanım alanı bulmaktadır [2, 3, 4].

Bilinen zirkonyum kaynakları zirkon ($ZrSiO_4$) ve baddeleyit (ZrO_2) mineralleri olup bu mineraller Avustralya, Brezilya, Hindistan, Rusya ve ABD'dedir [5]. Dünya zirkonyum rezervi 56 milyon tondur. 2009 yılı içerisinde birincil kaynaklardan üretilen zirkonyum metal miktarı 1230 ton olarak gerçekleşmiştir [6]. Zirkonyum diborürün ticari fiyatı 60–100 \$/kg dır [7].

Ülkemiz, dünya üzerindeki görünür bor rezervlerinin % 64'üne sahiptir. Bununla birlikte 2006 yılı sonu itibari ile 1,85 milyon ton konsantre bor cevheri üretmiş olup dünya borat piyasasında % 29,1'lik bir pazar payına sahiptir. Ülkemizde üretimi gerçekleşen konsantre bor cevherlerinin en önemli müşterisi A.B.D. olup 2006 yılı A.B.D.'ne 9,73 milyon \$ ihracat yapılmıştır [8].

Borürler ve karbürler gibi ileri teknoloji seramiklerinin üretimi ülkemizde halen yapılamamaktadır. Özellikle bor hammaddesi bakımından zengin olan ülkemizde bor bileşiklerine yönelik çalışmalar daha çok araştırmaya dayalı olarak gerçekleşmiştir. Ülkemizde, bor cevherlerinin işlenmesi ile elde edilen uç ürün katma değeri düşük olan borik asittir. Bunun sebebi ise bor içeren bileşiklerin ileri teknoloji kullanılarak üretilmesidir.

Bu çalışmada, ileri teknoloji gerektirmeyen kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) yöntemi kullanılarak ileri teknoloji seramiklerinden olan zirkonyum diborür tozu üretim koşulları belirlenmeye çalışılmıştır. Bu çalışmada hammadde olarak ZrO_2 , B_2O_3 ve redükleyici olarak magnezyum metal tozu kullanılmış ve hazırlanan karışımlar SHS yöntemi ile işlenmiştir. Bu çalışmanın amacı SHS yöntemi ile zirkonyum diborür tozu üretilmesi ve elde edilen ürünlerin hidrometalurjik yöntemlerle safsızlaştırılması ve nihai ürünün özelliklerinin ticari kalitedeki ZrB_2 tozu ile karşılaştırılmasıdır.

2. TEORİK İNCELEME

2.1 Metal Borürler

İleri teknoloji seramiklerinin önemli bir alt grubu olan metal borürler, bor elementinin metal ve ametaller ile oluşturduğu bileşiklerdir. Borürler genelde diborür formundadır ve iki adet bor element içermektedir. Diborürlerin çoğu geçiş metallerinin bileşikleridir. Özellikle geçiş metallerinin diborürleri olmak üzere birçok borür yüksek ergime sıcaklığına sahiptir. Bu nedenle yüksek sıcaklık malzemeleri olarak karbürler, nitrürler ve silikatlar ile birlikte refrakter sert metal bileşikleri olarak sınıflandırılmaktadırlar [1].

2.1.1 Metal Borürlerin Özellikleri

Metal borürler, formüllerindeki metal: bor oranına göre tanımlanılmaktadırlar. Günümüzde 5:1 ile 1:66 arasında değişen 24 farklı metal: bor oranına sahip metal borür bileşiği bilinmektedir. Birçok metal-bor sistemi birden fazla metal borür içermekle beraber en yaygın olan metal borür formları mono borür, MB; diborür, MB₂; tetraborür, MB₄; hegzaborür, MB₆; dodekaborür, MB₁₂; ve hektoborür, MB₆₆; dür. Metal: bor oranının artması ile metal borür yapısında bor-bor bağlarının sayısının da arttığı görülmektedir [1].

Metal borürlerin oksitli yapıdaki seramiklere göre en belirgin özellikleri, yüksek ergime sıcaklığı, yüksek sertlik, yüksek termal ve elektriksel iletkenlik, termal şok, iyi aşınma ve korozyon direncine sahip olmalarıdır. Yüksek sıcaklıkta en kararlı diborürler titanyum, zirkonyum ve hafniyum diborürlerdir. İkidenden fazla bor elementi içeren borca zengin (MB_n, n≥2) formundaki metal borürler en yüksek ergime sıcaklığına sahip metal borürlerdir. Diğer yandan metalce zengin metal borürlerin ergime sıcaklığı, yapısında yer alan metalin ergime sıcaklığına yakın olacak kadar düşüktür. Metal borürlerin çoğu para manyetiktir. Knoop sertlik (HK–0,1 kg) skalasında diborürler 1100–2600, hegzaborürler 1650–2100, dodeka ve hektoborürler ise 2300–2600 değer aralığında yer almaktadırlar. Bu özellikleri ile borürler, öğütme

ve kesme işlemlerinde en çok kullanılan α -Al₂O₃ ve WC'den serttirler. Çizelge 2.1'de bazı refrakter borürlerin fiziksel özellikleri verilmiştir [1].

Çizelge 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 ₂ B ₅	7.48	2370	18–45	2180
W ₂ B ₅	13.1	2470	21–56	2500
Fe ₂ B	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 ₄ C	2.52	2720	10 ⁵ -10 ⁷	3000
β-B	2.35	2420	1012	2600

Metal borürler elektriksel özellikler açısından birbirlerinden çok farklıdır. Berilyum, magnezyum, kalsiyum ve silisyumun MB₆₆, MB₆ ve MB₁₂ formları yarı iletken; TiB₂ ve ZrB₂ metalik iletken; NbB, YB₆ ve ZrB₁₂ gibi çoğu geçiş metaline ait borürler ise süper iletken özelliklerine sahiptirler [1].

LaB₆ başta olmak üzere diğer lantanit ve aktinit borürleri yüksek sıcaklıkta elektron yayabilen en iyi malzemelerdir. Birçok metal borür renklidir. Örneğin ZrB₁₂ pembe, GdB₆ mavi, LaB₆ mor, ThB₆ koyu kırmızı renktedir [1].

1A ve 2A grubu metallerin borürleri dışında kalan metal borürlerin hepsi ergimiş metal, bazik curuf ve tuzlara karşı dirençlidirler. Çoğu metal borür 1000°C ye kadar oksidasyon direnci gösterebilmektedir. Geçiş metallerinin diborürlerinin oksidasyon direnci yüksek iken, borca zengin metal borürlerin ki düşüktür. Oksidasyon direncini sağlayan etmen, yapıdaki geçiş metalleri ve borun yüzeyde oluşturduğu oksit

tabakasıdır. Yüzeyde oluşan bu oksit tabakası, bor oksidin (B_2O_3) buharlaşmaya başladığı sıcaklığa ($\sim 1000^\circ C$) kadar yüzeyin pasifleşmesini sağlamaktadır. Çoğu metal borür, hidrojen, azot ve karbon içeren ortamlarda yüksek sıcaklıklara kadar kararlıdır. Bütün metal borürler klor ve flor ile kolayca reaksiyon vermektedir. Atmosferde bulunan nitratlar, karbonatlar ve hidroksitler gibi oksitleyici ergimiş tuzlar tüm borür çeşitleri ile kolayca reaksiyona girerler. Kimyasal analizde elementlerin ayrıştırılması için bu özellikten faydalanılmaktadır [1].

2.1.2 Metal Borürlerin Kullanım Alanları

Metal diborürler genel olarak Al, Cu, Mg, Zn, Sn ve Pb gibi demir dışı metaller için pota malzemesi olarak kullanılmaktadır. TiB_2 de ZrB_2 ile benzer alanlarda kullanılmaktadır. CaB_6 , yüksek iletkenliğe sahip metalik bakır üretiminde deoksidan olarak kullanılmaktadır. NiB , CrB ve CrB_2 , yüzeylerin aşınmaya karşı direncini arttırmak için kaplama malzemesi olarak kullanılır. Borürlerin yüksek sertlik ve iyi aşınma özelliklerine sahip olmaları, onların teknolojiye ince film kaplama veya yüzeylerin borlanması gibi uygulamalarda ekonomik olarak kullanılmalarını sağlamıştır. LaB_6 yüksek akım taşıyabilen elektrot ve yüksek elektron yayını gerektiren araçlarda kullanılmaktadır. LaB_6 elektrotlarının ömrü tungsten elektrotlara göre iki kat daha uzun olmaktadır. EuB_6 nükleer reaktörlerde nötron emici malzeme olarak kullanılmaktadır [1].

2.1.3 Metal Borürlerin Üretim Yöntemleri

Metal borürler üretimlerinde farklı yöntemler kullanılmaktadır. Bunlar [1];

1. Ergitme, sinterleme ya da sıcak presleme ile elementlerden sentezleme;
2. Metal oksitlerin borotermik redüksiyonu;
3. Metal oksit ve bor oksit karışımının alüminotermik, silikotermik veya magnezyotermik redüksiyonu;
4. Metal oksit ve bor oksit karışımının karbotermik redüksiyonu;
5. Metal oksidin karbon ve/veya bor karbür ile redüksiyonu (Bor karbür yöntemi);

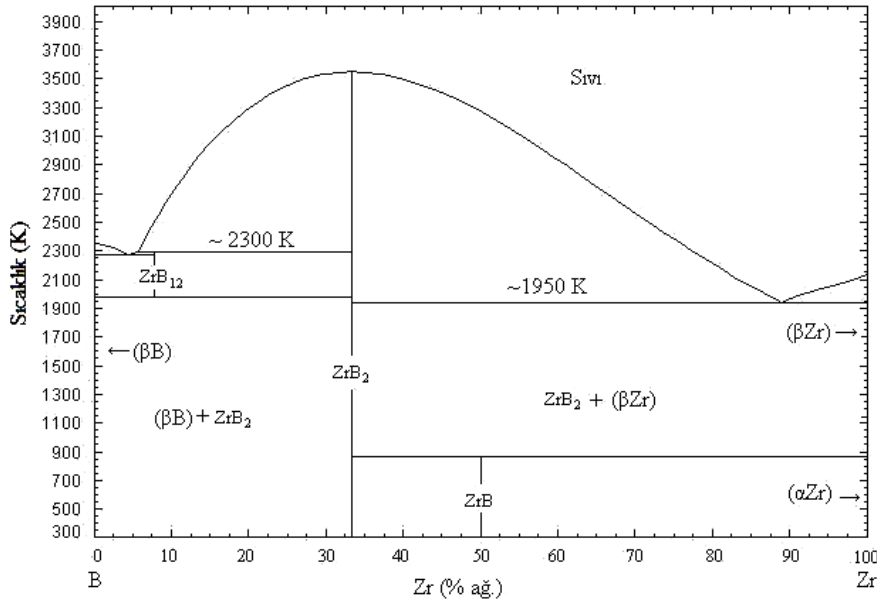
6. Metal oksit ve bor oksit içeren ergimiş tuz elektrolizi;
7. Yardımcı metal banyosu yöntemi (Metal ve borun ergimiş Al, Cu, Sn ya da Pb havuzu içerisinde çözündürülmesi);
8. Metal ve bor halojenürleri içeren buhar fazından çöktürme.

1, 2, 6, 7 ve 8 reaksiyonları ile saf ürünler elde etmek mümkündür; ancak bu üretim yöntemleri laboratuvar koşullarıyla sınırlıdır. Geniş ölçekli üretim için, ardından saflaştırma gerektiren 4 ve 5 no'lu yöntemler kullanılmaktadır. Monolitik yapıya sahip borürler, genellikle ticari borür tozlarından aşağıda belirtilen toz metalurjisi teknikleri ile üretilmektedirler [1].

1. Hemen ardından sinterleme ile soğuk şekillendirme,
2. Tek yönlü sıcak presleme ve sıcak izostatik presleme.

2.2 ZrB₂ ve Özellikleri

ZrB₂ bir geçiş metali borürü olup, Zr-B sistemine ait (Şekil 2.1) ağırlıkça % 19,2 bor içeren bir zirkonyum borürdür. Zr-B sisteminde ZrB₂ dışında ZrB ve ZrB₁₂ gibi iki zirkonyum borür daha mevcuttur Fakat yalnızca ZrB₂ kimyasal ve termal olarak stabildir [5].



Şekil 2.1 : Zirkonyum – Bor faz denge diyagramı [9].

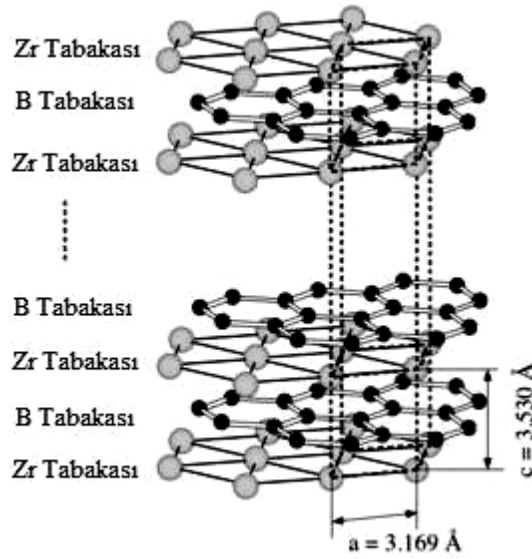
ZrB₂, yüksek ergime sıcaklığı, yüksek sertlik, yüksek termal şok direnci, yüksek aşınma direnci, yüksek elektriksel iletkenlik ve iyi oksidasyon direnci ile asit ve ergimiş metallere karşı iyi korozyon direncine sahiptir [4, 10].

Teknik kalite ZrB₂, ZrSiO₄ ve B₂O₃' in C kullanılarak redüksiyonu ile üretilmektedir. Daha saf ZrB₂ üretimi, ZrCl₄ ve BCl₃' ün klorür banyosunda H veya Al ile redüksiyonu ile gerçekleştirilmektedir. ZrB₂ filmler, Zr(BH₄)₄'ün 25 °C'de vakum altında süblimleşmesi ve 250 °C' de yüzeyden buhar geçirilmesi ile üretilmektedir [5].

ZrB₂, ergimiş alüminyuma karşı inert olması ve yüksek elektrik iletkenliği göstermesi nedeniyle alüminyumun elektrokimyasal proses (Hall-Heroult proses) ile üretiminde katot olarak kullanılmaktadır ayrıca alüminyum metalurjisinde termoçift kılıfı olarak kullanılabilir. Nötron yakalama özelliğinin düşük olması ve korozyona dayanıklılığı nedeniyle nükleer reaktörlerin yapı malzemesi olarak uygulama alanı bulmaktadır. ZrB₂, yüksek ısı kapasitesi ve yüksek termal iletkenlik gibi özelliklere sahip olması nedeniyle hipersonik hava sahası uygulamalarında, uçak ön kenar ve uç kısımlarında yapı malzemesi olarak kullanılmaktadır. Zr ve B elementlerinin düşük difüzyon katsayısına sahip olmaları nedeniyle yarı iletkenlerde difüzyon bariyeri olarak uygulama alanı bulmaktadır. Bunların yanında balistik zırh, ergitme potası, kesme takımlarında kaplama malzemesi ve nozul malzemesi olarak da kullanılmaktadır [3, 10, 11,12].

2.2.1 ZrB₂'ün Fiziksel Özellikleri

ZrB₂ hegzagonal yapıda (Şekil 2.2) kristalleşen, metalik bağlı, refrakter bir seramik bileşiktir. ZrB₂'nin kristalografik ve diğer fiziksel özellikleri Çizelge 2.2'de verilmiştir.



Şekil 2.2 : ZrB₂'ün kristal yapısı.

Çizelge 2.2 : ZrB₂'ün Fiziksel ve Mekanik Özellikleri [13].

Mol Ağırlığı (g/mol)	112,84
Renk	Gri
Teorik Yoğunluk (kg/m ³ .10 ⁻³)	6,10
Ergime Sıcaklığı (°C)	3050
Kristal Yapısı	Hegzagonal
Latis parametreleri	a=0,3169 (nm)
Termal Genleşme Katsayısı α (10 ⁻⁶ /K)	5,9 – 6,5
Termal İletkenlik Katsayısı κ (W/m.K)	23,6 – 24,1
Mikro sertlik (1N) (GPa)	17,9
Young Modülü, E (GPa)	496
Poisson Oranı, ν	0,144
Eğme Mukavemeti, $\sigma_{\text{eğme}}$ (MPa)	265
Basma Mukavemeti, σ_{basma} (MPa)	1587
Çekme Mukavemeti, $\sigma_{\text{ç}}$ (MPa)	198
Elektriksel Direnç, $\rho \times 10^8$ (Ω.m)	9,7

2.2.2 ZrB₂'ün Kimyasal Özellikleri

ZrB₂'ün kimyasal özellikleri, termodinamik özellikleri ve kimyasallarla etkileşimi olarak sırasıyla Çizelge 2.3 ve Çizelge 2.4 'te verilmiştir.

Çizelge 2.3 : ZrB₂'ün termodinamik özellikleri [13].

ΔH_{298}^0 (kJ/mol)	—322,6
ΔG_{298}^0 (kJ/mol)	—318,2
S_{298}^0 (J/mol.K)	36,0
$\Delta H_{\text{ergime}}^0$ (kJ/mol)	104,6

Çizelge 2.4 : Kullanılan reaktifin veya uygulanan işlemin 10 –15 µm boyutundaki ZrB₂ tozunun çözünme ve oksidasyon davranışına etkisi [13].

Reaktif	Etkileşim Şartları	Çözünen miktar (% ağı.)	Kütle değişimi cinsinden oksidasyon miktarı, (g/m ²)
H ₂ O	-	0	-
HCl (1:1)	373K, 1 saat	> 50	-
HCl + H ₂ O ₂	1 saat	> 50	-
H ₂ SO ₄ (1:1)	1 saat	> 50	-
H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂	1 saat	> 50	-
HNO ₃ (1:1)	1 saat	< 5	-
H ₂ O ₂	1 saat	< 5	-
H ₂ O ₂ + H ₂ C ₂ O ₄	1 saat	> 50	-
H ₃ PO ₄ (1:1)	1 saat	100	-
NaOH (% 5)	353K, 1 saat	< 5	-
NaOH (% 25)	353K, 1 saat	25	-
	1073K, 1 – 5 saat	-	-
	1173 – 1273K, 1 – 5 saat	-	10
Hava	1373 – 1473K, 1 – 5 saat	-	10 – 60
	1273K, 150 saat	-	300
	1373K, 20 saat	-	220
	1573K, 1 – 5 saat	-	90 – 270
	1673K, 0,5 – 3 saat	-	160 – 300

2.3 ZrB₂'ün Üretim Yöntemleri

ZrB₂'nin literatürde yer alan çok çeşitli üretim yöntemleri vardır. Ticari ZrB₂ üretimi karbotermik yöntemle, ZrO₂, B₄C ve C kullanılarak yapılmaktadır. Bunun dışında ZrO₂, B₂O₃ ve Mg kullanılarak SHS, aerosol prosesleri, ergimiş tuz elektrolizi ve mekanik alaşımlandırma yöntemleri gibi yöntemler ile de ZrB₂ üretimi literatürde verilmiştir.

2.3.1 Karbotermik Yöntem ile ZrB₂ üretimi

Karbotermik redüksiyon; karbür, borür veya nitrür seramik tozlarının üretiminde kullanılan bir üretim yöntemidir. Karbürler karbon ve metal oksit arasında gerçekleştirilen reaksiyon sonucu üretilirler. Borürlerin sentezi için metal oksit ve karbonun yanı sıra bor kaynağı olarak elementel bor veya bor içeren bir karbon kaynağı kullanılması gereklidir. Nitrürlerin üretimi ise azot gazı veya azot içeren hammaddeler ile yapılmaktadır. Bütün karbotermik redüksiyon reaksiyonları yan ürün olarak CO gazı açığa çıkaran, çok enerji gerektiren endotermik oluşumlar

olmakla beraber, termodinamik olarak redüksiyonun gerçekleşmesi çok yüksek sıcaklıklarda mümkün olmaktadır [14, 15].

Karbotermik yöntemle ZrB_2 üretimi için önerilen iki ayrı reaksiyon vardır:



Reaksiyonlar kimyasal açıdan birbirine benzemekle beraber (2.2) no'lu reaksiyon (2.1)'e göre daha fazla CO açığa çıkarmaktadır. Ayrıca (2.2) no'lu reaksiyonun hammaddesi olan B_2O_3 düşük sıcaklıkta eriyerek buharlaşmaya başladığı için, (2.1) no'lu reaksiyon endüstriyel uygulamalarda tercih edilen yöntemdir [14, 15].

Termodinamik olarak ZrO_2 'in B_4C ve C ile karbotermik redüksiyonu 2000 – 2200 °C'de gerçekleşmektedir. Karbotermik yöntem ile yüksek safiyette ürün elde edilememektedir. Bu yöntem, yüksek sıcaklık fırını gerektirmesinden dolayı maliyetli ve zaman alan bir yöntemdir [14].

Nicholson ve Falls (2,3) no'lu reaksiyona göre ZrO_2 , B_4C ve C toz karışımından ve (2.3) no'lu reaksiyona göre Zr metal, ZrO_2 ve B_4C toz karışımından ZrB_2 elde etmişlerdir. Reaksiyonlar zirkon pota içerisinde, helyum atmosferi altında ve indüksiyon fırınında 2000°C de gerçekleştirilmiştir. Zirkon pota önceden 1700°C' ye ısıtılmıştır. (2.3) no'lu reaksiyon sonucu elde edilen ürün az miktarda C safsızlığını içermektedir. (2.3) no'lu reaksiyon sonucu yüksek safiyette ürün elde edilmiştir [16].



2.3.2 SHS Yöntemi ile ZrB_2 Üretimi

Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS), diğer adı yanma sentezi, ileri teknoloji seramikleri ve intermetalik malzemelerin üretiminde kullanılan basit bir yöntemdir. Yöntemin işleyişi, tetikleme ile aşırı ekzotermik reaksiyonun kendiliğinden başlaması ve bir dalga şeklinde reaksiyon karışımı üzerinde kendiliğinden ilerlemesi şeklinde olmaktadır. Bu olayların olabilmesi için reaksiyonun kısmen yüksek aktivasyon enerjisi olmalı ve yeterli yüksek ısı üretmelidir. Literatürde görülen (2.4) no'lu eşitlikte verilen reaksiyonun standart oluşum entalpisi 959 kJ/mol ve adyabatik sıcaklığı 2120 °C'dir [17].



Mishra ve Pathak, ZrO_2 , B_2O_3 ve Mg toz karışımı kullanarak (2.4) no'lu reaksiyona göre SHS reaksiyonu gerçekleştirmişlerdir. SHS ürününü $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 2 saat süre ile seyreltik HCl asit çözümlendirmesi yaparak MgO yapısından uzaklaştırmışlardır. SHS yöntemi ve karbotermik yöntem ile elde edilen ürünlerin kusurlu yapı karşılaştırması üzerine incelemeler yapmışlardır. SHS yöntemi ile üretilen ürünlerde hızlı ısıtma ve soğutma oranı nedeniyle daha fazla kusurlu yapı görülmektedir. TEM analizi mikroyapı görüntüleri ile SHS ürününün kusurlu yapı yoğunluğu 10^{12} cm^{-2} , karbotermik yöntem ile üretilen ürünün kusurlu yapı yoğunluğu 10^8 cm^{-2} olarak hesaplanmıştır. Kusurlu yapı yoğunluğu yüksek olan SHS ürünü ZrB_2 tozu, karbotermik yöntem ile elde edilen ürüne göre daha iyi sinterlenebilme özelliği göstermektedir [4].

Mishra ve arkadaşları, $ZrCl_4$, H_3BO_3 ve Mg tozu karışımı kullanarak SHS yöntemi ile ZrB_2 üretimi hakkında çalışmışlardır. Elde edilen ürünlerin XRD analizlerinde ZrB_2 , MgO ve $Mg_3(BO_3)_2$ fazları görülmektedir. H_3BO_3 ve Mg miktarlarını arttırarak $Mg_3(BO_3)_2$ içermeyen ürün elde etmişlerdir. Elde edilen ürün fosforik asit ile çözümlendirilerek MgO safsızlıkları giderilmiştir. Bu yöntem ile %95 safiyette ürün elde edilmiştir [14].

Çamurlu ve Maglia, Zr ve B elementsel tozları kullanarak SHS yöntemi ile nano boyutlu ZrB_2 tozu elde etmişlerdir ve NaCl ilavesinin tane boyutu üzerine etkisini incelemişlerdir. NaCl ilavesi %10–50 aralığında (2.5) reaksiyona ilave edilerek deneyler gerçekleştirilmiştir.



%30 NaCl ilavesi optimum oran olarak belirlenmiştir ve bu orana göre elde edilen ürünler ortalama 200 nm'den küçük tane boyutuna sahiptir [10].

2.3.3 Aerosol Prosesi ile ZrB_2 Üretimi

Aerosol Prosesleri, gaz fazında gerçekleşen reaksiyonlar ile toz üretimini amaçlayan 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 hammaddeler ile gerçekleştirilen işlemlere göre daha kısa süreler gerektiren süreçlerdir. Bu yöntem kullanılarak yüksek verimde yüksek safiyette ve ince taneli ürünler üretilebilmektedir. [18].

Brynestad ve arkadaşları BCl₃ gazı ve Zr metal tozunun ısıtılarak reaksiyona (2.6) girmesi ile ZrB₂ tozu üretmişlerdir. Bu reaksiyon nikel tüp içerisinde 650 °C sıcaklıkta gerçekleşmiştir. Reaksiyon sonucu oluşan ürünler 0,001–0,1 µm tane boyutuna sahiptir [19].

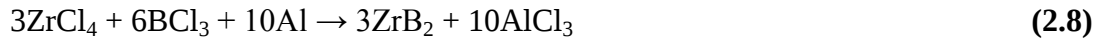


Hoekje, ZrCl₄ ve BCl₃ gazlarını hidrojen buharı ile redükleyerek ZrB₂ üretmiştir. Bu reaksiyon (2.7) çelikten yapılmış bir reaktörün içinde 1000 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonucu oluşan ürünler 0,05–0,07 µm tane boyutuna ve 7,7 m² yüzey alanına sahiptir [20].



2.3.4 Ergimiş Tuz Elektrolizi ile ZrB₂ Üretimi

Becker ve arkadaşları, ergimiş tuz elektrolizi ile ZrCl₄'ün BCl₃ ve Al ile reaksiyonu sonucu ZrB₂ elde etmişlerdir. Ergimiş tuz banyosu ZrCl₄-KCl-NaCl sistemini içermektedir ve %22 ZrCl₄, %39 KCl ve % 39 NaCl oranlarında hazırlanmıştır. Banyo 540–660 °C' de tutulmaktadır. Katı Al tozu ZrCl₄ ve BCl₃ ile (2.8) no'lu eşitlikçe reaksiyona girmektedir. Bu yöntemde hammadde olarak ZrO₂ kullanılmadığı için oksijenli safsızlık içeriği çok daha düşüktür. Bu çalışmada 1,1 µm tanecik boyutuna sahip ZrB₂ tozu üretilmiştir [21].



2.3.5 Mekanik Alaşımlandırma ile ZrB₂ Üretimi

Welham ve Setoudeh, ZrO₂, B₂O₃ ve Mg karışımını bilyeli değirmende öğütürerek ZrB₂ üretmiş, üründeki MgO'ı HCl asit ile çözümlendirerek ZrB₂'den ayırmaya çalışmışlardır. Deneylerde kullanılan karışım (2.9) eşitliğine göre hazırlanmıştır [2].



Mekanik alaşımlandırmanın yapıldığı öğütme sisteminde bilye/toz oranı 43/1 olacak şekilde seçilmiştir. Öğütme işlemleri argon atmosferi altında 2, 8 ve 15 saatlik süreler için gerçekleştirilmiştir. Üründen MgO'ı gidermek için, ürün oda sıcaklığında, 0,1M HCl asit çözeltisinde 1 saat çözümlendirilmiştir [2].

Yapılan X-ışını analizleri 2 saatlik öğütmede ana fazların hammaddelere ait olduğunu ve az oranda reaksiyonun gerçekleştiğini, 8 saatli öğütmede hammadde

piklerinin azalıp reaksiyonun daha yüksek oranda gerçekleştiğini ve 15 saat öğütmede reaksiyonun tamamlandığını, ürün olarak ZrB_2 , MgO ve az oranda ZrO_2 'in oluştuğunu göstermiştir.

Yapılan termal analizler (DTA) ile de 15 saat süre öğütmeden sonra herhangi bir reaksiyonun gerçekleşmediği görülmüştür.

Çözümleme işlemleri sonucunda elde edilen ürünün X-ışını analizinde sadece ZrB_2 fazına ve çok az oranda reaksiyona girmemiş ZrO_2 'e rastlanmıştır.

2.4 Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi (SHS) Yöntemi

Yanma sentezi yöntemlerinden biri olan Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (Self-Propagating High-Temperature Synthesis: SHS) tekniği; borürler, karbürler, hidrürler, silisitler, karbonitrürler ve intermetalik bileşikler gibi ileri teknoloji malzemelerin sentezinde kullanılan ve hızla gelişen teknolojilerden birisidir. Yöntemin işleyişi, tetikleme ile aşırı ekzotermik reaksiyonun kendiliğinden başlaması ve bir dalga şeklinde reaksiyon karışımı üzerinde kendiliğinden ilerlemesi şeklinde olmaktadır. Başlıca avantajları, reaksiyonun çok hızlı bir şekilde gerçekleşmesi ve kendiliğinden ilerleme özelliğinden dolayı yüksek enerji gereksinimine ihtiyaç duyulmamasıdır. Uygulanabilirliğinin basit olması ve ince taneli yapıda ürünler elde edilebilmesi diğer önemli avantajlarıdır. Ancak reaksiyonun tamamlanamaması, kontrolünün zor olması ve patlayıcı niteliği gibi kısıtlayıcı dezavantajları da mevcuttur. Temel problemlerden birisi de elde edilen ürünün yüksek porozite içermesidir [11, 22, 23].

SHS prosesi ile metal borürler, doğrudan metal ve bor elementlerinin reaksiyonu ya da metal oksidin bor ile reaksiyonu ile üretilebilmektedirler [24].

İlk olarak Rusya'daki ve daha sonraları dünya üzerindeki birçok üniversite ve laboratuvar, 1967 yılından beri SHS tekniğinin araştırılması ve geliştirilmesiyle ilgilenmişlerdir. Şimdiye kadar 600 üzerinde bileşik SHS yöntemiyle sentezlenebilmiştir [25, 26].

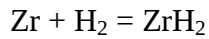
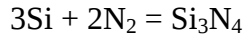
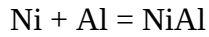
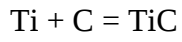
Yanma sentezi reaksiyonları, reaksiyona giren maddelerin fiziksel durumuna göre katı-katı, katı-sıvı ve katı-gaz reaksiyonları şeklinde sınıflandırılabilir. SHS prosesi, reaksiyona giren maddelerin kimyasal enerjilerinin en üst seviyede kullanımı prensibine dayanan bir yöntemdir. Reaksiyon karışımları; metal-metal, metal-metal

dışı, metal dışı-metal dışı veya bunların bileşikleri şeklinde olabilmektedir. SHS sentezinde kullanılan bu karışımların en önemli özelliği, etkileşim ile birlikte yüksek ısı açığa çıkarabilmeleridir [26].

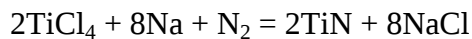
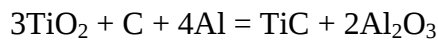
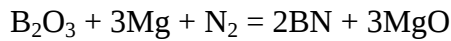
1. Genellikle SHS ürünleri [26];
2. Sert alaşımlar ve aşındırıcılar,
3. İleri teknoloji yapısal ve ısıya dirençli seramikler,
4. Elektrik endüstrisi için malzemeler,
5. Modern süper iletken malzemeler
6. Korozyona dayanıklı koruyucu ve aşınmaya dirençli kaplamalar,
7. Kimya endüstrisi için katalizörler,
8. Tıp alanında kullanılan şekil hafızalı alaşımlar olarak kullanılmaktadır.

SHS sentezinde en önemli reaksiyon örnekleri aşağıda verilmiştir [26].

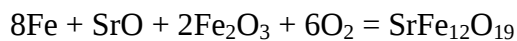
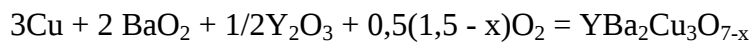
1. Elementlerinden sentezleme:



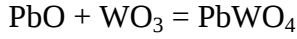
2. Redoks reaksiyonları:



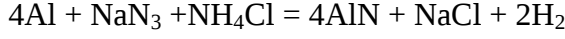
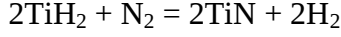
3. Kompleks oksitler ile metal oksit sentezi:



4. Bileşiklerden sentez



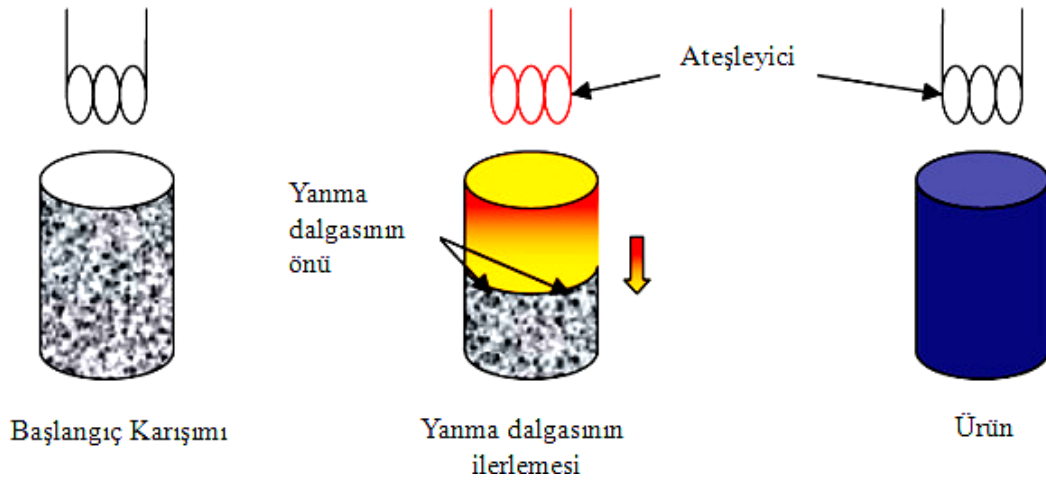
5. Elementler ile bileşiklerin yer değiştirme reaksiyonları:



6. Termal bozunma



Şematik gösterimi Şekil 2.3’de gösterilen SHS prosesinde, düşük ancak yeterli miktarda uygulanan enerji girdisiyle karışımın tutuşma sıcaklığına ulaşması ile reaksiyon ilave bir enerji girdisine ihtiyaç duymadan kendiliğinden ilerlemektedir. Üretilen ısı, reaksiyona girmemiş bir sonraki karışım tabakasına geçmekte ve bölgenin tutuşması sağlanana dek sıcaklığı arttırmaktadır. SHS reaksiyonun ön cephesi yanma ürünlerini arkasında bırakırken reaksiyona girmemiş karışıma doğru ilerlemekte ve ısıdan etkilenmiş bölge ile reaksiyon bölgesini birbirinden ayırmaktadır. Proses içerisinde ortaya çıkan yüksek miktardaki ısı enerjisi, reaksiyon hızını arttırmakta; böylece farklı ölçeklerde uygulanabilir, oldukça verimli ve ekonomik bir üretim olanağı sağlamaktadır [27, 28].



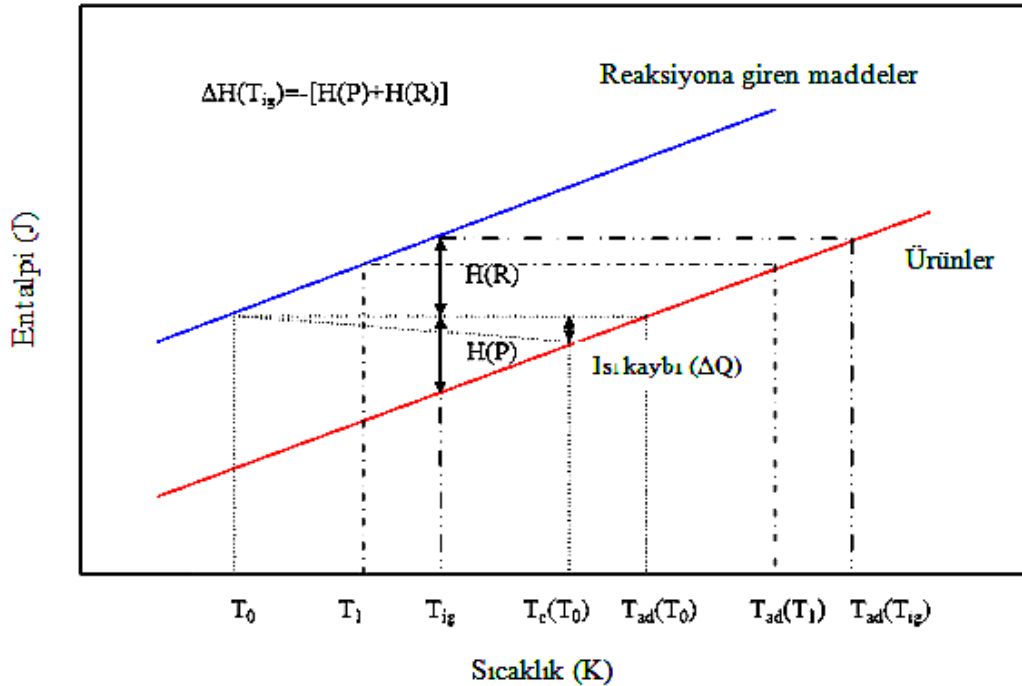
Şekil 2.3 : Kendiliğinden ilerleyen biçimin şematik gösterimi [28].

SHS prosesindeki tutuşma sıcaklığı, reaksiyona girenler ile ürünler arasındaki entalpi değişimi ile ilgilidir. Yanma sentezi reaksiyonu esnasındaki, dört önemli sıcaklık şu şekilde tanımlanabilmektedir [28]:

1. Başlangıç sıcaklığı (T_0): Tutuşma gerçekleşmeden önceki, reaksiyona giren tüm tozların ortalama sıcaklığıdır.
2. Tutuşma sıcaklığı (T_{ig}): Reaksiyonun başladığı sıcaklıktır. Reaksiyonun kinetik karakteristiklerine bağlıdır (reaksiyon türü gibi; ör: katı-katı, katı-gaz, katı-sıvı, sıvı-gaz reaksiyonları).
3. Adyabatik sıcaklık (T_{ad}): Adyabatik şartlar altında çıkılabilen en yüksek (maksimum) sıcaklıktır. Bu değer termodinamik (ekzotermik durum) ve başlangıç sıcaklığı ile alakalıdır.
4. Gerçek tutuşma sıcaklığı (T_c): Adyabatik olmayan koşullar altındaki çıkılabilen maksimum sıcaklıktır. Reaksiyon önünde meydana gelen, ısı kaybı ile alakalı olduğundan kinetik olarak kontrol edilebilmektedir.

T_0 , T_{ig} ve T_c sıcaklıkları genellikle SHS deneysel çalışmalarında doğrudan ölçülürken, adyabatik sıcaklık ise başlangıç sıcaklığından yararlanılarak termodinamik hesaplamalar yardımıyla belirlenmektedir. Bir SHS prosesinin gerçekleşmesi için adyabatik sıcaklık değeri 1527°C 'den büyük olmalıdır [27, 28].

Proses sırasındaki reaksiyona girenler ile ürünlerin sıcaklıkları ve entalpileri arasındaki ilişki Şekil 2.4'da gösterilmiştir.



Şekil 2.4 : Reaksiyon sistemindeki reaksiyona giren maddeler ve ürünler (faz değişimi içermeyen) için Entalpi-Sıcaklık ilişkisinin şematik gösterimi [28].

Reaksiyonun kendiliğinden ilerleyen biçimde ve adyabatik koşullar altında meydana geldiği varsayılırsa, reaksiyona giren maddelerin T_0 sıcaklığını T_{ig} sıcaklığına arttırmak için gerekli olan ısıнын formülü şu şekildedir [28]:

$$H(R) = \int_{T_0}^{T_{ig}} \sum n_i C_p(R_i) dT + \sum_{T_0-T_{ig}} n_i L(R_i) \quad (2.10)$$

Formülde $C_p(R_i)$ ısı kapasitesi, $L(R_i)$ ise faz değişiminin gizli ısısıdır. T_{ig} sıcaklığından T_{ad} sıcaklığına çıkmak için ürünlerin ihtiyacı olan ısı miktarı ise şu formülle ifade edilmektedir [28]:

$$H(P) = \int_{T_{ig}}^{T_{ad}(T_0)} \sum n_j C_p(P_j) dT + \sum_{T_{ig}-T_{ad}(T_0)} n_j L(P_j) \quad (2.11)$$

Burada $C_p(P_j)$ ürünlerin ısı kapasitesi, $L(P_j)$ ise ürünlerin gizli ısısıdır. SHS reaksiyonunun tutuşma sıcaklığında başlamasında itibaren, belirtilen bu şartlar altında reaksiyonun ısısı $\Delta H(T_{ig})$ sembolüyle gösterilmektedir. Enerji kaynağından belirli bir uzaklıkta, reaksiyona giren karışımda kararlı yanma durumuna ulaşılır. Reaksiyonun ısısı $[\Delta H(T_{ig})]$, yalnızca reaksiyon karışımındaki komşu tabakaların sıcaklığını T_0 sıcaklığından T_{ig} sıcaklığına arttırmak için kullanılır. Reaksiyona girmeyen bölge üzerinde ısı kaynağının etkisi söz konusu değildir. Bu nedenle, bu noktada, reaksiyon ısısı ve reaksiyona girenler ile ürünlerin entalpisi arasındaki ilişki şu şekilde ifade edilebilmektedir [28]:

$$\Delta H(T_{ig}) = H(P) + H(R) \quad (2.12)$$

T_0 sıcaklığından T_{ig} sıcaklığına doğru olan artış $H(R)$ sıfıra doğru yaklaşırken azalmaktadır. Şekil 2,4'da görüldüğü gibi adyabatik koşulların bir sonucu olarak bütün $\Delta H(T_{ig})$ değerleri ürünler tarafından kullanılabilir. Bu koşulların altında, reaksiyon eşzamanlı yanma modelinde tutuşturulur. Şekil 2.4'ten de gözlenebildiği gibi yanma sentezi reaksiyonu ile teorik olarak, ön ısıtmadaki artışla adyabatik sıcaklığı da arttırmak mümkün olabilmektedir. Bu durum, kendiliğinden ilerleyen reaksiyonun başarılması için adyabatik sıcaklığın gerekli şartı sağlaması gerektiğini deneysel olarak kanıtlamaktadır. Genellikle, reaksiyon adyabatik olmayan koşullar altında gerçekleşmektedir (özellikle ilerleyen biçimdeki reaksiyonda). Bu nedenle reaksiyon esnasında üretilen ısı yalnızca reaksiyona girmeyen bölgeye (T_{ig} sıcaklığı altında olan) doğru dağılmakta aynı zamanda ısı kaybı olarak çevreye yayılmaktadır [28].

SHS reaksiyonunda elde edilen ısı dalgasının ilerleme hızı ve kararlılığı ile en yüksek yanma sıcaklığı, sistemin termokimyasal özelliklerine olduğu kadar, ısı üretimi ve reaksiyon önünden kaynaklanan ısı kaybına da bağlıdır. Isı üretiminin (ekzotermik olarak üretilen) azalması ve/veya ısı kaybının artması kararsızlığa yol açabilir ve sonucunda ilerleyen ısı dalgasının yavaşlamasına veya geçici olarak durmasına neden olabilmektedir. Hatta reaksiyonun tamamıyla durmasına, reaksiyonun ilerlemesi için gerekli olan ısıнын yok olmasına sebebiyet verebilmektedir [27, 28].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalardaki amaç, yüksek safiyette ince toz boyutuna sahip zirkonyum diborür tozunu üretmektir. Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) yöntemi ile zirkonyum diborür tozu üretimi için yapılan deneysel çalışmalar iki aşamadan oluşmaktadır. Deneysel çalışmaların ilk aşamasında; bor kaynağı olarak B_2O_3 , redükleyici olarak Mg kullanılarak zirkonyum oksitten (ZrO_2), metalotermik redüksiyon ile zirkonyum diborür (ZrB_2) bileşiği üretimi gerçekleştirilmiştir. İkinci aşamada ise saf ZrB_2 üretimi için ilk aşamada oluşan SHS ürününün MgO , $Mg_3B_2O_6$ ve $Mg_2B_2O_5$ fazları çözündürme yoluyla uzaklaştırılmıştır. Deneyler öncesinde Factsage 6.1 termodinamik veri tabanı kullanılarak SHS deneylerinin simülasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

3.1 SHS Deneyleri

3.1.1 Hammadde ve Teçhizatlar

Deneysel çalışmaların ilk aşaması olan SHS deneylerinde, zirkonyum kaynağı olarak ZrO_2 , bor kaynağı olarak B_2O_3 ve redükleyici olarak metalik magnezyum tozu kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan bor oksit (B_2O_3), Etibank A.Ş.'den temin edilen % 99,5 safiyetteki borik asidin (H_3BO_3) nikel pota içinde $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de iki saat süren kalsinasyonu ile elde edilmiştir. Üretilen camsı yapıdaki B_2O_3 , soğuma sonrası nikel potadan çıkartılıp öğütülmüş ve $53\text{ }\mu\text{m}$ 'lik (270 mesh) elekten geçirilmiştir. Elde edilen B_2O_3 'ün içerdiği safsızlıklar Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 : SHS deneylerinde kullanılan B_2O_3 'in içerdiği safsızlıklar.

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

Teknik kalite zirkonyum oksit tozları Düzey Laboratuvarları A.Ş. firmasından temin edilmiştir. Çizelge 3.2’de ZrO_2 ’in elek analizi verilmiştir. Redükleyici hammadde olarak kullanılan magnezyum tozu % 99,7 safiyette olup elek analizi Çizelge 3.3’de verilmiştir.

Çizelge 3.2 : SHS deneylerinde kullanılan ZrO_2 ’in elek analizi.

Boyut aralığı (μm)	Ağırlık Yüzdesi (%)
+ 500	0,78
-500 +250	0,97
-50 +150	1,74
-150 +106	4,46
-106 +75	26,74
-75 +53	48,84
-53 +45	15,12
-45	1,36
Toplam	100

Çizelge 3.3 : SHS deneylerinde kullanılan magnezyum tozunun elek analizi.

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

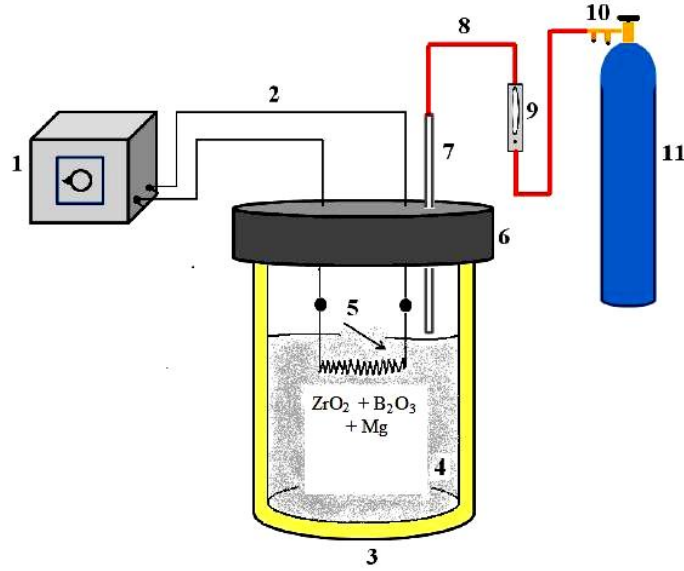
SHS ürünlerinin içerdiği fazların tespiti için PANalytical PW3040/60 marka X-ışını analiz cihazı kullanılmıştır. X-ışını analizi her numune için $5^\circ - 90^\circ$ tarama açısı aralığında gerçekleştirilmiştir.

3.1.2 Deneylerin Yapılışı

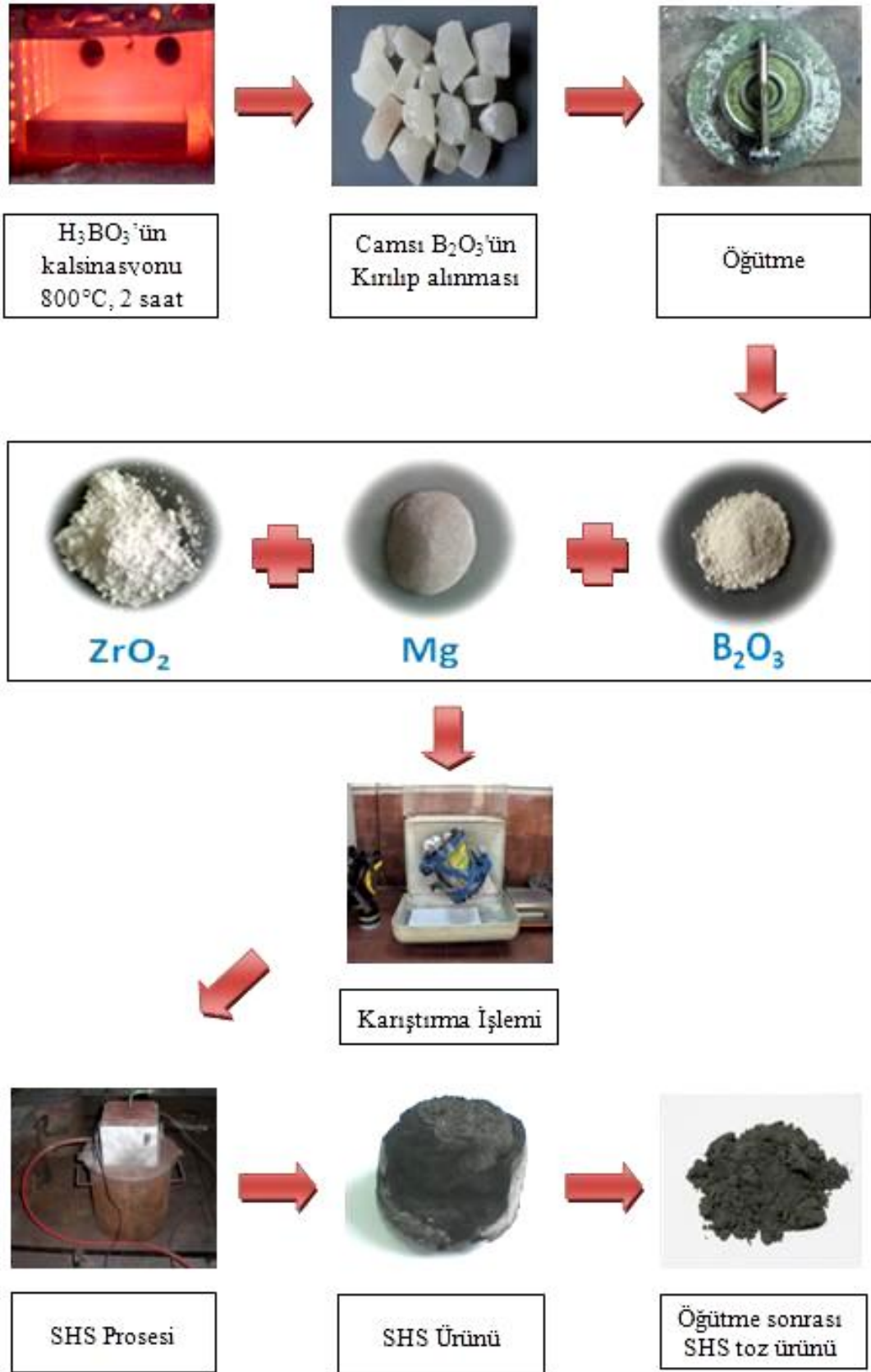
SHS deneyleri öncesi ZrO_2 ve Mg tozları $105^\circ C$ ’de 2 saat boyunca etüv içerisinde kurutulmuştur. B_2O_3 hidroskopik bir malzeme olduğu için, öğütüldükten sonra silika jel içeren desikatörde tutulmuştur.

Hammadde karışımı, yapılacak deney için gerekli ZrO_2 , B_2O_3 ve Mg tozları Sartorius marka 0,01 g hassasiyetteki terazi ile tartılarak hazırlanmıştır. Oluşturulan harman plastik bir kap içine yerleştirilerek turbula karıştırıcıda 20 dakika karıştırılmıştır. Karıştırma işleminden sonra hammadde harmanı şamot pota içerisine dökülmüş ve

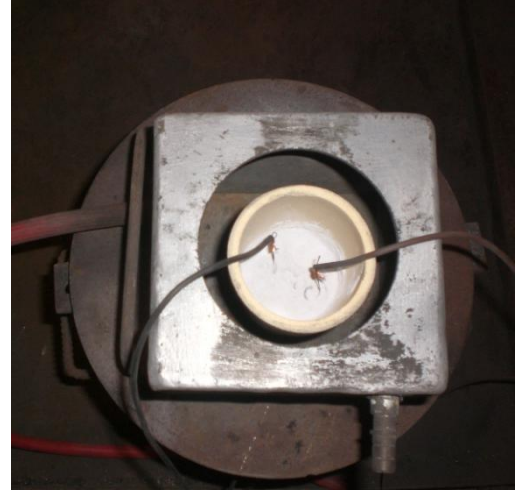
sıkıştırılmıştır. Şamot pota daha sonra 140mm×140mm×140mm boyutlarındaki çelik reaksiyon düzeneğine yerleştirilmiştir. Tozun üst kısmına açılan oyuga tungsten (W) direnç telinden yapılan sarım yerleştirilmiştir. Direnç teli ile güç kaynağı arasındaki elektrik bağlantısı bakır kablo ile yapıldıktan sonra potanın ağzı bir kapak ile kapatılmıştır. Güç kaynağını çalıştırıp deneye başlamadan önce pota atmosferi reaksiyon düzeneğinin altında bulunan delikten metal boru kullanılarak 2 litre/dakika debide 5 dakika argon gazı üflenmiştir. Reaksiyon gerçekleşikten sonra da pota içerisine 20–30 dakika süre boyunca 2 litre/dakika debi ile argon gazı üflenmesine devam edilmiştir. Pota soğuduktan sonra siyah renkteki süngerimsi yapıya sahip SHS ürünü halkalı değirmende öğütülmüştür. SHS prosesinin akış şeması, şematik ve gerçek görünümü sırasıyla Şekil 3.1, Şekil 3.2 ve Şekil 3.3’te verilmektedir.



Şekil 3.1 : SHS deney setinin şematik görünümü (1. Güç kaynağı, 2.Bakır elektrik kablosu, 3. Şamot reaksiyon potası, 4. Şarj karışımı, 5. W direnç teli, 6. Kapak, 7. Seramik boru, 8. Plastik gaz hortumu, 9. Flowmetre, 10. Regülatör, 11. Argon gaz tüpü).



Şekil 3.2 : SHS Süreç akış şeması.



Şekil 3.3 : Deney düzeneğinin gerçek görünümü.

Gerçekleştirilen SHS deneylerinde kullanılan hammadde ağırlıkları ve mol oranları Çizelge 3.4’te verilmiştir.

Çizelge 3.4 : SHS deneylerinde kullanılan hammadde ağırlıkları ve mol oranları

Deney Adı	ZrO ₂ /B ₂ O ₃ /Mg (mol/mol/mol)	ZrO ₂ (g)	B ₂ O ₃ (g)	Mg (g)	Toz Karışım (g)
Zr2	1/1/5	19,6	11,0	19,4	50
Zr6	1/1/7	44,11	24,9	60,91	130
Zr7	1/2/7	14,26	16,10	19,66	50
Zr8	1/3/7	24,54	41,58	33,88	100
Zr9	1/2/6	30,18	34,10	35,72	100
Zr10	1/3/6	25,78	43,70	30,52	100
Zr11	1/2,5/6	27,81	39,28	39,92	100
Zr12	1/1/6	36,38	20,56	43,06	100
Zr13	1/2/5	32,09	36,26	31,65	100
Zr14	1/3/5	27,16	46,04	26,79	100

3.2 Çözümleme Deneyleri

3.2.1 Hammadde ve Teçhizatlar

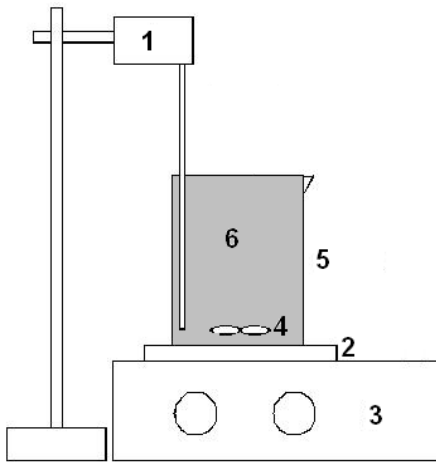
Çözümleme deneylerinde öncelikle stokiyometrik reaksiyon sonucu oluşan SHS ürünleri kullanılmıştır. İkinci seri çözümleme deneylerinde, optimum başlangıç mol oranlarında (1/3/6) gerçekleştirilen deney sonucunda elde edilen SHS ürünleri kullanılmıştır. Bu SHS ürünleri ile çözümleme deneyleri gerçekleştirilmiş ve optimum çözümleme koşulları incelenmiştir.

Optimum başlangıç mol oranları ile üretilen SHS ürününün, öğütme sonrası toz boyut dağılımı Çizelge 3.5’te verilmektedir. Şekil 3.4’te çözümleme deneylerinde kullanılan deney setinin şematik ve gerçek gösterimi verilmiştir.

Çizelge 3.5 : Optimum başlangıç mol oranının kullanıldığı SHS ürünlerinin elek analizi.

Boyut aralığı (µm)	Ağırlık Yüzdesi (%)
+250	1,78
-250 +150	7,51
-150+125	2,96
-125 +106	3,95
-106 +75	11,46
-75 +53	45,85
-53 +45	15,81
-45	10,67
Toplam	100

Asit ile çözümlendirme deneylerinde Merck kalite % 37'lik HCl asit kullanılmıştır. Deney çözeltisi hazırlanırken gerekli seyreltmeler saf su ile yapılmıştır. Çözümlendirme deneyleri, 400 ml'lik behere konan çözeltiye dökülen numunenin manyetik karıştırıcı ve ısıtıcı ile karıştırılması ve ısıtılması ile gerçekleştirilmiştir. Deneyler esnasında sıcaklık değişimi 400 °C'lik kontak termometreden okunarak kaydedilmiştir. Deneylerin sonunda, katı sıvı ayrımı mavi bant filtre kağıdı ile vakum pompası ve nuçe erlen kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen çözeltiler balon jodelere stoklanıp kimyasal analiz için hazırlanmıştır. Filtre keklerinin kurutulması için etüv kullanılmıştır. Çözümlendirme deneyleri sonucunda elde edilen çözeltilere gerekli seyreltmeler yapıldıktan sonra Horiba-Jobin Yvon YJ 138-Ultrace marka ICP cihazı ile Mg, B, Zr analizleri yapılmıştır. Filtre keklerine ise PANalytical PW3040/60 marka X-ışını analiz cihazı ile 10 ° – 90 ° tarama açısı aralığında X-ışını analizi uygulanmıştır.



Şekil 3.4 : Çözümlendirme deneylerinde kullanılan deney setinin şematik ve gerçek gösterimi (1. 400 °C'lik kontak termometre, 2. Manyetik karıştırıcı, 3. Isıtıcı, 4. Magnet, 5. Cam beher, 6. Deney çözeltisi).

3.2.2 Deneylerin Yapılışı

Mg bileşiklerini içeren SHS ürününün saflaştırılması amacıyla yapılan çözümlendirme deneylerinde süre (30, 45, 60 dakika), sıcaklık (70 °C, 80 °C), katı/sıvı oranı (1/10, 1/20) ve asit konsantrasyonunun (1,25 M, 1,57 M, 1,88 M, 2,5 M) etkisi incelenmiştir. Deney süresi numunenin tamamının çözeltiye döküldüğü anda başlatılmıştır. Bütün deneylerde karıştırma hızı 400 devir/dakika, numune miktarı 5 g olmak üzere sabit tutulmuştur. Teorik olarak SHS ürünü safsızlıklarının tamamını çözecek nitelikteki asit konsantrasyonu, hammadde karışımındaki magnezyumun tamamının SHS ürününe geçerek MgO bileşiğine dönüştüğü varsayıp, bu oksitli bileşiğin (3.1) eşitliğine göre çözündüğü dikkate alınarak belirlenmiştir.



Teorik olarak hesaplanan asit konsantrasyonu %100 kabul edilip katları (%125, %150, %200) olan konsantrasyonlara göre çözeltiler hazırlanıp deneyler yapılmıştır. Deneylerin tamamlanmasından sonra, katı-sıvı ayrımı vakum pompalı nuçe-erlen yardımıyla mavi bant filtre kağıdından süzülerek gerçekleştirilmiştir. Çözümlendirme sonrası katı-sıvı ayrımının yapıldığı düzeneğin ve çözeltilerin pH değerlerinin ölçüldüğü pH metrenin görünümü Şekil 3.5’de görülmektedir.

Çözeltinin tamamının filtre edilmesinden sonra filtre kekinde asit kalmaması için filtre keki saf su ile yıkanmıştır. Katı-sıvı ayrımı sonucu elde edilen çözeltilerin asidik değerleri pH metre ile ölçülüp, çözeltiler balon jojelere stoklanmıştır. Gerekli seyreltmelerin yapılmasından sonra ise ICP ile çözeltilerin Mg, B, Zr analizleri yapılmıştır. Filtre kekleri ise etüvde 105 °C’de 5–6 saat boyunca kurumaya bırakılmıştır. Kurutma işleminden sonra filtre kekleri tartılıp çözeltiye geçmeyen numune miktarı tespit edilmiş ve çözümlendirme sonucu yapıda kalan fazların tayini için XRD analizi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.5 : Çözümleme sonrası katı-sıvı ayrımının yapıldığı düzeneğin ve çözeltilerin pH değerlerinin ölçüldüğü pH metrenin görünümü.

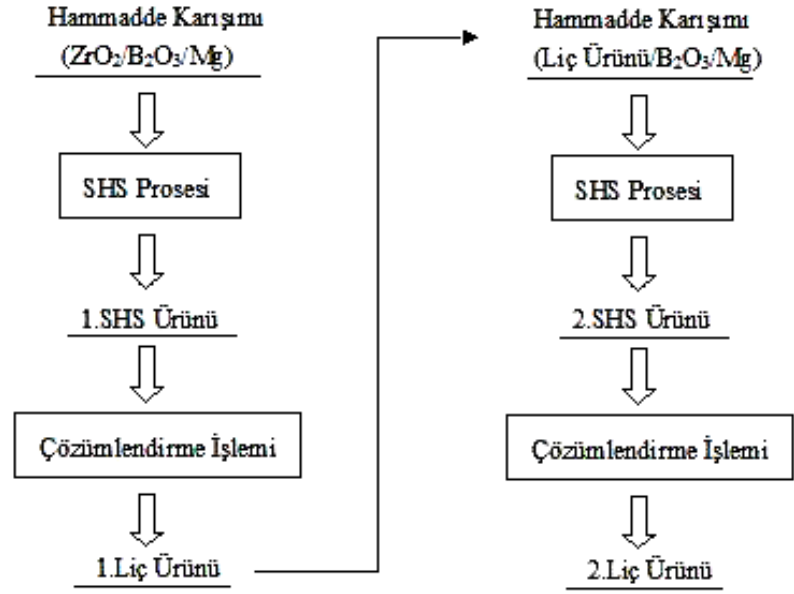
3.3 Ürün Özelliklerinin Geliştirilmesi

Deneyisel çalışmaların üçüncü aşamasında, ürün özelliklerinin geliştirilmesi için aşamalı SHS (Double SHS) ve ardından çözümleme deneyleri gerçekleştirilmiştir.

3.3.1 Aşamalı SHS Deneyleri ve Çözümleme

Aşamalı SHS deneyleri, ilk SHS deneyi ve hemen ardından çözümlemeyle elde edilen liç ürününün belirli oranda B_2O_3 ve redükleyici Mg tozu ile tekrardan reaksiyona sokulması prensibine dayanmaktadır. İki aşamadan oluşan Double SHS deneyleriyle ürün safiyetini artırmak ve çözümleme ile giderilemeyen zirkonyum içeren bileşiklerin tekrar reaksiyona katılarak ZrB_2 eldesinin sağlanması amaçlanmıştır.

İkincil SHS deneylerinde, asit ile çözülendirilemeyen fazlar olan ZrO_2 , $(Zr, Mg)O_2$ gibi fazları yüksek oranda içeren liç ürününü seçilmiş ve belirli oranlarda B_2O_3 ve Mg tozu ile tekrardan reaksiyona sokulmuş ve ardından asit ile çözümleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Aşamalı SHS deneylerinde kullanılan hammaddeler ve mol oranları Çizelge 3.6 ve deneylerin akış şeması Şekil 3.6'da, verilmiştir.



Şekil 3.6 : Aşamalı SHS deneylerinin akış şeması.

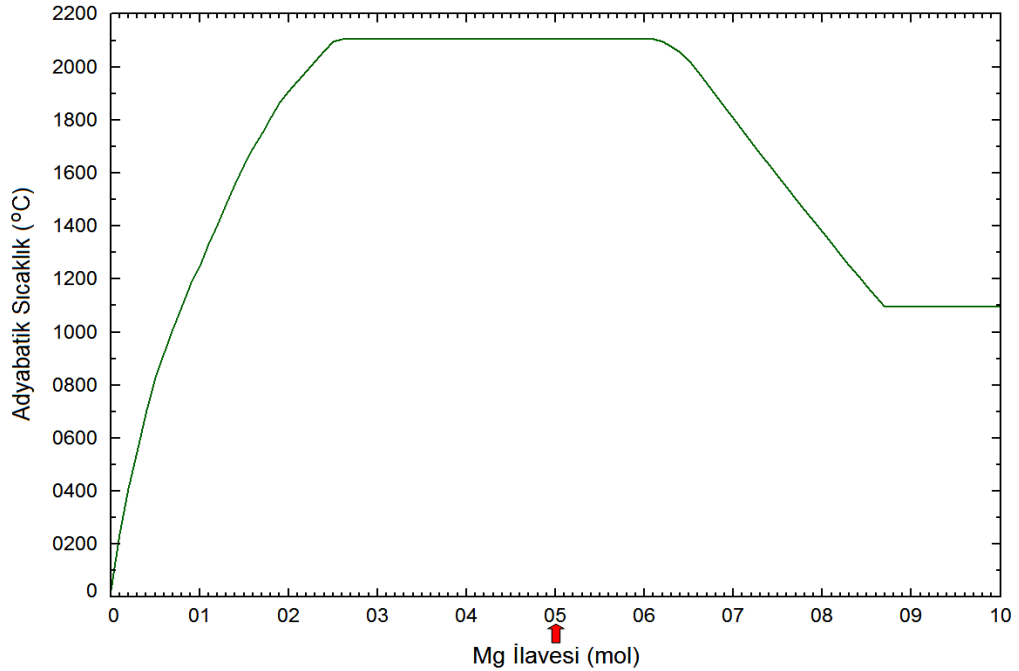
Çizelge 3.6 : Aşamalı SHS deneylerinde kullanılan hammaddelerin mol oranları.

I. Aşama ZrO ₂ /B ₂ O ₃ /Mg	II. Aşama B ₂ O ₃ /Mg
1/1/5	1/5
	2/5

4. DENEY SONUÇLARI VE SONUÇLARIN İRDELENMESİ

4.1 Termodinamik İncelemeler

SHS üretim yönteminde, reaksiyonun kontrol parametrelerinden birisi reaksiyonun adyabatik sıcaklığıdır. Adyabatik sıcaklık, ısı kayıplarının ihmal edildiği reaksiyon ürünlerinin sıcaklığı ile başlangıç reaksiyon karışımı sıcaklığı arasındaki fark ile tanımlanmakta ve reaksiyonun kendiliğinden ilerleyerek gerçekleşebilmesi için en az 1527 °C değerinin üzerinde olması gerekmektedir. FactSage 6.1 Termodinamik veritabanı programı kullanılarak gerçekleştirilen 1 mol ZrO_2 ve 1 mol B_2O_3 ile birlikte değişen miktarlarda Mg ilavesinin normal şartlar altındaki (25 °C ve 1 atm) kapalı bir sistem içerisinde oluşturacağı adyabatik sıcaklık değişimi grafiği Şekil 4.1'te verilmiştir.



Şekil 4.1 : 1 mol ZrO_2 ve 1 mol B_2O_3 karışımlarının farklı Mg ilavesi sonucu sistemdeki adyabatik sıcaklık değişimi [9].

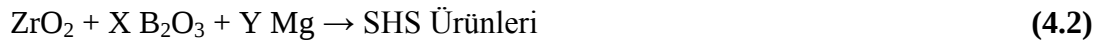
Görüldüğü üzere Mg artışıyla T_{ad} artmakta, optimum bir SHS prosesi için aşılması gereken 1527 °C T_{ad} değerine, 1,4 mol Mg ilavesinde ulaşabilmektedir. En yüksek T_{ad} değeri, 2,5 – 6,1 mol aralığı Mg ilavesinde (2100°C) elde edilmektedir.

Bir SHS reaksiyonunda, reaksiyon entalpisi açığa çıkan ısıнын belirlenerek işlem esnasında yeterli sıcaklığın oluşup oluşmadığının belirlenmesinde kullanılan bir diğer önemli göstergedir. Reaksiyon entalpisi reaksiyon ürünlerinin moleküler ağırlıklarının toplamına bölünerek şarj veya ürünün gramı başına üretilcek ısı hesaplanabilmektedir. Eğer bu değer 4500 J/g değerinden daha büyükse patlayıcılardaki kadar şiddetli bir reaksiyon gerçekleşmekte, 2250 J/g değerinden düşükse reaksiyonun ilerlemesi için gerekli enerji oluşamamaktadır. 2250 ile 4500 J/g arasındaki ısı değerlerinde reaksiyon kontrollü ve kendiliğinden devam eden bir seyir göstermektedir [29]. Literatürde sözü edilen (4.1) reaksiyonunun spesifik ısısı 3051,8 J/g olarak hesaplanmıştır.

SHS deneylerinde kullanılan hammaddeler, literatürde sözü edilen teorik reaksiyona (3.1) ve Factsage 6.1 Termodinamik veri tabanı ile hazırlanan reaksiyonlara göre, farklı başlangıç mol oranlarında tartılıp hazırlanmıştır.

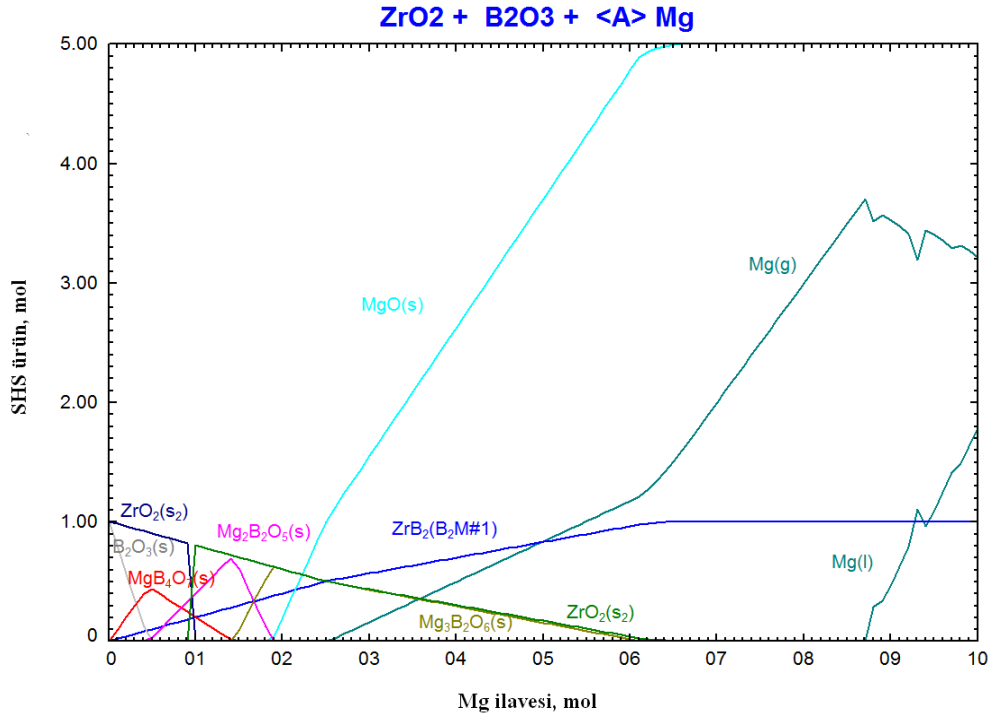


Farklı başlangıç mol oranlarının kullanıldığı SHS deneylerinde kullanılan ZrO_2 mol oranı (1 mol) sabit tutulmuş olup, bor oksit ve magnezyumun başlangıç mol oranı miktarları değiştirilmiştir. Aşağıda verilen (4.2) reaksiyonunda görüldüğü gibi bor oksit ilavesi 1–3 mol arasında, magnezyum ilavesi 5–7 mol aralığında kullanılarak SHS deneyi toz karışımları hazırlanmıştır.

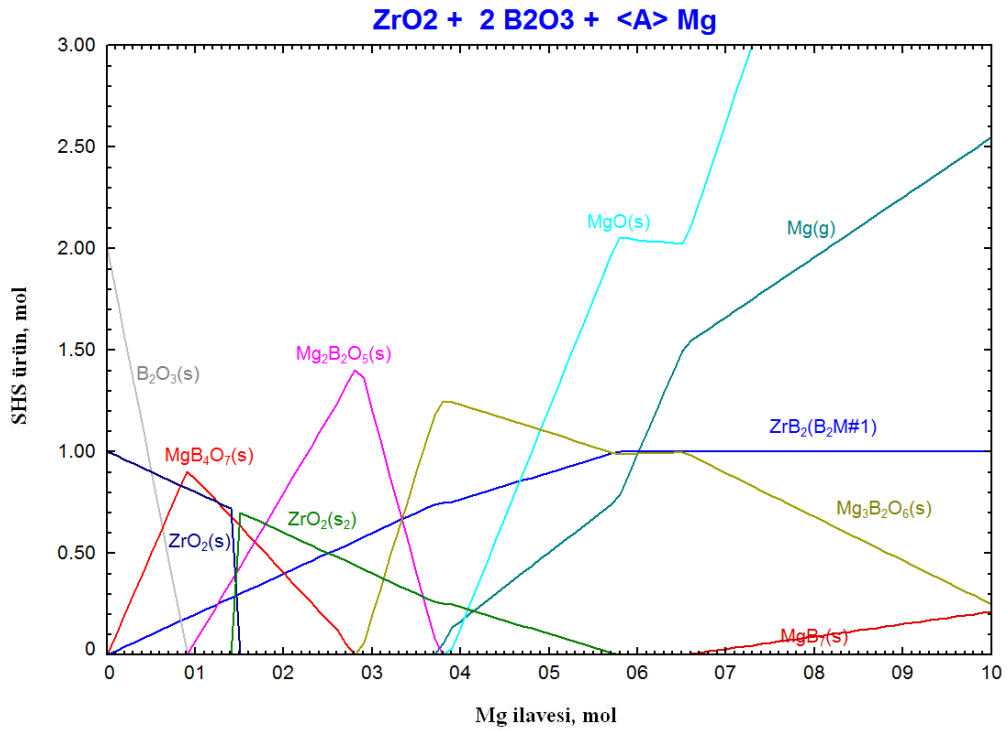


$$X = (1-2-2,5-3) \quad Y = (5-6-7)$$

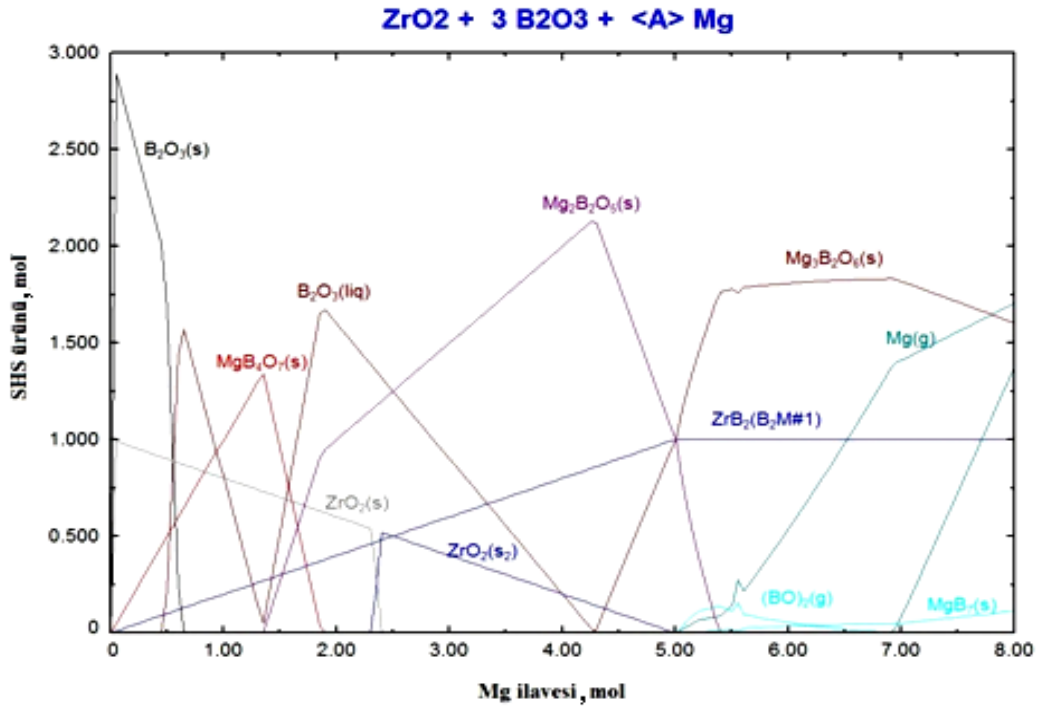
1 mol ZrO_2 , 1 mol B_2O_3 ile değişen mol oranlarında Mg kullanılması halinde SHS ürününde oluşması muhtemel fazların simülasyon sonucu Şekil 4.2’de verilmiştir. 1 mol ZrO_2 , 2 mol B_2O_3 ve 1 mol ZrO_2 , 3 mol B_2O_3 ile değişen mol oranlarında Mg kullanılması halinde SHS ürününde oluşması muhtemel fazlar sırasıyla Şekil 4.3’de ve Şekil 4.4’de verilmiştir. Hammadde şarj karışımında bulunan Mg tozlarının bir kısmının yüksek adyabatik sıcaklık nedeniyle gaz fazına geçerek sistemden uzaklaştığı görülmektedir. Şekil 4.2 ve 4.3’de görüldüğü üzere, başlangıç karışımında yer alan ZrO_2 yapılarının SHS ürününde bulunmaması en az 6 mol Mg kullanılması sonucunda gerçekleşebilmektedir.



Şekil 4.2 : 1 mol ZrO₂ ve 1 mol B₂O₃ ile değişen Mg oranının kullanıldığı SHS ürününde oluşması muhtemel fazlar üzerine etkisi [9].



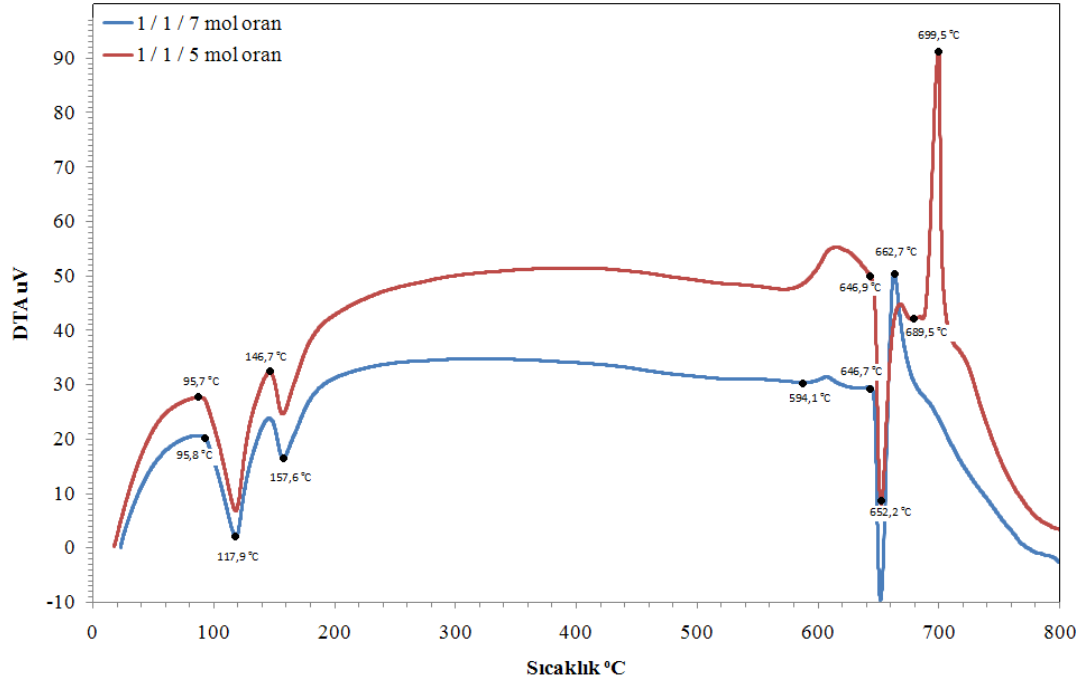
Şekil 4.3 : 1 mol ZrO₂ ve 2 mol B₂O₃ ile değişen Mg oranının kullanıldığı SHS ürününde oluşması muhtemel fazlar üzerine etkisi [9].



Şekil 4.4 : 1 mol ZrO₂ ve 3 mol B₂O₃ ile değişen Mg oranının kullanıldığı SHS ürünüde oluşması muhtemel fazlar üzerine etkisi [9].

Şekil 4.4’de görüldüğü üzere, 3 mol B₂O₃ içeren sistemde en az 5 mol Mg ilavesi kullanılması sonucunda başlangıç karışımında yer alan ZrO₂ yapılarının SHS ürünüde bulunmaması ve optimum ZrB₂ ürün oranı olan 1 mol oranına ulaşılması gerçekleşebilmektedir. Şekil 4.3 ve 4.4’de görüldüğü gibi, B₂O₃ miktarının artması sonucu Mg₃B₂O₆ ve Mg₂B₂O₅ yapılarının oluşumu artış göstermektedir.

Deneyisel çalışmalar öncesinde, 1/1/5 ve 1/1/7 başlangıç ZrO₂/B₂O₃/Mg mol oranları doğrultusunda toz karışımları hazırlanmış ve Perkin Elmer Diamond TG/DTA cihazı kullanılarak termal gravimetrik analizler yapılmıştır. DTA analizleri sonucunda Şekil 4.5’de verilen sonuçlar oluşmuştur. DTA analizleri, ekzotermik olan SHS reaksiyonunun endotermik olarak gerçekleşen magnezyumun ergime sıcaklığından sonra başladığı görülmektedir.



Şekil 4.5 : 1/1/5 ve 1/1/7 oranlarının kullanıldığı toz karışımlarının DTA analizi.

4.2 SHS Deneylerinin Sonuçları ve İrdelenmesi

Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) yönteminde kullanılan farklı oranlardaki hammaddelerin reaksiyonu sonucu oluşan ürün ağırlıkları Çizelge 4.1’de verilmiştir.

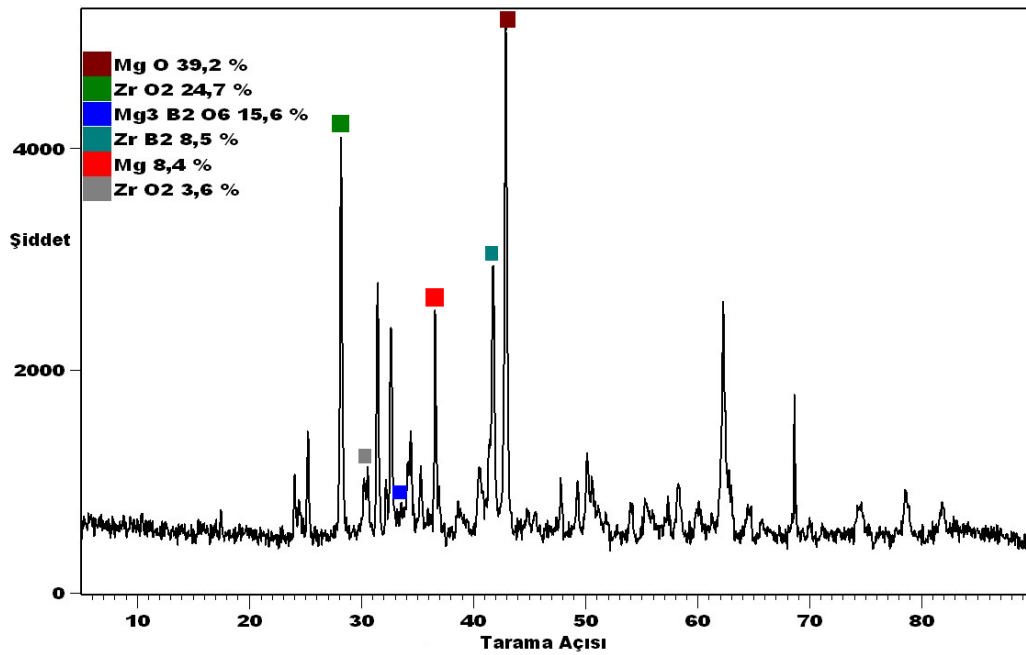
Çizelge 4.1 : SHS deneylerinde farklı oranlarda kullanılan hammaddelere göre oluşan ürünlerin ağırlıkları.

Deney Adı	ZrO ₂ /B ₂ O ₃ /Mg (mol/mol/mol)	Toz Karışım (g)	Ürün (g)
Zr2	1/1/5	50	31,5
Zr6	1/1/7	130	92,82
Zr7	1/2/7	50	35,43
Zr8	1/3/7	100	96,2
Zr9	1/2/6	100	91,4
Zr10	1/3/6	100	99,2
Zr11	1/2,5/6	100	99,5
Zr12	1/1/6	100	99,8
Zr13	1/2/5	100	99,6
Zr14	1/3/5	100	99,2

SHS deneyleri sonunda elde edilen ürünlerin hepsi siyah süngerimsi yapıdadır. SHS deneylerinin gerçekleştirildiği metalotermi potası, ekzotermik reaksiyon sonucu hızlı bir şekilde ısınmaktadır ve sıcaklığın artması bir miktar magnezyum tozunun

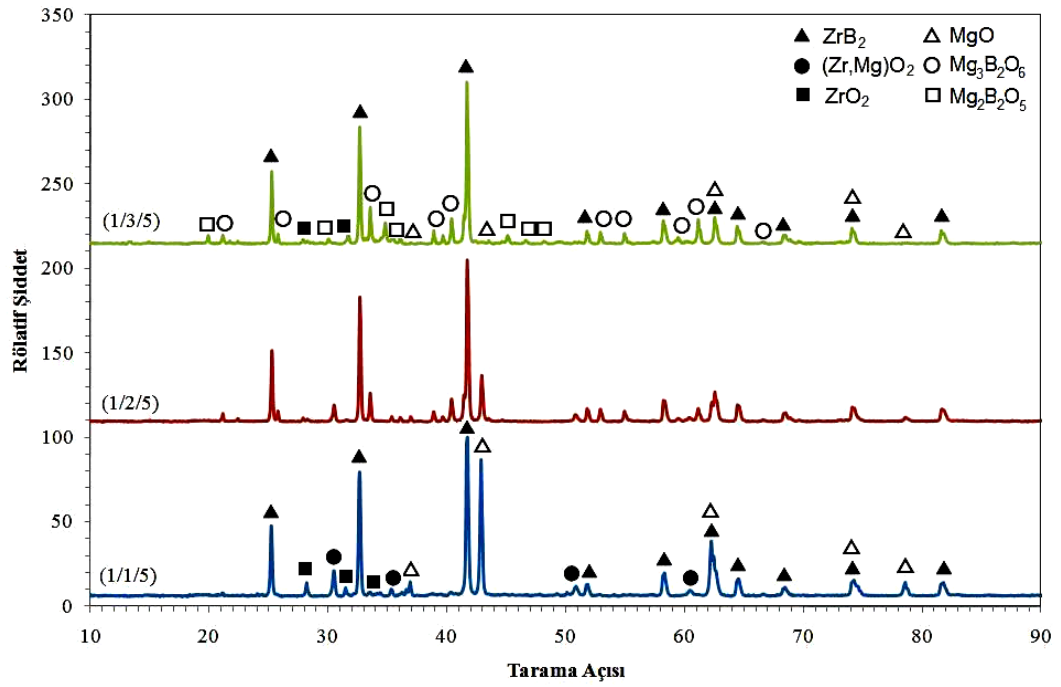
süblimasyon ile gaz fazına geçmesine ve kapak üzerinde birikmesine neden olmaktadır.

Şekil 4.6'da SHS deneyi sonucunda kapakta biriken numunenin X-ışını analizi verilmiştir. X-ışın analizi sonucunda görülmüş olduğu üzere kapakta ağırlıkça % 6,6 Mg bulunmaktadır. Kapakta oluşan bu birikme redükleyici olarak kullanılan magnezyum tozunun kaybına, dolayısıyla karışımda bulunan B_2O_3 ve ZrO_2 'in tamamının redüklenememesine neden olmaktadır. Bu nedenden dolayı sonuç SHS ürününde çözümlendirilmeyle giderilemeyen ZrO_2 , Zr_3O ve $(Zr, Mg)O_2$ yapılarının olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.6 : SHS deneyi sonunda pota kapağına yapışan tozların X-ışını analizi.

Çözümlendirme ile giderilemeyen yapıların oluşmasını engellemek için farklı B_2O_3 ve Mg başlangıç mol oranları denenmiştir. Başlangıç mol oranı olarak 1 mol ZrO_2 ve 5 mol Mg'un sabit tutulup farklı oranlarda yapılan B_2O_3 ilavesinin SHS ürününe etkisini incelemek üzere elde edilen X-ışınları analizi sonuçları Şekil 4.7'de verilmiştir. Elde edilen SHS ürünlerinin XRD analizi sonucu tespit edilen fazlar Çizelge 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.7 : 1 mol ZrO_2 ve 5 mol Mg'un sabit tutulup farklı oranlarda yapılan B_2O_3 ilavesinin denendiği SHS ürünlerinin XRD analizleri.

Çizelge 4.2 : 1 mol ZrO_2 ve 5 mol Mg'un sabit tutulup farklı oranlarda yapılan B_2O_3 ilavesinin denendiği SHS ürünlerinin XRD analizleri sonucunda tespit edilen fazlar.

Başlangıç Mol Oranları ($ZrO_2/B_2O_3/Mg$)	Tespit edilen fazlar
1/1/5	ZrB_2 , MgO , ZrO_2 , $(Zr, Mg)O_2$
1/2/5	ZrB_2 , MgO , ZrO_2 , $(Zr, Mg)O_2$, $Mg_3B_2O_6$
1/3/5	ZrB_2 , MgO , ZrO_2 , $Mg_3B_2O_6$, $Mg_2B_2O_5$

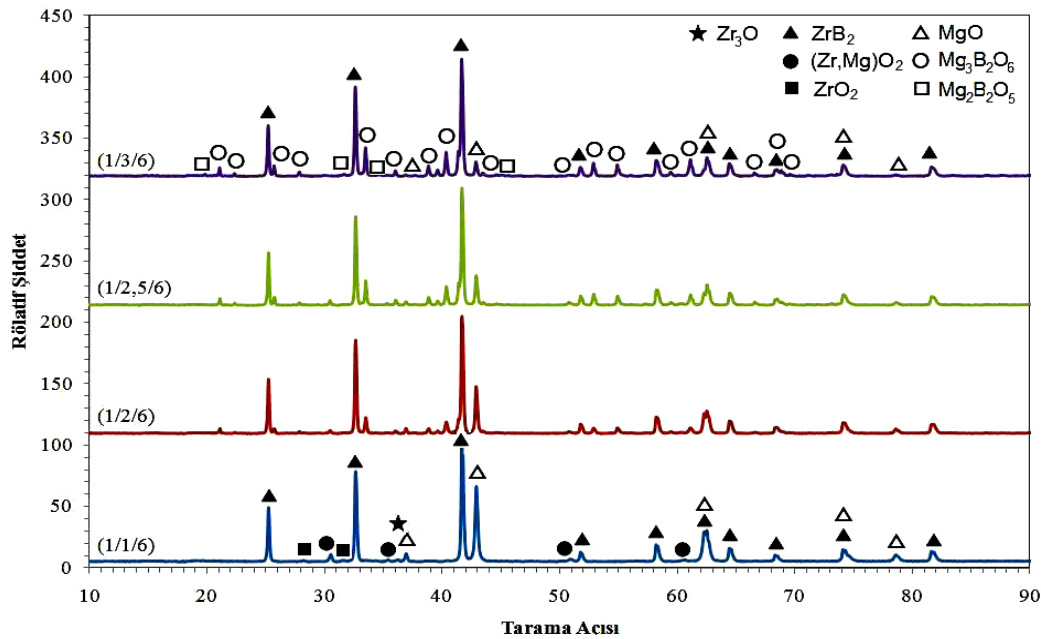
Şekil 4.7'den görüldüğü üzere XRD analizlerinde ZrB_2 ve MgO ana fazları oluşturmaktadır. Diğer fazlar reaksiyona girmemiş olan ZrO_2 ile ara reaksiyonlar sonucu oluşan magnezyum boratlar ve zirkonyum magnezyum oksittir. Magnezyum borat fazları tepkimeye girmeyen B_2O_3 'ün MgO ile bileşik yapması ile oluşmuştur. Zirkonyum magnezyum oksit yapısı ise reaksiyona girmemiş olan ZrO_2 ile MgO 'ün reaksiyonu sonucunda olmaktadır. Başlangıç bor oksit mol oranı arttıkça sonuç üründe oluşan magnezyum boratların ($Mg_3B_2O_6$, $Mg_2B_2O_5$) kalitatif miktarları da artmaktadır. Bununla beraber MgO , ZrO_2 , $(Zr, Mg)O_2$ fazlarının artan bor oksit miktarı ile azaldığı tespit edilmiştir. Fakat tüm ürünlerde çözündürme ile giderilemeyen yapıların bulunduğu görülmektedir. Deneyler sonucunda elde edilen ürünlerin XRD/Rietveld yöntemi ile hesaplanmış ürün bileşimlerinin tahmini yüzde ağırlıkları Çizelge 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.3 : XRD/Rietveld yöntemi ile hesaplanmış SHS ürün bileşenlerinin tahmini yüzde ağırlıkları.

Bileşim, % Ağı.	SHS Ürünü, (ZrO ₂ /B ₂ O ₃ /Mg) mol		
	1 / 1 / 5	1 / 2 / 5	1 / 3 / 5
ZrB ₂	29,3	26,2	21,6
MgO	61,6	22,7	0,0
ZrO ₂	3,4	0,2	0,3
(Zr, Mg)O ₂	5,6	3,4	0,5
Mg ₃ B ₂ O ₆	0,0	47,6	43,7
Mg ₂ B ₂ O ₅	0,0	0,0	34,0

5 mol Mg sabit tutulup B₂O₃ ilavesinin etkisinin incelendiği deneyler öncesinde gerçekleştirilen simülasyona çalışmalarında, sonuç üründe reaksiyona girmeyen ZrO₂ yapılarının bulunması beklenmektedir. Bu koşullarda yapılan deneyler sonucu elde edilen SHS ürünlerinin tamamında ZrO₂ yapısının varlığı tespit edilmiş ve yapılan simülasyon çalışmalarına uyumlu sonuçlar elde edilmiştir. Bu başlangıç mol oranlarının kullanıldığı SHS ürünleri yüksek safiyette ZrB₂ üretimi için uygun değildir.

Başlangıç mol oranı olarak 1 mol ZrO₂ ve 6 mol Mg'un sabit tutulup farklı oranlarda yapılan B₂O₃ ilavesinin SHS ürününe etkisini incelemek üzere elde edilen X-ışınları analizi sonuçları Şekil 4.8'de verilmiştir. Elde edilen SHS ürünlerinin XRD analizi sonucu tespit edilen fazlar Çizelge 4.4'de verilmiştir.



Şekil 4.8 : 1 mol ZrO₂ ve 6 mol Mg'un sabit tutulup farklı oranlarda yapılan B₂O₃ ilavesinin denendiği SHS ürünlerinin XRD analizleri.

Çizelge 4.4 : 1 mol ZrO_2 ve 6 mol Mg'un sabit tutulup farklı oranlarda yapılan B_2O_3 ilavesinin denendiği SHS ürünlerinin XRD analizleri sonucunda tespit edilen fazlar.

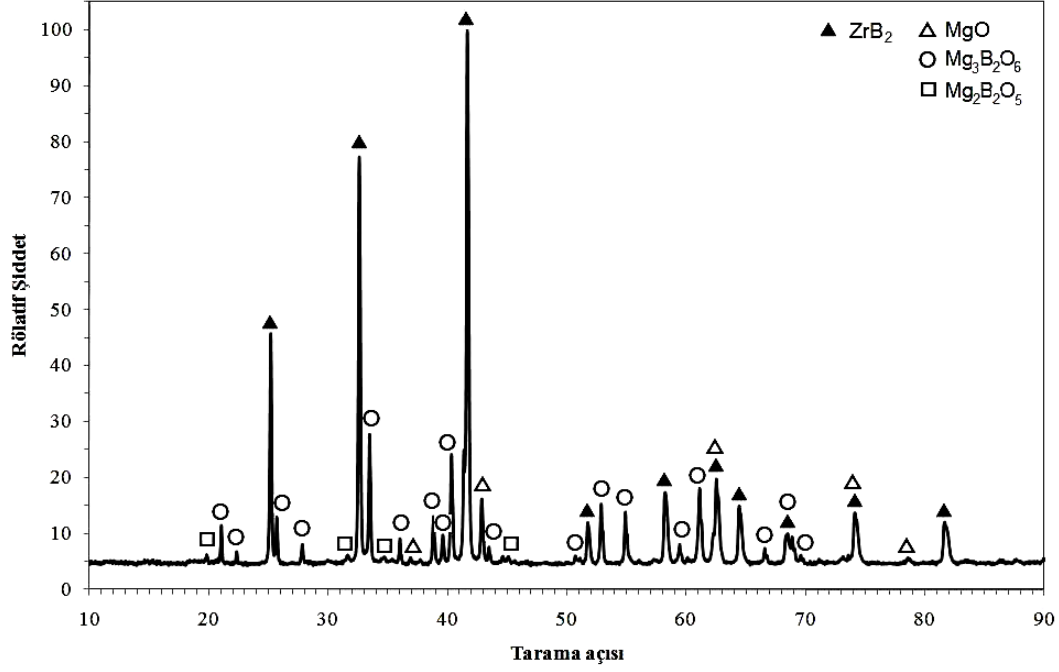
Başlangıç Mol Oranları ($ZrO_2/B_2O_3/Mg$)	XRD analizi sonucunda tespit edilen fazlar
1/1/6	ZrB_2 , MgO , ZrO_2 , $(Zr, Mg)O_2$, Zr_3O
1/2/6	ZrB_2 , MgO , $(Zr, Mg)O_2$, $Mg_3B_2O_6$
1/2,5/6	ZrB_2 , MgO , $(Zr, Mg)O_2$, $Mg_3B_2O_6$, $Mg_2B_2O_5$
1/3/6	ZrB_2 , MgO , $Mg_3B_2O_6$, $Mg_2B_2O_5$

Başlangıç Mg miktarının 6 mol olarak sabit tutulduğu SHS ürünlerinin ana yapılarını ZrB_2 ve MgO oluşturmaktadır. Yüksek adyabatik sıcaklıktan dolayı kullanılan magnezyumun bir kısmı buharlaşarak sistemden uzaklaşmakta ve sonuç SHS ürününe reaksiyona girmemiş olan ZrO_2 fazı bulunmaktadır. Bununla beraber ara reaksiyonlar sonucu oluşan magnezyum boratlar ve zirkonyum magnezyum oksitlerde SHS ürününe bulunan diğer yapılardır. Hammaddede bulunan B_2O_3 miktarı arttıkça SHS ürününe oluşan magnezyum boratların ($Mg_3B_2O_6$, $Mg_2B_2O_5$) miktarları artmakta ve MgO , ZrO_2 , $(Zr, Mg)O_2$ fazları azalmaktadır. Başlangıç olarak 2 mol B_2O_3 kullanıldığında ZrO_2 yapısı oluşmamakta fakat $(Zr, Mg)O_2$ fazı bulunmaktadır. Deneyler sonucunda elde edilen ürünlerin XRD/Rietveld yöntemi ile hesaplanmış ürün bileşimlerinin tahmini yüzde ağırlıkları Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.5 : XRD/Rietveld yöntemi ile hesaplanmış SHS ürün bileşimlerinin tahmini yüzde ağırlıkları.

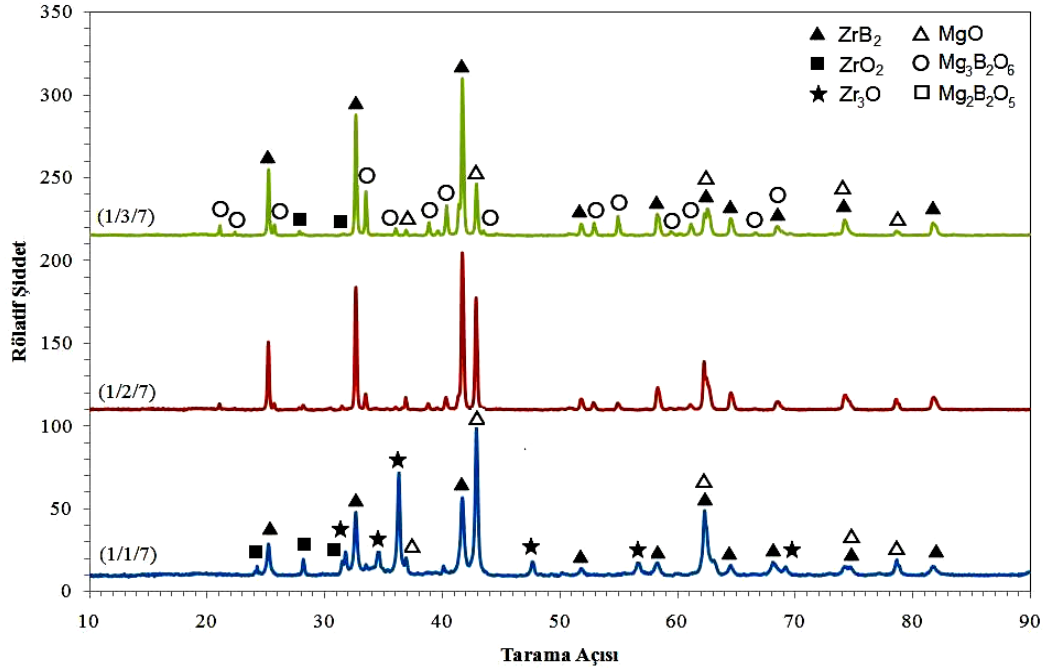
Bileşim, % Ağı.	SHS Ürünü, ($ZrO_2/B_2O_3/Mg$) mol			
	1 / 1 / 6	1 / 2 / 6	1 / 2,5 / 6	1 / 3 / 6
ZrB_2	30,9	28,6	25,4	24,7
MgO	64,7	33,3	20,0	8,2
ZrO_2	0,6	0,0	0,0	0,0
Zr_3O	0,2	0,0	0,0	0,0
$(Zr, Mg)O_2$	2,0	0,3	0,9	0,0
$Mg_3B_2O_6$	1,5	37,7	51,3	61,3
$Mg_2B_2O_5$	0,1	0,0	2,5	5,8

Çözümleme ile giderilemeyen fazların oluşmadığı ürünlerin elde edilebilmesi için 1/3/6 başlangıç $ZrO_2/B_2O_3/Mg$ mol oranının kullanılması gerektiği görülmektedir. 1/3/6 başlangıç $ZrO_2/B_2O_3/Mg$ mol oranının kullanıldığı deney sonucunda oluşan ürün XRD analizi Şekil 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.9 : 1 mol ZrO_2 , 3 mol B_2O_3 ve 6 mol Mg kullanıldığı deney sonrasında elde edilen SHS ürününü XRD analizi.

Son seri SHS deneylerinde başlangıç mol oranı olarak 1 mol ZrO_2 ve 7 mol Mg sabit tutulmuş ve farklı oranlarda B_2O_3 ilavesinin SHS ürününe etkisi incelenmiştir. Deneyler sonucunda elde edilen XRD analizi sonuçları ve tespit edilen fazlar sırasıyla Şekil 4.10 ve Çizelge 4.6’te verilmiştir.



Şekil 4.10 : 1 mol ZrO_2 ve 7 mol Mg’un sabit tutulup farklı oranlarda yapılan B_2O_3 ilavesinin denendiği SHS ürünlerinin XRD analizleri.

Şekil 4.10’da verilen XRD analizlerinden de görüldüğü üzere SHS ürünlerinin ana yapılarını ZrB_2 ve MgO oluşturmaktadır. Önceki serilerde olduğu gibi SHS ürünlerinde reaksiyona girmemiş olan ZrO_2 ile $(Zr, Mg)O_2$ ve $Mg_3B_2O_6$ yapıları görülmektedir (Çizelge 4.6).

Çizelge 4.6 : 1 mol ZrO_2 ve 7 mol Mg ’un sabit tutulup farklı oranlarda yapılan B_2O_3 ilavesinin denendiği SHS ürünlerinin XRD analizleri sonucunda tespit edilen fazlar.

Başlangıç Mol Oranları ($ZrO_2/B_2O_3/Mg$)	XRD analizi sonucunda tespit edilen fazlar
1/1/7	ZrB_2 , MgO , ZrO_2 , Zr_3O
1/2/7	ZrB_2 , MgO , ZrO_2 , $(Zr, Mg)O_2$, $Mg_3B_2O_6$
1/3/7	ZrB_2 , MgO , ZrO_2 , $Mg_3B_2O_6$

Başlangıç bor oksit mol oranı arttıkça sonuç üründe oluşan magnezyum boratların ($Mg_3B_2O_6$, $Mg_2B_2O_5$) miktarları da artmaktadır. Bununla beraber MgO , ZrO_2 , $(Zr, Mg)O_2$ fazlarının artan bor oksit miktarı ile azaldığı tespit edilmiştir. Fakat tüm ürünlerde çözündürme ile giderilemeyen yapıların bulunduğu görülmektedir. Sonuç olarak, bu başlangıç mol oranlarının kullanıldığı SHS ürünleri de yüksek safiyette ZrB_2 üretimi için uygun değildir. Deneyler sonucunda elde edilen ürünlerin XRD/Rietveld yöntemi ile hesaplanmış ürün bileşimlerinin tahmini yüzde ağırlıkları Çizelge 4.7’ de verilmiştir.

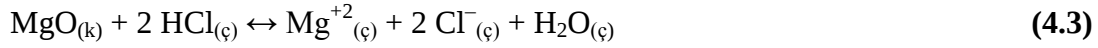
Çizelge 4.7 : XRD/Rietveld yöntemi ile hesaplanmış SHS ürün bileşenlerinin tahmini yüzde ağırlıkları.

Bileşim, % Ağ.	SHS Ürünü, ($ZrO_2/B_2O_3/Mg$) mol		
	1 / 1 / 7	1 / 2 / 7	1 / 3 / 7
ZrB_2	16,7	25,0	21,8
MgO	67,3	45,3	20,9
ZrO_2	3,6	1,4	0,2
Zr_3O	12,4	0,0	0,0
$(Zr, Mg)O_2$	0,0	0,2	0,0
$Mg_3B_2O_6$	0,0	28,1	57,1

Yapılan tüm SHS deneyleri sonuçlarına göre çözündürilme ile giderilemeyen yapıları içermeyen ve yüksek safiyette ZrB_2 üretimi için en uygun SHS reaksiyonu şartı 1/3/6 başlangıç $ZrO_2/B_2O_3/Mg$ mol oranı kullanılarak sağlanmıştır. Bu başlangıç mol oranı optimum SHS reaksiyon koşulu olarak kabul edilmiş ve çözündürme deneylerinde bu oranlar ile üretilen SHS ürünleri kullanılmıştır.

4.3 Çözündürme Deneylerinin Sonuçları ve İrdelenmesi

SHS yöntemiyle elde edilen toz karışımından saf zirkonyum diborür tozu elde edebilmek amacıyla HCl asit çözeltisi kullanılarak çözündürme deneyleri gerçekleştirilmiştir. Tek aşamada yapılan çözündürme deneylerinde teorik olarak ulaşılacak en yüksek magnezyum çözünürlük değeri yaklaşık 90 g/lit Mg^{+2} 'dir [30]. MgO'nun HCl içinde çözünmesi (4.3) eşitliğine göre gerçekleşmektedir.



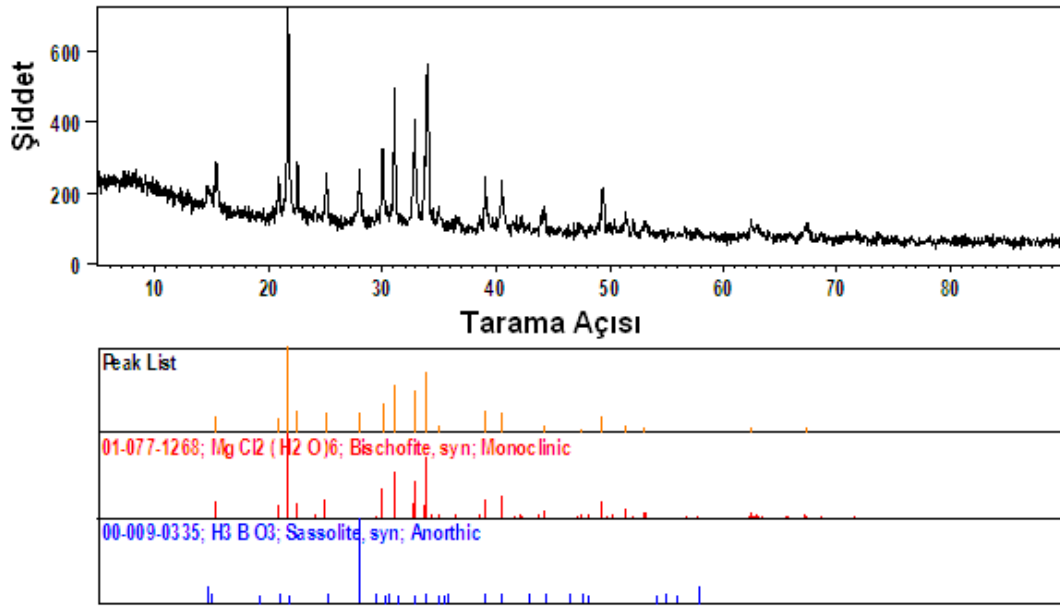
Yapılan çözündürme deneylerinde, kullanılan asit konsantrasyonunun, çözündürme süresi ve sıcaklığının, katı/sıvı oranının sonuç ürüne olan etkileri incelenmiştir.

4.3.1 Katı/Sıvı Oranının Etkisi

Katı/sıvı oranının çözündürmeye olan etkisinin incelenmesi amacıyla 1/10 ve 1/20 katı/sıvı oranlarında çözündürme deneyleri gerçekleştirilmiştir. 80 °C'de 60 dakika süresince gerçekleşen ilk seri deneylerde, 1/10 K/S oranı kullanıldığında Şekil 4.11'de gözlemlenen ve Şekil 4.12'de XRD analizi verilen $MgCl_2(H_2O)_6$ jel oluşumu nedeniyle K/S ayrımı gerçekleştirilememiştir. 1/10 K/S oranında gözlemlenen bu oluşumun nedeni SHS ürün yapısında yüksek miktarda bulunan magnezyum boratların HCl asit çözeltisi içerisinde düşük sıcaklıklarda başlayan $MgCl_2(H_2O)_6$ dönüşümünden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu jel oluşumundan dolayı çözündürme deneylerine 1/20 K/S oranı kullanılarak devam edilmiştir.



Şekil 4.11 : 1/10 K/S oranında gerçekleşen çözündürme işlemi sonucunda gözlemlenen jel yapısı.

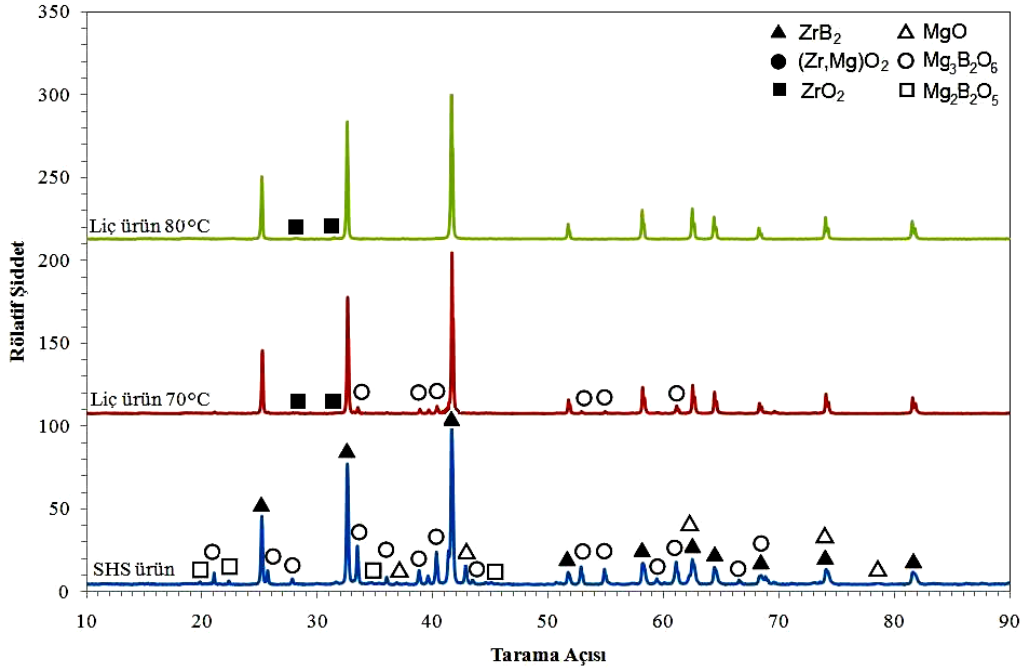


Şekil 4.12 : 1/10 K/S oranında gerçekleşen çözündürme işlemi sonucunda gözlemlenen jel yapısı XRD analizi.

4.3.2 Süre ve Sıcaklığın Etkisi

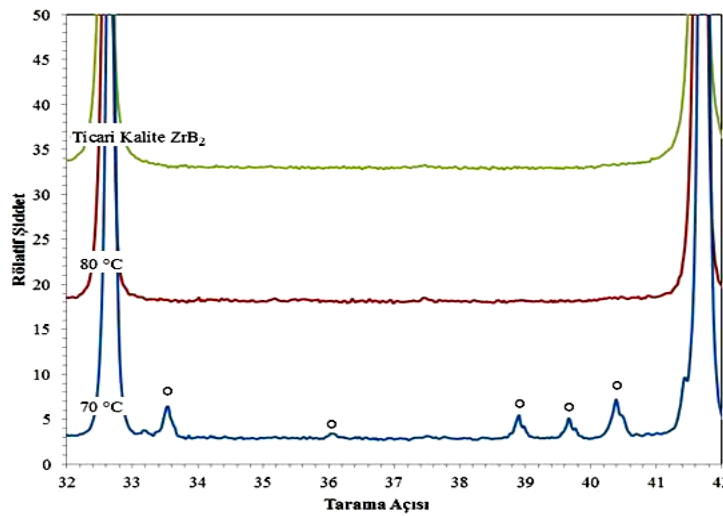
Çözündürme sıcaklığının MgO ve $Mg_3B_2O_6$ yapılarının çözündürmesine etkisinin incelendiği ikinci seri deneylerde, 1/20 katı/sıvı oranına sahip, teorik olarak MgO yapısının tamamını çözebilecek miktarda HCl (1.25 M) içeren çözelti kullanılmıştır. Asit çözeltisi cam beher içerisine konulmuştur ve magnet ile manyetik karıştırıcı yardımı ile 400 devir/dakika sabit karıştırma hızında karıştırma işlemi başlatılmıştır.

Ekzotermik olarak gerçekleşen (4.3) reaksiyonunun ilk dakikalarında meydana gelen sıcaklık artışı $Mg_3B_2O_6$ 'ın çözünmesine yardımcı olmakla birlikte çözelti sıcaklığı düştükçe sadece MgO'nin çözünmesi gerçekleşmektedir. Magnezyum borat ($Mg_3B_2O_6$, $Mg_2B_2O_5$) yapılarının tamamının sistemden uzaklaşması ancak çözelti sıcaklığının artırılması ile mümkün olmakta ve daha önce gerçekleştirilen çalışmalarda çözelti sıcaklığının en az 80 °C olması gerektiği tespit edilmiştir [31, 32]. Sıcaklık etkisinin incelendiği deneyler 1.9 M HCl asit kullanılarak 70 ve 80 °C'de gerçekleştirilmiştir. Çözelti sıcaklığının değiştirilmesi ile elde edilen sonuç ürünü XRD analizleri Şekil 4.13'de verilmiştir.



Şekil 4.13 : 1/20 K/S oranında 1,9 M HCl asit kullanılan 60 dakikalık deneylerde sıcaklık etkisi.

Şekil 4.13’de görüldüğü üzere 70 °C’de yapılan çözömlendirme işlemi sonucunda yapıda $Mg_3B_2O_6$ fazının bulunduğı görölmüştür. 70 °C çözelti sıcaklığında MgO içeriğinin tamamının giderilmesi sağlanırken, magnezyum borat fazının tamamı ancak çözelti sıcaklığının 80 °C’ye çıkartıldığında giderilmektedir. Bu bulgu literatürde belirtilen $Mg_3B_2O_6$ fazının kaynama sıcaklığına yakın sıcaklıklarda çözünmesi mineral özelliklerinde verilen bilgi ve daha önceki çalışmalarda elde edilen veriler ile uyumludur [31, 32, 33]. Şekil 4.14’de sıcaklık etkisi ile $Mg_3B_2O_6$ fazındaki ayrıntılı değişim verilmiştir.

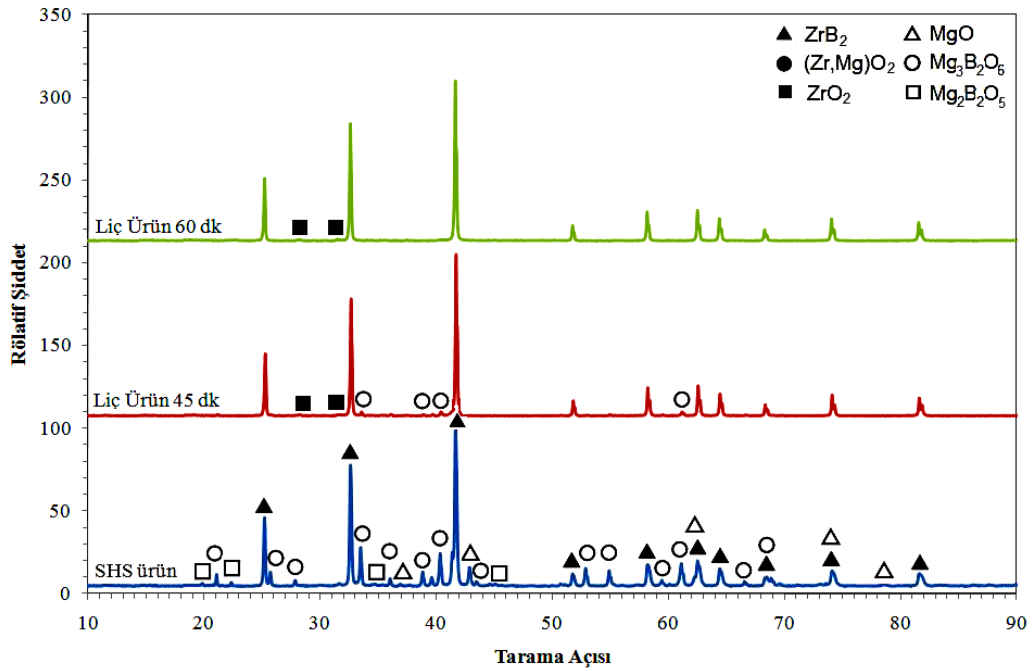


Şekil 4.14 : Sıcaklık etkisi ile $Mg_3B_2O_6$ fazındaki ayrıntılı değişim.

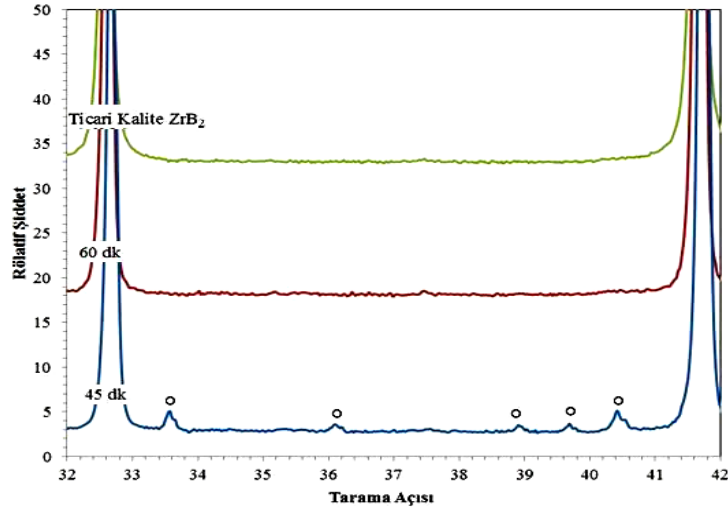
1,9 M HCl asit kullanılarak 80 °C’de gerçekleştirilen çözümlendirme süresinin elde edilen sonuç ürün üzerine etkisinin incelendiği çalışmalar sonucunda oluşan XRD analizleri Şekil 4.15’de verilmiştir.

Süre etkisinin incelendiği, 80 °C’de yapılan çözümlendirme deneylerinde 45 ve 60 dakika süreler denenmiştir. 45 dakika süresinde gerçekleşen çözümlendirme işlemi sonucunda yapıdaki MgO fazının tamamı ile giderilebildiği fakat $Mg_3B_2O_6$ yapısının tümüyle giderilmesinin gerçekleştirilemediği görülmektedir. Magnezyum borat yapısının tamamen uzaklaştırılması ancak 60 dakika sürede mümkün olmaktadır. Şekil 4.16’da süre etkisi ile $Mg_3B_2O_6$ fazındaki ayrıntılı değişim verilmiştir.

Sonuç üründe ZrB_2 yapısının yanı sıra minör miktarlarda ZrO_2 varlığı da tespit edilmiştir.



Şekil 4.15 : 1/20 K/S oranında 1,9 M HCl asit kullanılan 80 °C sıcaklıktaki deneylerde sürenin etkisi.



Şekil 4.16 : Süre etkisi ile $Mg_3B_2O_6$ fazındaki ayrıntılı değişim.

4.3.3 Asit Konsantrasyonunun Etkisi

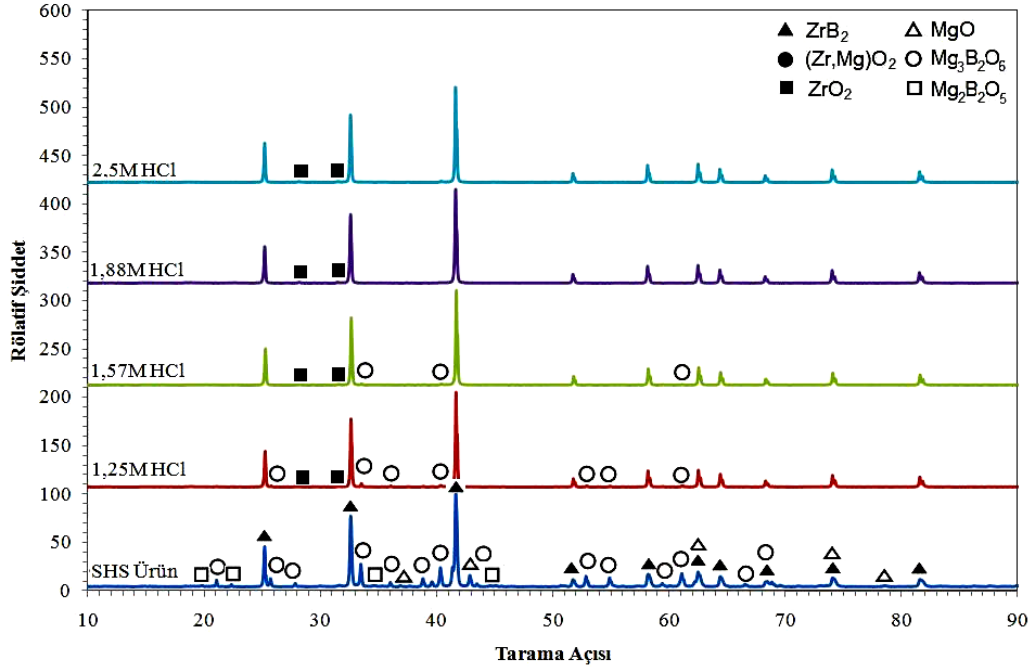
Asit konsantrasyonlarının incelenmesi amacıyla 1/20 katı sıvı oranında, 80 °C’ de, 60 dakika süre ile 1,25 M, 1,57 M, 1,88 M, 2,5 M HCl asit konsantrasyonuna sahip çözeltiler ile deneyler gerçekleştirilmiştir. Teorik olarak Mg içerikli bileşiklerin tamamını giderebilecek asit konsantrasyonu miktarı 1,25 M olarak hesaplanmış ve bu değer % 100 stokiyometrik HCl miktarı olarak kabul edilmiştir. Gerçekleştirilen çözümlendirme deneyleri ile uygulanan deney koşulları ve ürün miktarları Çizelge 4.8’de görülmektedir.

Çizelge 4.8 : Çözümlendirme deneyleri ile uygulanan deney koşulları ve ürün miktarları.

Deney Adı	Numune (g)	K/S oranı	Konsantrasyon (M/asit)	Stokiyometri	Süre (dk)	Sıcaklık (°C)	Ürün (g)
Zr10L2	5	1/20	2,5M HCl	% 200	60	80	0,581
Zr10L3	5	1/20	1,9M HCl	% 150	60	80	0,555
Zr10L5	5	1/20	1,25M HCl	% 100	60	80	1,105
Zr10L7	5	1/20	1,6M HCl	% 125	60	80	0,66

Asit konsantrasyonunun çözünmeye olan etkisinin incelendiği deneylerin sonunda elde edilen filtre keklerinin XRD analizlerinde (Şekil 4.17), sonuç üründe tespit edilen fazlar Çizelge 4.9’de verilmektedir. Asit konsantrasyonunun artışı ile

$Mg_3B_2O_6$ fazının çözünürlüğünün arttığı ve sonuç üründeki kalitatif miktarının azaldığı görülmektedir. Sonuç üründeki $Mg_3B_2O_6$ yapısının tamamen giderilmesi 1,88 M HCl konsantrasyonundan itibaren gerçekleşmektedir.



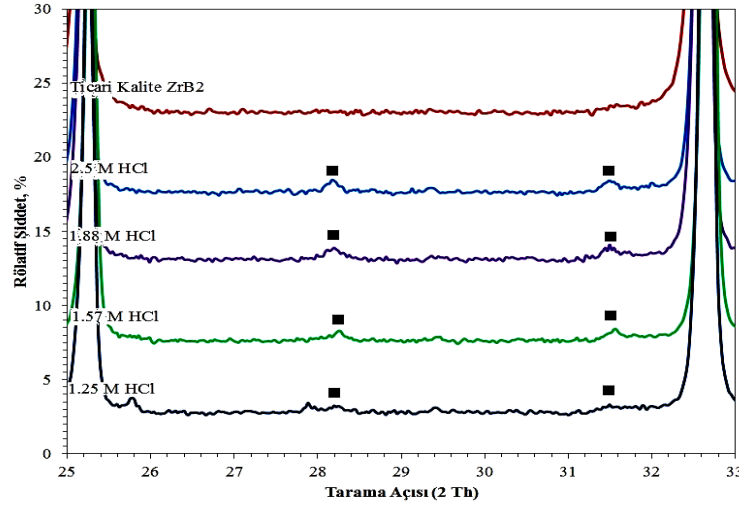
Şekil 4.17 : 1/20 katı sıvı oranında, 80 °C’ de, 60 dakika süre ile farklı konsantrasyonlarda yapılan çözündürme deneylerinin XRD analizleri.

Çizelge 4.9 : 1/20 katı sıvı oranında, 80 °C’ de, 60 dakika süre ile farklı konsantrasyonlarda yapılan çözündürme deneylerinin XRD analizleri sonucunda tespit edilen fazlar.

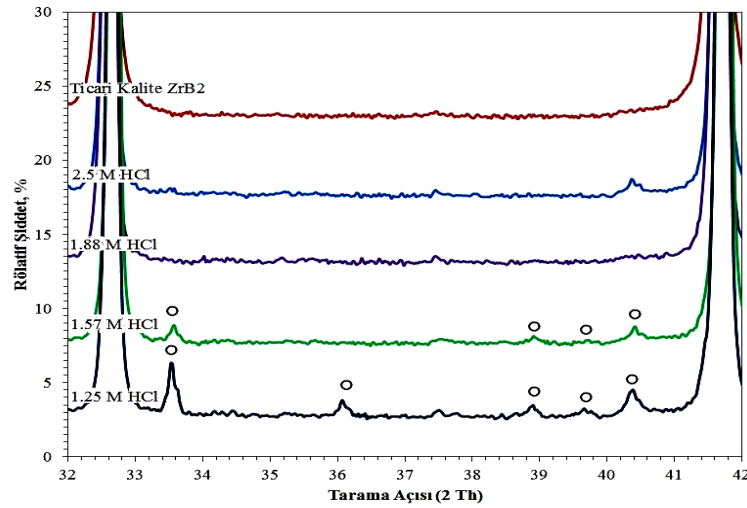
Deney Adı	Konsantrasyon (M HCl)	Tespit edilen fazlar
Zr10L5	1,25	ZrB ₂ , ZrO ₂ , Mg ₃ B ₂ O ₆
Zr10L7	1,57	ZrB ₂ , ZrO ₂ , Mg ₃ B ₂ O ₆
Zr10L3	1,88	ZrB ₂ , ZrO ₂
Zr10L2	2,5	ZrB ₂ , ZrO ₂

Çözündürme sonrasında yapıdaki MgO ve magnezyum borat fazlarının uzaklaştırılması gerçekleşmiş olup, sonuç üründe ZrB₂ fazının yanı sıra reaksiyona girmeyen ve SHS ürünleri XRD analizinde görülememiş olan ZrO₂ fazının varlığı tespit edilmiştir. Kullanılan HCl asit konsantrasyonu artışı ile HCl asit içerisinde çözünürlüğe sahip olan ZrB₂ tozlarının da çözeltiye geçme miktarı artmaktadır. Bu nedenden dolayı ZrB₂ çözünürlüğünün daha az olduğu ve MgO ile magnezyum borat yapılarının tamamının giderilebildiği 1,88 M HCl konsantrasyonundaki çözelti

optimum çözündürme koşulu olarak kabul edilmiştir. Şekil 4.18’ de asit konsantrasyonu etkisi ile ZrO_2 ve $Mg_3B_2O_6$ fazındaki ayrıntılı değişim verilmiştir.



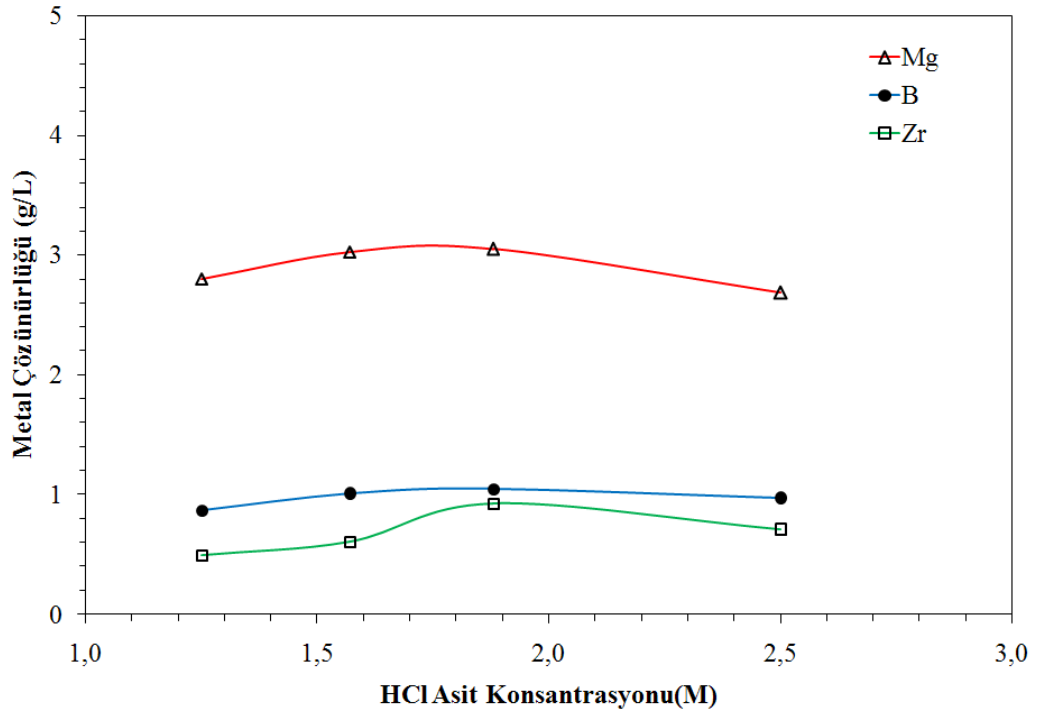
(a)



(b)

Şekil 4.18 : Asit konsantrasyonu etkisi ile a) ZrO_2 ve b) $Mg_3B_2O_6$ fazlarındaki ayrıntılı değişim [■ ZrO_2 , ○ $Mg_3B_2O_6$].

Asit konsantrasyonunun etkisinin incelendiği deneylerde elde edilen çözünürlük değerleri Şekil 4.19’ da verilmiştir.

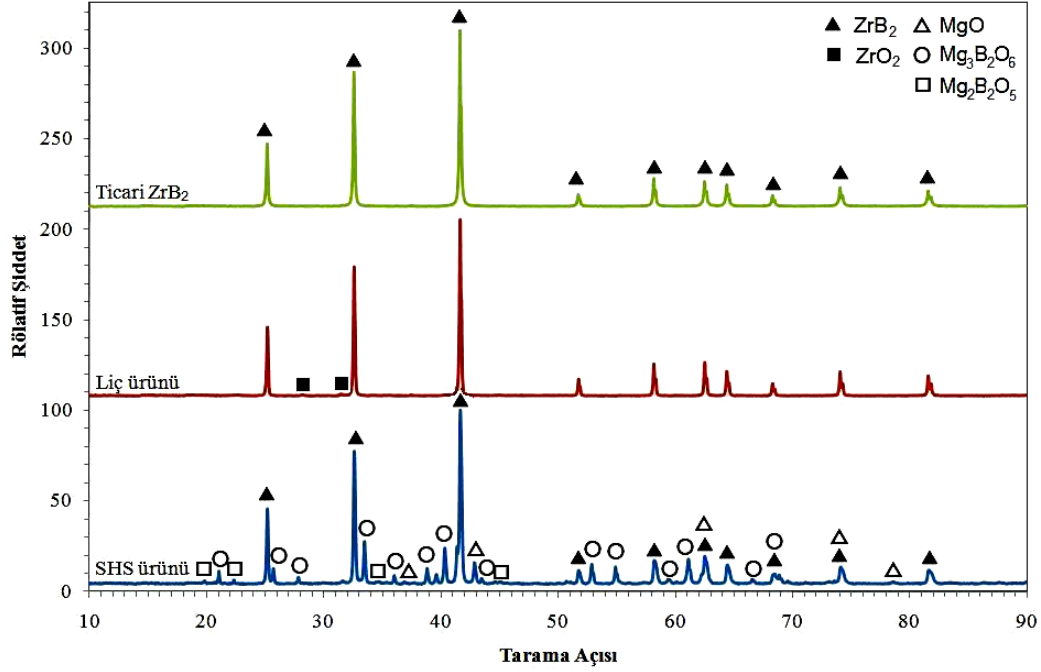


Şekil 4.19 : 1/20 katı sıvı oranında, 80 °C’ de, 60 dakika süre ile farklı konsantrasyonlarda yapılan çözündürme deneylerinin magnezyum, bor ve zirkonyum konsantrasyonu değişimi.

Birbirine yakın konsantrasyondaki HCl asit miktarlarının kullanıldığı deneyler sonucunda elde edilen çözeltilerde de birbirlerine yakın değerlerde metal iyon çözünürlükleri gerçekleşmiştir. Çözeltilerdeki Mg iyon çözünürlük değerleri 2,70 – 3,05 g/L, B iyon konsantrasyonu 0,90 – 1,05 g/L, Zr iyon konsantrasyonu ise 0,5 – 0,9 g/L aralığında ölçülmüştür.

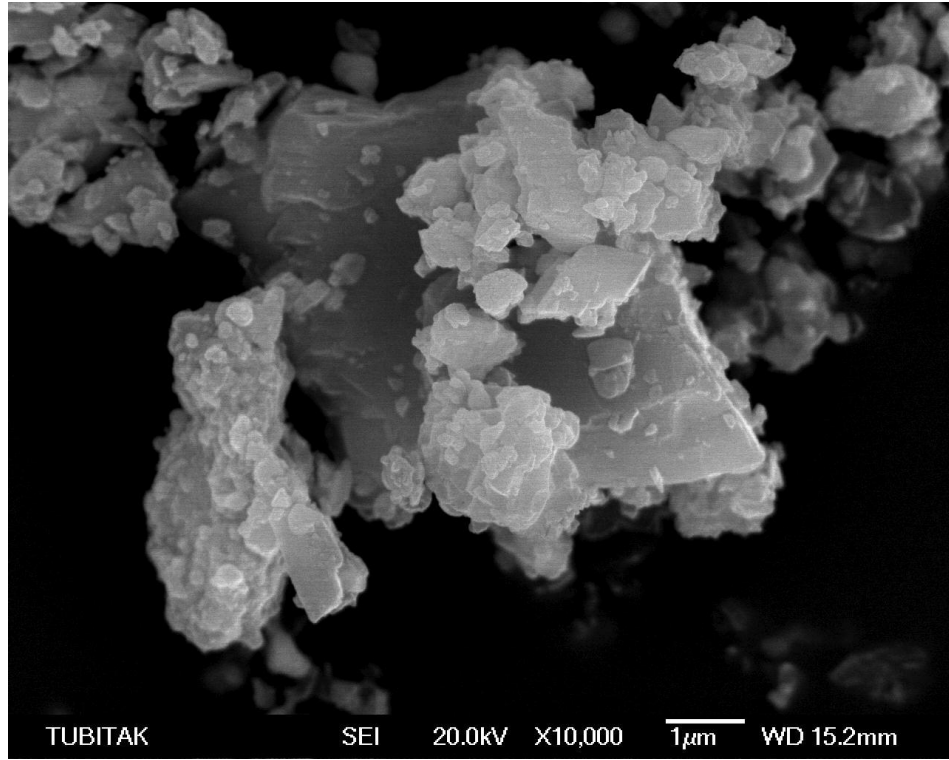
SHS deneyleri sonucunda asitle çözündürilemeyen yapıları içermeyen 1/3/6 başlangıç $ZrO_2/B_2O_3/Mg$ oranının kullanıldığı ürünlere uygulanan çözündürme işlemleri sonucunda, yapıdaki safsızlıkların giderilmesine olanak tanıyan 1/20 K/S oranındaki 80 °C sıcaklıkta 60 dakika sürede 1,88 M HCl asit kullanıldığı çözündürme işleminin optimum koşul olarak kullanılabileceği tespit edilmiştir.

SHS ürünü ile optimum koşullar uygulanarak gerçekleştirilen çözündürme ürününün ticari kalitedeki ZrB_2 tozları ile karşılaştırılmalı XRD analizi Şekil 4.20’de verilmektedir.

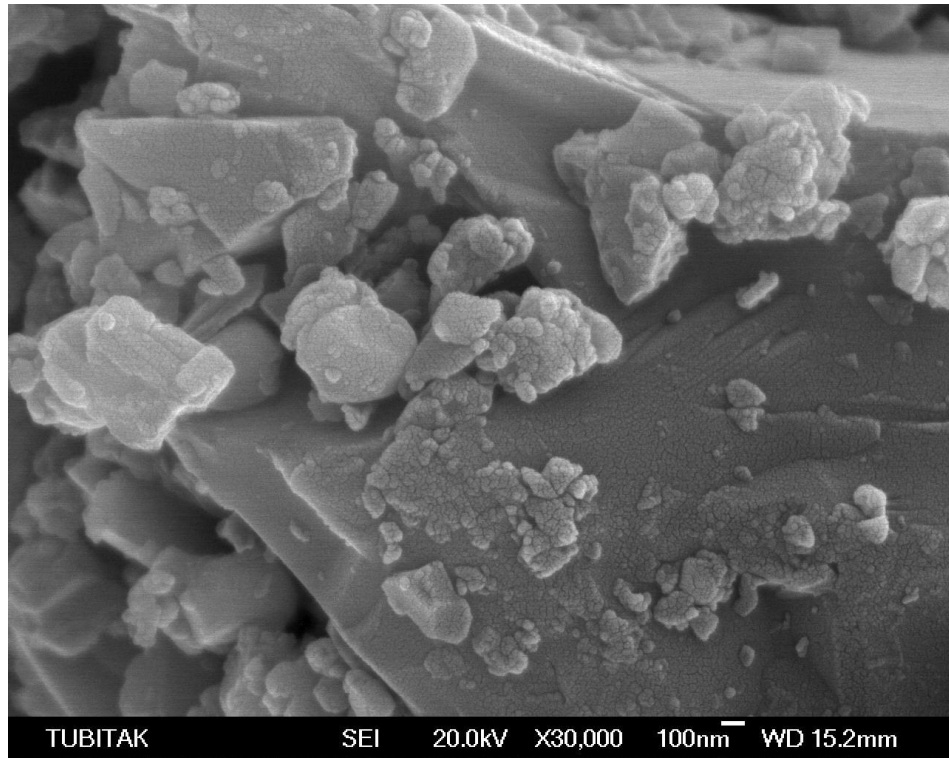


Şekil 4.20 : Optimum koşullarda gerçekleşen SHS ve çözündürme ürünlerinin ticari Kalite ZrB_2 tozu ile karşılaştırmalı XRD analizi.

SHS ve optimum koşullarda (1/20 K/S oranı, 1,88 M HCl, 60 dakika, 80 °C) elde edilen çözündürme ürünlerinin SEM görüntüleri Şekil 4.21’de ve Şekil 4.22 : de verilmiştir. SEM görüntülerinden çözündürme sonrası elde edilen liç ürünü toz boyutunun 1 μm altında tanecikleri de içerdiği görülmektedir. Çözündürme işleminden önce MgO, $Mg_3B_2O_6$ ve $Mg_2B_2O_5$ yapıları tarafından çevrelenen zirkonyum diborür yapısının, optimum koşullarda gerçekleştirilen çözündürme işleminden sonra ince taneli, poroz ağ yapısında olduğu görülmektedir. Ayrıca BET analizi sonucu optimum çözündürme şartlarında elde edilen liç ürününün ve ticari kalite ZrB_2 ’ün tane yüzey alanlarının sırasıyla 2.20 m^2/g ve 1.04 m^2/g olduğu görülmüştür.

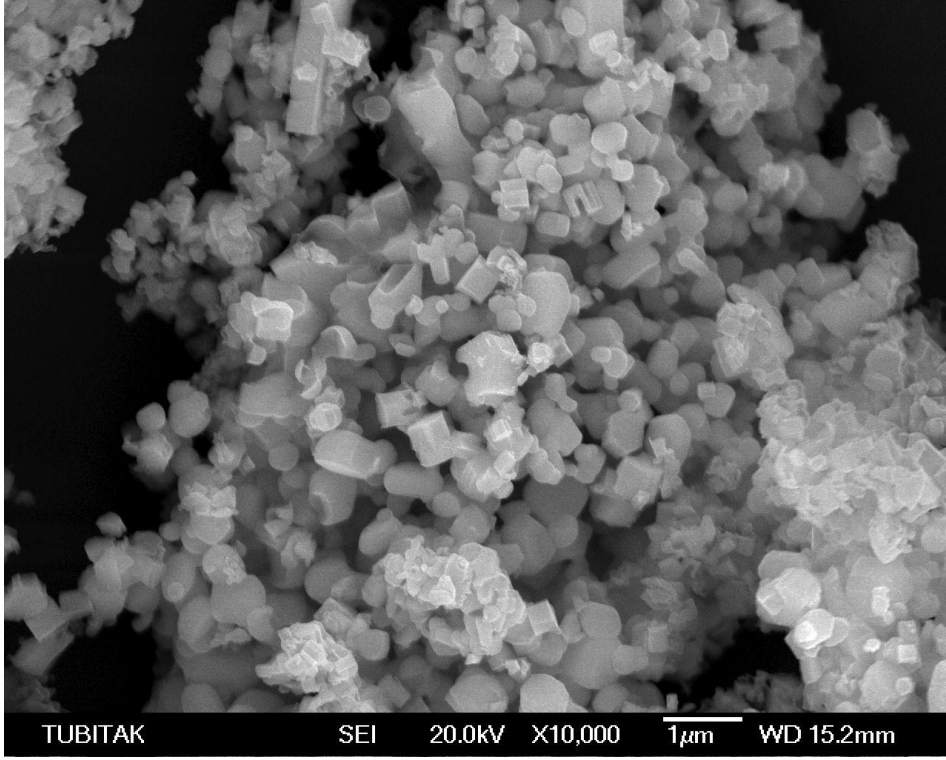


(a)

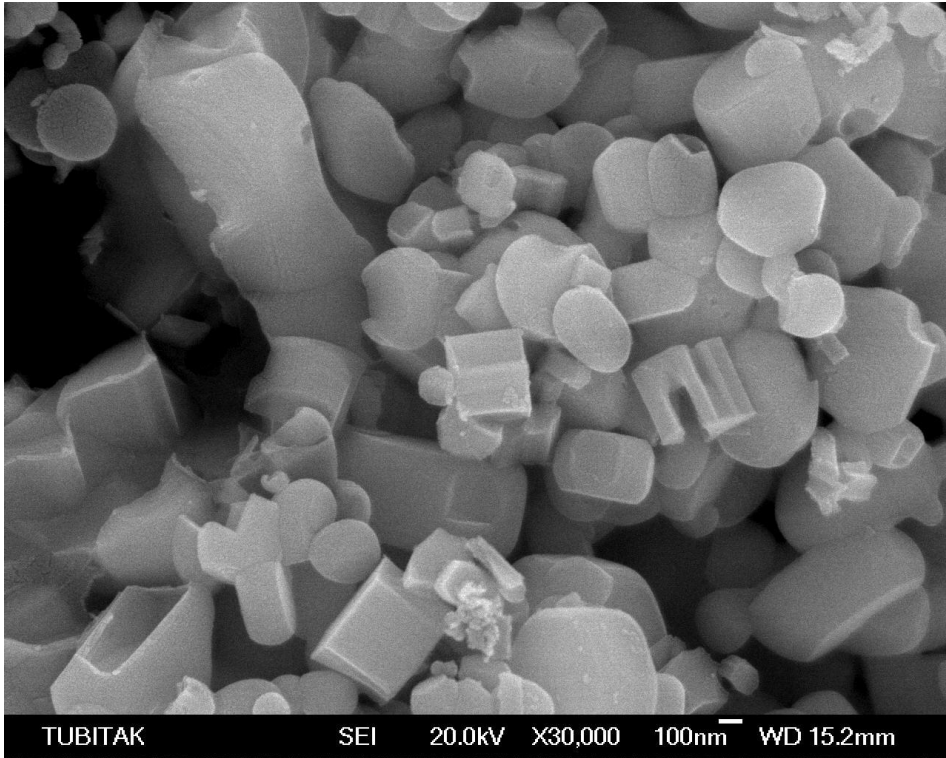


(b)

Şekil 4.21 : SHS ürününün SEM görüntüleri a) x10000 b) x30000.



(a)



(b)

Şekil 4.22 : Optimum koşullarda elde edilen liç ürününün SEM görüntüleri
a) x10000 b) x30000.

4.4 Aşamalı SHS ve Çözündürme Deneylerinin Sonuçları ve İrdelemeler

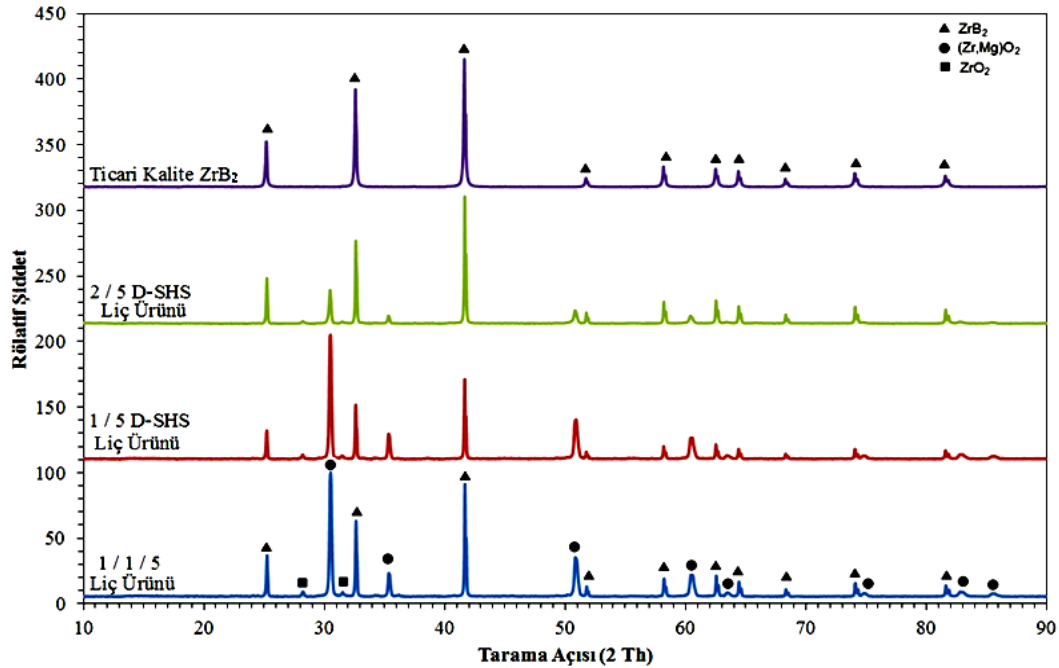
Aşamalı SHS deneylerinde iki farklı deney gerçekleştirilmiş olup, deneylerde farklı oranlarda ilave edilen B_2O_3 ve Mg' un etkisi incelenmiştir.

Aşamalı SHS deneylerinin ikinci aşamasında, $ZrO_2/B_2O_3/5Mg$ hammadde oranlarına sahip karışımlardan elde edilen SHS ürünlerinin çözündürülmesiyle elde edilen liç ürünleri kullanılmıştır. Elde edilen liç ürünleri, 1/5 ve 2/5 (B_2O_3 / Mg) oranlarında karışımlarla reaksiyona sokulmuştur. Elde edilen ikincil SHS ürünleri en uygun koşullar (%200 sto. HCl, 1/10 K/S, 80 °C, 1 saat) ile çözündürme işlemine tabi tutulmuştur. Çizelge 4.10'da ikincil SHS deneylerinde kullanılan hammadde mol oranları ve ağırlıkları ile elde edilen ürün miktarı verilmiştir.

Çizelge 4.10 : İkincil SHS deneylerinde kullanılan hammadde mol oranları ve ağırlıkları ile elde edilen ürün miktarı.

Deney Adı	B_2O_3/Mg (mol/mol)	Liç ürünü (g)	B_2O_3 (g)	Mg (g)	Toz Karışım (g)	Ürün (g)
Zr17	1/5	4	1,46	2,54	8	4,8
Zr18	2/5	4	2,14	1,86	8	6

Şekil 4.23'de birinci liç ürünü, ikinci liç ürünleri ve ticari kalite ZrB_2 'ün karşılaştırmalı XRD analizleri verilmektedir.



Şekil 4.23 : Birinci liç ürünü, ikinci liç ürünleri ve ticari kalite ZrB_2 'ün karşılaştırmalı XRD analizleri.

Çizelge 4.11 ve Çizelge 4.12’de XRD/Rietveld Analizi ile belirlenen birinci ve ikinci aşama SHS ve liç ürünlerinin tahmini yüzde ağırlıkları verilmiştir.

Çizelge 4.11 : XRD/Rietveld Analizi ile belirlenen birinci SHS ve liç ürünlerinin tahmini yüzde ağırlıkları.

Ürün	Bileşim, % Ağ.				
	ZrB ₂	MgO	ZrO ₂	(Zr, Mg)O ₂	Mg ₃ B ₂ O ₆
1.SHS	28,3	56,9	0,1	6,7	8,1
1.Liç	31,7	0	4,4	63,9	0

Çizelge 4.12 : XRD/Rietveld Analizi ile belirlenen ikinci SHS ve liç ürünlerinin tahmini yüzde ağırlıkları.

Ürün		Bileşim, % Ağ.					
		ZrB ₂	MgO	Mg	ZrO ₂	(Zr, Mg)O ₂	Mg ₃ B ₂ O ₆
2.SHS	1/5	20,7	26,7	26,7	0,9	24,9	0
	2/5	35,1	18,9	0	0	5,6	40,3
2.Liç	1/5	24,6	0	0	3,9	71,5	0
	2/5	67,3	0	0	0,8	31,8	0

Gerçekleştirilen ilk SHS deneyi ve ardından çözündürme işleminden sonra ilk liç ürününün ZrB₂, ZrO₂ ve (Zr, Mg)O₂ fazlarını içerdiği tespit edilmiştir. Elde edilen bu ürünün tekrardan reaksiyonlara tabi tutulmasıyla ZrO₂ ve (Zr, Mg)O₂ fazlarının ZrB₂ fazına dönüştürülmesi amaçlanmıştır. Gerçekleştirilen ilk ikinci SHS deneyi sonucunda reaksiyona girmeyen Mg yapısı ve (Zr, Mg)O₂ konsantrasyonunda artış görülmüştür. Ardından gerçekleştirilen çözündürme deneyi ile elde edilen ikinci liç ürününün XRD/Rietveld analizi sonucu, ürünlerdeki (Zr, Mg)O₂ oranının % 71,5 gibi yüksek bir değer olduğu görülmüştür. Bu sonucun, 1/5 (B₂O₃/Mg) oranındaki B₂O₃ miktarının ZrB₂ oluşumu için yetersiz kalması ve fazla Mg’un, (Zr, Mg)O₂ yapısına katılması ile meydana geldiği düşünülmüştür. Son ikinci SHS deneyi ile 2/5 (B₂O₃/Mg) oranına sahip karışımdan elde edilen ürün içerisinde ZrO₂ ve (Zr, Mg)O₂ yapılarında azalma ve Mg₃B₂O₆ oluşumu görülmüştür. Ardından gerçekleştirilen çözündürme deneyi ile elde edilen ikinci liç ürününün XRD/Rietveld analizi sonucu, ürünlerdeki (Zr, Mg)O₂ oranının % 31,8 olduğu görülmüştür. Reaksiyon karışımında kullanılan B₂O₃ miktarındaki artış ile (Zr, Mg)O₂ yapısının azalıp ZrB₂

oluşumuna katıldığı görülmüştür. Aşamalı SHS deneyi sonucu, tahmini olarak % 31,7 ZrB₂ içeriğine sahip ürünün tekrardan reaksiyona sokulmasıyla ZrB₂ oranı yaklaşık % 67,3 oranlarına ulaşmıştır.

5. GENEL SONUÇLAR

1. Bu çalışmada, kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi yöntemi (SHS) ile ZrB_2 tozunun üretim koşulları araştırılmıştır. SHS ve çözümlendirme deneyleri olmak üzere iki aşamadan oluşan deneyler sonucu, yüksek safiyette ince toz boyutuna sahip olan zirkonyum diborür tozlarının SHS yöntemiyle başarıyla üretilbildiği görülmüştür.
2. SHS deneylerinde, zirkonyum kaynağı olarak ZrO_2 , redükleyici hammadde kaynağı olarak Mg, bor kaynağı olarak H_3BO_3 ' ün kalsinasyonu ile elde edilen ise B_2O_3 kullanılmıştır. Deneylerde şamot pota kullanılmış olup tüm deneyler Argon atmosferi altında gerçekleştirilmiş deneylerin sonucunda süngerimsi sinterleşmiş siyah renkte ürünler elde edilmiştir.
3. SHS deneyleri öncesi uygun deney koşullarının belirlenmesi amacıyla FactSage 6.1 programı ile termodinamiksel simülasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Deneylerin tümünde, FactSage 6.1 programıyla gerçekleştirilen termodinamik hesaplamalar dikkate alınarak ZrO_2 mol oranı sabit tutulmuş ve değişen B_2O_3 ve Mg oranının SHS ürününe olan etkisi incelenmiştir. Hammadde mol oranları (ZrO_2 : B_2O_3 :Mg), 1:(1–3):(5–7) olarak belirlenmiştir.
4. XRD analizi sonucu deneyinden elde edilen ürünün içerisinde yer alan ana yapılar ZrO_2 ve MgO bileşikleridir. Diğer yapılar ise ZrO_2 , (Zr, Mg) O_2 , Zr_3O , $Mg_3B_2O_6$, $Mg_2B_2O_5$ fazlarıdır.
5. Gerçekleştirilen SHS deneyleri sonucu, en uygun deney koşullarına hammadde mol oranları (ZrO_2 : B_2O_3 :Mg), 1/3/6 olarak uygulanan deneyler ile ulaşılmıştır. Bu oranlarla gerçekleştirilen SHS deneyleri sonucunda asit çözümlendirmesi ile uzaklaştırılamayan yapılar görülmemektedir. Çözümlendirme deneylerinde hammadde mol oranları 1/3/6 (ZrO_2 : B_2O_3 :Mg) olan SHS ürünleri kullanılmıştır.
6. SHS ürünü içerisindeki MgO, $Mg_3B_2O_6$ ve $Mg_2B_2O_5$ yapıları HCl asit ile çözümlendirilerek, yapıdan uzaklaştırılmıştır. Çözümlendirme deneyleri, elde edilen tüm ürünler için HCl asit çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiştir. Deneylerden

elde edilen ürünlerin çözümlendirilmesinde sıcaklık, süre ve asit konsantrasyonunun etkileri incelenmiştir.

7. Deneyler sonrası en uygun çözümlendirme işlemi; 1/20 K/S oranında 60 dakika sürede ve 80 °C çözelti sıcaklığında 1,88 M HCl asit çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.
8. En uygun çözümlendirme koşulları ile gerçekleştirilen çözümlendirme sonucunda safsızlıklar giderilmiştir. Ancak çok az miktarda reaksiyona girmeyen ZrO_2 kalmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] **Habashi, F.**, 1997: Boron, in *Handbook of Extractive Metallurgy*, Vol. 4, pp. 1985-2028, Wiley-VCH, New York, USA.
- [2] **Setoudeh, N. and Welham N.J.**, 2005: Formation of zirconium diboride by room temperature mechanochemical reaction between ZrO_2 , B_2O_3 and Mg, *Journal of Alloys and Compounds*, **420**, 225-228.
- [3] **Fahrenholtz, W.G. and Hilmas, E.G.**, 2007: Refractory Diborides of Zirconium and Hafnium, *J. Am. Ceramic Soc.*, **90** (5), 1347-1364.
- [4] **Mishra, S.K., Das, S. and Pathak, L.C.**, 2003: Defect structures in zirconium diboride powder prepared by self-propagating high-temperature synthesis, *Materials Science and Engineering*, **A364**, 249-255.
- [5] **Habashi, F.**, 1997: Boron, in *Handbook of Extractive Metallurgy*, Vol. 4, pp. 1431-1458, Wiley-VCH, New York, USA.
- [6] **Gambogi, J.**, 2010: Zirconium and Hafnium, in *Mineral Commodity Summaries* 2010, pp. 186-187, United States Government Printing Office, Washington, USA.
- [7] **Carter, C.B. and Norton, M.G.**, 2007: Ceramic Materials Science and Engineering, Springer Science and Business Media, New York, USA.
- [8] **Lyday, P.A.**, 2007: Boron, in *Mineral Commodity Summaries* 2007, pp. 34-35 United States Government Printing Office, Washington, USA.
- [9] **FactSage 6.1**, *Thermochemical Software for WindowsTM*. Thermfact Ltd. – GTT Technologies,
- [10] **Çamurlu, H.E. & Maglia, F.**, 2008: Preparation of nano-size ZrB_2 powder by self-propagating high-temperature synthesis, *Journal of the European Ceramic Society*, **29**, 1501-1506.
- [11] **Khanra, A.K., Pathak, L.C. & Godkhindi, M.M.**, 2007: Double SHS of ZrB_2 powder, *Journal of Materials Processing Technology*, **202**, 386-390.
- [12] **Zhu, S., Fahrenholtz, W.G., Hilmas, G.E. and Zhang, S.C.**, 2007: Pressureless sintering of carbon-coated zirconium diboride powders, *Journal of Alloys and Compounds*, **420**, 225-228.
- [13] **Weimer, A.W.**, 2007: *Carbide, nitride, and boride materials synthesis and processing*, Chapman & Hall, London, UK.
- [14] **Kumar, M.S., Samar, D., Prakash, G.R. and Ramachandra, R.P.**, 2004: Process for the production of zirconium boride powder, *United States Patent* No: 20040022712, dated 05.02.2004.

- [15] **Kim, J.J. and McMurtry, C.H.**, 1985: TiB₂ powder production for engineered ceramics, *Ceramic Engineering Science Proceedings*, **6**, 1313-1320.
- [16] **Nicholson, K.C. and Falls, N.**, 1951: Method of making metal borides, *United States Patent* No: 2957754, dated 25.10.1960.
- [17] **Puszynski, J.A.**, 1997: Thermochemistry and kinetics, in *Carbide, nitride and boride materials synthesis and processing*, pp. 183-228, Chapman & Hall, London, UK.
- [18] **Weimer, A.W.**, 1997: Thermal Aerosol Processes, in *Carbide, nitride and boride materials synthesis and processing*, pp. 307-342, Chapman & Hall, London, UK.
- [19] **Brynestad, J. and Bamberger, C.E.**, 1983: Preparation of titanium diboride powder, *United States Patent* No: 4503021, dated 05.03.1985.
- [20] **Hoekje, H.H.**, 1979 : Submicron titanium boride powder and method for preparing same, *United States Patent* No: 4282195, dated 04.08.1981.
- [21] **Becker, A.J.**, 1982: Production of zirconium diboride powder in a molten salt bath, *United States Patent* No: 4414188, dated 08.11.1983.
- [22] **Gutmanas, E.Y. and Gotman, I.**, 1999: Dense high-temperature ceramics by thermal explosion under pressure, *Journal of European Ceramic Society*, **19**, 2381-2393.
- [23] **Nersisyan, H.H., Lee, J.H. and Won, C.W.**, 2005: A study of tungsten nanopowder formation by self-propagating high-temperature synthesis, *Combustion and Flame*, **142**, 241–248.
- [24] **Yeh, C.L. and Hsu, W.S.**, 2007: Preparation of MoB and MoB-MoSi₂ composites by combustion synthesis in SHS mode, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. **440**, No. 1-2, 193-198.
- [25] **Yukhvid, V. I.**, 1992: Modifications of SHS processes, *Pure & Appl. Chem.*, Vol. **64**, No. 7, 977-988.
- [26] **Url-1**, <<http://www.ism.ac.ru>>, alındığı tarih 21.04.2008.
- [27] **Munir, Z.A. and Tamburini, U.A.**, 1989: Self-propagating exothermic reactions: The synthesis of high-temperature materials by combustion, *Mater. Sci. Rep.*, Vol. **3**, No.7-8, 227-365.
- [28] **Pacheco, M.M.**, 2007: “Self-sustained high-temperature reactions-initiation, propagation and synthesis”, Ph.D. Thesis, Delft University of Technology, Netherlands.
- [29] **Yucel, O., Sahin, F.C. and Tekin, A.**, 1996: The Preparation of ferroboron and ferrovanadium by aluminothermic reduction, *High Temperature Materials and Processes*, Vol. **15**, No. 1-2, pp. 103-109.
- [30] **Demircan, U.**, 2004: “Magnezyotermik yöntemle TiB₂ üretimi”, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İTÜ, İstanbul.

- [31] **Alkan, M.**, 2008: “Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi yöntemi ile bor karbür tozu üretimi”, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İTÜ, İstanbul.
- [32] **Yazıcı, S.**, 2009: “Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi yöntemi ile tungsten borür tozu üretimi”, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İTÜ, İstanbul.
- [33] **Url-2** < <http://www.mindat.org>>, alındığı tarih 23.12.2007.

EKLER

EK A. Çizelgeler

EK A. Çizelgeler

Çizelge A.1 : SHS deneylerinde kullanılan hammadde mol oranları, hammadde ve ürün miktarları

Deney Adı	ZrO ₂ /B ₂ O ₃ /Mg (mol/mol/mol)	ZrO ₂ (g)	B ₂ O ₃ (g)	Mg (g)	Liç Ürünü (g)	Toz Karışım (g)	Ürün (g)
Zr2	1/1/5	19,6	11,0	19,4	-	50	31,5
Zr6	1/1/7	44,11	24,9	60,91	-	130	92,82
Zr7	1/2/7	14,26	16,10	19,66	-	50	35,43
Zr8	1/3/7	24,54	41,58	33,88	-	100	96,2
Zr9	1/2/6	30,18	34,10	35,72	-	100	91,4
Zr10	1/3/6	25,78	43,70	30,52	-	100	99,2
Zr11	1/2,5/6	27,81	39,28	39,92	-	100	99,5
Zr12	1/1/6	36,38	20,56	43,06	-	100	99,8
Zr13	1/2/5	32,09	36,26	31,65	-	100	99,6
Zr14	1/3/5	27,16	46,04	26,79	-	100	99,2
Zr15	1/3/6	25,78	43,70	30,52	-	100	99,6
Zr16	1/1/5	39,2	22,0	38,8	-	100	90,5
Zr17	-1/5	-	1,46	2,54	4	8	4,8
Zr18	-2/5	-	2,14	1,86	4	8	6

Çizelge A.2 : SHS deney ürünlerinin çözömlendirme şartları

Deney Adı	Numune (g)	K/S oranı	Konsantrasyon (M/asit)	Stokiyometri (%)	Süre (dk)	Sıcaklık (°C)	Ürün (g)
Zr10L1	5	1/10	2,46	200	60	80	-
Zr10L2	5	1/20	2,50	200	60	80	0,581
Zr10L3	5	1/20	1,90	150	60	80	0,555
Zr10L4	5	1/20	2,50	200	30	80	1,162
Zr10L5	5	1/20	1,25	100	60	80	1,105
Zr10L6	5	1/20	1,90	150	45	80	0,771
Zr10L7	5	1/20	1,90	150	60	80	0,660
Zr10L8	5	1/20	1,60	125	60	70	1,150

Çizelge A.3 : SHS deney ürünlerinin çözünörlük değeri sonuçları

Deney Adı	Stok (ml)	Zr (ppm)	B (ppm)	Mg (ppm)
Zr10L2	500	709	972	2687
Zr10L3	500	926	1050	3052
Zr10L4	500	276	884	2910
Zr10L5	500	496	873	2804
Zr10L6	500	479	1051	3115
Zr10L7	500	608	1007	3028
Zr10L8	500	464	842	2731

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Burcu Akkaş

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul, 03.06.1984

Lisans Üniversitesi: Marmara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 2008

Yayın Listesi:

- **Akkas B.,**Alkan M., Derin B. and Yücel O., 2010: Production of Zirconium Diboride Powder by Self Propagating High Temperature Synthesis.CIMTEC 2010, 12th International Ceramics Congress, June 6-11,2010 Faenza, Italy.
- **Akkas B.,**Alkan M., Derin B. and Yücel O., 2010: Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi Yöntemi ile Zirkonyum Diborür Tozu Üretimi. 3.Endüstriyel Fırınlar ve Refrakterler Sempozyumu, 29-30 Nisan 2010 Sakarya, Türkiye.

