

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YERLİ HAMMADDELERDEN HAREKETLE TiB_2 ESASLI
İLERİ TEKNOLOJİ SERAMİKLERİN ÜRETİLMESİ**

DOKTORA TEZİ

Ahmet TURAN

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı

EYLÜL 2014

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YERLİ HAMMADDELERDEN HAREKETLE TiB_2 ESASLI
İLERİ TEKNOLOJİ SERAMİKLERİN ÜRETİLMESİ**

DOKTORA TEZİ

**Ahmet TURAN
(506092408)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Onuralp YÜCEL

EYLÜL 2014

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506092408 numaralı Doktora Öğrencisi **Ahmet TURAN**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**YERLİ HAMMADDELERDEN HAREKETLE TiB₂ ESASLI İLERİ TEKNOLOJİ SERAMİKLERİN ÜRETİLMESİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

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

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Filiz ÇINAR ŞAHİN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Mehmet Niyazi ERUSLU
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Arif Nihat GÜLLÜOĞLU
Marmara Üniversitesi

Prof. Dr. Nilgün KUŞKONMAZ
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **5 Ağustos 2014**
Savunma Tarihi : **10 Eylül 2014**

Aileme,

ÖNSÖZ

Bilindiği üzere Türkiye dünya bor cevheri rezervlerinin önemli bir kısmına sahiptir. Ağırlıklı olarak ülkemizde cevher ve ara ürün formunda piyasaya sunulan bor ürünlerinin yüksek katma değerli son ürünler olarak üretilmesi de bir zorunluluk haline gelmiştir. Hazırlanan bu tez çalışmasının ülkemizde yüksek katma değerli bor ürünlerinin üretilmesine katkı sağlaması temenni edilmektedir.

Tez çalışmamın danışmanlığını yaparak bu çalışmanın gerçekleşmesini sağlayan hocam Prof. Dr. Onuralp Yücel'e teşekkür ederim. Ayrıca çalışmam süresince benden yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. Niyazi Eruslu'ya, tez çalışmasının izleme komitesi üyeleri Prof. Dr. Arif Nihat Güllüoğlu'na ve Prof. Dr. Filiz Çınar Şahin'e ve değerli katkılarından dolayı Prof. Dr. Gültekin Göller'e teşekkürü bir borç bilirim.

Analiz ve deneysel çalışmalardaki yardımlarından dolayı Tek. Talat Alpak'a, Tek. Hasan Dinçer'e, Tek. Hüseyin Sezer'e, Yük. Kim. Hakan Morcalı'ya, Yük. Kim. İnci Kol'a, Met. Müh. Emre Tekoğlu'na, Met. Müh. Candeniz Uysal'a, Met. Müh. Meral Cengiz'e, Met. Yük. Müh. Barış Yavaş'a, Met. Yük. Müh. Mustafa Güven Gök'e, Met. Yük. Müh. Burcu Apak'a, Met. Yük. Müh. Mehmet Buğdaycı'ya, Met. Yük. Müh. Önder Güney'e, Met. Yük. Müh. Murat Alkan'a, Yrd. Doç. Dr. Tolga Tavşanoğlu'na, Yrd. Doç. Dr. Şeref Sönmez'e ve Doç. Dr. Bora Derin'e çok teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasının proje aşamasındaki maddi desteğinden dolayı İstanbul Teknik Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Depatmanı'na teşekkür ederim.

Ayrıca, bana her zaman destek olan annem Semra Turan'a, babam Necdet Turan'a, eşim Deniz Turan ve oğlum Tuna Turan'a çok teşekkürlerimle.

Eylül 2014

Ahmet Turan
(Metalurji ve Malz. Yük. Müh.)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xxiii
SUMMARY	xxv
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. TiB ₂ 'NİN YAPISI, ÖZELLİKLERİ VE ÜRETİMİ.....	5
2.1 Metal Borürler, Geçiş Metali Diborürleri ve TiB ₂	5
2.2 Fiziksel Özellikleri	8
2.3 Kimyasal Özellikleri	10
2.4 Ti-B Faz Diyagramı	11
2.5 TiB ₂ 'nin Sentezi	12
2.5.1 Karbotermik sentez	12
2.5.1.1 Ticari ölçekte karbotermik TiB ₂ üretimi	13
2.5.1.2 Laboratuvar ölçeğinde karbotermik TiB ₂ üretimine ilişkin çalışmalar	15
2.5.2 Metalotermik sentez	18
2.5.3 Elementel Ti ve B'den TiB ₂ sentezi.....	18
2.5.4 Diğer sentez yöntemleri	19
2.6 TiB ₂ 'nin Sinterlenmesi	21
2.6.1 Sıcak pres (HP)	25
2.6.2 Spark Plazma Sinterleme (SPS).....	29
2.6.3 Diğer sinterleme yöntemleri.....	29
2.7 TiB ₂ 'nin Kullanım Alanları.....	32
2.8 TiB ₂ Hakkında Ekonomik Veriler.....	34
3. TiB ₂ 'NİN KENDİLİĞİNDEN İLERLEYEN YÜKSEK SICAKLIK SENTEZİ	37
3.1 Yanma Sentezi.....	37
3.2 SHS'nin Tarihçesi	39
3.3 SHS'nin Temel Prensipleri.....	40
3.3.1 Termodinamik değerlendirme	41
3.3.2 Kinetik değerlendirme.....	43
3.3.3 Reaktanların tane boyunun, tane şeklinin ve sıkıştırılmasının etkileri	45
3.3.4 Reaksiyonların başlatılması	46
3.3.5 Fonksiyonel ilavelerin etkisi	47
3.3.6 Yer çekiminin etkisi	47
3.4 SHS Teknolojileri ve Uygulama Alanları	49
3.5 SHS Yöntemi ile TiB ₂ Üretimine İlişkin Çalışmalar	52
4. TiB ₂ 'NİN SPARK PLAZMA SİNERLEMESESİ.....	55

4.1 Spark Plazma Sinterleme (SPS) Hakkında Genel Bilgiler	55
4.2 SPS'nin Tarihçesi	56
4.3 SPS'nin Temel Prensipleri	57
4.3.1 SPS sisteminin genel yapısı.....	57
4.3.2 DC Pals elektrik akımının sinterlenecek tozlara etkileri	58
4.4 SPS Proseslerinin Modellenmesi.....	61
4.5 SPS ile Monolitik TiB ₂ Sinterlenmesine İlişkin Çalışmalar.....	62
5. FİZİKSEL BUHAR BİRİKTİRME PROSESİ VE PROSESTE	
KULLANILAN HEDEF MALZEMELER.....	65
5.1 Sıçratma Biriktirme	65
5.1.1 DC magnetron sıçratma.....	66
5.1.2 Hedef malzemeler	67
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	71
6.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Hammaddeler.....	71
6.1.1 SHS çalışmalarında kullanılan hammaddeler	71
6.1.2 SPS çalışmalarında kullanılan hammaddeler	72
6.2 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Teçhizatlar ve Karakterizasyon Cihazları.....	74
6.2.1 SHS çalışmalarında kullanılan teçhizatlar ve karakterizasyon cihazları... ..	74
6.2.2 SPS çalışmalarında kullanılan teçhizatlar ve karakterizasyon cihazları	75
6.2.3 PVD çalışmalarında kullanılan teçhizatlar ve karakterizasyon cihazları	78
6.3 Deneylerin Yapılışı.....	78
6.3.1 SHS deneylerinin yapılışı.....	80
6.3.1.1 SHS deneyleri.....	80
6.3.1.2 Liç deneyleri.....	81
6.3.2 Sinterleme deneylerinin yapılışı.....	83
6.3.2.1 Ticari kalite TiB ₂ tozlarının SPS deneyleri	83
6.3.2.2 Mekanik olarak aktive edilmiş ticari kalite TiB ₂ tozlarının SPS deneyleri	84
6.3.2.3 SHS ile sentezlenmiş TiB ₂ tozlarının basınçsız sinterlenmesi	85
6.3.2.4 SHS ile sentezlenmiş TiB ₂ tozlarının SPS deneyleri	86
6.3.3 PVD yöntemi ile TiB ₂ ince film kaplamaların üretilmesi	86
7. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN SONUÇLARI.....	89
7.1 SHS Çalışmalarının Sonuçları.....	89
7.1.1 Termodinamik modelleme sonuçları.....	89
7.1.2 XRD sonuçları.....	92
7.1.3 SHS ürünlerinin liç keklerinin kantitatif analiz sonuçları ve liç çözeltilerinin kimyasal analizleri	97
7.1.4 Liç esnasında çözelti sıcaklıklarının ve H ⁺ konsantrasyonlarının değişimi	98
7.1.5 Spesifik yüzey alanı sonuçları.....	99
7.1.6 SEM sonuçları.....	101
7.1.7 SHS ürünlerinin kademeli liç işlemi	102
7.2 SPS Çalışmalarının Sonuçları.....	103
7.2.1 Yoğunluk sonuçları	103
7.2.2 Sertlik sonuçları.....	107
7.2.3 Ortalama tane boyutu sonuçları.....	110
7.2.4 SEM sonuçları.....	113
7.2.5 XRD sonuçları.....	119
7.2.6 Mekanik olarak aktive edilen ticari kalite TiB ₂ tozlarının SPS'si	121

7.2.7 SHS ile sentezlenen TiB_2 tozlarının basınçsız sinterleme ile sinterlenmesi	129
7.2.8 SHS ile sentezlenen TiB_2 tozlarının SPS ile sinterlenmesi.....	131
7.3 PVD Çalışmalarının Sonuçları	134
8. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN SONUÇLARININ İRDELENMESİ.....	137
8.1 SHS Çalışmalarının Sonuçlarının İrdelenmesi.....	137
8.1.1 Termodinamik modelleme çalışmaları.....	137
8.1.2 SHS çalışmaları.....	138
8.1.3 Liç çalışmaları.....	138
8.1.4 Liç keklerinin spesifik yüzey alanı sonuçları.....	139
8.1.5 İlave liç işlemleri.....	139
8.2 SPS Çalışmalarının Sonuçlarının İrdelenmesi	140
8.2.1 Ticari kalite TiB_2 tozlarının monolitik olarak SPS ile sinterlenmesi.....	140
8.2.2 Mekanik olarak aktive edilen ticari kalite TiB_2 tozlarının SPS ile sinterlenmesi	141
8.2.3 SHS ile sentezlenen TiB_2 tozlarının monolitik olarak basınçsız sinterleme ile sinterlenmesi	143
8.2.4 SHS ile sentezlenen TiB_2 tozlarının monolitik olarak SPS ile sinterlenmesi	143
8.3 PVD Çalışmalarının Sonuçlarının İrdelenmesi	144
9. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	145
9.1 SHS Sonuçları	145
9.2 SPS Sonuçları.....	146
9.3 PVD Sonuçları.....	148
9.4 Öneriler.....	148
KAYNAKLAR	151
ÖZGEÇMİŞ.....	157

KISALTMALAR

AAS	: Atomik Absorbsiyon Spektrometresi
BET	: Brunauer-Emmett-Teller
CS	: Combustion Synthesis, Yanma Sentezi
DC	: Direct Current, Doğru Akım
EDS	: Energy Dispersive X-ray Spectrometer, Enerji Dağıtıcı X-ışınları Spektrometresi
HP	: Hot Press, Sıcak Pres
HIP	: Hot Izostatic Press, Sıcak İzostatik Pres
HP-HT	: High Pressure-High Temperature, Yüksek Basınç-Yüksek Sıcaklık
PVD	: Physical Vapor Deposition, Fiziksel Buhar Biriktirme
SEM	: Scanning Electron Microscope, Taramalı Elektron Mikroskobu
SHS	: Self-propagating High-temperature Synthesis, Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi
SPS	: Spark Plazma Sinterleme
VCS	: Volume Combustion Synthesis, Hacim Yanma Sentezi
XRD	: X-ray Diffraction Spectrometer, X-ışınları Difraksiyon Spektrometresi
XRF	: X-ray Floeuresans Spectrometer, X-ışınları Floresans Spektrometresi
YHÇ	: Yüksek Hız Çeliği

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1 : TiB_2 'nin fiziksel özelliklerinin sıcaklığa bağlı değişimi.....	9
Çizelge 2.2 : Reaktiflerin ve işlem şartlarının TiB_2 'nin çözünürlüğüne veya dekompozisyonuna ve oksidasyon derecesine olan etkileri.....	10
Çizelge 2.3 : TiB_2 'nin ısı kapasitesinin hesaplanmasında kullanılan sabitler.....	10
Çizelge 2.4 : TiB_2 'nin oluşum entalpisi, oluşum serbest enerjisi, entropi ve ergime ısısı değerleri.....	11
Çizelge 2.5 : Bazı karbotermik olarak sentezlenmiş ticari TiB_2 tozlarının içerik ve özellikleri.....	14
Çizelge 2.6 : Sinterlemenin başlangıç aşamasında malzeme transferinin yolları, kaynakları ve malzeme transferine sebep olan olaylar.....	23
Çizelge 2.7 : Çeşitli çalışmalarda sıcak pres yöntemi ile sinterlenen monolitik TiB_2 seramiklerin deneysel çalışmalarındaki optimum şartlardan elde edilen bağıl yoğunluk ve sertlik değerleri.....	28
Çizelge 2.8 : Çeşitli çalışmalarda farklı yöntemler ile sinterlenen monolitik TiB_2 seramiklerin deneysel çalışmalarındaki optimum şartlardan elde edilen bağıl yoğunluk ve sertlik değerleri.....	31
Çizelge 2.9 : TiB_2 'nin satış fiyatları	34
Çizelge 2.10 : Dairesel TiB_2 (%99,5) PVD-Sputtering hedef malzemelerin fiyatları.....	35
Çizelge 3.1 : Çeşitli silisitlerin T_{ad} değerleri ve termodinamik verileri.....	42
Çizelge 3.2 : Başlıca borür ve karbürler için T_{ad} değerleri.....	42
Çizelge 6.1 : SHS deneylerinde kullanılan hammadde ve fonksiyonel ilavelerin safiyet oranları.....	71
Çizelge 6.2 : SPS deneylerinde kullanılan ticari kalite TiB_2 tozunun kantitatif analiz sonuçları.....	73
Çizelge 6.3 : Liç deneylerinde kullanılan deney parametreleri.....	82
Çizelge 6.4 : Ticari kalite TiB_2 tozlarının monolitik olarak SPS ile sinterlenmesinde çalışılan deneysel parametreler.....	84
Çizelge 6.5 : Mekanik olarak aktive edilmiş ticari kalite TiB_2 tozlarının monolitik olarak SPS ile sinterlenmesinde çalışılan deneysel parametreler.....	85
Çizelge 6.6 : SHS ile sentezlenmiş TiB_2 tozlarının monolitik olarak SPS ile sinterlenmesinde kullanılan deneysel parametreler.....	86
Çizelge 6.7 : Ticari kalite TiB_2 tozlarının monolitik olarak SPS ile hedef malzeme şeklinde sinterlenmesinde kullanılan deneysel parametreler.....	86
Çizelge 6.8 : DC magnetron PVD cihazında kullanılan kaplama parametreleri...	87
Çizelge 7.1 : FactSage 6.3 ile hesaplanan çeşitli Mg stokiyometrilерinde ve farklı NaCl ve $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ilave oranlarında reaksiyonların spesifik ısı değerleri.....	92

Çizelge 7.2 : SHS deneysel çalışmalarında SHS ürünlerinin liç keklerinde ölçülen % ağırlıkça Ti, B ve Mg miktarları	97
Çizelge 7.3 : SHS deneysel çalışmalarında SHS ürünlerinin liç çözeltilerinde ölçülen Ti, B ve Mg miktarları	98
Çizelge 7.4 : SHS deneysel çalışmalarında liç keklerinin spesifik yüzey alanı değerleri	100
Çizelge 7.5 : SPS ile monolitik olarak sinterlenen ticari kalite TiB ₂ tozlarının bağıl yoğunluk değerleri.....	106
Çizelge 7.6 : SPS ile monolitik olarak sinterlenen ticari kalite TiB ₂ tozlarının sertlik değerleri.....	110
Çizelge 7.7 : SPS ile monolitik olarak sinterlenen ticari kalite TiB ₂ tozlarının ortalama tane boyutu değerleri.....	113
Çizelge 7.8 : TiB ₂ 'nin halkalı öğütücü ile gerçekleştirilen mekanik aktivasyon işleminde artan süre ile TiB ₂ tozlarının ortalama tane boyutunun ve Fe kontaminasyonunun değişimi.....	122
Çizelge 7.9 : TiB ₂ 'nin atritör ile gerçekleştirilen mekanik aktivasyon işleminde artan süre ile TiB ₂ tozlarının ortalama tane boyutunun değişimi.....	122
Çizelge 7.10 : Atritör kullanarak 60 dk. süre ile mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulan TiB ₂ tozunun W, C ve Co içeriği.....	123
Çizelge 7.11 : Başlangıçta 50 MPa basınç uygulanan ve argon atmosferi altında SPS ile sinterlenen mekanik olarak aktive edilmiş TiB ₂ numunelerinin mekanik özelliklerinin artan sinterleme sıcaklıkları ile değişimi.....	125
Çizelge 7.12 : Başlangıçta 50 MPa basınç uygulanan ve argon atmosferi altında SPS ile sinterlenen mekanik olarak aktive edilmiş TiB ₂ numunelerinin EDS sonuçları.....	128
Çizelge 7.13 : 1500 °C sıcaklıkta ve argon atmosferi altında, 60 dakika süre ile basınçsız sinterleme yöntemi kullanılarak sinterlenen SHS ile sentezlenmiş ve ticari kalite TiB ₂ numunelerinin yoğunluk, sertlik ve ağırlık değişimi değerleri.....	130
Çizelge 7.14 : 1500 °C sıcaklıkta ve argon atmosferi altında, 60 dakika süre ile basınçsız sinterleme yöntemi kullanılarak sinterlenen SHS ile sentezlenmiş ve ticari kalite TiB ₂ numunelerinin EDS sonuçları.....	130
Çizelge 7.15 : Başlangıçta 50 MPa basınç uygulanan ve argon atmosferi altında 1600 °C'de SPS ile sinterlenen TiB ₂ tozlarının sinterleme sonrası yoğunluk ve sertlik değerleri.....	132
Çizelge 7.16 : Başlangıçta 50 MPa basınç uygulanan, argon atmosferi altında 1600 °C'de SPS ile sinterlenen ve değişen oranlarda SHS ile sentezlenmiş TiB ₂ içeren numunelerin EDS sonuçları (ağ.%)....	133
Çizelge 7.17 : Magnetron sıçratma tekniği ile üretilen TiB ₂ ince film kaplamaların farklı kaplama sürelerinde ve farklı altlık malzemelerde elde edilen EDS sonuçları	136

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1 : Borürlerin yapısal elemanları.....	6
Şekil 2.2 : AlB ₂ tipi kristal yapı.....	7
Şekil 2.3 : TiB ₂ 'nin kristal yapısı.....	9
Şekil 2.4 : Ti-B ikili faz diyagramı.....	11
Şekil 2.5 : İtme fırınının şematik gösterimi.....	13
Şekil 2.6 : Karbotermik olarak sentezlenmiş TiB ₂ 'nin SEM mikrografları.....	14
Şekil 2.7 : 1400 °C'de sentezlenen TiB ₂ viskerler.....	16
Şekil 2.8 : Ergimiş Al reaksiyon sentezi ile üretilen TiB ₂ tozlarının SEM mikrografları.....	21
Şekil 2.9 : Farklı ortalama tane boyutlarındaki (0,8 µm ve 1,3 µm) Al ₂ O ₃ tozlarının artan sinterleme sıcaklığına bağlı olarak yoğunluk değerlerindeki değişim.....	22
Şekil 2.10 : Sinterlemenin başlangıç aşamasında malzeme transferinin yolları...	23
Şekil 2.11 : 0,8 µm ortalama tane boyutundaki Al ₂ O ₃ tozlarının basınçlı ve basınçsız sinterleme ile artan sinterleme sıcaklığına bağlı olarak yoğunluk değerlerindeki değişim.....	24
Şekil 2.12 : Sıcak pres sisteminin (HP) şematik gösterimi.....	25
Şekil 2.13 : HPHT sinterleme cihazına ait fotoğraf ve şematik resim.....	31
Şekil 2.14 : Çeşitli şekil ve boyutlardaki alüminyum buharlaştırma kayıkçıkları.....	32
Şekil 2.15 : Kare şekilli PVD-Sputtering hedef malzemeleri.....	33
Şekil 2.16 : TiB ₂ sermetlerin sertlik ve kırılma tokluğu değerlerinin geleneksel sementte karbürler ile karşılaştırılması.....	34
Şekil 3.1 : Yanma sentezinin tipleri.....	37
Şekil 3.2 : SHS'nin tarihçesi.....	40
Şekil 3.3 : TiC'ün SHS prosesinin şematik resmi.....	41
Şekil 3.4 : T _{ad} 'nin hesaplanmasının şematik gösterimi.....	43
Şekil 3.5 : SHS reaksiyonlarında yanma dalgasının ilerlemesiyle sıcaklığın, reaktan dönüşüm miktarlarının ve reaksiyon ısısının değişimi.....	44
Şekil 3.6 : Ti-C sisteminde SHS yanma dalgasının yayılımı.....	45
Şekil 3.7 : Birinci tip (katı yanma) reaksiyonlarında metal ortalama tane boyutunun yanma dalgası yayılma hızına etkisi.....	46
Şekil 3.8 : Mir Uzay İstasyonu'nda gerçekleştirilen SHS çalışmaları.....	48
Şekil 3.9 : Yüksek yer çekimi altında üretilmiş WC-Ni sementte karbür-Ni kompozit plaka.....	48
Şekil 3.10 : SHS sinterlemesi yolu ile üretilen farklı şekillerdeki parçalar.....	49
Şekil 3.11 : SHS ile ray kaynağı.....	51
Şekil 3.12 : SHS ince film kaplama örnekleri.....	52
Şekil 4.1 : SPS yöntemi ile sinterlenebilecek malzeme grupları.....	55

Şekil 4.2 : Deneysel çalışmalarda da kullanılan SPS Syntex marka ve SPS-7.40MK-VII model SPS cihazı.....	56
Şekil 4.3 : SPS sisteminin şematik resmi.....	57
Şekil 4.4 : SPS’de farklı on:off kombinasyonları için pals modelleri.....	58
Şekil 4.5 : SPS’de palslanmış elektrik akımının partiküllerden geçişi.....	59
Şekil 4.6 : SPS’de boyun oluşum mekanizması.....	60
Şekil 4.7 : ZrO ₂ ’nin SPS ile 1500 °C ve 56 MPa basınç altında sinterlenmesinde ANSYS ile hesaplanan ve deneysel çalışmalarda ölçülen SPS değerlerinin karşılaştırılması.....	61
Şekil 4.8 : SPS prosesinin 450. sn.’de kalıp sisteminin sıcaklık gradyanı.....	62
Şekil 5.1 : DC magnetron sıçratma cihazı kamarasının şematik gösterimi.....	66
Şekil 5.2 : Farklı malzemelerden üretilmiş, çeşitli şekil ve ölçülerdeki sıçratma hedef malzemeleri.....	67
Şekil 5.3 : Destek plakalı hedef malzemeler.....	68
Şekil 6.1 : SHS deneylerinde kullanılan hammaddelerden TiO ₂ , B ₂ O ₃ ve Mg’nin XRD paternleri.....	72
Şekil 6.2 : SHS deneylerinde kullanılan Mg’nin tane boyut dağılımı.....	72
Şekil 6.3 : SPS deneylerinde kullanılan ticari kalite TiB ₂ tozunun XRD paterni..	73
Şekil 6.4 : SPS deneylerinde kullanılan TiB ₂ tozunun tane boyut dağılımı.....	73
Şekil 6.5 : SPS deneylerinde kullanılan TiB ₂ tozunun SEM mikrografı.....	74
Şekil 6.6 : SHS deney düzeneğinin ve liç deney düzeneğinin şematik gösterimi..	75
Şekil 6.7 : SPS çalışmalarında kullanılan SPS Syntex marka ve 7.40MK-VII model sinterleme cihazı.....	76
Şekil 6.8 : Mekanik aktivasyon çalışmalarında kullanılan Union Process marka atritör.....	77
Şekil 6.9 : Basınçsız sinterleme deneyinde kullanılan soğuk izostatik pres ve yüksek sıcaklık tüp fırını.....	77
Şekil 6.10 : Deneysel çalışmaların iş-akış şeması.....	79
Şekil 6.11 : %100 Mg stokiometrisinde ve %5 MgSO ₄ ·7H ₂ O ilavesi ile Ar atmosferi altında gerçekleştirilen deneysel çalışmada reaksiyonun gerçekleşmesi.....	81
Şekil 6.12 : SHS ürünü TiB ₂ tozlarının HCl liçi ile saflaştırılması.....	82
Şekil 6.13 : Soğuk izostatik pres ile 300 MPa basınç uygulayarak şekillendirilmiş ve 1500 °C’de 60 dk. basınçsız sinterlenmiş TiB ₂ numuneleri.....	85
Şekil 6.14 : Ticari kalite TiB ₂ tozlarından PVD hedef malzemenin hazırlanması ve DC magnetron sıçratma cihazına yerleştirilmesi.....	87
Şekil 7.1 : Reaktan toz karışımındaki Mg stokiometrisinin ürünlerin kompozisyonuna olan etkileri.....	89
Şekil 7.2 : 100% Mg stokiometrisindeki reaktan karışımına NaCl ilavesinin ürünlerin kompozisyonuna olan etkileri.....	90
Şekil 7.3 : 100% Mg stokiometrisindeki reaktan karışımına MgSO ₄ ·7H ₂ O ilavesinin ürünlerin kompozisyonuna olan etkileri.....	90
Şekil 7.4 : Reaktarlarda artan Mg miktarlarına %2,5 ve %5,0 oranlarında NaCl ve MgSO ₄ ·7H ₂ O ilavelerinin reaksiyonların adyabatik sıcaklıklarına olan etkileri.....	91
Şekil 7.5 : Değişen Mg stokiometrilere ile ve açık atmosfer altında gerçekleştirilen SHS deneylerinin ürünlerinin XRD paternleri.....	92

Şekil 7.6 : Değişen Mg stokiyometrilere ile ve açık atmosfer altında gerçekleştirilen SHS deneylerinin ürünlerinin liç sonrası XRD paternleri.....	93
Şekil 7.7 : Değişen Mg stokiyometrilere ile ve argon atmosferi altında gerçekleştirilen SHS deneylerinin ürünlerinin XRD paternleri.....	94
Şekil 7.8 : Değişen Mg stokiyometrilere ile ve argon atmosferi altında gerçekleştirilen SHS deneylerinin ürünlerinin liç sonrası XRD paternleri.....	94
Şekil 7.9 : %100 Mg stokiyometrisi, argon atmosferi ve değişen oranlarda NaCl ilavesi ile gerçekleştirilen SHS deneylerinin ürünlerinin XRD paternleri.....	95
Şekil 7.10 : %100 Mg stokiyometrisi, argon atmosferi ve değişen oranlarda NaCl ilavesi ile gerçekleştirilen SHS deneylerinin ürünlerinin liç sonrası XRD paternleri.....	95
Şekil 7.11 : %100 Mg stokiyometrisi, argon atmosferi ve değişen oranlarda $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ilavesi ile gerçekleştirilen SHS deneylerinin ürünlerinin XRD paternleri.....	96
Şekil 7.12 : %100 Mg stokiyometrisi, argon atmosferi ve değişen oranlarda $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ilavesi ile gerçekleştirilen SHS deneylerinin ürünlerinin liç sonrası XRD paternleri.....	96
Şekil 7.13 : Değişen stokiyometrilere Mg içeren ve farklı atmosferik koşullarda gerçekleştirilen SHS çalışmalarının ürünlerinin liç işlemleri esnasında elde edilen çözelti sıcaklık ve H^+ konsantrasyonu değerleri.....	98
Şekil 7.14 : Değişen stokiyometrilere Mg içeren ve farklı atmosferik koşullarda gerçekleştirilen SHS çalışmalarının liç keklerinin spesifik yüzey alanı değerleri.....	99
Şekil 7.15 : %100 Mg stokiyometrisi, argon atmosferi ve değişen oranlarda fonksiyonel ilaveler ile gerçekleştirilen SHS çalışmalarının liç keklerinin spesifik yüzey alanı değerleri.....	100
Şekil 7.16 : Değişen stokiyometrilere Mg içeren ve farklı atmosferik koşullarda gerçekleştirilen SHS çalışmaları liç keklerinin SEM mikrografları.....	101
Şekil 7.17 : %100 Mg stokiyometrisi, argon atmosferi ve değişen oranlarda fonksiyonel ilaveler ile gerçekleştirilen SHS çalışmaları liç keklerinin SEM mikrografları.....	102
Şekil 7.18 : SHS sonrası kademeli liç işlemlerinin iş-akış şeması.....	102
Şekil 7.19 : SHS ürünleri, 1. ve 2. liç keklerinin XRD paternleri.....	103
Şekil 7.20 : Başlangıçta 50 MPa basınç uygulanan ve vakum atmosferi altında SPS ile sinterlenen TiB_2 numunelerinin bağıl yoğunluk değerlerinin artan sinterleme sıcaklıkları ile değişimi.....	104
Şekil 7.21 : 1500 °C'den sonra 50 MPa basınç uygulanan ve vakum atmosferi altında SPS ile sinterlenen TiB_2 numunelerinin bağıl yoğunluk değerlerinin artan sinterleme sıcaklıkları ile değişimi.....	104
Şekil 7.22 : 1500 °C'den sonra 50 MPa basınç uygulanan, vakum atmosferi altında ve 1780 °C'de SPS ile sinterlenen TiB_2 numunelerinin bağıl yoğunluk değerlerinin artan sinterleme süreleri ile değişimi...	105
Şekil 7.23 : Başlangıçta 70 MPa basınç uygulanan ve vakum atmosferi altında SPS ile sinterlenen TiB_2 numunelerinin bağıl yoğunluk değerlerinin artan sinterleme sıcaklıkları ile değişimi.....	105

Şekil 7.24 : Başlangıçta 50 MPa basınç uygulanan ve argon atmosferi altında SPS ile sinterlenen TiB_2 numunelerinin bağıl yoğunluk değerlerinin artan sinterleme sıcaklıkları ile değişimi.....	106
Şekil 7.25 : Başlangıçta 50 MPa basınç uygulanan ve vakum atmosferi altında SPS ile sinterlenen TiB_2 numunelerinin sertlik değerlerinin artan sinterleme sıcaklıkları ile değişimi.....	107
Şekil 7.26 : 1500 °C'den sonra 50 MPa basınç uygulanan ve vakum atmosferi altında SPS ile sinterlenen TiB_2 numunelerinin sertlik değerlerinin artan sinterleme sıcaklıkları ile değişimi.....	107
Şekil 7.27 : 1500 °C'den sonra 50 MPa basınç uygulanan, vakum atmosferi altında ve 1780 °C'de SPS ile sinterlenen TiB_2 numunelerinin sertlik değerlerinin artan sinterleme süreleri ile değişimi.....	108
Şekil 7.28 : Başlangıçta 70 MPa basınç uygulanan ve vakum atmosferi altında SPS ile sinterlenen TiB_2 numunelerinin sertlik değerlerinin artan sinterleme sıcaklıkları ile değişimi.....	109
Şekil 7.29 : Başlangıçta 50 MPa basınç uygulanan ve argon atmosferi altında SPS ile sinterlenen TiB_2 numunelerinin sertlik değerlerinin artan sinterleme sıcaklıkları ile değişimi.....	109
Şekil 7.30 : Başlangıçta 50 MPa basınç uygulanan ve vakum atmosferi altında SPS ile sinterlenen TiB_2 numunelerinin ortalama tane boyutu değerlerinin artan sinterleme sıcaklıkları ile değişimi.....	110
Şekil 7.31 : 1500 °C'den sonra 50 MPa basınç uygulanan ve vakum atmosferi altında SPS ile sinterlenen TiB_2 numunelerinin ortalama tane boyutu değerlerinin artan sinterleme sıcaklıkları ile değişimi.....	111
Şekil 7.32 : 1500 °C'den sonra 50 MPa basınç uygulanan, vakum atmosferi altında ve 1780 °C'de SPS ile sinterlenen TiB_2 numunelerinin ortalama tane boyutu değerlerinin artan sinterleme süreleri ile değişimi.....	111
Şekil 7.33 : Başlangıçta 70 MPa basınç uygulanan ve vakum atmosferi altında SPS ile sinterlenen TiB_2 numunelerinin ortalama tane boyutu değerlerinin artan sinterleme sıcaklıkları ile değişimi.....	112
Şekil 7.34 : Başlangıçta 50 MPa basınç uygulanan ve argon atmosferi altında SPS ile sinterlenen TiB_2 numunelerinin ortalama tane boyutu değerlerinin artan sinterleme sıcaklıkları ile değişimi.....	112
Şekil 7.35 : Başlangıçta 50 MPa basınç uygulanan ve vakum atmosferi altında SPS ile sinterlenen TiB_2 numunelerinin SEM mikrografları.....	114
Şekil 7.36 : Başlangıçta 50 MPa basınç uygulanan ve vakum atmosferi altında SPS ile sinterlenen TiB_2 numunelerinin SEM mikrografları.....	115
Şekil 7.37 : 1500 °C'den sonra 50 MPa basınç uygulanan ve vakum atmosferi altında SPS ile sinterlenen TiB_2 numunelerinin SEM mikrografları.....	115
Şekil 7.38 : 1500 °C'den sonra 50 MPa basınç uygulanan ve vakum atmosferi altında SPS ile 1780 °C'de ve değişen sinterleme sürelerinde sinterlenen TiB_2 numunelerinin SEM mikrografları.....	116
Şekil 7.39 : Başlangıçta 70 MPa basınç uygulanan ve vakum atmosferi altında SPS ile sinterlenen TiB_2 numunelerinin SEM mikrografları.....	117
Şekil 7.40 : Başlangıçta 50 MPa basınç uygulanan ve argon atmosferi altında SPS ile sinterlenen TiB_2 numunelerinin SEM mikrografları.....	118
Şekil 7.41 : Başlangıçta 50 MPa basınç uygulanan ve vakum atmosferi altında SPS ile sinterlenen TiB_2 numunelerinin XRD paternleri.....	119

Şekil 7.42 : 1500 °C'den sonra 50 MPa basınç uygulanan ve vakum atmosferi altında SPS ile sinterlenen TiB ₂ numunelerinin XRD paternleri.....	119
Şekil 7.43 : 1500 °C'den sonra 50 MPa basınç uygulanan ve vakum atmosferi altında SPS ile 1780 °C'de ve değişen sinterleme sürelerinde sinterlenen TiB ₂ numunelerinin XRD paternleri.....	120
Şekil 7.44 : Başlangıçta 70 MPa basınç uygulanan ve vakum atmosferi altında SPS ile sinterlenen TiB ₂ numunelerinin XRD paternleri.....	120
Şekil 7.45 : Başlangıçta 50 MPa basınç uygulanan ve argon atmosferi altında SPS ile sinterlenen TiB ₂ numunelerinin XRD paternleri.....	121
Şekil 7.46 : Halkalı öğütücü kullanılarak mekanik aktivasyon uygulanan TiB ₂ tozlarının, artan aktivasyon süresi ile ortalama tane boyutunun ve öğütücü halkaları kaynaklı Fe kontaminasyonunun değişimi.....	121
Şekil 7.47 : Atritör kullanılarak mekanik aktivasyon uygulanan TiB ₂ tozlarının, artan aktivasyon süresi ile ortalama tane boyutunun değişimi.....	122
Şekil 7.48 : Atritör kullanılarak mekanik aktivasyon uygulanan TiB ₂ tozlarının SEM mikrografları.....	123
Şekil 7.49 : Başlangıçta 50 MPa basınç uygulanan ve argon atmosferi altında SPS ile sinterlenen mekanik olarak aktive edilmiş TiB ₂ numunelerinin yoğunluk değerlerinin artan sinterleme sıcaklıkları ile değişimi.....	124
Şekil 7.50 : Başlangıçta 50 MPa basınç uygulanan ve argon atmosferi altında SPS ile sinterlenen mekanik olarak aktive edilmiş TiB ₂ numunelerinin sertlik değerlerinin artan sinterleme sıcaklıkları ile değişimi.....	124
Şekil 7.51 : Başlangıçta 50 MPa basınç uygulanan ve argon atmosferi altında SPS ile sinterlenen mekanik olarak aktive edilmiş TiB ₂ numunelerinin ortalama tane boyutu değerlerinin artan sinterleme sıcaklıkları ile değişimi.....	125
Şekil 7.52 : Başlangıçta 50 MPa basınç uygulanan ve argon atmosferi altında SPS ile sinterlenen mekanik olarak aktive edilmiş TiB ₂ numunelerinin kırılma tokluğu değerlerinin artan sinterleme sıcaklıkları ile değişimi.....	125
Şekil 7.53 : Başlangıçta 50 MPa basınç uygulanan ve argon atmosferi altında SPS ile sinterlenen mekanik olarak aktive edilmiş TiB ₂ numunelerinin SEM mikrografları.....	126
Şekil 7.54 : Başlangıçta 50 MPa basınç uygulanan ve argon atmosferi altında SPS ile sinterlenen mekanik olarak aktive edilmiş TiB ₂ numunelerinde EDS bölgelerinin ve çatlak ilerlemesinin SEM mikrografları.....	127
Şekil 7.55 : Başlangıçta 50 MPa basınç uygulanan ve argon atmosferi altında SPS ile sinterlenen mekanik olarak aktive edilmiş TiB ₂ numunelerinin XRD paternleri.....	128
Şekil 7.56 : 1500 °C sıcaklıkta ve argon atmosferi altında, 60 dakika süre ile basınçsız sinterleme yöntemi kullanılarak sinterlenen SHS ile sentezlenmiş ve ticari kalite TiB ₂ numunelerinin bağlı yoğunluk değerleri.....	129
Şekil 7.57 : 1500 °C sıcaklıkta ve argon atmosferi altında, 60 dakika süre ile basınçsız sinterleme yöntemi kullanılarak sinterlenen SHS ile sentezlenmiş ve ticari kalite TiB ₂ numunelerinin sertlik değerleri...	129

Şekil 7.58 : 1500 °C sıcaklıkta ve argon atmosferi altında, 60 dakika süre ile basınçsız sinterleme yöntemi kullanılarak sinterlenen SHS ile sentezlenmiş ve ticari kalite TiB ₂ numunelerinin sinterleme esnasında ağırlık değişimleri.....	130
Şekil 7.59 : 1500 °C sıcaklıkta ve argon atmosferi altında, 60 dakika süre ile basınçsız sinterleme yöntemi kullanılarak sinterlenen SHS ile sentezlenmiş ve ticari kalite TiB ₂ numunelerinin SEM mikrografları.....	131
Şekil 7.60 : Başlangıçta 50 MPa basınç uygulanan ve argon atmosferi altında 1600 °C’de SPS ile sinterlenen TiB ₂ numunelerinin bağıl yoğunluk değerlerinin artan SHS ile sentezlenen TiB ₂ oranları ile değişimi....	132
Şekil 7.61 : Başlangıçta 50 MPa basınç uygulanan ve argon atmosferi altında 1600 °C’de SPS ile sinterlenen TiB ₂ numunelerinin sertlik değerlerinin artan SHS ile sentezlenen TiB ₂ oranları ile değişimi....	132
Şekil 7.62 : Başlangıçta 50 MPa basınç uygulanan, argon atmosferi altında 1600 °C’de SPS ile sinterlenen ve değişen oranlarda SHS ile sentezlenmiş TiB ₂ içeren numunelerin SEM mikrografları.....	133
Şekil 7.63 : Başlangıçta 50 MPa basınç uygulanan, argon atmosferi altında 1600 °C’de SPS ile sinterlenen ve değişen oranlarda SHS ile sentezlenmiş TiB ₂ içeren numunelerin XRD paternleri.....	134
Şekil 7.64 : Magnetron sıçratma tekniği ile üretilen TiB ₂ ince film kaplamaların SEM mikrografları.....	135
Şekil 7.65 : Magnetron sıçratma tekniği ile üretilen TiB ₂ ince film kaplamaların SEM mikrografları (Devam).....	136

YERLİ HAMMADDELERDEN HAREKETLE TiB₂ ESASLI İLERİ TEKNOLOJİ SERAMİKLERİN ÜRETİLMESİ

ÖZET

TiB₂ (titanyum diborür), yüksek sertlik, mukavemet, elektriksel iletkenlik, ısı iletkenlik ve kimyasallara ve ergimiş metallere karşı yüksek dirence sahip bir geçiş grubu metal diborürüdür. TiB₂'nin egime sıcaklığı 3225 °C civarındadır, yüksek oranda kovalent bağ yapısına ve hekzagonal kristal yapıya sahiptir. TiB₂'den üretilmiş farklı şekillerdeki ürünlerin güncel ve başlıca kullanım alanları zırh plakaları, kesici takımlar, alüminyum buharlaştırma kayıkçıkları, aşınmaya dirençli kaplamalar ve alüminyum elektroliz katotlarıdır.

Tez çalışması kapsamında, TiB₂'nin SHS ile sentezine, karbotermik olarak sentezlenmiş ticari kalite TiB₂ tozlarının SPS şartlarının araştırılmasına, SHS ile sentezlenen TiB₂ tozlarının basınçsız sinterleme ve SPS ile sinterlenebilirliğine ve ticari kalite TiB₂ tozlarından SPS ile PVD hedef malzemelerin üretilip PVD performans testlerinin yapılmasına yönelik deneysel çalışmalar yürütülmüştür.

SHS deneysel çalışmaları ve takip eden HCl liçi işlemleri sonucunda, %100 Mg stokiyometrisi ve argon atmosferi altında yürütülen deneysel çalışmada, %0,81 Mg içeriğine, 6,42 m²/g spesifik yüzey alanına ve yaklaşık 200 nm ortalama tane boyutuna sahip TiB₂ tozları sentezlenmiş ve bu parametrelerin TiB₂'nin optimum SHS parametreleri olduğu tespit edilmiştir. SHS çalışmalarında NaCl ve MgSO₄·7H₂O gibi fonksiyonel ilavelerin de SHS ürünlerine olan etkileri irdelenmiştir.

SPS çalışmaları öncelikli olarak, 6,24 µm ortalama tane boyutundaki ticari kalite TiB₂ tozlarının monolitik olarak sinterlenmesine yönelik gerçekleştirilmiştir. Çalışmaların sonuçlarından, en yüksek bağıl yoğunluk değeri %94,22 olarak, başlangıçta 50 MPa sinterleme basıncının uygulandığı ve argon atmosferi altında yürütülen deney setinin 1800 °C sinterleme sıcaklığında sinterlenen numunesinde elde edilmiştir. En yüksek sertlik değeri ise 17,46 GPa ile 50 MPa sinterleme basıncının 1500 °C'den sonra uygulandığı ve vakum altında deneysel çalışmaların gerçekleştirildiği deney setinin 1780 °C sinterleme sıcaklığında sinterlenen numunesinde elde edilmiştir.

Ticari kalite TiB₂ tozlarına WC-Co bilyalı yüksek enerjilikli atritör ile 60 dakikaya varan proses sürelerinde mekanik aktivasyon işlemi de uygulanmıştır. 60 dakika mekanik olarak aktive edilen numunelerde 5,84 µm ortalama tane boyutu ve %2,15 W, %0,44 C ve %0,26 Co kontaminasyonu tespit edilmiştir. Mekanik olarak aktive edilen TiB₂ tozlarının SPS deneyleri, WC-Co içeriklerinden dolayı katkılı sinterleme çalışmaları kapsamında değerlendirilmiştir. Bu çalışmalarda elde edilen en yüksek bağıl yoğunluk, sertlik ve kırılma tokluğu değerleri sırası ile %99,57, 20,73 GPa ve 3,45 MPa·m^{1/2} olarak, 50 MPa sinterleme basıncının başlangıçta uygulandığı ve argon atmosferinin kullanıldığı şartlarda, 1700 °C sinterleme sıcaklığında sinterlenen numunede ölçülmüştür. Bu sonuçlardan, ticari kalite TiB₂ tozlarının SPS ile

sinterlenebilirliğinin tane boyutunun düşürülmesi yanı sıra WC-Co katkısı ile önemli ölçüde artırılabilceği anlaşılmıştır.

SHS ile sentezlenen TiB_2 tozlarının basınçsız sinterleme ve SPS ile sinterlenebilirliğine yönelik deneysel çalışmalar da gerçekleştirilmiştir. SHS ile sentezlenen ve ticari kalite TiB_2 tozları, öncelikle argon atmosferi altında ve 1500 °C sinterleme sıcaklığında 60 dakika süre ile sinterlenmiştir. Basınçsız sinterleme sonucu, SHS ile sentezlenen ve ticari kalite TiB_2 tozlarından ölçülen bağıl yoğunluk ve sertlik seğerleri sırası ile %69,67, %70,86 ve 7,26 GPa, 10,01 GPa olarak ölçülmüştür. Daha sonra SHS ile sentezlenen TiB_2 tozları ağırlıkça %25 ve %50 oranlarında ticari kalite TiB_2 tozlarına katılmış ve SPS ile sinterlenebilirlikleri araştırılmıştır. Deneysel çalışmalar başlangıçta 50 MPa sinterleme basıncı uygulayarak, argon atmosferi altında ve 1600 °C sinterleme sıcaklığında yürütülmüştür. %50 SHS ile sentezlenen TiB_2 ilavesi ile sinterlenen numunede, %96,34 bağıl yoğunluk ve 21,48 GPa sertlik değeri ölçülmüştür ki bu değerler, monolitik TiB_2 tozlarının SPS ile sinterlenmesinde ulaşılan en yüksek yoğunluk ve sertlik değerleridir. Bu sonuçlardan hareketle, SHS ile sentezlenen TiB_2 tozlarının, karbotermik olarak sentezlenmiş tozlara göre monolitik olarak SPS ile sinterlenmeye daha uygun oldukları anlaşılmaktadır.

Son olarak, ticari kalite TiB_2 tozlarının SPS ile sinterlenmesi ile 150 mm çapında bir PVD hedef malzeme de üretilmiştir. Üretilen PVD hedef malzeme ile silisyum, cam ve yüksek hız çeliği altlık malzemeler üzerine 80,6 nm'den 600,0 nm'ye kadar değişen kalınlıklarda TiB_2 kaplamalar başarı ile uygulanmıştır.

PRODUCTION OF TiB₂ BASED ADVANCED TECHNOLOGY CERAMICS BY UTILIZING DOMESTIC RAW MATERIALS

SUMMARY

TiB₂ (titanium diboride) is characterized with its unique properties such as high hardness, strength, melting point, wear resistance, thermal and electrical conductivity and it also has high durability against chemical substances and molten metals. It is a transition metal boride and it has hexagonal crystal structure with space group of P6/mmm. The melting point of TiB₂ is about 3225 °C. Its covalently bonded atomic structure provides the hardness values as high as 45 GPa.

Impact resistant armors, cutting tools, aluminum evaporation crucibles, wear resistant coatings and aluminum electrolysis cathodes are between the main applications areas of TiB₂.

Synthesis of TiB₂ is conducted via several methods in laboratory or in industrial scale. Carbothermic synthesis of TiB₂ from the oxides of titanium and boron by a reducing agent such as carbon or B₄C at high temperatures, metallothermic reduction of oxides of titanium and boron by a reducing agent such as magnesium or aluminum, mechanical alloying of titanium and boron oxides by using metallothermic route or mechanical alloying of elemental forms of titanium and boron, sol-gel method and aluminum melt reaction process of titanium and boron oxides following leaching of aluminum matrix to recover synthesized TiB₂ powders are among the most important techniques to synthesize TiB₂.

Self-propagating high temperature synthesis (SHS) is one of the important methods to synthesize advanced materials such as ceramics (e.g. TiB₂, B₄C, Si₃N₄); abrasives, cutting tools and polishing powders (e.g. TiC, cemented carbides); resistive heating elements (e.g. MoSi₂), shape-memory alloys (e.g. TiNi); high-temperature structural alloys (e.g. nickel aluminides); master alloys (e.g. AlTiB); neutron attenuators (e.g. refractory metal hydrides) as well as conventional metals and their alloys. Although the discovery of metallothermic reactions (Beketov 1865; Goldschmidt 1895) is earlier, combining with flame propagation theories and the first gasless metallothermic combustion experiments were conducted by Merzhanov et al. in the middle of 1960s. SHS reactions are highly exothermic. Thus, the propagation of reactions and the yield of reaction products continue in self-sustaining mode without requiring additional heat or energy.

SPS is one of the newest approaches for the sintering of ceramics and metallic powders. It provides an internal heating by the formation of spark plasma, which is generated from direct current electricity discharge, between powders. Shorter sintering times at relatively lower temperatures are the most important features of the process. An SPS system is roughly the combination of graphite die system, electrodes, pressure mechanism, chamber to work under vacuum or gas atmosphere, pyrometers, water cooling unit, DC generator and a control unit.

In the present study, SHS of TiB₂ ceramic powders, SPS of commercial grade (carbothermically synthesized) and synthesized by SHS TiB₂ powders and

production of TiB₂ PVD target materials by the SPS of commercial grade TiB₂ powders were investigated.

In the SHS stage, TiO₂ and B₂O₃ powders were mixed with 90%, 100% and 110% of stoichiometrically required amount of Mg powders. SHS experiments were conducted under both air and argon atmospheres to determine the optimum process atmosphere. The effects of some functional additives (NaCl and MgSO₄·7H₂O) were also carried out with the various addition ratios. SHS products were leached in HCl media to purify their TiB₂ contents.

The optimum SHS parameters were determined as stoichiometrically 100% Mg addition and Ar process atmosphere. Mg content of the experiment which was conducted with the optimum parameters was measured as 0.81%. Besides, its specific surface area was measured as 6.42 m²/g and its average grain size was about 200 nm. The experiment, which was conducted with 90% Mg addition under atmospheric conditions, also provided the purest TiB₂ powders having a Mg content as 0.77%. But this experiment had lower leaching cake weight as 3.9 g and lower specific surface area value as 5.77 m²/g than the experiment which was conducted with stoichiometrically 100% Mg addition and under Ar process atmosphere.

Addition of NaCl and MgSO₄·7H₂O increased the amounts of impurities in the synthesized powders and in the leached TiB₂ powders. The mentioned impurities were TiO₂ for NaCl addition and Mg based oxides for MgSO₄·7H₂O. But, specific surface area values of the leached powders were remarkably increased with the addition of NaCl. Measured values were 11.50 m²/g for 2.5% NaCl addition ratio and 11.78 m²/g for 5.0% NaCl addition ratio. It showed that if leaching step is modified to remove remaining TiO₂ phase, NaCl addition can be utilized to synthesize TiB₂ powders with superior specific surface area values. On the contrary, MgSO₄·7H₂O addition dropped the specific surface area values.

In the SPS stage, determination of the optimum SPS sintering parameters of commercial grade monolithic TiB₂ was the first objective of the present study. TiB₂ powders were sintered at various temperatures both under vacuum and argon atmospheres with different pressure values for this purpose. XRD, SEM, micro hardness and Archimedes density measurement techniques were applied to the sintered compacts for the characterization.

Sintering parameters of monolithic TiB₂ ceramics which have an average grain size of 6.240 μm were investigated by using SPS. Effects of sintering temperature between 1600 °C and 1800 °C, sintering pressure of 50 MPa and 70 MPa and sintering pressure mode as initial and after 1500 °C were among the parameters to be investigated. The constant parameters of SPS were heating rate of 150 °C·min⁻¹ and 5 minutes of soaking time.

It was clearly observed that increase in sintering pressure from 50 MPa to 70 MPa, the application of sintering pressure after 1500 °C (to prevent the negative effects of the oxide films surrounding ceramic grains) and the use of argon sintering atmosphere beneficially influenced the density and hardness values. The highest hardness values were obtained in the experiments as 17.46 GPa at 1780 °C under 50 MPa pressure applied after 1500 °C and as 16.59 GPa at 1780 °C under initially applied pressure of 70 MPa under both vacuum atmosphere. Relative density values of the compacts which were produced in these experiments were 79.44% and 80.17% respectively. The highest relative density value was achieved as 94.22% from the sample which was sintered under argon atmosphere with an initial pressure of 50

MPa at 1800 °C. Also the increase in the average grain sizes of sintered samples was determined in accordance with higher hardness and relative density values due to the increase in diffusion between the grains.

Another experimental set was designed for the SPS of mechanically activated commercial grade TiB₂ powders. Commercial grade TiB₂ powders were mechanically activated by using high energetic attritor with increasing process durations till 60 minutes. The powders which were milled for 60 minutes had an average grain size of 5.842 µm and 2.150% W, 0.443% C and 0.260% Co content due to WC-Co milling balls. So, the SPS experiments of mechanically activated TiB₂ powders were evaluated as WC-Co added experimental studies. Sintering experiments were conducted under argon atmosphere with an initial sintering pressure of 50 MPa and at 1600 °C, 1700 °C and 1800 °C. The soaking time of the experiments at 1600 °C and 1700 °C was 5 minutes and 3 minutes for the experiment at 1800 °C due to the beginning of melting. The highest density, hardness and fracture toughness values were measured as 99.57%, 20.73 GPa and 3.45 MPa·m^{1/2} from the sample sintered at 1700 °C. It was clear that the addition of WC-Co to TiB₂ increases the mechanical properties of sintered TiB₂ samples.

TiB₂ powders which synthesized by SHS were also sintered by pressureless sintering and SPS. Pressureless sintering was conducted under argon atmosphere for 60 minutes at 1500 °C. The relative density and hardness values of pressureless sintered SHS synthesized and commercial grade TiB₂ powders were 69.67%, 70.86% and 7.26 GPa, 10.01 GPa, respectively. TiB₂ powders which were synthesized SHS were added to commercial grade TiB₂ powders 25% and 50% by weight respectively. SPS experiments were conducted under argon atmosphere with an initial pressure of 50 MPa at 1600 °C. The highest relative density and hardness values were measured as 96.34% and 21.48 GPa from the experiment conducted with 50% SHS synthesized TiB₂ addition. These values are also higher than measured results from the sintered samples of commercial grade TiB₂ powders. It is clear to understand that TiB₂ powders synthesized by SHS are more suitable to monolithically sinter by using SPS.

Also commercial grade TiB₂ powders were synthesized in the form of PVD target material. PVD thin film coatings were successfully produced on the surfaces of silicon, glass and high speed steel substrates with various thicknesses varying from 80.6 nm to 600.0 nm.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

2013 yılı itibari ile Dünya bor rezervleri toplamı B_2O_3 bazında 1.312.300.000 ton olarak tespit edilmiştir. Yaklaşık %72,8'lik oranla Türkiye bu rezervlerin büyük bölümüne sahiptir. Ülkemizi %7,6 ile Rusya, %6,1 ile A.B.D takip etmektedir. Ülkemizde bor madenlerinin işletilmesi ve endüstrinin talep ettiği hammaddeler haline dönüştürülmesi bir kamu kuruluşu olan Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü tarafından gerçekleştirilmektedir. Eti Maden ve dolayısıyla ülkemiz 2013 yılı rakamları ile Dünya bor ürünleri üretimi olan 4,3 milyon tonun (2,0 milyon ton B_2O_3 bazında) yaklaşık %47'sini karşılamıştır. Eti Maden'i %25 ile bir A.B.D firması olan RT Borax takip etmektedir [1].

Ticari bor mineralleri içerisinde ülkemizde de en sık rastlananlar; kolemanit ($Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$, % B_2O_3 : 50,8), üleksit ($NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$, % B_2O_3 : 43,0) ve tinkaldir ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, % B_2O_3 : 35,5). Ülkemizde Eti Maden tarafından üretilen başlıca bor kimyasalları boraks pentahidrat, borik asit, bor oksit, kalsine tinkal ve susuz boraktır. Bu ürünlerin kullanıldığı başlıca endüstri kolları ise cam, seramik, tarım ve deterjan sanayileridir. Eti Maden'in bor ürünleri satışlarından elde ettiği gelirlerin güncel olarak %97'si ihracat gelirlerinden oluşmaktadır ve 2013 ihracat geliri 799 milyon USD olarak açıklanmıştır. Eti Maden tarafından pazara sunulan ürünler içerisinde boraks pentahidrat, borik asit, bor oksit ve susuz boraks gibi yüksek katma değerli bor kimyasallarının payı 2000'li yılların başında %53'iken 2013 yılında %95'e yükselmiştir. Aynı yıllar arasında satışlardan sağlanan gelirlerin artışında da bu yüksek katma değerli ürünlerin üretim miktarlarının artışının etkili olduğu açıkça görülebilmektedir [1].

Ülkemiz Dokuzuncu Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu'nda katma değeri yüksek rafine bor ürünleri yatırımlarına ağırlık verilip ülkenin mevcut bor varlığından en üst düzeyde yararlanabilmesi için yurtiçi bora dayalı sanayilerin geliştirilmesinin önemi vurgulanmaktadır. Bu kapsamda bor tüketimi olan sanayi dallarında yeni yatırımların yapılmasına ihtiyaç bulunduğu belirtilmiştir. Ayrıca, Kimya Sanayii Özel İhtisas Komisyonu, Bor Çalışma Grubu

Raporu'nda ise bor ürünleri üretiminde Ar-Ge faaliyetlerinin teşviki ile yeni üretim metotlarının, borun kullanıldığı yeni alanların ve yeni ürünlerin geliştirmesi, yüksek katma değerli rafine bor ürünlerinin üretim kapasitelerinin ve yurt içi bor pazarında çimento, seramik ve demir-çelik gibi potansiyel sektörlerde bor tüketiminin artırılması hedeflenmiştir.

Bor, geçiş grubu metallerinin büyük bir bölümü ile bileşikler oluşturabilmektedir ve bileşik kendisini oluşturan metalin borürü olarak isimlendirilmektedir (TiB_2 ; Titanyum diborür, ZrB_2 ; Zirkonyum diborür, W_xB_y ; Tungsten borür, CrB_2 ; Krom diborür v.b.). Bu bileşikler kovalent bağlıdır ve yüksek ergime noktası, yüksek sertlik ve iyi kimyasal kararlılık gibi özelliklere sahiptirler. Geçiş grubu metal borürler, seramik olarak sınıflandırılmakta ve demirdışı metallerin ergitilmesinde kullanılan refrakter malzemeler en temel uygulama alanları olarak ortaya çıkmaktadır. TiB_2 -BN kompozitlerinin metal buharlaştırma kayıkçıklarında kullanımı ve TiB_2 ve ZrB_2 'nin alüminyum elektrolizinde elektrot malzemesi olarak kullanımı bu bileşiklerin yukarıda özetlenen özelliklerinden kaynaklanmaktadır [4].

Titanyum diborür (TiB_2), diğer geçiş metali borürleri gibi yüksek ergime sıcaklığı (yaklaşık 3225 °C) ve yüksek sertlik değerlerine sahip hekzagonal yapılı bir metal bor bileşiğidir. Bu özelliklerine ek olarak izotropik ve metale yakın elektriksel iletkenlik göstermektedir. Yüksek elektriksel iletkenliği sayesinde TiB_2 'nin işlenebilmesi kolaylaşmakta ve daha kapsamlı kullanım alanlarına sahip olabilmektedir [5]. Karbotermik redüksiyon, metalotermik redüksiyon, mekanik alaşımlandırma, titanyumun ve borun elementlerinden sentez ve sol-gel TiB_2 sentezinde kullanılan temel metotlar arasındadır. Yukarıda sayılan metal buharlaştırma kayıkçıkları ve alüminyum elektroliz elektrodu gibi kullanım alanlarına ek olarak, zırh malzemeleri, kesme takımları ve aşınmaya dirençli kaplamalar TiB_2 'nin diğer başlıca kullanım alanlarıdır [6].

Bu tez çalışması ile bir bor son ürünü olan TiB_2 'nin yerli kaynaklı hammaddelerden üretilip çeşitli amaçlar için kullanılabilecek seramik malzeme halinde şekillendirilip kompaktlaştırılmasının koşullarının araştırılması amaçlanmıştır. Çalışma sonucunda ülkemizde yüksek katma değerli bor ürünlerinin üretilebilmesi konusundaki birikime ve uluslararası sınırlı literatüre katkı sağlanması hedeflenmiştir.

Tez kapsamında, TiO_2 ve yerli kaynaklardan elde edilmiş B_2O_3 'ten yola çıkarak kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS; Self-propagating High Temperature Synthesis) ile TiB_2 bileşiği yüksek saflıkta sentezlenmiş ve üretilen saf TiB_2 tozları basınçsız sinterleme ve spark plazma sinterleme (SPS) metotları ile şekillendirilmiştir. Aynı zamanda karbotermik olarak üretilmiş ticari TiB_2 tozlarının SPS yöntemi ile sinterlenmesinin şartları da araştırılmıştır. Sinterleme sıcaklığı (1600 - 1800 °C), sinterleme atmosferi (vakum ve Ar), sinterleme basıncı (50 – 70 MPa), sinterleme basıncını uygulama şekli (başlangıçta ve belirli bir sıcaklıktan sonra) ve sinterlenecek TiB_2 tozlarına mekanik aktivasyon ön işleminin uygulanması ticari TiB_2 tozlarının SPS deneylerinde araştırılan parametrelerdir.

Deneysel çalışmalar sonucunda, basınçsız sinterleme ve SPS ile sinterlenen SHS ile sentezlenmiş TiB_2 numuneleri ve SPS ile sinterlenen karbotermik sentezlenmiş TiB_2 numunelerinin sertlik ve yoğunluk değerleri ölçülüp birbirleri ile karşılaştırılmıştır. Elde edilen bulgulardan uygun sentezleme ve sinterleme şartlarının tespit edilmesine çalışılmıştır.

Ayrıca, ticari kalite TiB_2 tozlarından SPS yöntemi ile fiziksel buhar biriktirme (PVD; Physical Vapor Deposition) cihazlarında kullanılmak üzere bir adet hedef malzeme de üretilmiştir. Hedef malzeme, dört adet çeyrek daire şeklindeki sinterlenmiş TiB_2 parçanın bir elektrolitik kalite bakır destek plakası üzerinde 150 mm çapında yekpare bir TiB_2 hedef malzemeyi oluşturacak şekilde birleştirilmesi ile üretilmiştir. Üretilen TiB_2 hedef malzeme PVD cihazında çeşitli kaplama sürelerinde performans testlerine de tabi tutulmuş ve nanometre mertebelerindeki kalınlıklarda TiB_2 ince film kaplamalar çeşitli yüzeyler üzerinde başarı ile elde edilmiştir.

2. TiB₂'NİN YAPISI, ÖZELLİKLERİ VE ÜRETİMİ

2.1 Metal Borürler, Geçiş Metali Diborürleri ve TiB₂

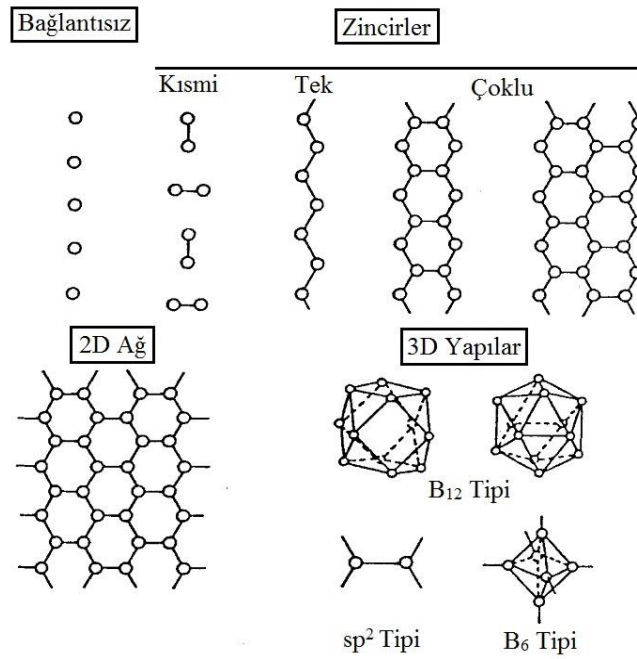
Borlu bileşikler, kimyasal bağ yapıları, kristal yapıları ve fonon ve elektron iletimi ile ilgili istisnai özelliklerinden dolayı on yıllardır araştırma konusu olmuştur. Özellikle enerji dönüşümü, elektron yayılımı ve nötron absorpsiyonu alanlarında borürler diğer konvansiyonel malzemeler ile de ikame edilemeyen geniş bir kullanım alanına sahiptirler. 80'li yıllara kadar borürler ile ilgili çalışmalar genel olarak eşsiz iletim kabiliyetlerine ya da kimyasal bağ yapılarındaki sıra dışılıklara sebep olan elektronik yapılarına odaklanmıştır. Bu süreçte ortaya çıkan araştırmalar da daha çok fizik ve kimya gibi temel bilimlerin yaklaşımlarını içermektedir [7].

Her ne kadar borürler özellikle yüksek ergime noktası ve yüksek sertlik gibi ısı ve mekanik özellikleri nedenleri ile uzun bir zamandır yüksek aşınma direnci gereken uygulamalarda ve öğütme sistemlerinde kullanılsalar da teknik seramikler alanında yakın zamanlardaki gelişmelere paralel olarak önemleri artmıştır. Borürlerin üstün mekanik, kimyasal, elektriksel ve ısı özellikleri bu bileşikleri ileri teknoloji uygulamalarda kullanılmak üzere potansiyel adaylar haline getirmiştir [7].

Teknoekonomik faktörler göz önünde bulundurulduğunda ileri teknoloji uygulamalarda kullanılacak teknik seramiklerin; kolay şekillendirilip işlenebilmeleri, düşük öz kütleye sahip olmaları, yüksek kullanım ömrüne sahip ve mümkün olduğunca rekabet edebilir fiyatlarda olmaları istenilmektedir. Ne yazık ki birçok borür bazlı malzeme istenilen bu özelliklerin tamamını aynı anda karşılayamamaktadır. Ancak, bu malzemelerin üretim ve uygulamalarında yapılabilecek potansiyel gelişme ve ilerlemelerin mevzubahis dezavantajların giderilmelerine yardımcı olabileceği de aşikârdır. Özellikle yüksek oranda kovalent bağlı yapılarının sebep olduğu düşük difüzyon katsayıları yüksek yoğunlukta sinterlenmelerini zorlaştıran (aynı zamanda pahalılaştıran) başlıca neden olarak ortaya çıkmaktadır. Ayrıca, borür tozlarının sinterlenmesinde tane yüzeylerinde ve tane sınırlarında bulunan oksit bazlı empüriteler özelliklerini negatif yönde

etkilemektedir. Buna bağlı olarak borun oksijene karşı gösterdiği yüksek afinite, borürlerin atmosferik koşullarda ve yüksek sıcaklıklarda kullanımlarını kısıtlayan başlıca etkindir. Tüm bu etkenlere ek olarak kullanım ve uygulamalarındaki başlıca ihtiyaç faz diyagramları ve kristal yapılarının gelişen sentez prosesleri ve karakterizasyon teknikleri ışığında yenilenmesi olarak ortaya çıkmaktadır [7].

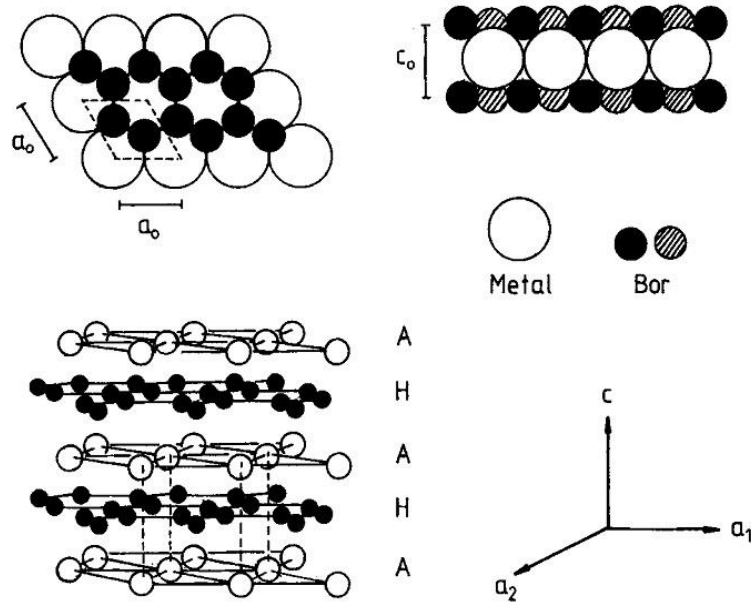
Bilindiği üzere bir malzemenin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirleyen onun bağ yapısıdır. Borürler, yüksek oranda kovalent bağlı yapıları ile beraber dar bant aralıklarına ve metal benzeri iletkenlik özelliklerine sahiptirler ve bu da istisnai özelliklere sahip olmalarına sebep olmaktadır. Yapılarındaki metalik, kovalent ve iyonik bağların eşsiz etkileşimleri yüksek ergime sıcaklıkları ile beraber yarı-iletkenlik ya da metal benzeri iletkenlik, ısı iletkenlik ve üstün ergimiş metaller tarafından ısılatılabilirlik özelliklerine sahip olmalarını sağlamaktadır. Ayrıca, sadece borürlerde görülebilen birçok kristal yapı da bu malzemelerin eşsiz özelliklerine katkı sağlamaktadır [7].



Şekil 2.1 : Borürlerin yapısal elemanları [7].

Üç bor atomunun iki ortak elektronu paylaştığı yapı, borlu bileşiklerdeki bağ yapılarının temelini oluşturmaktadır. Bu elektronlar yaklaşık olarak yöresizleşmiştir. Sonuç olarak oluşan sp^2 hibritleşmesi, BN, B_2O_3 , H_3BO_3 ve benzeri bileşiklerin temel yapısal elemanı olan düzlemsel B_3X_3 altıgen yapısının oluşumuna neden olmaktadır [7].

Borürlerin kristal yapıları, yapılarındaki bor atomlarının düzenine göre kolayca sınıflandırılabilir. Şekil 2.1'den de görülebileceği üzere bor yapıda tek başına bulunabileceği gibi B-B bağları formunda ya da artan oranlarda tekli, çiftli, çoklu zincirler, katmanlar ve bunların kombinasyonları halinde de bağ yapılarına sahip olabilmektedir. İki elektronun ortak kullanıldığı üç bor elementinin oluşturduğu kovalent bağlı merkez yapı, borürlerin üstün özelliklerine sebep olmaktadır. Genellikle bor/metal oranı 1,0'a kadar olan bileşikler tek başına bor atomları ile beraber düşük oranlarda B-B yapıları ya da düşük oranda zikzak zincir yapıları içermektedir (Ni_3B , Ru_7B_3 , Fe_2B , Cr_5B_3 v.b.). 1,0 ile 1,3 arasındaki oranlarda bir ya da iki kristalografik ekseninde uzayan zincirler şekillenirken (Ni_4B_3 , FeB , CrB , MoB), M_3B_4 yapısındaki bileşiklerde predominant çift zincir yapıları bulunmaktadır (Cr_3B_4). Artan bor içeriği ile beraber M_2B_3 ile MB_4 arasında tercihli stokiometrilere de sebep olan iki boyutlu ağlar kararlı hale gelmektedir. Borürlerin sahip olduğu en önemli kristal yapılarından bir tanesi, geçiş grubu metallerinin borürlerini de içeren AlB_2 tipi kristal düzendir. Bu gruptaki bileşikler birbiri üzerinde ve hekzagonal simetrideki bor ve metal tabakalarından oluşmaktadır (Şekil 2.2) [7].



Şekil 2.2 : AlB_2 tipi kristal yapı [7].

AlB_2 tipi kristal yapıda metal içeren katmanlar sıkı paket yapısındadır ve A-A-A diziliminde istiflenmiştir. Bor atomları, altıgen dizilimdedirler ve metal atomlarının oluşturduğu üçgen prizmaların merkezinde yer alırlar. Böylece atomların dizilimi, basit bir hekzagonal yapı oluşturmaktadır. Kristal yapının toplam istiflenmesi AHA-HAH şeklindedir ve $P6/mmm$ uzay grubuna aittir. Kristal yapıya ait birim hücre MB_2

formülü ile tanımlanmaktadır. Formüldeki M harfinin yerini Mg, Al, IVB, VB, VIB, aktinitler ya da lanatinitler grupları elementleri alabilmektedir. Ayrıca, diğer stokiyometrilere geçiş grubu metal borürlerinin kristal yapıları da AlB_2 kristal yapısından hareketle türetilmektedir [7].

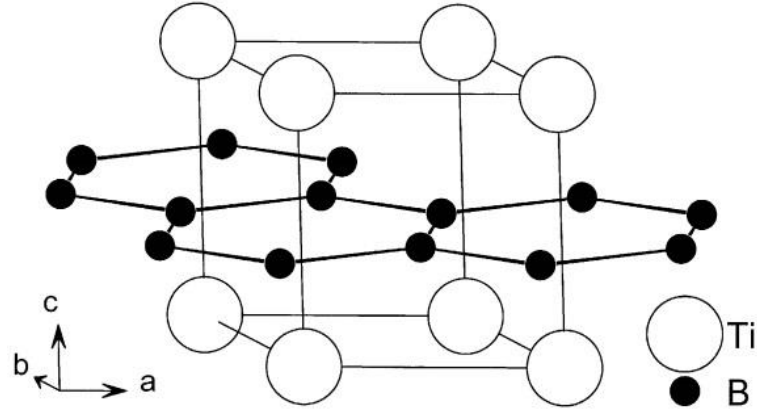
MB_4 , MB_6 , MB_{12} ve MB_{66} gibi daha yüksek bor oranlarına sahip diğer metal-bor stokiyometrilere ise üç boyutlu kristal kafes sistemleri oluşmaktadır (CrB_4 , MnB_4 , CaB_6 , LaB_6 , UB_{12} , YB_{66} , v.b.) [7].

Geçiş grubu metali diborürleri oldukça farklı ve üstün fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip geniş bir bileşik grubunu oluşturmaktadırlar. Süperiletken olarak kullanılan MgB_2 , kompleks magnet olarak kullanılabilen CrB_2 , yüksek sıcaklıklarda dahi oldukça iyi mekanik özellikler sergileyebilen ve bu yüzden nozül gibi parçalarda yapısal eleman olarak kullanılabilen ZrB_2 ve ergimiş sıvılara karşı gösterdiği direnç ve elektriksel iletkenliği nedeni ile alüminyum buharlaştırma kayıkçıklarının değişilmez yapısal elemanlarından biri olan TiB_2 bu bileşik grubunun ilk akla gelen üyeleri arasındadır [7, 8]. Bu bileşikler, genel olarak yüksek sıcaklıklarda oldukça iyi kararlılık, yüksek sertlik ve kimyasallara karşı yüksek inertlik gibi özellikleri ile karakterize edilmektedirler [7].

Bu tez çalışmasının ileriki bölümlerinde geçiş metali diborürleri ailesinin önemli üyelerinden bir tanesi olan TiB_2 'nin özellikleri, sentezi, sinterlenmesi ve uygulamalarına yönelik bilgiler, güncel bilimsel ve endüstriyel çalışmalarında ışığında paylaşılmaktadır.

2.2 Fiziksel Özellikleri

TiB_2 , diğer geçiş grubu metallerine de benzer olarak, yüksek ergime sıcaklığı ve yüksek sertlik değerine sahip olması ile karakterize edilmektedir. Hekzagonal yapısına da paralel olarak sertliği anizotropiktir. Buna karşılık izotropik olarak ve metalik tipte elektriksel iletkenlik göstermektedir. Yüksek elektriksel iletkenliğe iki elementin arasındaki bağ elektronlarının kovalent bağ sistemi yerine iletim bandına doğru yöresizleşmesi sebep olmaktadır. Şekil 2.3'te de görülebileceği üzere TiB_2 'nin kristal yapısı AlB_2 kristal yapısının $C32$ tipindedir ve $P6/mmm$ uzay grubuna sahiptir. Kristal yapısında titanyum atomları daha yüksek elektronegatifliğe sahip hekzagonal bor atom tabakaları arasında bulunmaktadır [5].



Şekil 2.3 : TiB₂'nin kristal yapısı [5].

Bileşiğe ait başlıca fiziksel özellikler Çizelge 2.1'de verilmektedir. Her ne kadar TiB₂'nin ergime sıcaklığı için çeşitli kaynaklarda 2980 °C ile 3245 °C arasında farklı sıcaklıklar belirtilmekte ise de bu çalışmada Munro tarafından da önerilen 3225 ± 20 °C, atıfta bulunulan çalışmaların güncelliği açısından TiB₂'nin ergime sıcaklığı olarak kabul edilmiştir [5, 7, 9].

Çizelge 2.1 : TiB₂'nin fiziksel özelliklerinin sıcaklığa bağlı değişimi [9^b, 10^a].

Özellikler	Sıcaklık (°C)					
	20	500	1000	1200	1500	2000
Mol Ağırlığı ^a	69,54					
Renk ^a	Gri					
Hacim Modülü ^b (GPa)	240	234	228			
Basma Mukavemeti ^b (GPa)	1,8					
Yoğunluk ^b (g/cm ³)	4,500	4,449	4,389	4,363	4,322	4,248
Elastik Modül ^b (GPa)	565	550	534			
Eğme Mukavemeti ^b (MPa)	400	429	459	471	489	
Kırılma Tokluğu ^b (MPa·m ^{1/2})	6,2					
Sürtünme Katsayısı ^b	0,9	0,9	0,6			
Sertlik ^b (GPa)	25	11	4,6			
Latis Parametresi ^b (a, Å)	3,029	3,039	3,052	3,057	3,066	3,082
Latis Parametresi ^b (c, Å)	3,229	3,244	3,262	3,269	3,281	3,303
Poisson Oranı ^b	0,108	0,108	0,108			
Kayma Modülü ^b (GPa)	255	248	241			
Aşınma Katsayısı ^b (1/10 ³)	1,7					
Spesifik Isı ^b (J/kg·°C)	617	1073	1186	1228	1291	1396
Termal İletkenlik ^a (W/m·°C)	24,0	24,0	24,0	26,3	26,3	26,3
Termal Gen. Kat. ^a (10 ⁻⁶ /°C)	4,6	4,6	4,6	5,2	5,2	5,2
Elektrik Direnci ^a (x10 ⁸ , Ω·m)	9					

2.3 Kimyasal Özellikleri

TiB₂ de diğer geçiş grubu metal diborürleri gibi birçok sıvı koroziye ortama karşı yüksek dirence sahiptir. Bileşiğin çeşitli çözücüler içerisindeki çözünme davranışları Çizelge 2.2’de gösterilmektedir.

Çizelge 2.2 : Reaktiflerin ve işlem şartlarının TiB₂’nin çözünürlüğüne veya dekompozisyonuna ve oksidasyon derecesine olan etkileri (10-15 µm ortalama tane boyutlarındaki tozlar ile belirlenmiştir) [10].

Reaktif	İşlem Şartları	% Çözünürlük veya Dekompozisyon	Oksidasyon Derecesi (g/m ²)
H ₂ O	-	0	-
HCl (1:1)	Isıtma, 1 sa.	40	-
HCl (ρ: 1,19) + H ₂ O	12 dk.	100	-
HCl + H ₂ C ₂ O ₄	Isıtma, 1 sa.	40	-
H ₂ SO ₄ (1:1)	Isıtma, 12 dk.	100	-
H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂	1 sa.	>50	-
H ₂ SO ₄ + H ₂ C ₂ O ₄	-	100	-
HNO ₃ (1:1)	12 dk.	100	-
H ₂ O ₂	-	100	-
NaOH (%5)	80 °C, 1 sa.	0	-
NaOH (%20)	80 °C, 1 sa.	15	-
NaOH (%5) + H ₂ O ₂	-	100	-
Na ₂ CO ₃	Eritiş	100	-
O ₂	1000 °C, 0,68-102 sa.	-	4-200
O ₂	1100 °C, 20 sa.	-	60-300
O ₂	1200 °C, 2-100 sa.	-	260
Atmosferik Koşullar	1300 °C, 1-5 sa.	-	100-740
Atmosferik Koşullar	1400 °C, 1 sa.	-	130-220
Atmosferik Koşullar	1500-1600 °C, 1-5 sa.	-	40-110

TiB₂’nin sabit basınç altındaki ısı kapasitesi (c_p) farklı sıcaklık değerleri için (2.1) numaralı eşitlik ile hesaplanmaktadır. Eşitlikte farklı sıcaklık aralıkları için kullanılabilecek A, B, C ve D değerleri Çizelge 2.3’te gösterilmektedir [10].

$$c_p = A + 1,0E - 3 \times B \times T(K) + 1,0E5 \times C \times T^{-2} + 1,0E - 6 \times D \times T^2 \quad (2.1)$$

Çizelge 2.3 : TiB₂’nin ısı kapasitesinin hesaplanmasında kullanılan sabitler [10].

Faz	A	B	C	D
Katı	56,379	25,857	-17,464	-3,347
Sıvı	108,784	0	0	0

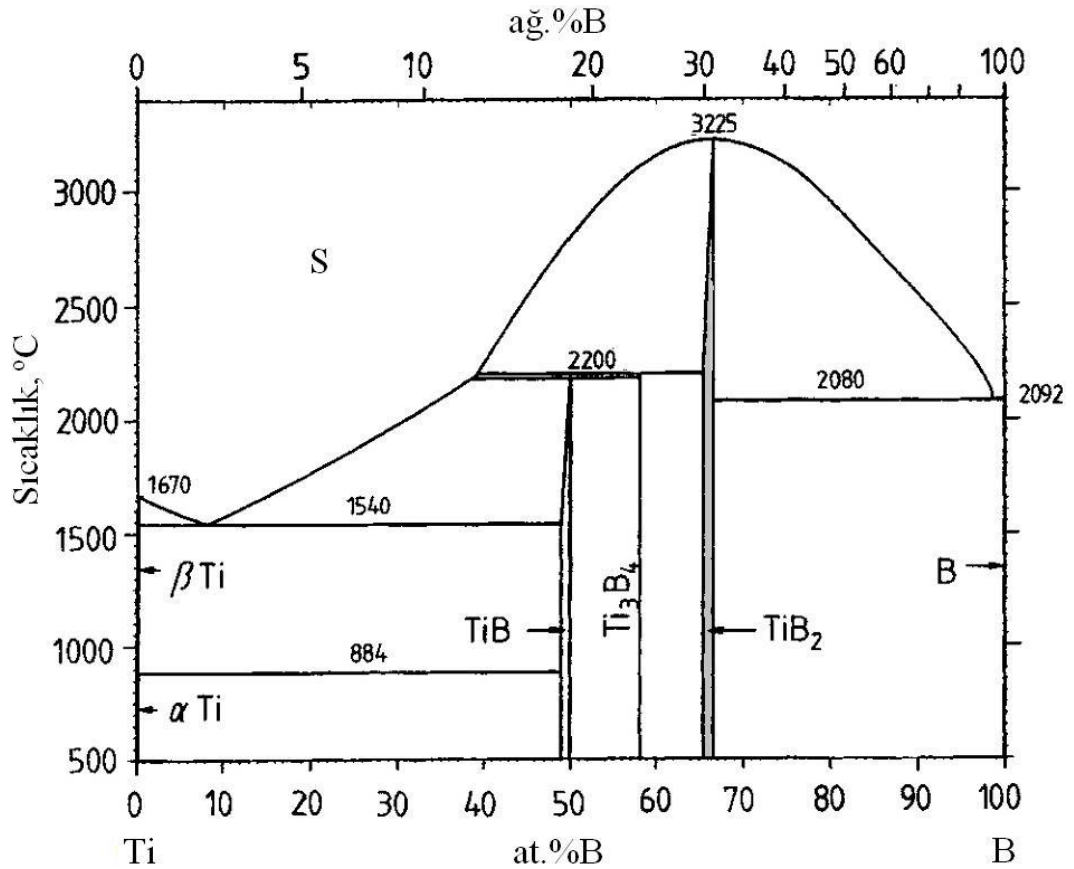
Bir bileşiğin termodinamik özellikleri onun hangi şartlar altında üretilebileceğini anlatan en önemli göstergelerdir. TiB_2 'nin termodinamik özellikleri Çizelge 2.4'te verilmektedir.

Çizelge 2.4 : TiB_2 'nin oluşum entalpisi, oluşum serbest enerjisi, entropi ve ergime ısıları değerleri [10].

$\Delta_f H^\circ_{298}$ (kJ/mol)	$\Delta_f G^\circ_{298}$ (kJ/mol)	S°_{298} (J/mol·K)	$\Delta_{fus} H^\circ$ (kJ/mol)
-279,5	-275,3	28,5	100,4

2.4 Ti-B Faz Diyagramı

Titanyum ve bor elementlerine ait ikili faz diyagramı Şekil 2.4'te görülebilmektedir. Diyagramdan da görülebileceği üzere TiB_2 , yaklaşık olarak ağırlıkça %31 B içeren bir aralıktaki oluşmakta ve 3225 °C'de de ergimektedir. Daha düşük bor oranlarında 2200 °C'ye kadar TiB_2 ile beraber Ti_3B_4 fazı da oluşmaktadır. 2200 °C'nin üzerinde katı faz içerisinde ilk sıvı fazlar ortaya çıkmaktadır. TiB_2 'nin oluştuğu aralıktan daha yüksek bor oranlarında ise kararlı halde olan faz yapıları 2080 °C'deki solidüs eğrisine kadar TiB_2 ve B'dir.



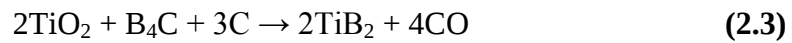
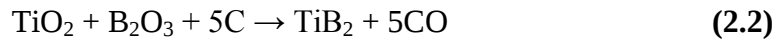
Şekil 2.4 : Ti-B ikili faz diyagramı [11].

2.5 TiB₂'nin Sentezi

TiB₂'nin laboratuvar ve endüstriyel ölçeklerinde sentezine dair çok sayıda proses literatürde rapor edilmiştir. Bu proseslerden bazıları, kullanılan hammaddelerin hal ve bileşimleri, kullanılan redüktanın tipi ve sentez ortamının özellikleri ile birbirlerinden kesin çizgiler ile ayrılabilir (karbotermik, metalotermik, gaz fazında redüksiyon v.b.). Ancak, bazı prosesler birbirleri ile hem iç içe geçmiş hem de birbirlerinin tamamlayıcısı niteliğindedirler (karbotermik redüksiyonda redüktan olarak C'nin ve/veya B₄C'nin kullanımı, SHS; Kendiliğinden-ilerleyen Yüksek-sıcaklık Sentezi ile VCS; Hacim Yanma Sentezi, v.b.). Bu nedenlerden dolayı tez kapsamında sentez prosesleri ana ayırıcı çizgiler korunarak paylaşılmış ve ana sentez yöntemi ile alakalı diğer prosesler ana proses altında ve/veya alt başlıklar halinde verilmeye çalışılmıştır.

2.5.1 Karbotermik sentez

Karbotermik sentez özellikle borür ve karbür bazlı ileri teknoloji seramiklerin ticari ölçekte üretilmesinde kullanılan başlıca metotlardan bir tanesidir. TiB₂'nin karbotermik sentezi, (2.2) ve (2.3) numaralı reaksiyonlardan bir tanesi üzerinden gerçekleştirilebilmektedir [10].

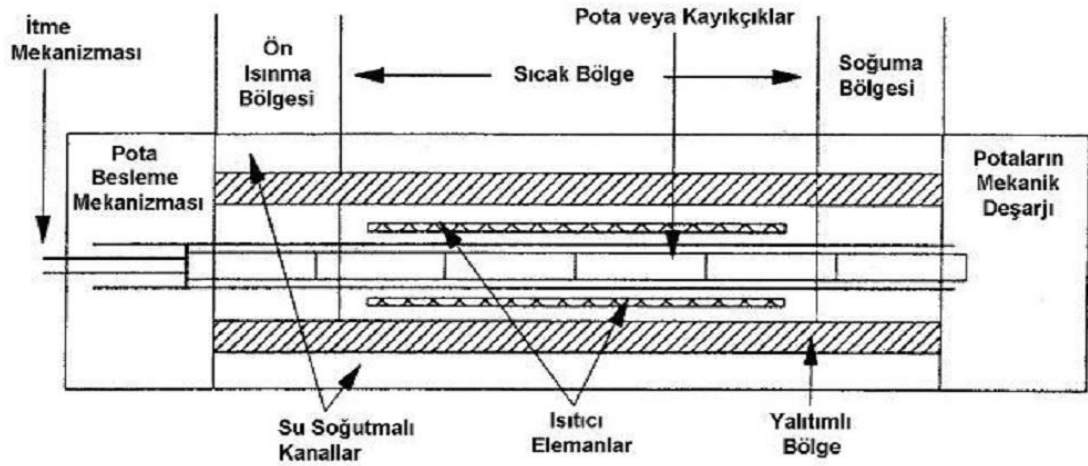


Her iki yöntem de birbirine benzer olmasına rağmen reaktan olarak B₂O₃ yerine B₄C'nin kullanıldığı reaksiyonda daha az CO ortaya çıkmakta ve reaksiyonun gerçekleşmesi için daha düşük sıcaklık ve enerjiye gerek duyulmaktadır. (2.2) ve (2.3) numaralı reaksiyonların ΔG değerlerinin 0'a eşit olduğu sıcaklıklar sırası ile 1309 °C ve 987 °C olarak tespit edilmiştir.

Aslında reaksiyon (2.2), karbotermik B₄C üretim reaksiyonu olan (2.4) ve reaksiyon (2.3)'ün toplamalarının yarısıdır. Bu açıdan bakıldığında (2.2) ve (2.3) numaralı reaksiyonların toplam enerji ihtiyacı ve CO salınımı aynıdır. Ancak, sadece TiB₂ üretmeyi hedefleyen tek kademeli bir proses için reaksiyon (2.3), açıklanan nedenlerden dolayı daha avantajlı olarak görünmektedir [10].

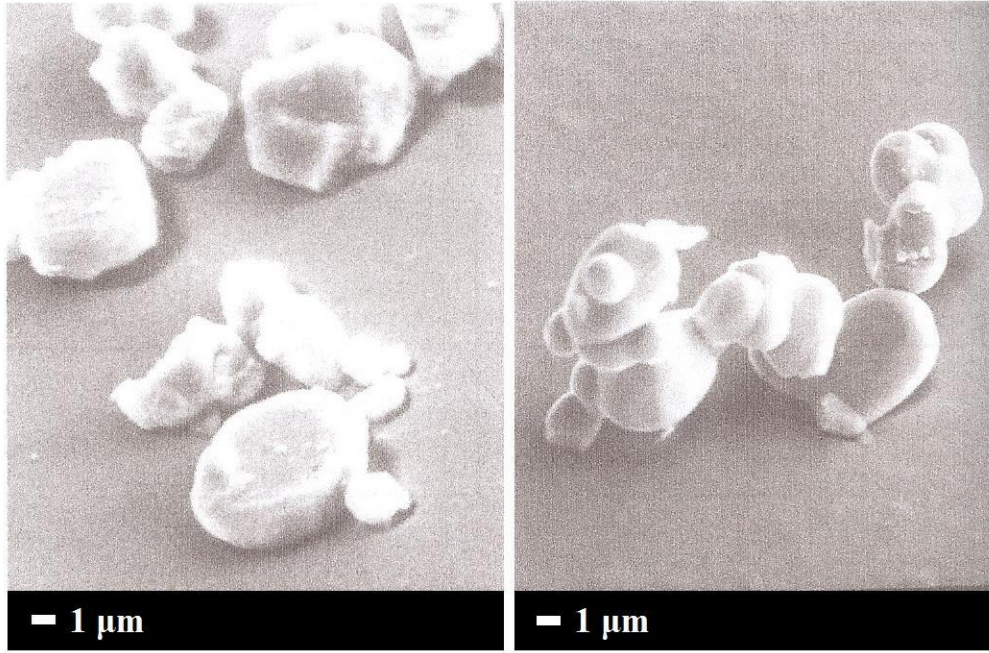
2.5.1.1 Ticari ölçekte karbotermik TiB₂ üretimi

Ticari ölçekte karbotermik üretim, özellikle reaksiyon (2.3) kullanılarak ve itme fırınları içerisinde gerçekleştirilmektedir. Bu tip fırınlar, oksit olmayan tozların yüksek sıcaklıklarda (>1500 °C) ve sürekli üretiminde başarı ile kullanılmakta olan fırın tiplerinin başlıcalarıdır. Sistem kabaca, pota içerisindeki reaktanların sürekli olarak korumalı atmosfer ve yüksek sıcaklıktaki reaktör kanalına beslenmesi ile çalışmaktadır. Proseste en önemli iki parametre; reaktanın fırında kalış süresi ve reaksiyon sıcaklıklarıdır. Hedeflenen ürünün sentez kinetiğine bağlı olarak uygun sıcaklıkta itme (fırında kalış süresi) süresi değiştirilebileceği gibi fırın dizaynında değişiklik yapılarak sıcak zon uzunluğu veya çapı da azaltılıp artırılabilir. Ayrıca reaktan gaz akışı da direkt ya da ters akış şeklinde ihtiyaca bağlı olarak ayarlanabilmektedir. Genel olarak itme fırınları yatay tipte fırınlar olsalar da dikey tipte fırınların da mevcudiyeti literatürde rapor edilmiştir. İtme fırınına ait şematik bir gösterim Şekil 2.5'te verilmiştir [10, 12].



Şekil 2.5 : İtme fırınının şematik gösterimi [12].

Ticari ölçekte bir itme fırınında gerçekleştirilen çalışmanın sonuçlarında, en yüksek kapasiteli itme fırınlarında üretim miktarının 45 – 91 t/yıl mertebesinde olabileceği, daha büyük boyutlardaki fırınlarda çalışmanın ise ısı transferindeki limitlerden dolayı verimsiz olacağı belirtilmiştir. Çalışma ürün kalitesi açısından incelendiğinde ise sentezlenen TiB₂'nin kaba boyutlu olduğu (ortalama 31 µm) ve %1'den az C ve O ve ayrıca %1'den az nitrür formunda bileşik içerdiği görülmektedir. Şekil 2.6'da söz konusu çalışmada sentezlenen ürünlere ait SEM mikroagrafları görülebilmektedir [10].



Şekil 2.6 : Karbotermik olarak sentezlenmiş TiB_2 'nin SEM mikrografları [10].

Daha önce de belirtildiği üzere karbotermik sentez ticari olarak TiB_2 'nin üretiminde en çok tercih edilen yöntemdir. Bu konuda çalışan firmaların karbotermik olarak ürettiği TiB_2 tozlarına ait bazı spesifikasyonlar, güncel olarak üretilen ticari karbotermik tozların özelliklerinin daha iyi anlaşabilmesi amacı ile Çizelge 2.5'te paylaşılmıştır [13, 14].

Çizelge 2.5 : Bazı karbotermik olarak sentezlenmiş ticari TiB_2 tozlarının içerik ve özellikleri [13, 14].

İçerik ve Özellik	A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3
Ti (%)	67-69	67-69	67-69	67-69			
B (%)	29-32	29-32	29-32	29-32	Min.30	Min.30	Min.29,5
C (Maks.%)	0,50	0,75	0,50	0,50	0,5	0,5	0,4
O (Maks.%)	0,50	0,75	0,50	3,0	1,1	1,5	2,5
N (Maks.%)	0,20	0,20	0,20	0,20	0,6	0,7	0,5
Fe (%)	0,02	0,03	0,15	0,03	0,1	0,3	0,1
Zr (%)	0,015	0,015		0,015			
Co (%)			0,15				
Ni (%)			0,15				
Yüzey Alanı (m^2/g)	0,25	0,25	0,25	1,0			
O. Tane Boy. (μm)	14	14	14	3-6			
Elek Analizi (Meş)	-395	-325	-325	-325			
D10 (μm)					0,7-2,0	0,7-2,0	0,5-1,2
D50 (μm)					3,5-6,0	3,5-6,0	2,5-3,5
D90 (μm)					6,5-10	6,5-10	4,0-7,0

Çizelge 2.5'ten de anlaşılabileceği üzere, ticari kalite tozlar en fazla %0,75'e kadar karbon içermektedir. %3'e kadar çıkabilen oksijen, borun oksijene karşı yüksek olan afinitesinden kaynaklanmaktadır. Nitrojenin (en fazla %0,7) kaynağının da atmosfer kontrolünün iyi sağlanamaması sebebi ile yüksek sıcaklıkta havadan gelen nitrojenin oluşturduğu nitrürler olduğu açıktır. Demir, zirkonyum, nikel ve kobalt gibi empüritelerin proses sonrası aglomere olan ürünlerin öğütülmesi esnasında öğütücü ortamından bulaştığı ön görülebilmektedir. Ticari kalite TiB_2 tozlarının tane boyutlarının, literatürde bulunan TiB_2 'nin karbotermik sentez çalışmalarında sentezlenen tozların ortalama tane boyutlarına benzer olduğu (Ortlama tane boyutu 3,5-14 μm .) anlaşılmaktadır.

2.5.1.2 Laboratuvar ölçeğinde karbotermik TiB_2 üretimine ilişkin çalışmalar

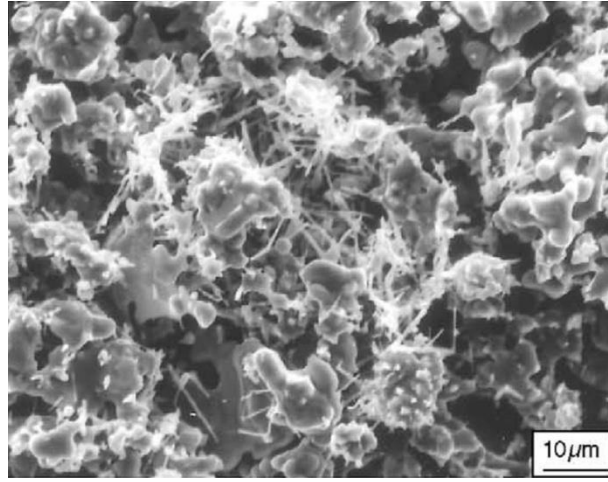
1997 yılında Saito ve ark. tarafından TiO_2 , H_3BO_3 ve karbon kaynağı olarak nişastadan oluşan toz karışımı, dikey tipte bir tüp fırında, serbest düşüş esnasında, 1786 - 1791 $^{\circ}C$ sıcaklıkları arasında reaksiyona sokularak nano boyutlu TiB_2 üretilmesine çalışılmıştır. Hammadeler karıştırılıp 400 $^{\circ}C$ 'de 1 saat süre ile kalsine edildikten sonra fırına beslenilmiştir. TiO_2 - B_2O_3 -C: 1-2-5,5 reaktan mol oranında hazırlanmış şarjdan elde edilen TiB_2 tozlarının ortalama tane boyutu 80 nm ve karbon içeriği %5 olarak tespit edilmiştir. Elde edilen bu tozun karbon içeriği H_2 ortamında 9 saat süreyle yapılan ısıt işlemleri ile %2,9 mertebelerine kadar düşürülebilmektedir [15].

Koc ve Hodge, 2000 yılında gerçekleştirdikleri çalışmada karbon kaplanmış- TiO_2 ve B_4C 'den oluşan reaktan toz karışımından hareketle mikron altı boyutta TiB_2 sentezlemişlerdir. TiO_2 tozları propilen (C_3H_6) dekompozisyonu ile C ile kaplanmış ve farklı miktarlarda karbon kaplı- TiO_2 tozları (ağ.%2,73, ağ.%8,75, ağ.%10,68) ve B_4C mekanik olarak birbirlerine karıştırıldıktan sonra 2 saat süre ile 1400 $^{\circ}C$ 'de ve Ar atmosferi altında reaksiyona tabi tutulmuştur. Deneysel çalışmalar sonucunda %8,75 C kaplı numuneden 7,25 m^2/g spesifik yüzey alanına (Ortlama tane boyutu 0,7-0,9 μm .), %1,69 karbon ve %1,66 oksijen içeriğine sahip TiB_2 tozları sentezlenmiştir [16].

2000 yılında yürütülen bir diğer çalışmada ise TiO_2 , B_2O_3 ve C'den oluşan toz karışımı ısıt işlemleri öncesinde 1, 10 ve 100 saatlik süreler ile mekanik aktivasyon işlemine maruz bırakılmıştır. Mekanik aktivasyon işlemi sonucunda herhangi bir

TiB₂ oluşumu gözlemlenememişse de takip eden ısıtım işlemi adımında 100 saatlik mekanik aktivasyondan elde edilen numuneden 1000 °C gibi düşük bir sıcaklıkta bile TiB₂ sentezlenebilmiştir. 1200 °C’de yapılan sentez işlemi sonrasında ise 100 saatlik mekanik aktivasyondan elde edilen numunenin neredeyse tamamen mikron altı boyutta TiB₂’ye dönüştüğü tespit edilmiştir [17].

Krishnarao ve Subrahmanyam, karbotermik redüksiyon yöntemi ile TiB₂ viskerlerinin sentezine yönelik bir çalışmalarını 2003 yılında yayımlamışlardır. Bu çalışmada hammadde olarak TiO₂, B₂O₃ ve C ile beraber TiO₂ ile ergimiş bir faz oluşturması için K₂CO₃ ve karbon gazlaşmasını hızlandırması için de NiCl₂ kullanılmıştır. Böylelikle gaz-sıvı-katı büyüme mekanizmasından hareket ile TiB₂ viskerlerin sentezi amaçlanmıştır. Deneysel çalışmalar 900 °C - 1600 °C sıcaklıkları arasında ve argon atmosferi altında yürütülmüş ve uygun şartlar altında 1400 °C’ye kadar TiB₂ viskerlerin oluştuğu (Şekil 2.7) ancak daha yüksek sıcaklıklarda oluşan viskerlerin granüler forma dönüştüğü belirlenmiştir. Ayrıca yapılan çalışmalarda B₄C ve TiC gibi istenmeyen fazların da yapıda bulunduğu gözlemlenilmiştir [18].



Şekil 2.7 : 1400 °C’de sentezlenen TiB₂ viskerler [18].

Kang ve Kim 2007 yılında TiB₂’nin karbotermik sentezi esnasında soğutma hızını arttırarak mikron altı boyutta (Ortalama tane boyutu 80 nm.) TiB₂ tozları sentezlenebileceğini belirlemişlerdir. Çalışmada TiO₂, B₂O₃ ve C’den oluşan şarj karışımı 20 dakikaya kadar reaksiyon sürelerinde 1500 °C sıcaklığındaki fırında ve Ar atmosferi altında reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyon süresi sonunda hızlıca numuneyi içeren pota 150 °C’lik soğutma zonuna alınmıştır. 1500 °C’de ve 20 dakikalık sentez süresi sonunda üretilen TiB₂ tozlarının 80 nm ortalama tane boyuna, %10,3 karbon ve %7 oksijen içeriğine sahip olduğu tespit edilmiştir [19].

Subramanian ve ark. (2007) TiB_2 'nin hem karbotermik sentezini hem de sentezlenen tozların sıcak pres (hot press) ile şekillendirilmesini içeren bir çalışma yürütmüşlerdir. Karbotermik sentez B_4C redüktan kullanılarak $1200\text{ }^{\circ}C - 1800\text{ }^{\circ}C$ arasında değişen sıcaklıklarda ve 3 saate kadar artan sürelerde vakum altında ($4 \cdot 10^{-5}$ mbar) gerçekleştirilmiştir. $1820\text{ }^{\circ}C$ 'de ve üç saat süre ile yapılan deneysel çalışmada yaklaşık %0,5'e yakın oranlarda oksijen, nitrojen ve karbon içeren TiB_2 tozları, $1\text{ }\mu m$ ortalama tane boyutu ile elde edilmiştir. Deney sonuçlarına göre her ne kadar $1500\text{ }^{\circ}C$ 'den itibaren ürün sadece TiB_2 'içerse de oksijen ve karbon içeriğinin %2-4 aralığının altına düşürülebilmesi $1820\text{ }^{\circ}C$ 'de gerçekleştirilebilmiştir. Ayrıca sentezlenen TiB_2 tozları %97,56'ya ulaşan bağıl yoğunluk değerlerinde başarı ile sinterlenebilmiştir [20].

2007 yılında gerçekleştirilen bir diğer çalışmada Kurtoğlu (İTÜ, yüksek lisans tezi), Tamman Fırını kullanarak TiB_2 'nin karbotermik redüksiyonunu $1700\text{ }^{\circ}C$ 'ye kadar artan sıcaklıklarda araştırmıştır. Bor kaynağı ve redüktan olarak ayrı ayrı B_2O_3 'ün ve B_4C 'nin etkileri incelenmiştir. Deneysel çalışmaların sonuçlarında hem B_2O_3 hem de B_4C 'nin $1600\text{ }^{\circ}C$ 'de kullanıldığı deneylerde 60 dakikalık reaksiyon sürelerine ihtiyaç olduğu, ancak reaksiyon sıcaklığı $1700\text{ }^{\circ}C$ 'ye çıkarılırsa 15 dakikalık reaksiyon sürelerinin yeterli olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, B_4C kullanılan deneylerde mikron altı boyutta ve $4,25\text{ m}^2/g$ yüzey alanında TiB_2 tozlarının sentezlendiği, buna karşılık B_2O_3 kullanılan deneylerde sentezlenen TiB_2 ortalama tane boyutunun daha da arttığı ve ortalama $5\text{ }\mu m$ tane boyutna sahip TiB_2 tozları (yüzey alanı: $2,54\text{ m}^2/g$) sentezlendiği tespit edilmiştir [12].

Shahbahrami ve ark. (2012) TiO_2 , H_3BO_3 ve C'den oluşan şarj karışımından yola çıkarak reaktanların molar oranlarının (1:2,4:5 ve 1:3:5), reaksiyon süresinin (1, 1,5 ve 2 saat) ve reaksiyon sıcaklığının ($1000\text{ }^{\circ}C - 1600\text{ }^{\circ}C$) karbotermik TiB_2 sentezine olan etkilerini araştırmışlardır. $1100\text{ }^{\circ}C$ 'de TiB_2 'nin oluşmaya başladığı ve artan sıcaklık ile miktarının arttığı, ayrıca H_3BO_3 mol miktarının artmasının oluşan empürite miktarlarını düşürdüğü tespit edilmiştir. Reaksiyon süresindeki artışın da sentezlenen TiB_2 'lerin ortalama tane boyutunu yaklaşık $7\text{ }\mu m$ 'lik ortalama tane boyutundan $10\text{ }\mu m$ 'nin üstüne yükselttiği belirlenmiştir [21].

H. C. Starck (Almanya) ve Momenitive (A.B.D.), karbotermik sentez yöntemi ile TiB_2 üreten başlıca firmalar arasında bulunmaktadır [13, 14].

2.5.2 Metalotermik sentez

Bir metal-ametal bileşiminin, bileşikteki ametale daha yüksek afinitesi olan başka bir metal tarafından redüklenip ilk bileşikteki metalin serbest hale gelmesi işlemi “metalotermik redüksiyon” olarak isimlendirilmektedir. Ancak aynı anda redüklenen en az iki farklı bileşimin var olması ve bu bileşiklerden en az bir tanesinin de metaloid-ametal bileşimi olması ya da ortamda ikinci ve serbest halde bir ametalin veya metaloidin olması şartlarında, oluşan yeni ürünün yeni bir metal-ametal, metal-metaloid veya metaloid-ametal bileşimi olması mümkündür. Yani uygun sıcaklık, basınç ve atmosfer şartlarına da bağlı olarak yeni bir ürün sentezlenecektir. Bu ikinci tip reaksiyonların da “metalotermik sentez” olarak isimlendirilmesi daha doğru olacaktır.

Bu tip reaksiyonlar ile yürütülen proseslerin genel adı “Yanma Sentezi” (Combustion Synthesis, CS) olarak isimlendirilmektedir. Her ne kadar “Kendiliğinden-ilerleyen Yüksek-sıcaklık Sentezi” (Self-propagating High-temperature Synthesis, SHS) CS proseslerinin bir alt grubu olsa da literatürde birçok kaynakta - kavram kargaşası olarak - CS’nin yerine bu tip proseslerin genel adı gibi gösterilmektedir.

Bu tez çalışmasının deneysel çalışmaları kapsamında SHS proseslerinden de yararlanıldığı için ilgili konuların ayrı bir ana başlık altında sunulmasının daha doğru olacağı kanaati oluşmuştur. Bu sebeplerden dolayı, tezin 3. Bölüm’de (TiB₂’nin Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi), metalotermik reaksiyonların temellerinden başlayarak CS’nin prensip ve teknolojileri ve TiB₂’nin SHS prosesi ile ilgili detaylı bilgiler verilmeye çalışılacaktır.

2.5.3 Elementel Ti ve B’den TiB₂ sentezi

TiB₂’nin elementel formdaki Ti ve B’den sentezi, elementel Ti ve B’nin getirdiği ek maliyetler ve uzun proses süreleri açılarından ticari ölçekte tercih edilmese de sentezlenen ürünün özellikleri bakımından incelenmesi bir gerekliliktir.

Hwang ve Lee 2002 yılında yürüttükleri çalışmada elementel Ti (<45 µm) ve B (<45 µm)’den mekanik aktivasyon yolu ile TiB₂ sentezlemişlerdir. Paslanmaz çelik gezegen hareketli öğütücü (d: 200 mm) ve çelik bilya (d: 25 mm) kullanılan sistemde ağırlıkça bilya:toz oranı 10:1 olarak seçilmiştir. Sistemin dönüş hızı 80 rpm iken oksidasyondan kaçınmak için deneysel çalışmalar argon atmosferi altında

gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda 280 saate kadar mekanik aktivasyon süreleri ile çalışılmış ve 180 saatten sonra TiB_2 'nin oluşmaya başladığı, 280 saatlik deneysel çalışmada ise reaktanların neredeyse tamamen TiB_2 'ye dönüştüğü gözlemlenilmiştir. 280 saat mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulan şarj karışımının ürünlerinin çok da ince olamamalarına rağmen 1 mikrometreden daha düşük ortalama tane boyutlarına sahip oldukları SEM mikrograflarından anlaşılabilmektedir [22].

2006 yılında gerçekleştirilen bir diğer çalışmada ise Tang ve ark. elementel haldeki Ti (<45 μm) ve B (<45 μm)'den yüksek enerjilikli bilyalı öğütücü içerisinde mekanik aktivasyon yolu ile nanokristalin TiB_2 sentezlemeye çalışmışlardır. 12 mm çapında çelik bilyalar proses esnasında 10:1 bilya:toz oranında kullanılmış ve deneylerde 700 rpm öğütücü dönüş hızı ile çalışılmıştır. Ayrıca bu çalışmada mekanik aktivasyon ürünü tozlara 1 saat süre ile ve 900 °C, 1000 °C ve 1100 °C'lerde ısıtım işlemi uygulanmıştır. Hem mekanik aktivasyon hem de ısıtım işlemi deneyleri oksidasyonu engellemek amacı ile Ar atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Mekanik aktivasyon işlemi 60 saate kadar artan süreler ile uygulanmış ve artan mekanik aktivasyon süreleri ile oluşan fazlardaki değişimin (2.5) numaralı eşitlikteki gibi olduğu gözlemlenmiştir [23].



Deneysel çalışmalar esnasında 2 saat sonunda nano kristal Ti(B) oluşmuş ve 10 saat sonunda da Ti(B) amorf hale gelmiştir. 20 saatlik mekanik aktivasyon işlemi sonucunda ilk hekzagonal TiB_2 taneleri oluşmaya başlamıştır. 60 saatlik mekanik aktivasyon işlemi sonucunda neredeyse tüm toz karışımı yaklaşık 10 nm ortalama tane boyutuna sahip nanokristal TiB_2 yapısına dönüşmüştür. 60 saatlik mekanik aktivasyon ürünlerine yapılan ısıtım işlemi 1000 °C'ye kadar latis düzenlenmesi ve faz stabilizasyonuna paralel olarak düşük bir tane boyutu artışı olduğu, ancak 1100 °C'de tane büyümesinin daha hızlı gerçekleştiği tespit edilmiştir [23].

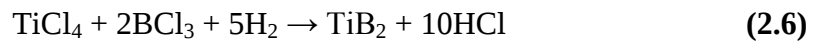
2.5.4 Diğer sentez yöntemleri

TiB_2 'nin sentezi için ticari önemi haiz üç yöntem bundan önceki bölümlerde açıklanmıştır. Üzerinde laboratuvar çalışmaları devam eden ve haklarında daha kısıtlı sayıda kaynağa ulaşılabilen sentez yöntemlerine ise bu başlık altında değinilecektir. Aerosol, plazma sentez ve ergimiş Al fazı üzerinden sentez yöntemleri TiB_2 'nin

sentezinde nispeten yeni sayılabilecek ve deneysel çalışmalar ile geliştirilmelerine ihtiyaç duyulan proseslerdir.

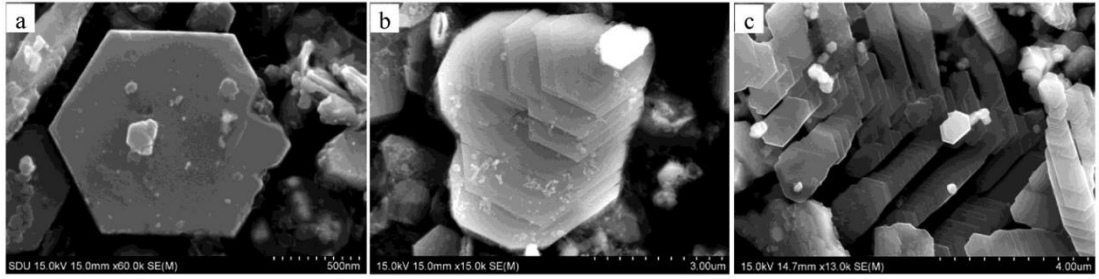
Aerosol prosesleri, gaz fazındaki hammaddelerden hareketle yeni ürünlerin sentezlendiği prosesleri tanımlamak için kullanılmaktadır. $TiCl_4$ ve BCl_3 gazlarını sodyum buharı ile redükleyerek TiB_2 sentezlendiği literatürde yer almaktadır. Deneysel çalışmalar yatay, tüp şeklinde ve çelik kaplı bir reaktör içerisinde gerçekleştirilmiştir. Proses sıcaklığı $900\text{ }^{\circ}C$ 'de tutulmuş ve sentezlenen TiB_2 'nin kondanse olduktan sonra toplanması aseton-su karışımı ile temizleme liçi yapılarak sağlanılmıştır. Proses sonucunda 100 nm ortalama tane boyutuna ve $13,7\text{ m}^2/g$ spesifik yüzey alanına sahip TiB_2 tozları sentezlenmiştir. Ayrıca, redüktan gaz olarak sodyum buharı yerine H_2 'nin ve çekirdekleyici olarak da $MoCl_5$ 'in kullanıldığı bir diğer aerosol prosesi de literatürde mevcuttur [10].

Plazma sentez yöntemi de TiB_2 'nin sentezinde çalışan yöntemlerden bir tanesidir. Plazma sentez yöntemi, nitrür, karbür ve borür bazlı ileri teknoloji seramiklerin sentezinde nispeten yeni bir yöntemdir. Elektrik ark ve elektrotsuz plazma reaktörler, yüksek saflıkta ve çok ince tane boyutunda seramik malzemelerin sentezi için geliştirilmiş ve geliştirilmektedir. Alev torçlu, doğru akımlı (DC) ya da radyo frekanslı (RF) reaktörler ileri teknoloji seramiklerin sentezinde yeni yaklaşımlar getirmektedir. TiB_2 'nin DC plazma reaktörü ile sentezine ilişkin yürütülen bir çalışmada kullanılan reaktan gazların " $TiCl_4$, BCl_3 , H_2 ve C_xH_y " karışımı olduğu belirtilmektedir. H_2 hem plazma gazı hem de redüktan olarak kullanılmaktadır. C_xH_y 'nin redüksiyonu kolaylaştırıcı etkisi bulunmaktadır. Sentezlenen ürünün ortama tane boyutu 500 nm olarak belirtilmiştir. TiB_2 'nin plazma sentezindeki toplam reaksiyon (2.6)'da görülmektedir [10].



Li ve ark. 2013 yılında gerçekleştirdikleri çalışmada "Ergimiş Alüminyum Reaksiyonu Yöntemi" ile farklı morfolojilerde TiB_2 sentezlemişlerdir. Çalışmada öncelikli olarak saf Al (%99,8), sünger Ti (%99,7) ve Al-3B tane incelticilerden yola çıkılarak Al-3 TiB_2 alaşımının üretilmesine çalışılmıştır. Çalışmalar orta frekans indüksiyon fırınında ve Ar atmosferi altında yürütülmüştür. Sünger Ti sisteme $850\text{ }^{\circ}C$ ve $1200\text{ }^{\circ}C$ 'lerde ilave edilmiştir. 10 dakikalık bekletme süreleri sonunda alaşımlar kokil kalıplara dökülmüş ve oda sıcaklığına soğutulmuştur. Ayrıca 1200

°C’de tutulan alaşımanın bir bölümü tane büyümesi mekanizmasını araştırmak için ince kuvars ve bakır tüplere enjekte edilmiştir. Matris alüminyum alaşımı %10’luk (v/v) HCl çözeltisi içerisinde çözülmüş ve kalan çökelti TiB_2 , santrifüj yardımı ile çözültiden ayrılmıştır. Sonuçların XRD paternleri, yapıların empürite içermediğini göstermektedir. Sentezlenen tozların SEM mikrografları, 850 °C aşılana Al alaşımından elde edilen TiB_2 tozlarının tabakalı yapıda ve 0,5-1,5 µm tane boyutu ile 0,1-0,5 µm kalınlığa sahip olduğunu göstermektedir. 1200 °C’de aşılama yapılan Al alaşımından elde edilen tozlar ise istiflenmiş tabakalı (3 µm’den daha büyük tane boyutlu) veya dendiritik bir morfolojiye sahiptir. Hekzagonal kristal yapısına da sahip oldukları görülebilen TiB_2 tozlarının mikrografları Şekil 2.8’de verilmektedir [24].

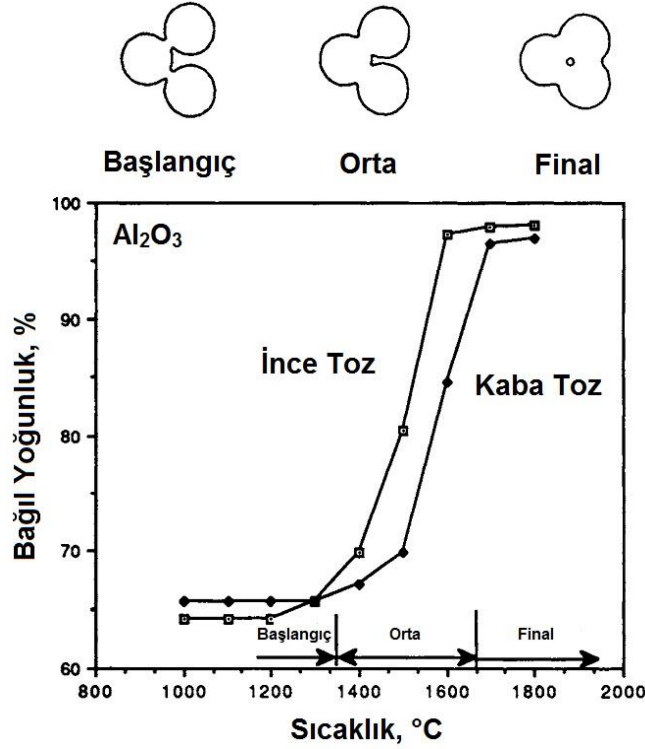


Şekil 2.8 : Ergimiş Al reaksiyon sentezi ile üretilen TiB_2 tozlarının SEM mikrografları [24].

2.6 TiB_2 ’nin Sinterlenmesi

Sinterleme prosesinde sinterlenecek seramik tozlar, ergime sıcaklıklarına yakın yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılmaktadır. Temel olarak sinterlenen seramiğin tozlarının ve bu tozların arasında kalan porların tane boyutlarında ve şekillerinde değişiklikler meydana gelmektedir. Yüksek poroziteli ağ yapısı, ısıtmaya bağlı olarak şekil değiştirmekte ve birbirinden bağımsız, aynı zamanda daha küçük, poroziteler oluşturmaktadır. Bu süreçte tane içlerinde küresel, tane sınırlarında ise silindirik poroziteler gözlemlenmektedir. Tane sınırlarındaki silindirik porozitelerin silindir boylarının çaplarında çok daha fazla olduğu durumlarda, silindirik poroziteler bölünerek daha küçük ve neredeyse silindirik şekilli poroziteler oluşturmaktadırlar ve bu durum “Rayleigh Kararsızlığı” olarak tanımlanmaktadır. Porozite miktarlarındaki bu azalış yoğunluğun artışına sebep olur ki bu durum “Kompaktlaşma” ya da “Sinterleme” olarak isimlendirilmektedir. Buna karşılık, porozitelerin şekil değiştirdiği ancak herhangi bir yoğunluk artışının olmadığı

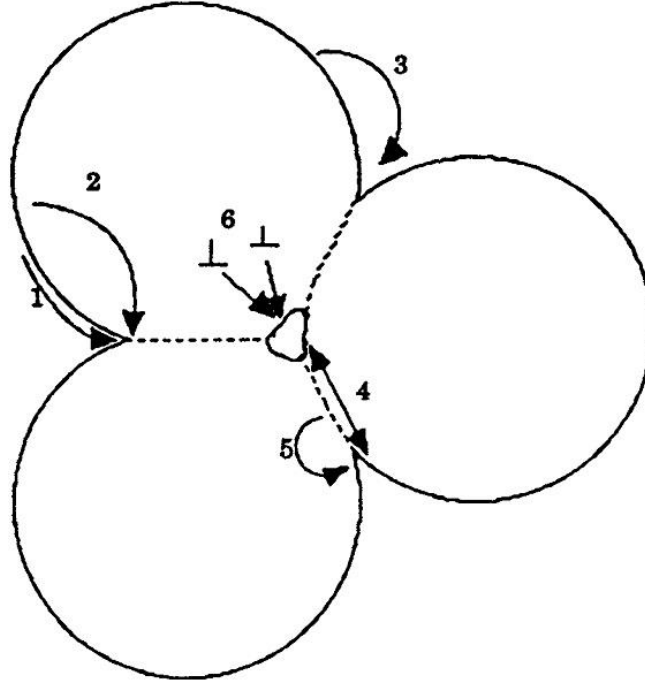
durumda ise “tane kabalaşması” meydana geliyor demektir. Ayrıca, özel durumlarda sinterleme sonrası seramiklere yüksek sıcaklıklarda ısıtma işlemi uygulanarak tane yapılarını “tane büyümesi” mekanizmaları ile düzenlemek de mümkündür. Bu süreçte normal ve abnormal olmak üzere iki çeşit tane büyümesi tipi görülebilmektedir [25].



Şekil 2.9 : Farklı ortalama tane boyutlarındaki (0,8 µm ve 1,3 µm) Al₂O₃ tozlarının artan sinterleme sıcaklığına bağlı olarak yoğunluk değerlerindeki değişim (ısıtma hızı: 7,3 °C/dk.) [25].

Herhangi bir katkının kullanılmadığı ve/veya ön bağlayıcının sinterlenecek yapıdan uzaklaştırıldıktan sonraki durumlarda (katı hal sinterlemesi) sinterleme, başlangıç, orta ve final olmak üzere üç aşamada gerçekleşmektedir. Sinterlemenin başlangıç ve orta aşamaları arasındaki ayrım çok net değildir. Şekil 2.9’da iki farklı ortalama tane boyutundaki ($d_{orta,ince}$: 0,8 µm, $d_{orta,kaba}$: 1,3 µm) Al₂O₃ numunesi için sinterleme sıcaklığına bağlı olarak yoğunluk miktarlarının değişimleri verilmektedir. Çalışmada ısıtma hızı 7,3 °C/dk. olarak seçilmiştir ve böylece numuneler oda sıcaklığından 1800 °C’ye kadar yaklaşık 4 saatte çıkarılmışlardır. Grafikten, daha düşük ortalama tane boyutuna sahip numunenin düşük sıcaklıklarda – daha fazla poroziteye sahip olmasına da paralel olarak – daha düşük yoğunluk değerlerine sahip olduğu, ancak sinterleme sıcaklığının artışı ile beraber yüksek spesifik yüzey alanından dolayı daha

kolay sinterlenebildiği görülebilmektedir. Sinterlemedeki en temel itici güç, sinterleme sıcaklığının artışı ile toz tanelerinin artan yüzey enerjilerini düşürme isteğidir. Böylece tane ara yüzeylerindeki katı-hava ara yüzeyi, daha düşük yüzey enerjili katı-katı ara yüzeylerine dönüşmektedir [25].



Şekil 2.10 : Sinterlemenin başlangıç aşamasında malzeme transferinin yolları [25].

Katı hal sinterlemesinde sinterleme sıcaklığının artışı ile beraber, farklı kaynaklardan tane ara kesitlerinde oluşan boyunlara doğru malzeme transferi gerçekleşmektedir. Oluşan tane boyunları negatif eğimlidir ve pozitif eğimli tane yüzeyleri ile karşılaştırıldıklarında transfer olan malzemeler için daha düşük enerji alanlarından dolayı tercih edilen bölgeler oluşturmaktadırlar. Transfer olan malzemelerin kaynakları ve akış yolları Şekil 2.10 ve Çizelge 2.6’da verilmektedir [25].

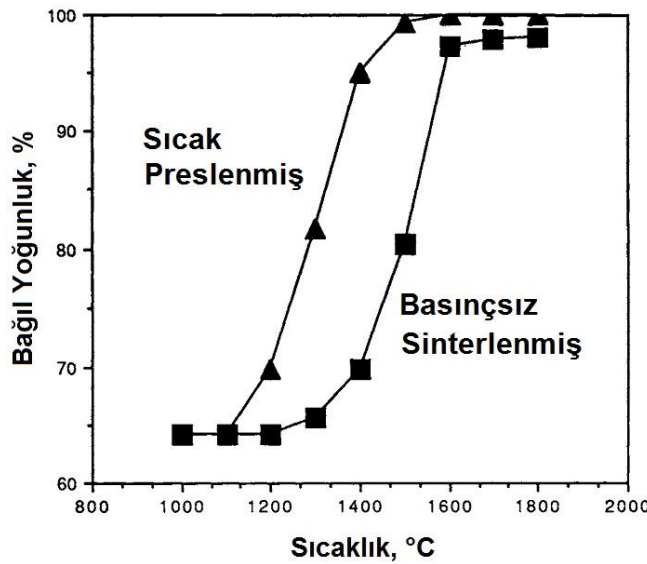
Çizelge 2.6 : Sinterlemenin başlangıç aşamasında malzeme transferinin yolları, kaynakları ve malzeme transferine sebep olan olaylar [25].

Transfer No (Şekil 2.10)	Transfer Yolu	Kaynak Bölge	Gidilen Bölge	Proses
1	Yüzey difüzyonu	Yüzey	Boyun	Kabalaşma
2	Latis difüzyonu	Yüzey	Boyun	Kabalaşma
3	Gaz transferi	Yüzey	Boyun	Kabalaşma
4	Sınır difüzyonu	Tane sınırı	Boyun	Siterleme
5	Latis difüzyonu	Tane sınırı	Boyun	Siterleme
6	Latis difüzyonu	Dislokasyonlar	Boyun	Siterleme

Sinterleme prosesinin itici gücü, sistemin toplam serbest enerjisinin (ΔG_T) artan sıcaklık ile düşme isteğidir. Sistemin toplam serbest enerjisi (2.7) numaralı denklem yardımı ile hesaplanabilmektedir. Denklemde ΔG_h sistemin hacim serbest enerjisini, ΔG_{ts} tane sınırı serbest enerjisini ve ΔG_y yüzey serbest enerjisini göstermektedir [25].

$$\Delta G_T = \Delta G_h + \Delta G_{ts} + \Delta G_y \quad (2.7)$$

Seramik tozlara sinterleme sıcaklığı ile beraber basınç da uygulanan işlem sıcak presleme (hot press, HP) veya basınçlı sinterleme olarak isimlendirilmektedir. Esasen HP işlemi, seramik tozların soğuk presleme işlemine benzese de buradaki en temel fark, basınç uygulanan kalıbın neredeyse sinterlenecek seramik tozların ergime sıcaklıklarının yarısı civarında olan sinterleme sıcaklıklarına çıkarılmasıdır. HP sayesinde abnormal tane büyümesi oluşmadan sinterlenecek tozların kompaktlaştırılması sağlanabilmektedir. Bu metot, sıvı faz tane aralarından basınç nedeni ile dışarı sızabileceği için genelde sıvı faz sinterlemesinde tercih edilmeyebilmektedir. Proseste grafit, karbür, borür v.b. kalıplar kullanılabilmektedir ve sinterlenebilecek ürünlerin geometrileri kalıp geometrileri ile sınırlıdır. Sıcak izostatik pres (HIP) ve psödo-izostatik pres yöntemleri HP'nin başlıca varyasyonları olan yöntemlerdir [25].



Şekil 2.11 : 0,8 μm ortalama tane boyutundaki Al_2O_3 tozlarının basınçlı ve basınçsız sinterleme ile artan sinterleme sıcaklığına bağlı olarak yoğunluk değerlerindeki değişim (ısıtma hızı: 7,3 °C/dk.) [25].

Şekil 2.11’de sıcak pres ve basınçsız sinterleme yöntemleri ile sinterlenen Al_2O_3 tozlarının artan sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak elde edilen yoğunluk değerleri

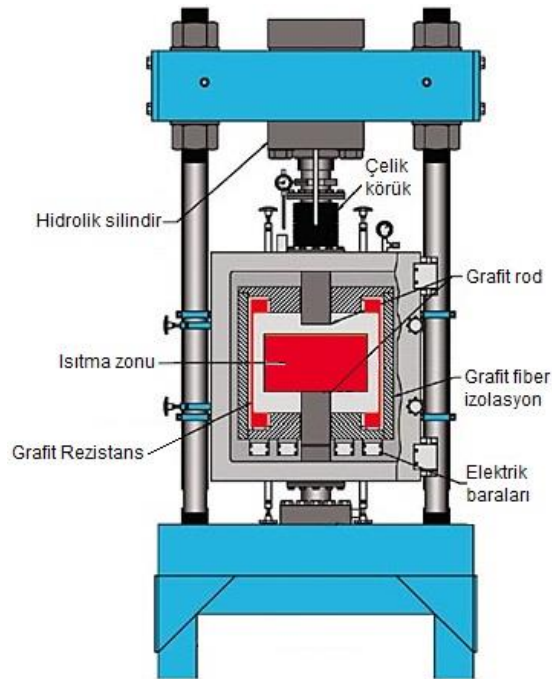
verilmektedir. Şekilden uygulanan basıncın nerdeyse tüm sinterleme sıcaklıklarında kompaktlaşmayı artırıcı etkisi olduğu açıkça görülebilmektedir [25].

HP yönteminden hareketle, basınç altında gerçekleştirilen sinterleme işlemlerinin sadece oksit-seramiklerin değil daha zor sinterlenebilen oksit-olmayan-seramiklerin de sinterlenebilirliğine pozitif etkileri açıktır. Özellikle de bu tez çalışmasının konusu olan TiB_2 gibi yüksek oranda kovalent bağlı borür bazlı seramiklerin sinterlenmesinde basınç altında yürütülen sinterleme prosesleri hayati bir önem taşımaktadır [26].

TiB_2 'nin sinterlenmesinde bir diğer dikkat edilmesi gereken husus da sinterleme atmosferidir. Çünkü diğer borürler gibi TiB_2 'nin de özellikle yüksek sıcaklıklarda oksijene olan afinitesi yüksektir ve böylece bileşik dekompoze olarak TiO_2 ve B_2O_3 yapıları oluşabilmektedir. Bu neden ile borürlerin sentez ve sinterleme işlemleri koruyucu atmosfer veya vakum altında yürütülmektedir [27].

2.6.1 Sıcak pres (HP)

Basınç altında sinterleme işlemlerine ilişkin teorik bilgiler bir önceki bölümde verilmiştir. TiB_2 'nin sinterlenmesinde HP yaygın olarak kullanım alanı bulan bir yöntemdir. Bu bölümde HP ve onun varyasyonu olan diğer yöntemler ile yürütülen laboratuvar ölçeğindeki sinterleme çalışmaları paylaşılacaktır.



Şekil 2.12 : Sıcak pres sisteminin (HP) şematik gösterimi [28].

1999 yılında Park ve ark. tarafından gerçekleştirilen çalışmada 1800 °C’de sıcak preslenen TiB₂ tozlarına ağırlıkça %10’a kadar artan oranlarda α-Si₃N₄ ilavesinin etkileri incelenmiş ve sonuçlar ilavesiz yapılan sıcak pres deneyleri ile de karşılaştırılmıştır. HP deneyleri 1 saat süre ile gerçekleştirilmiş ve çalışmada 0,9 µm ortalama tane boyutuna ve ağırlıkça %0,25 demir ve %1,88 oksijen içeriklerine sahip TiB₂ tozları kullanılmıştır. HP deneyleri 30 MPa basınç ve Ar atmosferi altında yürütülmüştür. Deneysel çalışmalar sonucunda monolitik olarak sinterlenmiş TiB₂ tozlarının bağıl yoğunluk değeri %90 olarak ölçülmüş ve bu değer %2,5 Si₃N₄ ilave edildiğinde yaklaşık %99’a yükselmiştir. Si₃N₄ ilavesi %10’a çıkarıldığında bağıl yoğunluk değeri de %96’lara kadar düşmüştür. Monolitik sıcak preslenmiş TiB₂’nin sertliği yaklaşık 24 GPa olarak ölçülmüş ve %2,5 Si₃N₄ ilavesi ile önce yaklaşık 27 GPa’a yükselmiş, artan Si₃N₄ oranı ile de sertlik değeri düşmeye başlamıştır [29].

Wang ve ark. 2002 yılında yayınladıkları çalışmalarında SHS ile sentezlenmiş ve 1,5 µm ortalama tane boyutuna, %0,113 magnezyum, %0,94 oksijen ve %0,077 nitrojen içeriğine sahip TiB₂ tozlarının katkısız olarak ve HP yardımı ile sinterlenebilirliğini araştırmışlardır. Sinterleme çalışmaları Ar atmosferi ile 30 MPa basınç altında, 1500 °C ile 1900 °C arasında değişen sıcaklıklarda ve 30 ile 120 dakika arasında değişen sinterleme sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın sonuçlarından optimum sinterleme şartlarının 1800 °C ve 60 dk. olduğu görülmektedir. Bu şartlar altında yaklaşık %99 bağıl yoğunluk, 17 GPa sertlik, 558 MPa eğme mukavemeti ve 5,7 MPa·m^{1/2} kırılma tokluğu değerleri elde edilmiştir. Daha düşük sinterleme sıcaklıklarında ve sinterleme sürelerinde sinterlenen numunelerden ölçülen yoğunluk, eğme mukavemeti ve kırılma tokluğu değerlerinin daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca eğme mukavemetinin artan sinterleme süreleri ve sıcaklıkları ile azaldığı, kırılma tokluğu değerlerinin ise çok az miktarda yükseldiği gözlemlenilmiştir. Optimum şartları ile sinterlenen numunenin haricindeki diğer deneysel şartların sonucunda elde edilen numunelere ait sertlik değerlerine ise çalışmada yer verilmemiştir [30].

2002 yılında yayınlanan bir diğer çalışmada Li ve arkadaşları, sıcak pres kullanarak 1800 °C’de ve 30 MPa basınç altında AlN ilavesinin TiB₂’nin sinterlenmesine olan etkilerini incelemişlerdir. Deneysel çalışmalar, %20’ye kadar artan AlN oranları ve 1 saat süre ile Ar atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Çalışmada kullanılan TiB₂ tozunun ortalama tane boyutunun 2,14 µm olduğu belirtilmiştir. Monolitik olarak

sinterlenen TiB_2 'nin bağıl yoğunluğu yaklaşık %88 olarak ölçülmüştür, %5 AlN ilavesi ile bu değer %98'e ulaşmıştır. Daha yüksek AlN ilave oranları ile bağıl yoğunluk değerlerinin düştüğü gözlemlenmiştir. AlN ilavesiz TiB_2 'nin sinterlenmesi ile elde edilen numunenin sertliği 13 GPa, eğme mukavemeti 360 MPa ve kırılma tokluğu değeri $4,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ olarak ölçülmüştür. Bu değerler %5 AlN ilavesinde sırası ile 22 GPa, 650 MPa ve $6,8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 'ye yükselmiştir. %5'den daha yüksek ilave oranlarında sertlik, eğme mukavemeti ve kırılma tokluğu değerlerinin düştüğü gözlemlenmiştir [31].

Königshofer ve arkadaşları 2005 yılında yayınladıkları çalışmalarında farklı ortalama tane boyutundaki [(A) $1,60 \mu\text{m}$, (B) $2,20 \mu\text{m}$ ve (C) $3,83 \mu\text{m}$] TiB_2 tozları ile (A) ve (B) kodlu tozların mekanik aktivasyon uygulanmış hallerini monolitik olarak ve sıcak pres ile sinterlemişlerdir. Mekanik aktivasyon işlemi 30 dk. süre ile ve gezegen hareketli öğütücü içerisinde gerçekleştirilmiştir. Ayrıca (B) kodlu numunenin hem CrB_2 ön alaşımla yapılmış hali hem de sırası ile CrB_2 , Cr_3C_2 , Cr_2N ve AlN ile karıştırılmış halleri de sinterlenmiş ve TiB_2 'nin sinterlenmesinde ön alaşımlamanın ve ilavelerin etkileri de incelenmiştir. Ön alaşımla ve ilave olarak kullanılan bileşiklerin oranı ağırlıkça %0,5'tir. Deneysel çalışmalar $1800 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1 saat süre ve Ar atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Farklı numuneler için 14, 24, 34 ve 45 MPa sinterleme basınçları denenmiştir. Deneysel çalışmaların sonuçlarından görülebilmektedir ki mekanik aktivasyon işlemi öncesinde monolitik olarak ve 45 MPa basınç altında sinterlenen (A), (B) ve (C) kodlu numunelerin bağıl yoğunluk değerleri sırası ile %97,4, %99,5 ve %98,8 olarak ölçülmüştür. Bu değerler mekanik aktivasyon işlemi sonrasında (A) için %99,1'e ve (B) için %99,9'a ulaşmıştır. (C) kodlu numuneye ise mekanik aktivasyon işlemi uygulanmamıştır. (B) tozunun ön alaşımlandırma ve katkılı sinterleme deneyleri sırasında en yüksek yoğunluk sonucu, 34 MPa basınç altında ve %0,5 CrB_2 ön alaşımlandırması ile yapılan çalışmada, %98,9 olarak ölçülmüştür. Çalışmanın mekanik testlerinin sonuçlarında sadece monolitik olarak, mekanik aktivasyonsuz ve katkısız sinterlenen numunelerin sonuçlarına yer verilmiştir. Bu sonuçlarda (B) tozundan sinterlenen numunenin 35 GPa sertliğe, 480 MPa eğme mukavemetine ve 512 GPa elastik modüle sahip olduğu belirtilmiştir. (C) tozundan sinterlenen numune ise 349 MPa eğme mukavemeti ve 485 GPa elastik modüle sahiptir. (C) numunesinin sertlik değerinin numunenin yüksek poroziteli yapısından dolayı ölçülemediği belirtilmiştir [32].

2006 yılında Murthy ve arkadaşları tarafından monolitik sinterlenen TiB_2 seramiklerin ve TiB_2 - $MoSi_2$ kompozitlerin tribolojik özellikleri incelenmiştir. 1800 °C’de 1 saat süre ile vakum altında ve monolitik olarak sinterlenen numunenin %97,5 bağıl yoğunluğa, 25,9 GPa sertliğe ve $5,3 MPa \cdot m^{1/2}$ kırılma tokluğuna sahip olduğu, 1700 °C’de ve 1 saat süre ile sinterlenen TiB_2 - $MoSi_2$ kompozitin ise %98,2 bağıl yoğunluğa, 24,7 GPa sertliğe ve $5,2 MPa \cdot m^{1/2}$ kırılma tokluğuna sahip olduğu belirtilmiştir [33].

Peters ve ark. 2009 yılında gerçekleştirdikleri çalışmalarında mekanik aktivasyon ile öğütülen mikron altı boyuttaki TiB_2 tozlarının ve Ti ve B’den sentezlenen TiB_2 tozlarının düşük sıcaklıklarda HP yöntemi ile sinterlenebilirliklerini araştırmışlardır. Öğütme süresi için 30 dakikanın, elementel sentez için ise 360 dakikanın yeterli olduğu tespit edilmiş ve öğütülmüş numunelerin %0,86, sentezlenmiş numunelerin ise %1,55 demir içeriklerine sahip oldukları tespit edilmiştir. Sinterleme deneyleri 1300 °C, 1400 °C ve 1500 °C sinterleme sıcaklıklarında, 1 saat süre ile Ar atmosferi ve 106 MPa basınç altında gerçekleştirilmiştir. 1500 °C’deki sinterleme deneylerinin sonuçlarından, mekanik aktivasyon ile sentezlenen tozdan sinterlenen numunenin %98,6 bağıl yoğunluğa, 27,53 GPa sertliğe, $2,7 MPa \cdot m^{1/2}$ kırılma tokluğuna ve 510 GPa elastik modüle sahip olduğu, mekanik aktivasyon ile boyutu küçültülen numunenin ise %98,9 bağıl yoğunluğa, 26,29 GPa sertliğe, $2,7 MPa \cdot m^{1/2}$ kırılma tokluğuna ve 500 GPa elastik modüle sahip olduğu belirlenmiştir [34]. Ayrıca sıcak pres ile yürütülen sinterleme çalışmalarında monolitik olarak sinterlenen TiB_2 tozlarının optimum sinterleme şartları ve bu şartlarda elde edilen bazı mekanik özellikleri Çizelge 2.7’de özetlenmiştir.

Çizelge 2.7 : Çeşitli çalışmalarda sıcak pres yöntemi ile sinterlenen monolitik TiB_2 seramiklerin deneysel çalışmalarındaki optimum şartlardan elde edilen bağıl yoğunluk ve sertlik değerleri [29-34].

Araştırmacılar ve Yayın Yılı	Başlangıç Toz Tane Boyutu, μm	En İyi Sonucu Veren Çalışma İçin		
		Sinterleme Şartları	Bağıl Yoğunluk, %	Sertlik, GPa
Park ve ark., 1999	0,90	1800 °C, 1 h, 30 MPa	90,0	24,0
Wang ve ark., 2002	1,50	1800 °C, 1 h, 30 MPa	99,0	17,0
Li ve ark., 2002	2,14	1800 °C, 1 h, 30 MPa	88,0	13,0
Königshofer ve ark., 2005	(A) 1,60	1800 °C, 1 h, 45 MPa	97,4	-
	(B) 2,20		99,5	35,0
	(C) 3,83		98,8	-
Murthy ve ark., 2006	-	1800 °C, 1 h	97,5	25,9
Peters ve ark., 2009	-	1500 °C, 1 h, 106 MPa, Öğütülmüş	98,9	26,3

2.6.2 Spark Plazma Sinterleme (SPS)

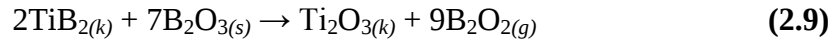
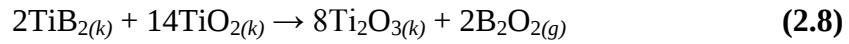
Spark plazma sinterleme (SPS) yöntemi, seramik ve metalik tozların sinterlenmesine ısıtma mekanizması ile yepyeni bir bakış açısı getirmiştir. Bu yüzden yöntem, sıcak pres gibi konvansiyonel yöntemlere göre sinterlenecek tozlara daha üstün özellikler kazandırabilmektedir. Buna karşılık, ısıtmanın konvansiyonel yöntemlerde olduğu gibi dirençler yardımı ile yapılması yerine, numune üzerinden geçirilen düşük gerilim-yüksek akım şiddetli elektrik akımı ile yapılması, neredeyse SPS ile sinterlenebilen her tozun optimum SPS parametrelerinin belirlenmesini gerekli kılmaktadır.

Bu tez çalışması kapsamında kullanılan başlıca yöntemlerden bir tanesi de SPS olduğu için SPS teknolojisinin ve TiB_2 'nin SPS ile şekillendirilmesinin ayrı bir ana başlık altında verilmesinin daha uygun olacağı kanaati oluşmuştur. SPS teknolojisinin tarihsel gelişimi, çalışma mekanizması ve TiB_2 'nin SPS'i ile ilgili bugüne kadar gerçekleştirilen çalışmalar 4. Bölüm'de (TiB_2 'nin Spark Plazma Sinterlemesi) başlığı altında ayrıntıları ile paylaşılmaya çalışılacaktır.

2.6.3 Diğer sinterleme yöntemleri

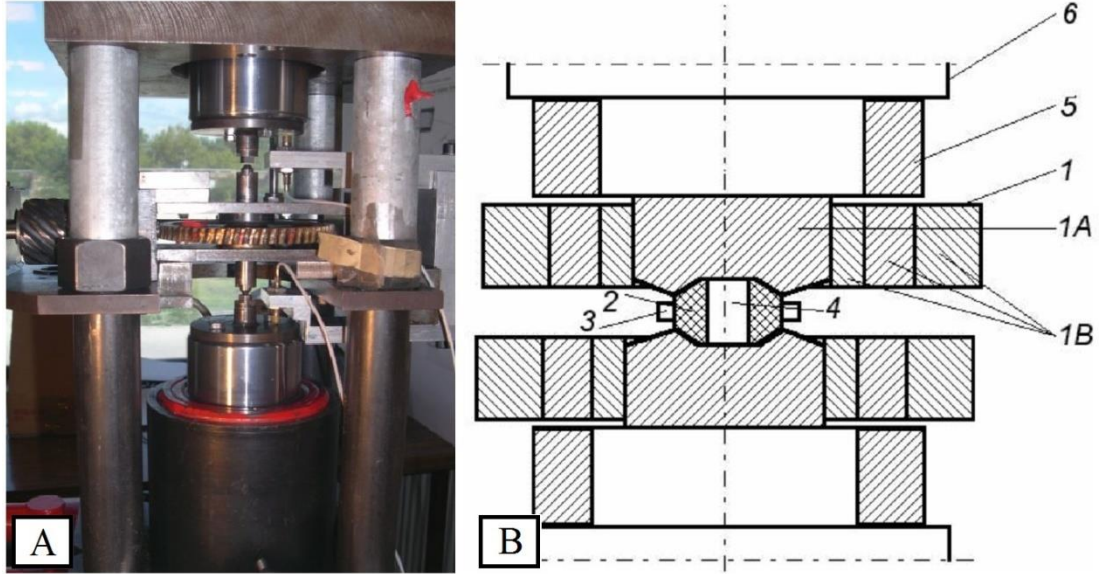
Einarsrud ve ark. 1997 yılında gerçekleştirdikleri çalışmada monolitik TiB_2 'nin basınçsız sinterlenmesini ve TiB_2 'ye %1-5 arasında oranlarda ilave edilen katkıların (Ni, NiB ve Fe) TiB_2 'nin basınçsız sinterlemesine olan etkilerini incelemişlerdir. Deneysel çalışmalar 1300 °C ile 1700 °C arasında değişen sıcaklıklarda, vakum ve argon atmosferi (500 mbar) altında gerçekleştirilmiştir. Sinterlenecek numunelere 200 MPa tek eksenli ön basınç uygulanmıştır. Numuneler grafit bir potanın içerisinde koyulan TiB_2 tozları üzerine konularak sinterlenmiştir. 1300 °C'de sinterlenen numuneler 4 saat, 1500 °C ve 1700 °C'de sinterlenen numuneler ise 1 saatlik sinterleme süreleri ile sinterlenmiştir. Tüm numunelere uygulanan ısıtma hızı 33 °C/dk.'dır. Çalışmada kullanılan TiB_2 tozunun ortalama tane boyutunun 0,9 µm olduğu, %1,88 oksijen ve %0,25 demir içeriğine sahip olduğu belirtilmiştir. Deneysel çalışmaların sonuçlarında vakum atmosferinde, 1700 °C'de ve 1 saat süre ile gerçekleştirilen deneysel çalışmada monolitik TiB_2 'nin bağıl yoğunluğu %58, aynı sıcaklık ve sinterleme süresinde ancak Ar atmosferinde gerçekleştirilen deneysel çalışmanın ise bağıl yoğunluğu ise %60 olarak ölçülmüştür. Ayrıca vakum altında sinterlenen numunede %3,03 ve Ar altında sinterlenen numune de ise %3,10

sinterleme sonrası ağırlık kaybı gözlemlenmiştir. Yazarlar tarafından ağırlık kaybının nedeni, TiB_2 'nin yüzeyindeki B_2O_3 , B_2O_2 ve BO 'nun gazlaşması ve titanyum oksit ve bor oksitin redüklenmesi olduğu ön görülmektedir. Ayrıca uçucu bor oksit bileşiklerinin oluşmasında etkili reaksiyonların $1400\text{ }^{\circ}C$ ve $1800\text{ }^{\circ}C$ aralığında gerçekleşen (2.8) ve (2.9) numaralı reaksiyonlar olduğu ve sinterlenen numunelerin yüksek poroziteli yapılarının da bunu desteklediği belirtilmiştir. Çeşitli ilavelerin yapıldığı diğer deneysel çalışmalar içerisinde ise $1700\text{ }^{\circ}C$ sinterleme sıcaklığında, 1 saat sinterleme süresi ile vakum altında yürütülen ve %5 Ni ilavesinin yapıldığı deneysel çalışmada, sinterlenen numunenin bağıl yoğunluk değeri %97,78 olarak ölçülmüştür [35].



2000 yılında Bhaumik ve ark. tarafından yürütülen çalışmada monolitik TiB_2 ve TiB_2 - TiC kompozit seramikler hem tozlarından hem de reaktif olarak söz konusu bileşiklerin elementel formlarından yüksek basınç yüksek sıcaklık sinterleme (High-pressure High-temperature Sintering, HPHT) yöntemi ile sentezlenmiş ve sinterlenmiştir. Deneysel çalışmalar 3 GPa basınç altında, $1977\text{ }^{\circ}C$ – $2477\text{ }^{\circ}C$ arasında değişen sıcaklıklar ve 5 sn. – 300 sn. arasında sinterleme sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Kullanılan TiB_2 tozlarının ortalama tane boyutunun $9,5\text{ }\mu m$ olduğu ve %0,3 karbon, %0,25 oksijen ve %0,39 nitrojen içeriğine sahip olduğu belirtilmiştir. HPHT cihazı 1 cm^2 'lik kübik şekilli hazneye sahiptir. Sinterleme sistemi ile sinterlenecek numunelere 6,5 GPa'a kadar basınç ve $3027\text{ }^{\circ}C$ 'ye kadar sıcaklık uygulamak mümkündür. Sistem grafit ısıtıcılar ile ısıtılmaktadır. Deneysel çalışmalarda sinterlenen TiB_2 bazlı numunelerin çapı 3,5 mm ve kalınlığı 4 mm'dir. Deneysel çalışmalarda kullanılan HPHT cihazının bir benzerine ait fotoğraf ve şematik resim Şekil 2.13'te verilmektedir. Deneysel çalışmaların sonuçlarından en yüksek bağıl yoğunluk monolitik olarak sinterlenen TiB_2 tozları için %97,95 ile $2477\text{ }^{\circ}C$ sinterleme sıcaklığında, 300 sn. sinterleme süresi ve 3 GPa basınç altında yürütülen deneysel çalışmada elde edilmiştir. Numunenin sertliği 24,5 GPa ve kırılma tokluğu $3,2\text{ MPa}\cdot m^{1/2}$ olarak ölçülmüştür. TiB_2 - TiC kompozitlerin sinterlenmesine yönelik çalışmalarda en uygun koşullar %15 TiC ilave oranında, $2227\text{ }^{\circ}C$ sinterleme sıcaklığı ve 300 sn. sinterleme süresi olarak belirlenmiştir. Bu

şartlar için sinterlenen numunenin bağıl yoğunluk değeri %99,33, sertlik değeri 23,9 GPa ve kırılma tokluğu ise 3,9 MPa·m^{1/2} olarak ölçülmüştür [36].



Şekil 2.13 : HPHT sinterleme cihazına ait fotoğraf (A) ve şematik resim (B) (1: Basınç hücresi, 1A: Karbür örs, 1B: Çelik halkalar, 2: Profilit conta, 3: Profilit halka, 4: Sinterleme parçası, 5: Karbür arka blok, 6: Üst silindir) [37, 38].

Çizelge 2.8 : Çeşitli çalışmalarda farklı yöntemler ile sinterlenen monolitik TiB₂ seramiklerin deneysel çalışmalarındaki optimum şartlardan elde edilen bağıl yoğunluk ve sertlik değerleri [35, 36 ve 38].

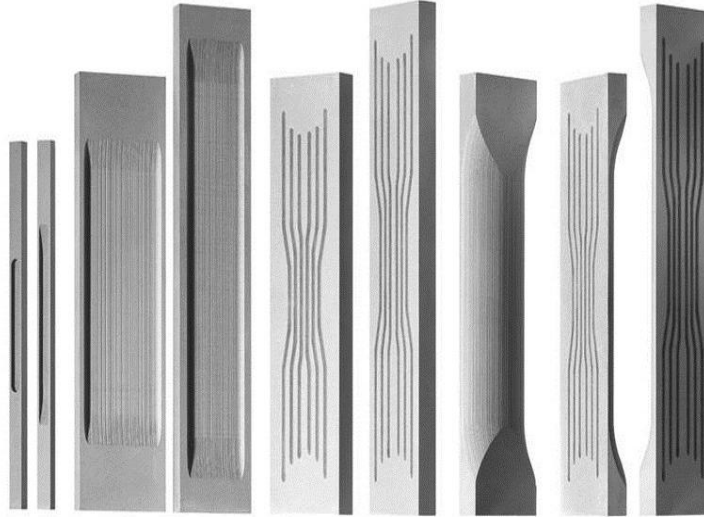
Araştırmacılar ve Yayın Yılı	Başlangıç Toz Tane Boyutu, µm	En İyi Sonucu Veren Çalışma İçin		
		Sinterleme Şartları	Bağıl Yoğunluk, %	Sertlik, GPa
Einarsrud ve ark., 1997	0,9	Basınçsız sinterleme, 1700 °C, 1 h	60,0	-
Bhaumik ve ark., 2000	9,5	HPHT, 2477 °C, 5 dk., 3 GPa	98,0	24,5
Sulima ve ark., 2007	10,0	HPHT, 2300 °C, 1 dk., 7,2 GPa	98,9	25,2

HPHT sinterleme yöntemi kullanılarak yapılan, monolitik TiB₂'nin sinterlenmesine yönelik bir diğer çalışma 2007 yılında Sulima ve ark. tarafından yayımlanmıştır. Çalışmada kullanılan TiB₂ tozlarının ortalama tane boyutu 10 µm'dir ve tozlar %99,9 saflığa sahiptir. Sinterlenecek tozlara silindirik şekilli kalıplar içerisinde (15 mm çapında ve 5 mm yüksekliğinde) 200 MPa ön basınç uygulanmıştır. HPHT cihazı kullanılarak sinterleme deneyleri 7,2 GPa basınç altında, 60 sn. sinterleme süresi ile 1500 °C ile 2300 °C arasında değişen sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar neticesinde en yüksek bağıl yoğunluk değeri %98,89, sertlik değeri 25,2

GPa, Poisson oranı 0,14 ve Elastik modülü 514 GPa olarak 2300 °C sıcaklıkta sinterlenen TiB_2 numunesinden ölçülmüştür [38]. Ayrıca basınçsız sinterleme ve HPHT yöntemleri ile monolitik TiB_2 tozlarının sinterlenmesine ilişkin deneylerde belirlenen en uygun sinterleme koşulları ve başlıca mekanik özellikler Çizelge 2.8’de gösterilmektedir.

2.7 TiB_2 ’nin Kullanım Alanları

TiB_2 , ergimiş bakır, çinko ve alüminyum ile reaksiyona girmemektedir ve bu sebepten dolayı demir dışı metallerin ergitilmesinde pota malzemesi olarak kullanılabilir. Özellikle BN ve AlN ile birlikte kompozit halinde alüminyum buharlaştırma kayıkçıklarında kendisine geniş bir kullanım alanı bulabilmektedir (Şekil 2.14). Alüminyum buharlaştırma kayıkçıklarından yüksek sıcaklıklarda kimyasallara ve ergimiş metallere dayanıklılık, termal şoklara yüksek direnç, özellikle yüksek sıcaklıklarda iyi elektriksel iletkenlik ve inert atmosferde, özellikle 2000 °C’ye kadar varan yüksek sıcaklıklarda mekanik özelliklerini koruyabilmesi beklenilmektedir. TiB_2 de (daha önceki bölümlerde de anlatıldığı üzere) bu özellikleri karşıyabilecek potansiyelde bir bileşen olarak alüminyum buharlaştırma kayıkçıklarında yerini almaktadır [10, 39].



Şekil 2.14 : Çeşitli şekil ve boyutlardaki alüminyum buharlaştırma kayıkçıkları [39].

TiB_2 ’nin bir diğer kullanım alanı da fiziksel buhar biriktirme (Physical Vapor Deposition, PVD) sistemlerinde hedef malzeme olarak saf halde veya kompozitlerinin ($BN-TiB_2$, v.b.) kullanımınıdır. Böylece TiB_2 ’nin ince filmler şeklinde

diğer malzemelerin üzerlerine kaplanması ve altlık malzemeye TiB_2 'nin sağladığı aşınma ve sertlik gibi üstün özelliklerin kazandırılabilmesi mümkün olabilmektedir [7].

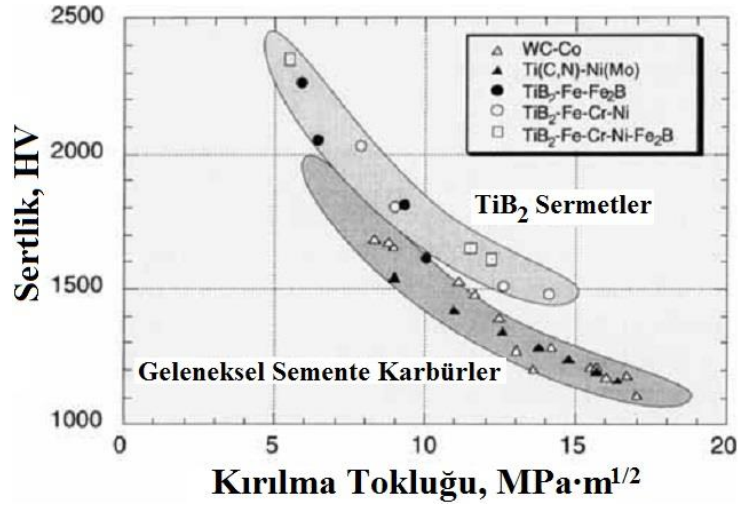


Şekil 2.15 : Kare şekilli PVD-Sputtering hedef malzemeleri [40].

$SiC-TiB_2$ kompozitler, yüksek sıcaklıktaki elektriksel iletkenliklerinden dolayı rezistans ve ateşleyici olarak kullanılabilir. Ayrıca $SiC-TiB_2$ kompozitler, yüksek termal iletkenlik ve aşınma direncine sahiptir. Bu yüzden de hareketli dişli çarklarda, vana ve vana yataklarında, rulman ve bilyalı yataklarda ve pistonlarda kendisine kullanım alanı bulabilmektedir [7].

Ağırlıkça %30 TiB_2 içeren $Ti(C,N)TiB_2$ kompozitlerinin kesici takımlarda kullanımında geleneksel kesme takımlarına göre çok daha üstün kullanım ömrüne sahip olduğu bilinmektedir ve bu alanda kendisine önemli bir yer bulmaya başlamıştır [7].

TiB_2 'nin Fe, Cr, Ni ve bu elementlerin borürleri ile yaptıkları sermetler, geleneksel olarak kullanılan WC-Co ve $Ti(C,N)-Ni(Mo)$ sement karbürler göre hem sertlik hem de kırılma tokluğu açılarından çok üstün özellikler göstermektedirler (Şekil 2.16). Bu yüzden TiB_2 , güncel olarak WC-Co'nun kullanıldığı tüm kesici takım uygulamalarında önemli bir alternatif haline gelmiştir [7]. Ayrıca, TiB_2 'nin ve kompozitlerinin savunma endüstrisinde hem savunma araçlarının zırh ile kaplanması hem de bireysel koruyucu zırhlı yelek malzemesi olarak kullanım alanları bulunmaktadır.



Şekil 2.16 : TiB₂ sermetlerin sertlik ve kırılma tokluğu değerlerinin geleneksel sement karbürler ile karşılaştırılması [7].

2.8 TiB₂ Hakkında Ekonomik Veriler

TiB₂ de diğer borür bazlı seramikler gibi nispeten pahalı bir malzemedir. TiB₂'nin satış fiyatlarını etkileyen en temel faktörler; üretim prosesi ve üretim prosesine bağlı empürite miktarlarıdır. Ayrıca ileri teknoloji seramik tozların fiyatlarını etkileyen bir önemli parametre de yine büyük ölçüde üretim prosesine bağlı olan ortalama tane boyutudur. TiB₂'nin hammaddeleri ve redüktanları olan TiO₂, B₂O₃, karbotermik redüksiyonda kullanılabilen B₄C ve metalotermik redüksiyonda kullanılan Mg fiyatlarındaki değişim de TiB₂'nin satış fiyatlarını etkileyen parametrelerdir. Ayrıca, TiB₂'nin karbotermik sentezinin en önemli maliyet kalemi de enerji maliyetleridir. Tüm bu sebeplerden dolayı TiB₂ fiyatları değişkenlik göstermektedir ve ulaşılabilen TiB₂ fiyatları Çizelge 2.9'da gösterilmektedir.

Çizelge 2.9 : TiB₂'nin satış fiyatları.

Üretim Yöntemi	Referans	Ürün Özellikleri	Fiyat
Karbotermik	[41]	2-12 µm, C: <%1,5, O:<%1, Fe: <%0,2	288 USD/kg
-	[42]	2-12 µm, TiB ₂ : >%98	245 USD/kg
-	[42]	20-30 nm, TiB ₂ : %80-90	1990 USD/kg

TiB₂ tozlarından üretilen özellikle sinterlenmiş son ürünlerin fiyatları da TiB₂ tozlarının yüksek fiyatlarından ve sinterleme proseslerinin zorluğundan dolayı yüksektir. Ancak, TiB₂ tozlarının sinterlenip son ürün haline getirilmesi de TiB₂ tozlarının katma değerini yükselten bir seçenektir. TiB₂ tozlarının sinterlenmesi ile

elde edilen PVD-Sputtering hedef malzemelere ait satış fiyatları, TiB₂'nin sinterleme işlemi öncesi ve sonrasında fiyatlarındaki değişimin daha iyi görülebilmesi için Çizelge 2.10'da verilmektedir.

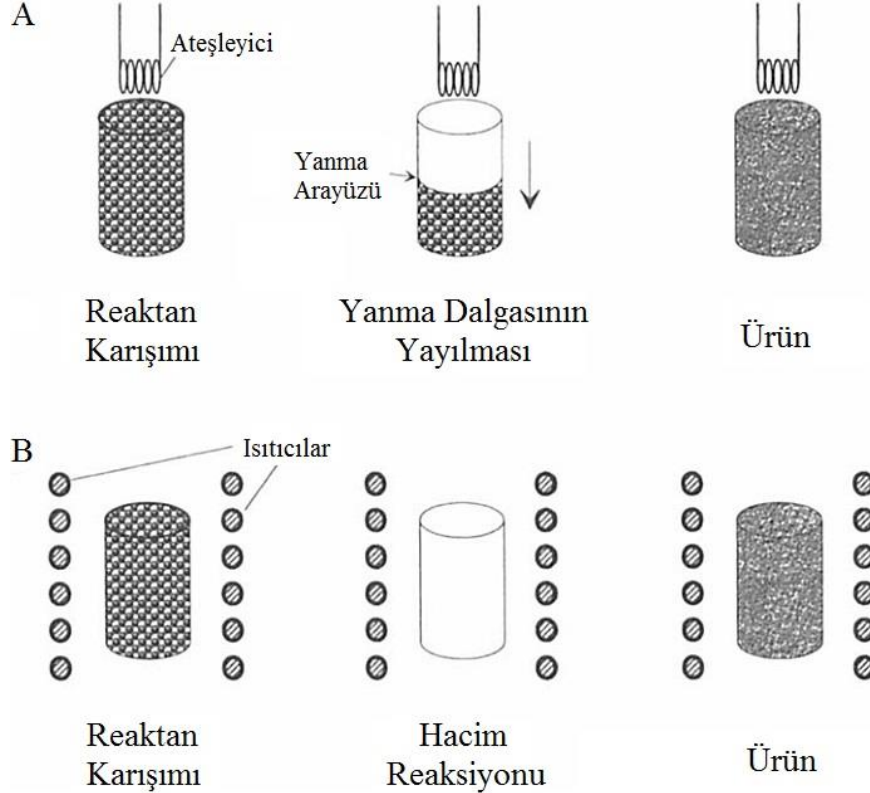
Çizelge 2.10 : Dairesel TiB₂ (%99,5) PVD-Sputtering hedef malzemelerin fiyatları [43].

Çap, mm	Kalınlık, mm	Yaklaşık Ağırlık, g	Fiyat
25	3	6,6	-
25	6	13,2	382 USD
50	3	26,4	422 USD
50	6	52,8	607 USD
75	3	59,6	777 USD
75	6	119,2	901 USD
100	3	106,0	957 USD
100	6	212,0	1154 USD

3. TiB_2 'NİN KENDİLİĞİNDEN İLERLEYEN YÜKSEK SICAKLIK SENTEZİ

3.1 Yanma Sentezi

Yanma sentezi (Combustion Synthesis, CS) iki alt tipe sahiptir. Bu alt tiplerden ilki Kendiliğinden-ilerleyen Yüksek-sıcaklık Sentezi (Self-propagating High-temperature Synthesis, SHS), ikincisi ise Hacim Yanma Sentezi (Volume Combustion Synthesis, VCS)'dir. SHS ile VCS arasındaki temel fark, SHS'de reaktanların reaksiyona sokulması, reaktan toz karışımının lokal bir bölgesinden (varyak, lazer, v.b.) başlatılıp reaksiyon kendiliğinden ilerleyen bir karakter ile heterojen reaktan toz karışımı boyunca devam ederken, VCS'de ise reaktan karışımının tamamının eş zamanlı olarak fırın gibi bir dış kaynak ile reaksiyona sokulmasıdır. SHS ve VCS'nin temel farklılığı Şekil 3.1'de gösterilmektedir [44].



Şekil 3.1 : Yanma sentezinin tipleri; (A) SHS, (B) VCS [44].

SHS reaksiyonunda kendiliğinden ilerleyen yanma arayüzündeki sıcaklık 2000 K-4000 K gibi çok yüksek sıcaklıklara ulaşabilmektedir. Eğer heterojen reaktan toz karışımının sıcaklık ve konsantrasyonu gibi fizikokimyasal değerleri anlık ve üç boyutlu olarak biliniyorsa toz karışımı boyunca reaksiyon hızları ve reaksiyon oranları hesaplanabilmektedir [44].

VCS de ise daha önce bahsedildiği üzere tüm reaktan toz karışımı homojen ve kontrollü bir biçimde ısıtılmaktadır. VCS prosesinin reaksiyon öncesi ön ısıtma gerektiren zayıf ekzotermik reaksiyonlar için daha uygun olduğu belirtilmektedir [44].

Kimyasal reaksiyonlarının doğası açısından CS reaksiyonlarının üç ana tipi vardır. Bunlardan birinci tip “elementlerinden gazsız yanma sentezidir” ve (3.1) numaralı eşitlik ile tarif edilmektedir [44].

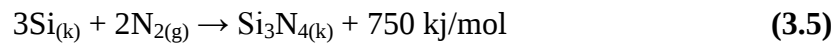
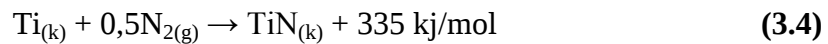
$$\sum_{i=1}^n X_i^{(k)} = \sum_{j=1}^m P_j^{(k,s)} + Q \quad (3.1)$$

(3.1) numaralı eşitlikte, X reaktan tozları, P ürünleri, Q reaksiyon ısısını, k ve s üst indisleri ise sırası ile katı ve sıvı fazları temsil etmektedir. Birinci tip reaksiyonlara en bilinen örnek (3.2) numaralı reaksiyonda gösterilen titanyum karbürün oluşum reaksiyonudur [44].



İkinci tip reaksiyonlar, “gaz-katı yanma sentezi” reaksiyonlarıdır ve bu reaksiyonlarda en az bir tane reaktan gaz fazındadır. (3.3) numaralı eşitlik ikinci tip reaksiyonları tanımlamakta ve (3.4) ile (3.5) numaralı reaksiyonlarda bu tip reaksiyonların en bilinenlerinden olan titanyum nitrür ve silisyum nitrürün oluşum reaksiyonları verilmektedir. (3.3) numaralı eşitlikte Y harfi, N₂, O₂, H₂ veya CO gibi gaz fazındaki reaktanı temsil etmektedir [44].

$$\sum_{i=1}^{n-p} X_i^{(k)} + \sum_{i=1}^p Y_i^{(g)} = \sum_{j=1}^m P_j^{(k,s)} + Q \quad (3.3)$$



Üçüncü tip reaksiyonlar ise “redüktif yanma sentezi” reaksiyonlarıdır ve (3.6) numaralı eşitlik ile temsil edilmektedir [44].

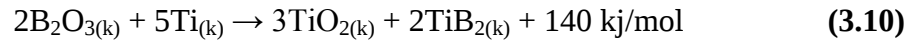
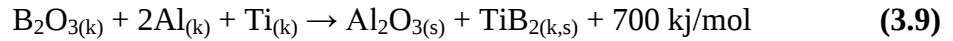
$$\sum_{i=1}^{n-q-r} (\text{MO}_x)_i^{(k)} + \sum_{i=1}^r Z_i^{(k)} + \sum_{i=1}^q X_i^{(k)} = \sum_{j=1}^{m-k} P_j^{(k,s)} + \sum_{j=1}^k (\text{ZO}_y)_j^{(k,s)} + Q \quad (3.6)$$

(3.6) numaralı eşitlikte MO, Z gibi bir metal (Al, Mg v.b.) ile redüklenen metal oksit yapısını temsil etmektedir ve ZO ise oluşan daha kararlı metal oksit yapısıdır. Redüklenen M fazı, reaktanlardaki X fazı ile beraber birleşerek sentezlenmek istenen P fazını oluşturmaktadır. Temelde “redüktif yanma sentezi” reaksiyonları iki aşamalıdır. İlk aşama/reaksiyon termit (metalotermik) redüksiyondur ve (3.7) numaralı eşitlik ile gösterilmektedir. İkinci aşamada ise birinci tip reaksiyon olan “elementlerinden gazsız yanma sentezi” reaksiyonu gerçekleştirilmektedir ve bu aşama (3.8) numaralı eşitlik ile gösterilmektedir [44].

$$\sum_{i=1}^{n-q-r} (MO_x)_i^{(k)} + \sum_{i=1}^r Z_i^{(k)} = \sum_{j=1}^k (ZO_y)_j^{(k,s)} + \sum_{j=1}^l M_j^{(k,s)} + Q_1 \quad (3.7)$$

$$\sum_{j=1}^l M_j^{(k,s)} + \sum_{i=1}^q X_i^{(k)} = \sum_{j=1}^{m-l} P_j^{(k,s)} + Q_2 \quad (3.8)$$

Reaksiyon sonucu ortaya çıkan toplam ısı $Q = Q_1 + Q_2$ olarak gösterilmektedir ve üçüncü tip reaksiyonlar için bir örnek olan TiB_2 'nin sentez reaksiyonu (3.9)'de verilmektedir. Reaksiyon (3.10) ve benzeri reaksiyonlar üçüncü tip reaksiyonların alt gruplarıdır [44].

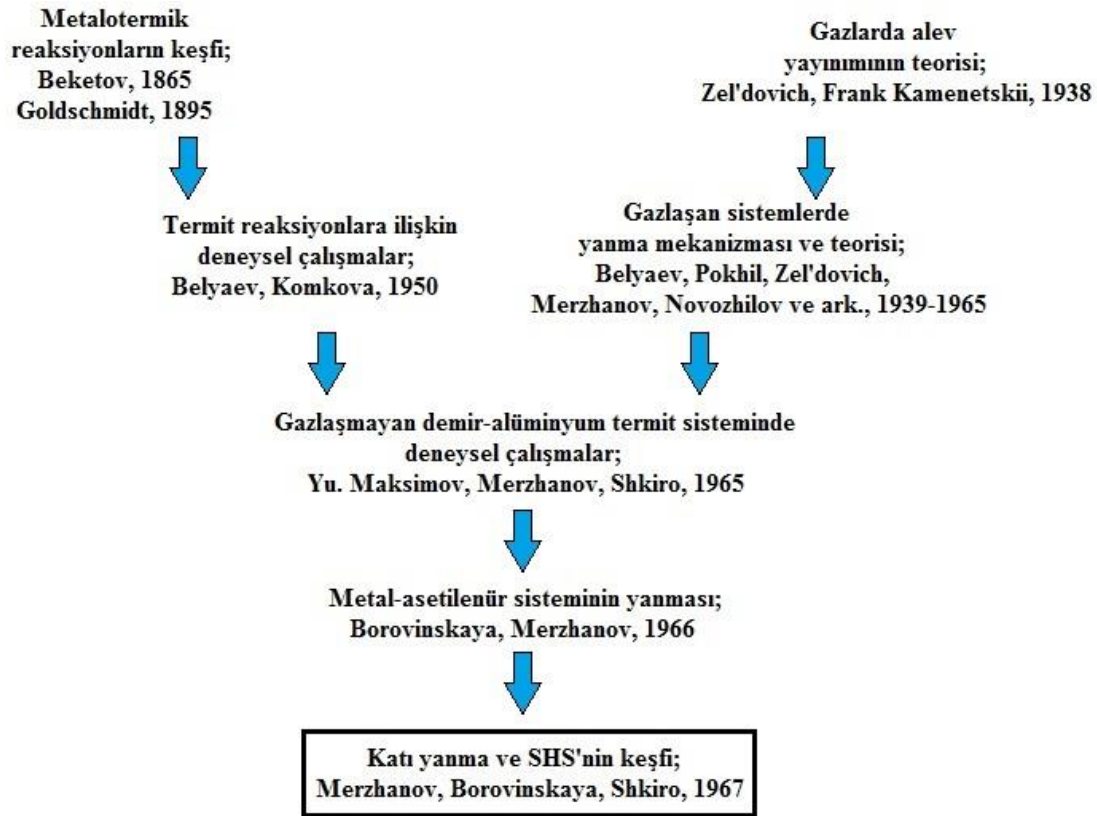


3.2 SHS'nin Tarihçesi

Her ne kadar öncü çalışmalar yürütülmüş olsa da modern anlamda SHS çalışmalarının ortaya çıkması 1960'lı yılların ortalarında. SHS reaksiyonları, “elementlerinden gazsız yanma sentezi” reaksiyonları ile yakından ilgilidir (Yazarın notu: Bu kavram Merzhanov tarafından “solid flame-katı yanma” olarak tanımlanır ve SHS terminolojisinde birinci tip reaksiyonlar bu gruptadır.). S.S.C.B Bilimler Akademisi, Chernogolovka Araştırma Merkezi'nde (Moskova yakınları) patlayıcılar, barut ve roket yakıtları gibi gazlaşan ekzotermik sistemlerin mekanizmaları 1960'lı yıllarda çok yoğun çalışılmıştır. Bu süreçte gazlaşmanın yanma/patlama üzerindeki etkileri de irdelenmiştir. Ortaya konulan hipotezlerden bir tanesinin kontrolü amacı ile demir-alüminyum termit reaksiyonu da incelenmiştir. Gazlaşan patlayıcı sistemlerinden farklı olarak, termit reaksiyonlarda reaktanların ağırlıklarının katı fazdaki ürünlerin ağırlıkları ile eşit olduğu belirlenmiştir. Bu yeni ve gazlaşmayan reaksiyon sistemi, 1967 yılında Merzhanov, Shkiro ve Borovinskaya tarafından ilk

olarak “katı yanma” olarak isimlendirilen yeni bir prosesin doğuşuna ön ayak olmuş ve bu proses daha sonra SHS olarak isimlendirilmiştir [45].

Son bulgular ışığında Mezhanov ve ark. tarafından yürütülen çalışmalarda Nb, Ta, Mo ve W gibi refrakter metal tozları ile B ve C gibi metal-dışı malzemelerden oluşan reaktan toz karışımlarının reaksiyonlarına yönelik çalışmalar yürütülmüş ve söz konusu refrakter metallerin borür ve karbürleri sentezlenip sentez mekanizmaları çalışılmıştır. 1967 yılında başlayan çalışmalardan bugüne kadar metal-metal, metal-ametal, polimer v.b. sistemler çeşitli son ürün şekillerinde (toz, bulk, içi boş silindir v.b.) kapsamlı bir biçimde çalışılmış ve çalışılmaktadır [45]. SHS prosesinin tarihçesini içeren bir şematik diyagram Şekil 3.2’de gösterilmektedir.

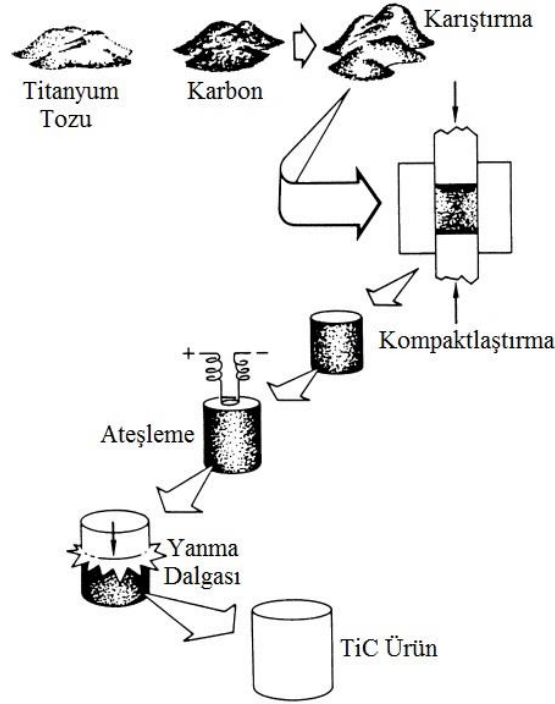


Şekil 3.2 : SHS'nin tarihçesi [45].

3.3 SHS'nin Temel Prensipleri

SHS prosesinin karakteristiklerini belirleyen bir dizi termodinamik ve kinetik parametre olduğu gibi, reaktan toz boyutu, toz şekli ve hazırlanması gibi bir dizi fiziksel özellik ve mekanik işlem de prosesin termodinamik ve kinetik özellikleri üzerinde etkilidir. SHS reaksiyonlarının en önemli özelliği olan kendiliğinden

ilerleyen reaksiyon karakteristiğinin en iyi şekilde sağlanabilmesi için toz hazırlamadan reaksiyonun başlatılmasına kadar tüm işlem adımlarının dikkatle ele alınması gerekmektedir. TiC'ün SHS prosesi özelinde SHS reaksiyonlarında genellikle kullanılmakta olan bir iş-akış şeması Şekil 3.3'te verilmektedir.



Şekil 3.3 : TiC'ün SHS prosesinin şematik resmi [46]

3.3.1 Termodinamik değerlendirme

SHS reaksiyonlarının yüksek ekzotermik karakterinden dolayı, reaksiyonlar başlatıldıktan çok kısa süre sonra yüksek sıcaklıklara ulaşmaktadır. Kendiliğinden ilerleyen tipteki sentez reaksiyonunun entalpisi ($\Delta H_{reaksiyon}$), ürünlerin standart oluşum entalpisine eşittir ($\Delta H_{f,298}$). Adyabatik bir reaksiyonda $\Delta H_{reaksiyon}$ değerine karşılık olarak reaksiyonun ulaşabileceği en yüksek sıcaklık “adyabatik sıcaklık” olarak tarif edilir ve T_{ad} ile gösterilmektedir. Reaksiyonun T_{ad} 'sinin reaksiyon ürünlerinin ergime sıcaklıklarından (T_{erg}) düşük, eşit ya da yüksek olmasına göre reaksiyonun $\Delta H_{f,298}$ değeri aşağıda verilen üç farklı şekilde hesaplanabilmektedir [47].

$$\Delta H_{f,298} = \int_{298}^{T_{ad}} C_{p(ürünler)} dT \quad \text{eğer } T_{ad} < T_{erg} \quad (3.11)$$

$$\Delta H_{f,298} = \int_{298}^{T_{ad}} C_{p(ürünler)} dT + v\Delta H_{erg} \quad \text{eğer } T_{ad} = T_{erg} \quad (3.12)$$

$$\Delta H_{f,298} = \int_{298}^{T_{erg}} C_{p(ürünler)} dT + v\Delta H_{erg} + \int_{T_{erg}}^{T_{ad}} C_{p(sıvı)} dT \quad \text{eğer } T_{ad} > T_{erg} \quad (3.13)$$

(3.12) numaralı eşitlikte v , ergime noktasında hem sıvı hem de katı fazın oluşumu mümkün olduğu için sıvı ve katı fazların karışımı içerisindeki sıvı fazın oranını göstermektedir [47].

Reaksiyonların T_{ad} değerlerini hesaplamak için kullanılabilecek başlıca termodinamik değerler literatürde verilmektedir. Örnek teşkil etmesi açısından başlıca silisitlerin T_{ad} değerleri ve bu değerlerin hesaplanmasında kullanılabilecek termodinamik veriler Çizelge 3.1’de, başlıca borür ve karbürlere ait adyabatik sıcaklık değerleri de Çizelge 3.2’de gösterilmektedir. Ayrıca, teorik olarak hesaplanan ve deneysel olarak ölçülen T_{ad} değerleri arasında farklar bulunabilmektedir ve bu farkın sebebi de deneysel çalışmalarda reaksiyonların tamamen adyabatik olmamasından kaynaklanmaktadır [47].

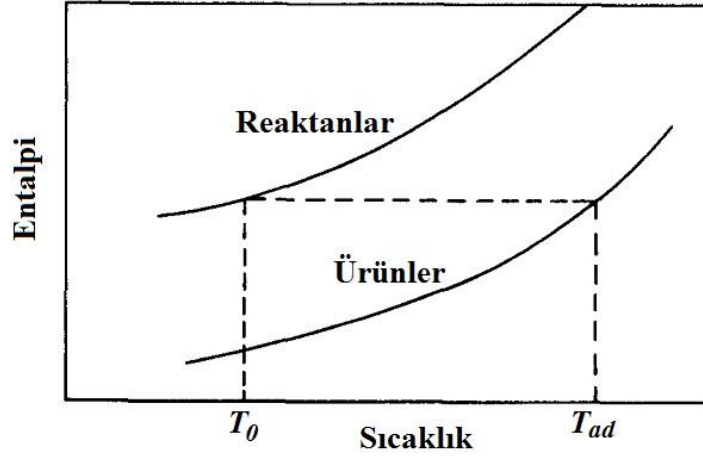
Çizelge 3.1 : Çeşitli silisitlerin T_{ad} değerleri ve termodinamik verileri (A: $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, B: $10^{-3} \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, C: $10^5 \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; $C_p = A + BT + CT^2$) [47].

Bileşik	A	B	C	ΔH_f , kJ/mol	ΔH_{erg} , kJ/mol	Erg. Sıc., K	$\Delta H_f / C_p$	T_{ad} , K
ZrSi	44,90	8,74	2,95	153,92	58,73	2368	3,84	2909
TiSi ₂	70,01	17,47	8,99	133,54	43,44	1773	2,05	1808
CrSi ₂	65,23	22,38	-7,74	79,62	42,39	1730	1,26	1252
ReSi ₂	67,39	10,98	-6,07	89,86	73,22	2253	1,41	1420
MnSi	49,00	12,69	-6,36	78,29	29,41	1548	1,71	1553
NbSi ₂	62,82	12,57	-2,78	137,28	69,17	2203	2,14	1863
MoSi ₂	67,44	11,90	-6,53	130,96	74,83	2303	2,06	1872
V ₅ Si ₃	187,30	118,10	-17,20	459,26	49,08	2283	2,26	1703

Çizelge 3.2 : Başlıca borür ve karbürlere ait T_{ad} değerleri [47].

Bileşik	T_{ad} , K	Bileşik	T_{ad} , K
TiB ₂	3198	TiC	3290
ZrB ₂	3322	ZrC	3758
HfB ₂	3662	HfC	4512
VB	2490	VC	2228
NbB ₂	2715	NbC	2821
TaB ₂	2728	TaC	2901
MoB ₂	1480	Mo ₂ C	1017
WB	1617	WC	1163

Çeşitli reaksiyonlardan yola çıkarak elde edilen termodinamik veriler incelenmiş ve $\Delta H_{f,298} / C_{p,298}$ ile T_{ad} değerleri arasında lineer bir korelasyon olduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak, $\Delta H_{f,298} / C_{p,298} < 2$ veya bir başka ifade ile $T_{ad} < 1800 \text{ K}$ (1527 °C) değerlerine sahip reaksiyonların kendiliğinden ilerleyen karakterde oldukları ve SHS prosesi ile üretilebilecekleri tespit edilmiştir [47].



Şekil 3.4 : T_{ad} 'nin hesaplanmasının şematik gösterimi [48].

Bir reaksiyonun kendiliğinden ilerleyen karakterde olup olmadığına dair bir diğer termodinamik veri, ilgili reaksiyonun spesifik ısı değeridir. Reaksiyonun spesifik ısı değeri, reaksiyona ait $\Delta H_{f,298}$ değerinin ürünlerin toplam ağırlıklarına bölünerek hesap edilmektedir. Hesaplanan spesifik ısı değerinin 2250 j/g ile 4500 j/g arasında olması istenmektedir. 2250 j/g'ın altındaki spesifik ısı değerlerine sahip reaksiyonlarda reaksiyon kendiliğinden ilerleyen karakterde olmayabilmektedir ve ürünler metalik karaktere sahip ise metal-curuf ayrımı gerçekleşemeyebilmektedir. 4500 j/g'ın üstündeki spesifik ısı değerlerine sahip reaksiyonlarda ise reaksiyon ürünleri, reaksiyonun aşırı ekzotermik doğasına bağlı olarak saçılma yolu ile kaybedilebilmektedir [6].

3.3.2 Kinetik değerlendirme

Yanma dalgasının düzlemsel ilerlemesinin hesaplanması için prosesin elementel modelinde türetilmiş bir eşitlik mevcuttur ve eşitlik silindirik bir sistem içerisinde reaksiyona sokulan reaktanlar için türetilmiştir. Bu modelde, yanma dalgasının üniform ve düzlemsel olarak ilerlediği varsayılmaktadır. Ayrıca, reaksiyonun başlatılmasının tek bir kaynaktan yapıldığı ve ısı kayıplarının sadece reaksiyon sisteminin yüzeyinden konveksiyon ve radyasyon yolları ile olduğuna dair var sayımları ile beraber Fourier bir boyutlu ısı eşitliği (3.14) numaralı eşitlikteki halini almaktadır [47].

$$C_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + Q \rho \phi(T, \eta) - 2 \frac{\alpha}{r} (T - T_0) - 2 \epsilon \frac{\sigma}{r} (T^4 - T_0^4) \quad (3.14)$$

$$\phi(T, \eta) = \frac{\partial \eta}{\partial t} \quad (3.15)$$

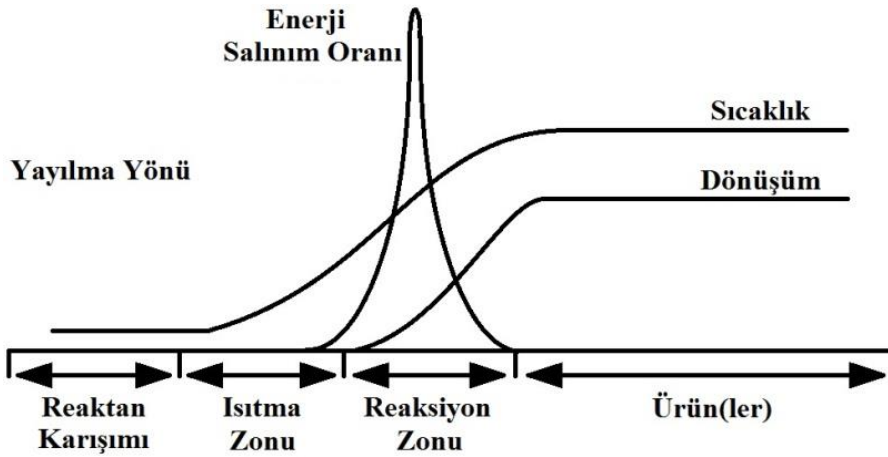
(3.14) ve (3.15) numaralı eşitliklerde, C_p ısı kapasitesini, ρ yoğunluğu, T sıcaklığı, T_0 ortam sıcaklığını, η reaksiyonun tamamlanma oranını, t süreyi, k termal iletkenliği, x eksenel mesafeyi, Q reaksiyon ısısını, α ısı transfer katsayısını, r numune yarıçapını, ϵ yayınlılık katsayısını, σ Stefan-Boltzman sabitini ve ϕ ise kinetik fonksiyonu temsil etmektedir. Eğer sistemden ısı kayıpları ve reaksiyonun başlatılma yüzeyleri ihmal edilirse (3.15) numaralı eşitlik, (3.16)'daki halini alacaktır [47].

$$C_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + Q \rho \phi(T, \eta) \quad (3.16)$$

(3.16) numaralı eşitliğin de çözümü aşağıdaki gibidir [47].

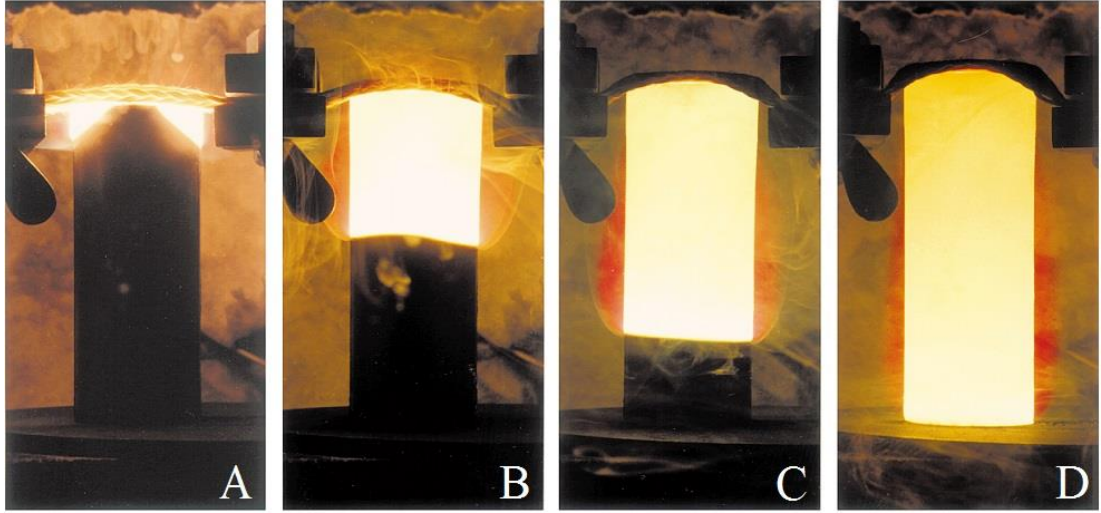
$$u^2 = \sigma_n \frac{k}{Q\rho} \frac{RT_{ad}^2}{E} + K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_{ad}}\right) \quad (3.17)$$

(3.17) numaralı eşitlikte σ_n reaksiyon derecesine bağlı bir sabiti, u hızı, E aktivasyon enerjisini temsil etmektedir ve K_0 ise bir sabit sayıdır. Reaksiyonun aktivasyon enerjisi, $\ln(u/T_{ad})$ ile $1/T_{ad}$ arasındaki grafik yardımı ile bulunabilmektedir [47].



Şekil 3.5 : SHS reaksiyonlarında yanma dalgasının ilerlemesiyle sıcaklığın, reaktan dönüşüm miktarlarının ve reaksiyon ısısının değişimi [49].

SHS reaksiyonu başladığı zaman, yanma dalgası önce durağan bir yayılma göstermektedir. SHS reaksiyonlarının genelleştirilmiş sıcaklık dağılım/değişim miktarlarını gösteren bir adet şematik resim Şekil 3.5'te verilmektedir. Ayrıca Şekil 3.5'te, reaksiyon ısısındaki değişim, ortaya çıkan enerji (ϕ) biçiminde ve reaksiyonun tamamlanma oranları da (η) sonlu kalınlıkta bir numune için gösterilmektedir. Reaktanların dönüşümü, çok dar bir reaksiyon zonu içerisinde gerçekleşmektedir. Bu tip reaksiyonlar, düşük aktivasyon enerji bariyerlerine sahiptir ve reaksiyonlar güçlü bir şekilde kinetik kontrollü davranmaktadır [48].



Şekil 3.6 : Ti-C sisteminde SHS yanma dalgasının yayılımı (a: reaksiyon başlatıldıktan hemen sonra, b: 1. sn., c: 2. sn., d: 3. sn., ölçülen hız: 17 mm/sn.) [46].

Ayrıca, SHS reaksiyonlarının kinetik kontrollü karakterleri ve çok dar bir reaksiyon zonunda tüm reaktan-ürün dönüşümünün tamamlanması, bu tip reaksiyonların çok hızlı ilerlemelerine de neden olmaktadır (Şekil 3.6) [46].

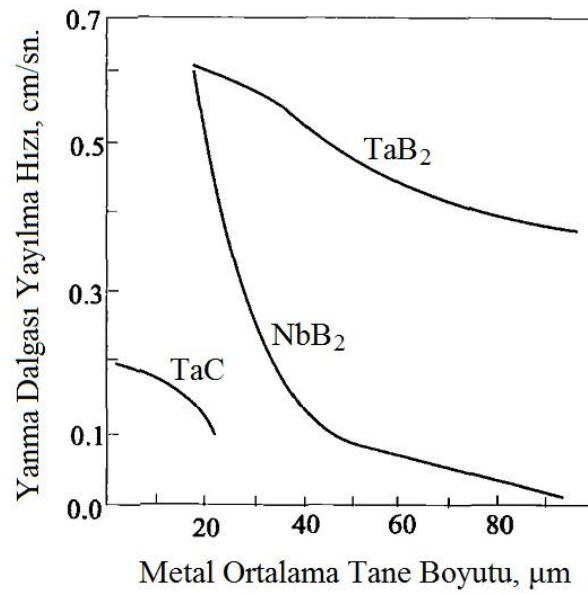
3.3.3 Reaktanların tane boyunun, tane şeklinin ve sıkıştırılmasının etkileri

SHS prosesleri, genellikle reaktan toz karışımlarının peletlenmiş ya da yığın halde reaksiyona sokulması ile gerçekleştirildiğinden reaktan tane boyutlarının, şekillerinin ve sıkıştırılma mekanizmalarının, reaksiyonların termal iletkenliklerinde, reaksiyona girme oranlarında ve ürünlerin kalitesinde etkileri çok önemlidir. Her ne kadar SHS proseslerinin modellemeleri, çok dar bir tane boyut dağılımındaki küresel tozlar üzerinden yapılıyor olsa da pratikte tozların boyut dağılımları geniş bir aralıkta olabilmekte ve bu tozlar çok farklı şekillerle sahip olabilmektedirler. Çoğu modellemede hesaba katılmayan bir diğer husus ise tozların aglomerasyon davranışlarıdır ki bu da reaktan toz karışımlarının hazırlanmasında heterojen bir yapı ortaya çıkmasına neden olabilmektedir [50].

Çeşitli çalışmalarda reaktan toz karışımlarının sıkıştırma sonrası yoğunlukları %56'dan %67'ye varan değişik oranlarda rapor edilmiştir. Ayrıca yüksek ve düşük ortalama tane boyutuna sahip tozların bir arada bulunmasının da sıkıştırma sonrası yoğunluk değerlerini yükseltebileceği bilinmektedir. Bununla birlikte bazı durumlarda, 100 µm altında ortalama tane boyutuna sahip tozlarda, küçük taneler arasında sürtünmenin daha fazla olduğu ve bunun da yüksek yüzey alanlarının

yaratabileceği nem adsorpsiyonu ve elektrostatik alanlar ile beraber sıkıştırılma yoğunluklarını düşürebileceği bilinmektedir [50].

SHS proseslerinde reaktan tane şekillerinin mümkün olduğunca küresel olması istenmektedir. Böylece sıkıştırılmış karışımın yoğunluğu artmaktadır. Ayrıca, reaktan toz karışımına basınç uygulayarak sıkıştırmak da yoğunluğun artışında olumlu bir etki göstermektedir. Sonuç olarak, iyi sıkıştırılmış bir reaktan toz karışımının, karışımın termal iletkenliğinde ve reaksiyona girme oranında yükselişe neden olacağı ve bunların bir fonksiyonu olarak da yanma dalgasının yayılma hızının yükseleceği (Şekil 3.7) bilinmektedir [50].



Şekil 3.7 : Birinci tip (katı yanma) reaksiyonlarında metal ortalama tane boyutunun yanma dalgası yayılma hızına etkisi [44].

3.3.4 Reaksiyonların başlatılması

Daha önceki bölümlerde SHS ve VCS'nin temel farklılığının, reaktan toz karışımlarının reaksiyona sokulma modu olduğu belirtilmiştir. İki proses arasındaki temel fark VCS'de reaktanların ısıtılması ile reaksiyon başlatılırken SHS'de ise numunenin belirli bir noktasından (genellikle silindirik sistem içerisindeki numunelerde numunenin üst kısmından) bir ateşleyici yardımı ile reaksiyon başlatılmaktadır. Ateşleyici olarak bir varyağa (redresör) bağlı direnç teli veya lazer sistemleri yaygın olarak kullanılmaktadır [51, 52].

VCS özellikle termodinamik olarak kendiliğinden ilerleyemeyen tipteki reaktan karışımları için uygun olduğundan dolayı ısıtma sistemleri sadece bu grup

reaksiyonlar için tercih edilmektedir. VCS prosesleri genellikle elektrik dirençli tipteki fırınlar içerisinde gerçekleştirilmektedir ancak mikrodalga ısıtma yöntemi de VCS için laboratuvar ölçeğinde güncel olarak çalışılan bir diğer ısıtma modudur. Teorik olarak VCS reaktan toz karışımlarının ısıtılıp reaksiyona sokulmasını sağlayan söz konusu ısıtma sistemlerinin SHS prosesleri için de kullanılması pek tabii ki mümkündür. Ancak, SHS prosesinin en büyük avantajlarından biri olan düşük ekstra enerji kullanımının, ısıtma gibi bir ek proses ile artırılması ekonomik olarak tercih edilmemektedir [51].

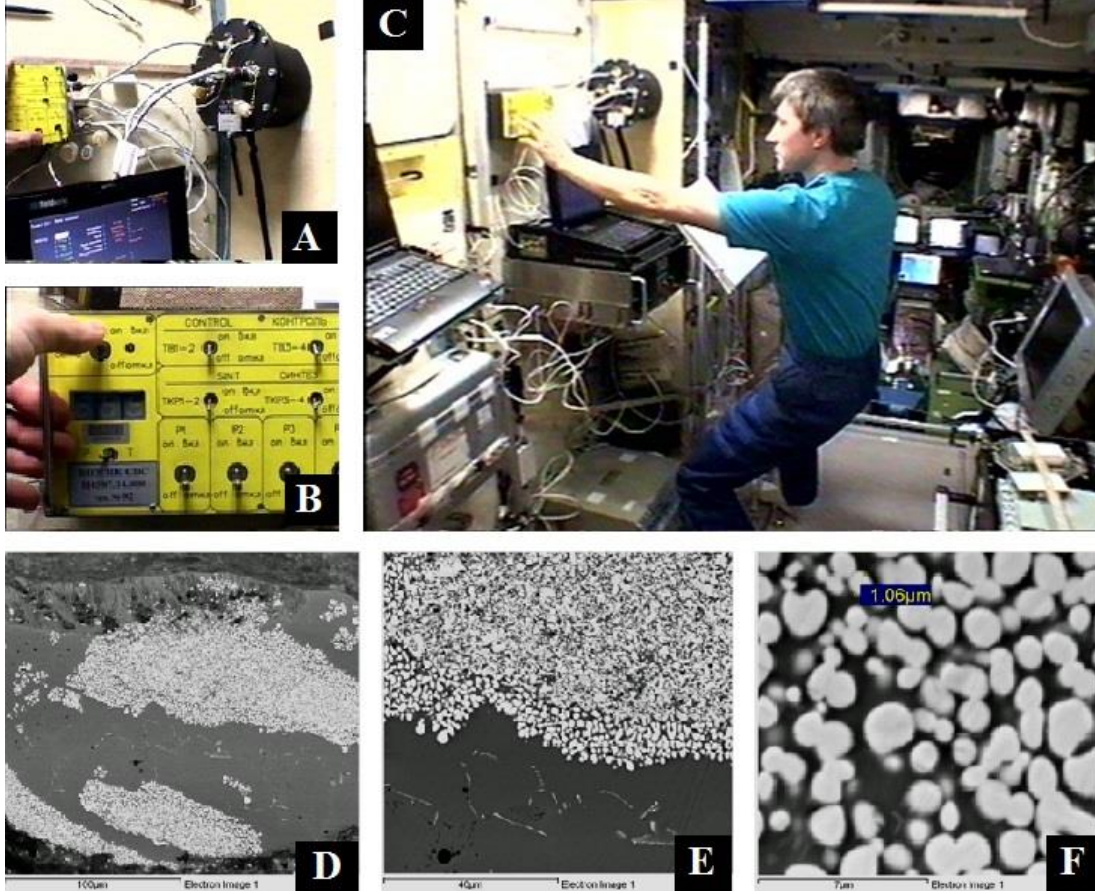
3.3.5 Fonksiyonel ilavelerin etkisi

SHS reaksiyonları geniş sıcaklık gradyanlarına sahiptirler ve şiddetli proseslerdir. Reaksiyonların şiddetli gerçekleşmesi, saçılmaya bağlı olarak malzeme kayıplarına ya da reaktanlardan belirli bir tanesinin reaksiyona girmeden reaksiyon sisteminden uzaklaşmasına sebep olabilmektedir. Bu nedenle açığa çıkan ısının oranının kontrol altında tutulması bir gereklilik haline gelmektedir. Isı kontrolü, reaktanlara inert tozların ilavesi, redüklenecek bileşenin veya bileşenlerin stokiometrik olarak fazlasının ilavesi veya sentezlenecek ürünün kendisinin ilavesi gibi fonksiyonel ilaveler ile sağlanabilmektedir [53].

3.3.6 Yer çekiminin etkisi

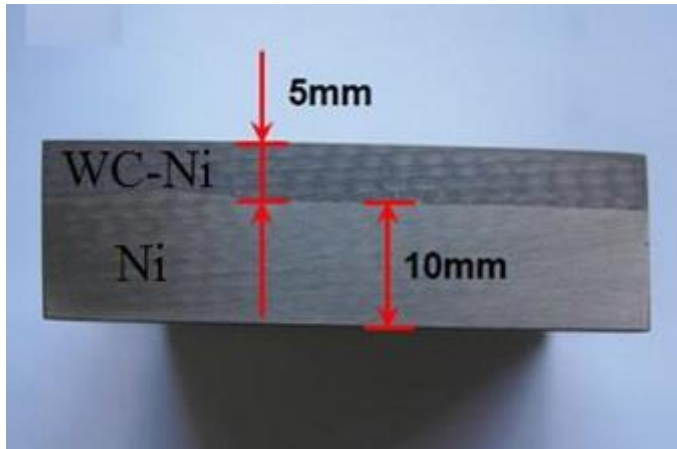
SHS reaksiyonlarına düşük ve yüksek yer çekiminin etkileri araştırılmış olan bir diğer konudur. Düşük yer çekimi deneyleri parabolik yüksek uçuş yapabilen uçaklarda veya uzay araştırma istasyonlarında gerçekleştirilirken, yüksek yer çekimi deneyleri ise eylemsizlik prensibinden hareketle santrifüj cihazlarında gerçekleştirilebilmektedir [54-56].

Düşük yer çekiminde yürütülen SHS deneylerinin sonuçlarından anlaşılmaktadır ki sentezlenen numunelerin taneleri teorik olarak beklenen kristal formlarında oluşmaktadırlar. Buna karşılık aynı bileşiklerin normal yer çekiminde sentezlenen numunelerinde, lameler uzamalar ile karşılaşmak mümkündür. Ayrıca, düşük yer çekiminde sentezlenen ürünlerin taneler arası poroziteleri neredeyse mükemmel küresellikteyken, bu poroziteler normal yer çekiminde yürütülen deneylerde ise silindirik formdadır ve bu da numune mukavemet değerlerini düşürmüştür. Şekil 3.8’de Mir Uzay İstasyonu’nda gerçekleştirilen SHS çalışmaları ve ürünlerin SEM mikrografları gösterilmektedir [54, 55].



Şekil 3.8 : Mir Uzay İstasyonu'nda gerçekleştirilen SHS çalışmaları (A: SHS reaktörü, B: Kontrol ünitesi, C: Deneylerin yapılışı, D, E ve F: Sentezlenen NiAl-WC-Al₂O₃ kompozitlerin mikroyapı görüntüleri) [55].

Yüksek yer çekiminde gerçekleştirilen SHS çalışmalarında, eğer son ürün metalik yapıda ise metalik faz ve curuf fazlarının ayrılması çok yüksek safiyette yapılabilir. Hatta son ürün olarak sermet, metal ve curuf fazlarının olduğu sistemlerin dahi birbirlerinden ayrılmaları bu yöntem ile mümkündür [56].



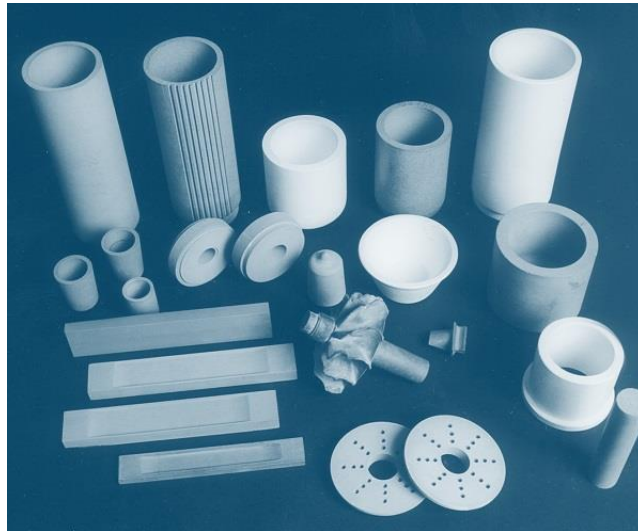
Şekil 3.9 : Yüksek yer çekimi altında üretilmiş WC-Ni sement karbür-Ni kompozit plaka [56].

3.4 SHS Teknolojileri ve Uygulama Alanları

SHS prosesleri temelde aynı termodinamik ve kinetik karakteristiklere sahip olmakla beraber kullanım alanlarına göre uygulamada farklılık gösterebilmektedirler. Miligram mertebelerinde tozların sentezinden ray kaynaklarına ve iş makinalarının kepçe gibi aşınmaya maruz kalan yüzeylerinin kaplanmasına kadar farklı uygulama alanlarında, fakat benzer ekzotermik davranışa sahip SHS proseslerinden yararlanılabilmektedir. En çok kullanılan SHS teknolojileri aşağıda verilmiştir [57].

- Seramik tozların üretimi,
- Sinterleme,
- Metalurji,
- Kaynak,
- Basınçlı şekillendirme,
- İnce film kaplama [57].

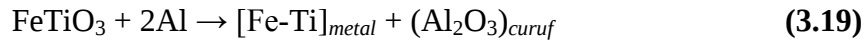
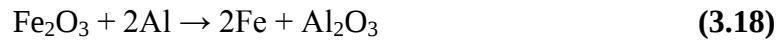
SHS'nin belki de en çok kullanıldığı alan çeşitli seramik tozların sentezlenmesidir. Üretimi ekzotermik karakterde olan tüm metallerin borürleri (TiB_2 , ZrB_2 v.b.), karbürleri (HfC , SiC , B_4C v.b.), nitrürleri (AlN , VN v.b.), alüminitleri ($NiAl$, $FeAl$ v.b.), silisitleri ($MoSi_2$, $TaSi_2$ v.b.), hidrürleri (TiH_2 , ZrH_2 v.b.), intermetalikleri ($NbGe_2$, $CoTi$ v.b.), karnonitrürleri ($NbC-NbN$, $ZrC-ZrN$ v.b.), semente karbürleri ($WC-Co$, $TiC-Ni$) ve bu bileşiklerin kompozitleri ($B_4C-Al_2O_3$, $MoB-Al_2O_3$ v.b.) SHS yolu ile üretilmektedir [58].



Şekil 3.10 : SHS sinterlemesi yolu ile üretilen farklı şekillerdeki parçalar [57].

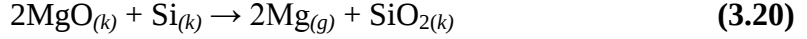
SHS prosesinde ortaya çıkan yüksek ısının oluşan ürünlerin sinterlenmesinde de yararlanılması mümkündür. Reaktan toz karışımına reaksiyonun başlatılması ile beraber basınç ve sinterlenmenin devam etmesi için fazladan sıcaklık uygulanması, özellikle sentezlenen bileşiğin oluşan redüktan oksit ile beraber ($B_4C-Al_2O_3$) sinterlenmesinin istendiği veya elementlerinden sentez (katı yanma) yoluyla sentezlenebilen tozların (TiC) sinterlenmesi için rahatlıkla uygulanabilecek bir yöntemdir. Şekil 3.10'da SHS sinterlemesi metodu ile üretilen farklı şekillerdeki parçalara dair örnekler verilmektedir [57].

Klasik metalurji alanında SHS'nin endüstriyel olarak en çok kullanıldığı alanlar ferroalaşımların, titanyumun ve magnezyumun üretim prosesleridir. Aslında demir gibi birçok metalin de metalotermik redüksiyon yolu ile üretimi (3.18) numaralı reaksiyon yolu ile termodinamik olarak mümkündür. Ancak, redüktan olarak kullanılan alüminyum, hammadde maliyetlerini arttırmakta ve bu yüzden de tercih edilmemektedir. Buna karşılık, ferroalaşımların yüksek fiyatları ve/veya karbotermik üretimlerindeki zorluklar nedenleri ile SHS (ya da metalotermik redüksiyona) sıklıkla ferroalaşımların üretimlerinde başvurulmaktadır. Ferrokrom, ferrovanadyum, ferrotitanyum, ferroniyobyum, ferrozirkonyum ve ferromolibden, SHS ile üretilen ferroalaşımların başlıcalarıdır. İlmenitten ($FeTiO_3$) alüminotermik redüksiyon yolu ile ferrotitanyum üretimi, (3.19) numaralı reaksiyonda gösterilmektedir [59].

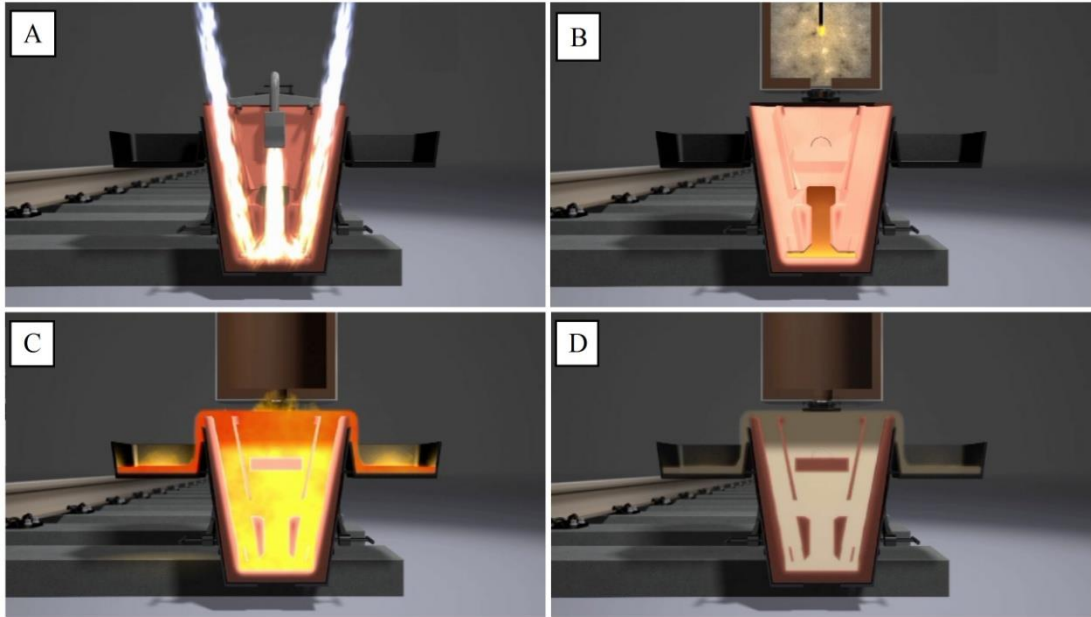


Magnezyum (Pidgeon Prosesi) ve titanyum (Kroll Prosesi) SHS reaksiyonları ile üretilen başlıca metallerdir. Magnezyum oksitten magnezyumun silikotermik olarak redüksiyonu atmosferik koşullar altında termodinamik olarak mümkün değildir. Ancak reaksiyon atmosfer basıncını 1-2 mbar mertebelerine düşürerek (3.20) numaralı reaksiyonun sağa doğru hareket etmesi mümkün olmaktadır ve proses yaklaşık 1200 °C'de gerçekleştirilmektedir. Mevzubahis reaksiyonda kullanılan magnezyum kaynağı genellikle dolomit ($MgO \cdot CaO$) gibi magnezyum içeren cevherlerdir ve silisyum kaynağı olarak da ekonomik açıdan elde edilmesi daha kolay olan ferrosilisyum tercih edilmektedir. Kroll Prosesi, her ne kadar birçok işlem adımını içerse de titanyumun sünger şeklinde metalik hale redüklendiği son aşama, yine bir metalotermik redüksiyon vasıtasıyla ve (3.21) numaralı reaksiyonda

gösterilmektedir. Kroll Prosesi'nde reaksiyonlar 800 °C ile 900 °C arasında yürütülmektedir [59].



Ray kaynağı, SHS reaksiyonları ile yürütülen kaynak çalışmalarının başlıca uygulama alanıdır. SHS'sinin tarihçesi incelendiğinde metalotermik redüksiyonun ve ray kaynağı uygulamalarının, 1967 yılında keşfedilen SHS prosesi ile karşılaştırıldığında 20. yüzyılın başından beri bilindiği ve uygulandığı görülmektedir. Ancak güncel olarak metalotermik redüksiyon kökenli ve kendiliğinden ilerleyen karakterdeki kaynak prosesleri, SHS ile kaynak proseslerinin en önemli alt grubu haline gelmiştir. Ray kaynağı reaksiyonları alüminotermik karakterlidir ve ortalama bir ray kaynağı, demir dışında ağırlıkça %0,95 Si ve %1,20 Mn içermektedir [45, 60 ve 61].



Şekil 3.11 : SHS ile ray kaynağı (A: Kalıbın ısıtılması, B: Reaksiyonun başlatılması, C: Ergimiş metalin kalıba aktarılması, D: Kaynağın soğutulması) [61].

Daha önce anlatılan SHS sinterlemesi metodundan farklı olarak, SHS reaksiyonu ile sentezlenen ürünlerin, bir altlık malzeme üzerinde ekstra sıcaklık uygulamadan sıkıştırılması işlemi SHS basınçlı şekillendirme işlemi olarak tanımlanmaktadır. Böylece, altlık tabaka ve sentezlenen ürün arasındaki yapışma difüzyon ile sağlanmaktadır. Bu yöntem ile kesme disklerinin ($\text{TiC-TiB}_2\text{+Cu}$ v.b.), zırh

plakalarının (TiC+Ni v.b.) ve termal şok direnci yüksek çeşitli malzemelerin (TiB+Ti v.b.) üretimleri mümkündür [57].



Şekil 3.12 : SHS ince film kaplama örnekleri [57].

İnce film kaplamaların üretimleri SHS yolu ile de mümkündür. SHS ile sentezlenen gaz fazındaki ürünlerin bir altlık yüzeye kaplanması ile 5-150 μm arasındaki ince filmler üretilebilmektedir (Şekil 3.12). SHS ince film kaplamalardan en dikkate değeri Cr-B kaplamalardır. Çelik yüzeylerin üzerine yapılan 30-60 μm arasındaki kaplamalarda, altlığın aşınma direncinin 4-6 kat arasında arttığı, kaplamanın sertliğinin ise 21-25 GPa arasında olduğu tespit edilmiştir [57].

SHS ekstrüzyon yöntemi ile refrakter malzemelerin uzun mamüllerinin üretilmesi, Ay ve Mars'ta sıklıkla karşılaşılan mineral örneklerinin bileşimlerinin, SHS yolu ile yapı malzemesi olarak sentezlenip potansiyel Ay ve Mars misyonları için SHS proseslerinin rolünün araştırılması ve SHS reaksiyonlarının egzoz gazlarının temizlenmesindeki etkilerine yönelik araştırmalar, son dönemde yürütülmektedir ve bu tip çalışmaların SHS'ye yeni uygulama alanları açabileceği öngörülmektedir [62-64].

3.5 SHS Yöntemi ile TiB_2 Üretimine İlişkin Çalışmalar

Her ne kadar SHS'nin temel prensiplerini açıklayan birçok kaynakta TiB_2 'nin SHS yöntemi ile üretiminin mümkünlüğü açıklanmış olsa da literatürde TiB_2 'nin SHS'sini inceleyen çalışmalar çok yakın tarihlidir. Bu çalışmalardan ilki 2003 yılında Li tarafından yürütülmüştür ve çalışmada TiB_2 'nin SHS prosesinde heterojen reaktan karışımlarının reaksiyona girme davranışlarının matematiksel modellenmesi gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonuçlarında, pratik uygulamaya paralel olarak rektan

karışımın heterojen yapısının, reaksiyona girme hızını, verimini ve reaksiyon sıcaklıklarını düşürdüğü tespit edilmiştir [65].

2004 yılında, TiB_2 'nin $TiO_2+B_2O_3+Mg$ 'dan oluşan reaktan karışımından SHS'si ve elde edilen TiB_2 'nin saflaştırma amaçlı HCl liçi, Demircan ve ark. tarafından çalışılmıştır. Çalışmanın liç bölümü 2007 yılında ayrıca yayımlanmıştır. Bu çalışmaların sonuçlarında en uygun deney koşulları, SHS için 100% B_2O_3 ile Mg stokiyometrisi ve Ar reaksiyon atmosferi, liç için ise 9,25 M HCl konsantrasyonu olarak tespit edilmiştir [66, 67].

$TiO_2+H_3BO_3+Mg$ 'dan oluşan reaktan karışımına, %20'ye kadar artan oranlarda NaCl ilavesinin etkisi yine 2004 yılında Khanra ve ark. tarafından yürütülen deneysel çalışmalarda araştırılmıştır. Deneysel çalışmalar, elektrik dirençli kamara tipi fırın içerisinde gerçekleştirilmiş ve %20 NaCl ilavesinde adyabatik sıcaklığın yaklaşık 80 °C düştüğü tespit edilmiştir. Ayrıca tüm NaCl ilave oranlarında mikron altı boyutta TiB_2 tozları sentezlenmiştir ve NaCl ilavesindeki artış, sentezlenen tozların ortalama tane boyutlarının azalmasına sebep olmuştur [68].

Bilgi ve ark. 2008 yılında gerçekleştirdikleri çalışmalarında, reaktif toz karışımlarından hareketle TiB_2 'nin VCS ve 15 saate kadar artan sürelerde Mekanik Aktivasyon (MA) prosesleri ile sentezlenmesini karşılaştırmışlardır. SHS ve MA prosesi sonucu elde edilen ürünlerde TiB_2 'nin saflaştırılması amacı ile HCl liçi uygulanmıştır. Deneysel çalışmaların sonuçlarında, MA ile sentezlenen reaksiyon ürünlerinin sadece MgO ve TiB_2 içerdiği, buna karşılık VCS ürünlerinin $Mg_3B_2O_6$, Mg_2TiO_4 ve TiB_2 fazlarının karışımından oluştuğu tespit edilmiştir. MA ürünlerinin liç ile saflaştırılmasının daha kolay olduğu gözlemlenilmiştir [69].

$KCl+NaCl+CaCl_2$ 'den oluşan tuz karışımının TiB_2 'nin VCS'sine olan etkileri, 2011 yılında Nekahi ve ark. tarafından çalışılmıştır. Tuz karışımının ilave oranlarına bağlı olarak reaksiyona başlama ve adyabatik sıcaklıklarının düştüğü gözlemlenilmiştir. Ağırlıkça %60 tuz karışımı ilavesinde, reaksiyonun başlama sıcaklığı yaklaşık 250 °C, adyabatik sıcaklık ise yaklaşık 400 °C düşmüştür. Ayrıca, artan tuz ilavesi oranına paralel olarak sentezlenen ürünlerin de ortalama tane boyutları düşmüştür [70].

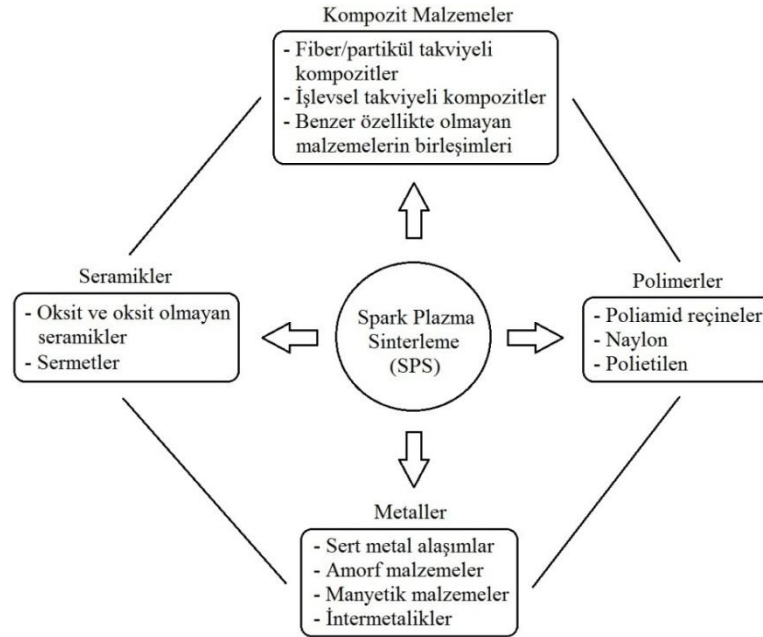
2012 yılında Nozari ve ark. tarafından gerçekleştirilen deneysel çalışmada, SHS prosesi öncesi reaktan toz karışımına gezegen hareketli bilyalı öğütücü ile 20 saate kadar artan süreler ile Mekanik Aktivasyon (MA) işlemi uygulanmıştır. SHS sonucu

elde edilen ürünlere HCl liçi uygulanmış ve sentezlenen TiB_2 fazları saflaştırılmıştır. MA işleminin SHS ürünlerinin liç işleminde çözünmesi zor olan bileşiklerin (Mg_2TiO_4 , $Mg_3B_2O_6$ v.b.) oluşumunu engelleyici etkisi olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca mekanik aktivasyon uygulanmamış numunelerde liç sonrası sentezlenen TiB_2 tozlarının ortalama tane boyutları 200 nm civarında ölçülürken, ortalama tane boyutu 5 saat MA uygulanan numunelerde yaklaşık 50 nm'ye kadar düşmüştür. Ek olarak, SHS prosesine NaCl'nin etkileri de araştırılmış ve 2 mol NaCl ilavesi ve 5 saat MA ile sentezlenen TiB_2 tozlarının ortalama tane boyutları 27 nm'ye kadar düşürülmüştür [71].

4. TiB₂'NİN SPARK PLAZMA SİNERLEMESİ

4.1 Spark Plazma Sinterleme (SPS) Hakkında Genel Bilgiler

Spark plazma sinterleme (SPS), nispeten yeni bir sinterleme yöntemidir. Bu yöntemde, sinterlenecek tozların üzerinden geçirilen elektrik akımının neden olduğu taneler arası oluşan anlık plazma kıvılcımları sayesinde, sinterleme işlemi geleneksel sinterleme yöntemlerine göre daha düşük sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirilebilmektedir. SPS metodu, SHS ve mikrodalga sinterleme yöntemlerine benzer olarak tozların kendi özelliklerinden ve içlerinden bir ısıtma prensibine dayandığı için oldukça hızlı bir prosestir. Sıcak pres (HP), sıcak izostatik pres (HIP) ve basınçsız sinterleme gibi yöntemler ile karşılaştırıldığında yüksek sinterleme hızı ve sinterleme parametrelerinin yüksek hassasiyette ayarlanabilmesi gibi birçok üstün özelliğe sahiptir. Ayrıca SPS yöntemi ile geleneksel sinterleme yöntemleri ile üretimleri zor olan işlevsel tabakalı kompozit malzemelerin, intermetaliklerin, fiber takviyeli seramiklerin, metal matrisli seramiklerin ve nanokristalin malzemeler gibi ileri teknoloji ürünlerin de sinterlemeleri kolayca gerçekleştirilebilmektedir. SPS ile sinterlenebilecek malzeme grupları Şekil 4.1'de gösterilmektedir [72].



Şekil 4.1 : SPS yöntemi ile sinterlenebilecek malzeme grupları [72].

4.2 SPS'nin Tarihçesi

SPS konusunda öncü çalışmalar, sinterlenecek tozların üzerinden elektrik akımı geçirerek sinterlenebilirliklerini incelemek suretiyle 1930'lu yılların sonunda A.B.D'de başlamıştır. 1960'lı yıllarda Japonya'da elektrik akım palsları kullanarak sinterleme yapabilen bir proses patentlenmiş ve Spark Sinterleme olarak isimlendirilmiştir. Ancak bu prosesler, teknolojik uygunsuzlukları nedeni ile laboratuvar veya endüstriyel ölçekte kendilerine çok fazla kullanım alanı bulamamışlardır. Spark plazma sinterleme konusunda ikinci jenerasyon cihazlar 80'li yılların ortalarında geliştirilmiş olan Plazma ile Aktifleştirilmiş Sinterleme (PAS) cihazlarıdır. Geliştirilen PAS üniteleri en fazla 5 ton yük ve 800 A akım şiddeti uygulanabilen laboratuvar ölçeğinde sinterleme cihazlarıdır. Günümüzde kullandığımız SPS cihazları 90'lı yılların ilk yarısında ortaya çıkmış ve gelişen teknolojiye paralel olarak ve DC jeneratörleri sayesinde sinterlenecek numunelere 20.000 A'e varan yüksek elektrik akım şiddetlerini ve 100 tona varan yüksek yük miktarlarını uygulamak mümkün olmuştur. Üçüncü jenerasyon SPS cihazları, her türlü seramiklerin, metallerin, polimerlerin ve bunların kompozitlerinin sinterlenmesinde başarı ile kullanılabilmektedir [72]. Günümüzde SPS sistemleri, farklı üretici firmalar tarafından FAST (Field Assisted Sintering Technique) veya PECS (Pulsed Electric Current Sintering) gibi isimler altında da üretilmektedirler. Tüm bu sistemler temelde özdeştir ve palslı doğru akım (DC) kullanmaktadırlar [73].

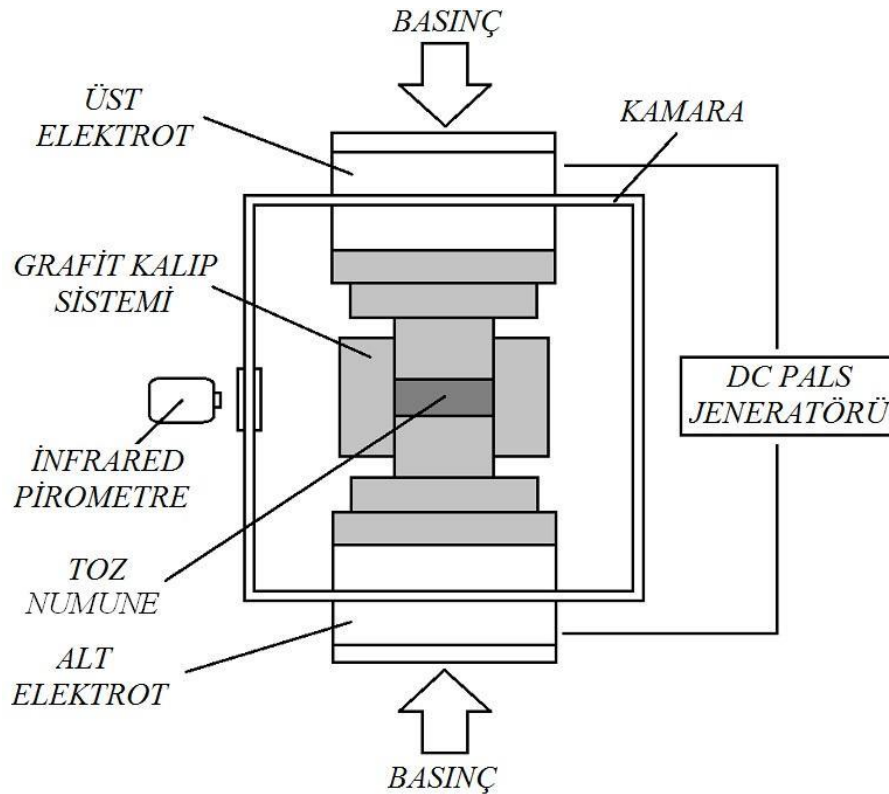


Şekil 4.2 : Deneysel çalışmalarda da kullanılan SPS Syntex marka ve SPS-7.40MK-VII model SPS cihazı.

4.3 SPS'nin Temel Prensipleri

4.3.1 SPS sisteminin genel yapısı

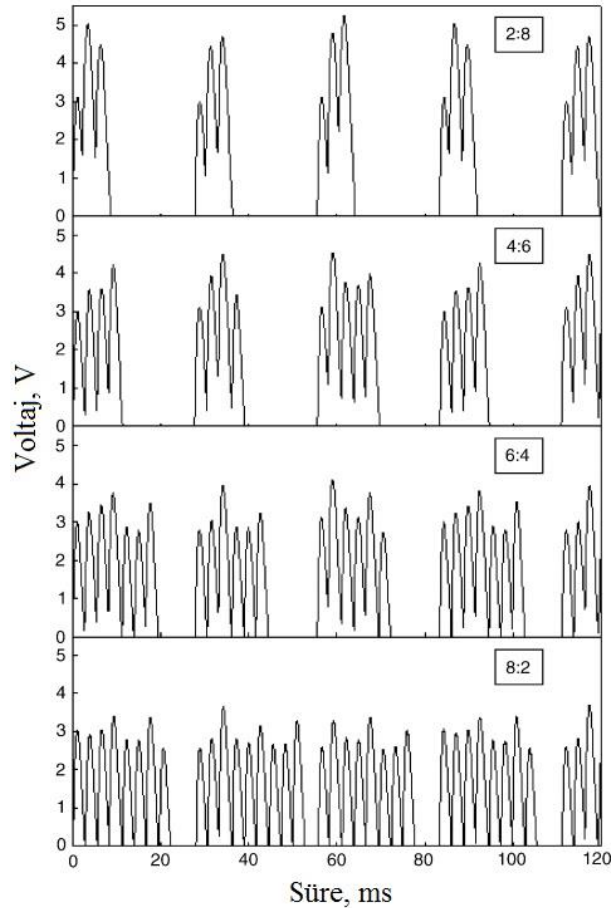
Bir SPS sistemi genellikle dikey ve tek eksenli basınç ünitesi, su soğutmalı elektrotlar, su soğutmalı ve vakum ya da kontrollü atmosferde çalışmaya olanak sağlayan kamara, DC pals elektrik jeneratörü, su soğutma ünitesi ve sinterleme sıcaklığı, basıncı, akım şiddeti veya süresi gibi parametrelerin kontrol edilebildiği kontrol ünitesinden oluşmaktadır. Kontrol ünitesinden kalıp sisteminin içerisindeki numunenin çekilme miktarının da gözlemlenmesi mümkündür. Böylece, sinterlenmenin başlangıç ve bitiş sıcaklıklarının tespit edilebilmesi sağlanmaktadır. DC pals jeneratörü kullanılarak numunelerin üzerinden 4-5 V ve 20.000 A elektrik akımı geçirmek mümkündür. Doğal olarak sinterlemede ulaşılan sıcaklık, uygulanan gerilim, akım şiddeti ve numunenin gösterdiği direncin bir fonksiyonu olacaktır. Bu şekilde uygulanan her bir akım şiddeti değeri de numune için sabit bir sıcaklık değerine karşılık gelecektir. Tozların içerisinde sinterlendiği kalıp sistemleri de grafit gibi elektriksel iletkenliği ve ergime sıcaklığı yüksek malzemelerden seçilmektedir. SPS sistemine ait genelleştirilmiş bir adet şematik resim Şekil 4.3'te verilmektedir [26, 72].



Şekil 4.3 : SPS sisteminin şematik resmi [26].

4.3.2 DC Pals elektrik akımının sinterlenecek tozlara etkileri

SPS yönteminde DC elektrik akımı palsları kalıp sisteminden ve böylece sinterlenecek numuneden belirli atışlar ile geçirilir (on-off). Yani sistemde sürekli uygulanan bir elektrik akımı yoktur ve akım palslar halinde aralıklı uygulanmaktadır. Tüm SPS sistemlerinde palslama belirli bir on:off kombinasyonu dahilindedir. Örneğin, bu çalışmada kullanılan, SPS Syntex marka cihazlarda palslama on:off kombinasyonları, 99:1 (on:off) ile 1:9 (on:off) arasında ayarlanabilmektedir. Ancak cihazda en sık kullanılan ve fabrika çıkışı öndeğer (default) 12:2 (on:off)'dir, yani kısaca sinterlenecek numuneye istenen akım şiddetinde 12 pals gönderilmekte, 2 pals süresi kadar da beklenmektedir. Şekil 4.4'te aynı numune için aynı deneysel şartlarda ancak farklı on:off kombinasyonlarında elde edilen pals modelleri görülebilmektedir [72, 74].

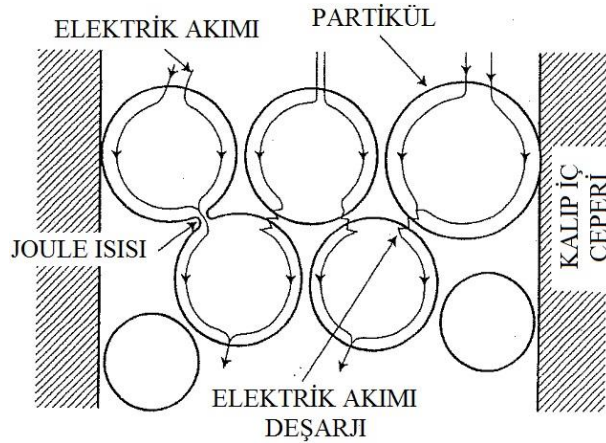


Şekil 4.4 : SPS'de farklı on:off kombinasyonları için pals modelleri [74].

Şekil 4.4'ten, on:off kombinasyonundan bağımsız olarak, her bir palsın yaklaşık 3 milisaniye sürdüğü anlaşılmaktadır. Ayrıca, artan “on” sayısına paralel olarak gerilim değerleri beklenileceği gibi düşmektedir. Her modelin ilk pikinin aynı şiddette

olması ve bazı modellerde ayarlanan on:off kombinasyonundan fazla sayıda pik elde edilmesi de üzerlerinde daha derin deneysel çalışmalar yürütmeye ihtiyaç duyulan olaylardır [72, 74].

DC elektrik akımı “on” halindeyken, spark plazma ve spark plazma çarpma basıncı, Joule ısısı ve elektrik alan hareketleri üretilmektedir. Üretilen spark plazma, malzeme üretimine yenilikçi yaklaşımlar getiren en önemli etkidir. Spark plazma çarpma basıncı, spark plazmanın sebep olduğu mekanik basınçtır ve malzeme difüzyonunu arttırmaktadır. Joule ısısı, en temel şekli ile elektrik akımını taşıyan malzemelerin ürettiği sürtünme ısısı olarak tanımlanmaktadır. Oluşan elektrik alan hareketlerinin de sinterlemede önemli bir etkisi olmadığı bilinmektedir. DC elektrik akımı “off” halindeyken yüksek sıcaklıklı noktalardan düşük sıcaklıklı noktalara doğru termal difüzyon gerçekleşmektedir ki bu da sinterlemede oluşan taneler arası boyunların hızlı soğumasını sağlamaktır. Bu etki, SPS’nin konvensiyonel yöntemlere göre daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmesinde spark plazma oluşumu kadar önemlidir. Palslar arası anlık zaman dilimlerinde de elektrotlar arası potansiyel fark istenen seviyeye gelmektedir [72, 75]. Şu ana kadar açıklanan konular ışığında, özetle taneler arası elektrik deşarjları ve böylece oluşan spark plazmanın, SPS prosesindeki sinterlemenin ana itici gücü olduğu varsayılmaktadır. Ancak, SPS proseslerinde taneler arası spark plazmaların sinterleme başlangıcında dahi oluşmadığı teorisini savunan bazı çalışmalarda literatürde bulunmaktadır [76].

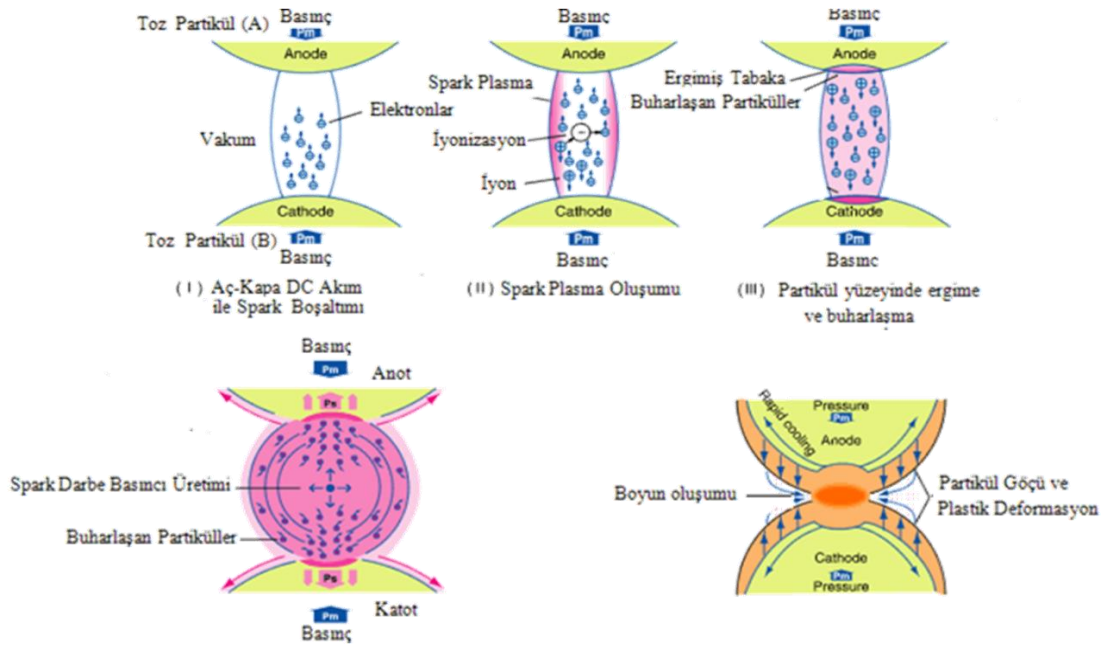


Şekil 4.5 : SPS’de palslanmış elektrik akımının partiküllerden geçişi [72].

SPS’de elektrik akımının sinterlenecek partiküllerin üzerinden geçiş şekli Şekil 4.5’te gösterilmektedir. Yukarıda açıklanan bilgiler ışığında SPS ile diğer sıcak pres yöntemleri arasındaki en temel farkın, sinterlemenin itici gücü olan Joule ısısının

oluşum şekli olduğu görülebilmektedir. Sıcak pres yöntemlerinde Joule ısısı bir direnç kaynağı tarafından üretilirken, SPS’de partiküller üzerinden geçen elektrik akımının bir sonucu olarak partikül kontak noktalarında oluşmaktadır. Ayrıca, SPS’de oluşan elektrik deşarjları, partikül yüzeylerinde oluşabilecek sinterlenmeyi zorlaştırabilecek ikincil fazlarında yüzeyden uzaklaşmasını sağlamaktadır ki bu da sıcak pres temelli yöntemlere göre prosesin bir diğer üstünlüğüdür. SPS’de uygulanan basınç ise hem uygulanış hem de sinterlemedeki kompaktlaştırmayı artırıcı etkisi bakımından, sıcak pres yöntemlerinde uygulanan basınç ile aynı özelliklerdedir [72].

Partiküller arasındaki boşlukta ya da partikül kontak noktalarında elektrik deşarjı (spark) meydana geldiği zaman, o bölgede anlık ve bölgesel olarak sıcaklığı 10.000 °C’lere varan bir deşarj kolonu meydana gelmektedir. Zamanla sinterleme boyunlarının oluşacağı bu bölgelerde önce malzeme buharlaşması ve ergimesi meydana gelmektedir. Şekil 4.6’da en temel hali ile SPS’de boyun oluşum mekanizması gösterilmektedir [72].



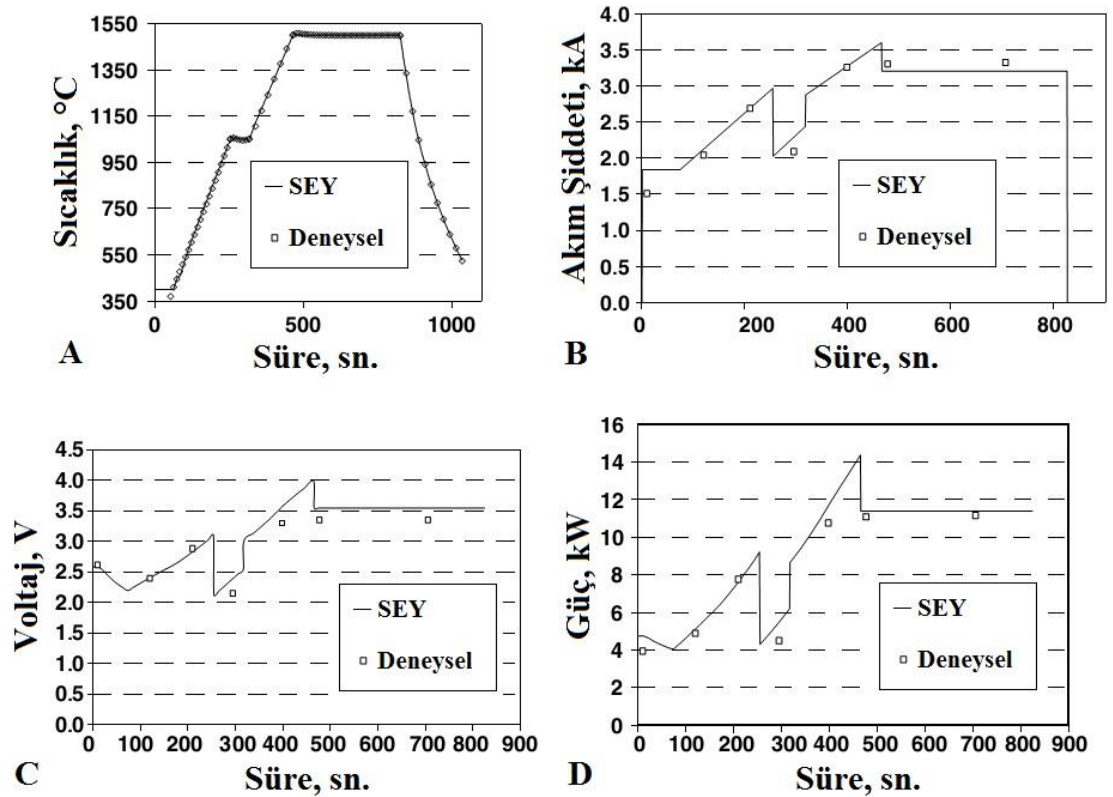
Şekil 4.6 : SPS’de boyun oluşum mekanizması [72].

Hemen her tür seramik ve metalik malzemenin (ve polimerlerin belirli türlerinin) SPS ile rahatlıkla üretilebileceği daha önce açıklanmıştır. Ancak, SPS’in sinterleme teknolojisine getirdiği yenilikleri daha iyi anlamak için geleneksel yöntemler ile zor, buna karşılık SPS ile çok daha kolay sinterlenebilen bazı örnek malzemeleri incelemekte fayda bulunmaktadır. Örneğin, Al_2O_3 ile kaplı Al tozlarının sıcak pres

gibi yöntemler ile sinterlenebilirlikleri yüzeylerindeki oksit filmleri yüzünden zorlaşmaktadır. Ancak SPS’de oluşan elektrik deşarjı Al tanelerinin yüzeylerindeki oksit film tanelerini kırmakta ve sinterlenmesini teorik sinterlenme sıcaklıklarında sağlamaktadır. WC, yüksek sinterlenme sıcaklığından dolayı özellikle Co ile sement karbür şeklinde sinterlenebilmektedir. Ancak, SPS ile 1900 °C’nin hemen üstündeki sıcaklıklarda başarı ile sinterlenebildiği literatürde rapor edilmiştir. Benzer şekilde AlN de sıcak HP’ye göre çok daha düşük sinterleme sıcaklıklarında (yaklaşık 1800 °C) ve çok daha düşük oksijen içerikleri ile (yaklaşık %1) SPS yöntemi kullanılarak başarı ile sinterlenebilmiştir [75].

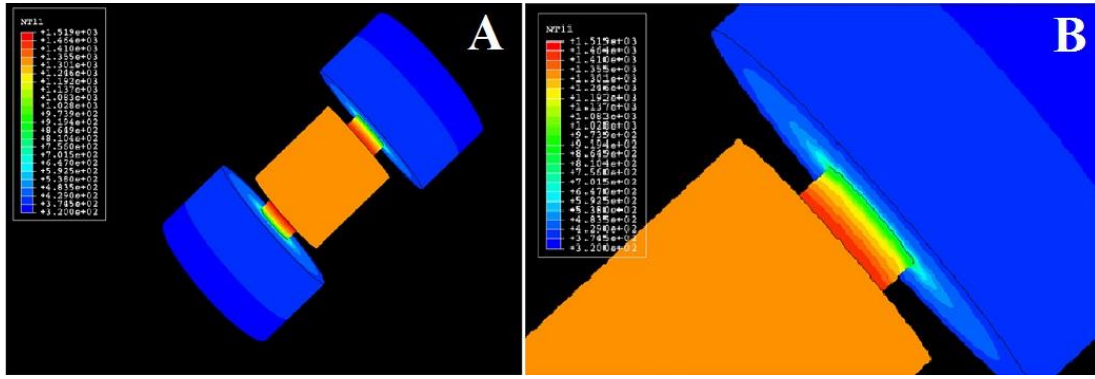
4.4 SPS Proseslerinin Modellenmesi

SPS yönteminde kalıp ve sinterlenecek numunedeki elektrik akım yoğunluğu ve sıcaklık gradyanları iki önemli modellenmesi yapılabilecek parametredir. Sonlu elemanlar yöntemi (SEY), modellemelerde sıklıkla tercih edilen bir sayısal çözüm sistemidir. Hesaplamalar ANSYS, ABAQUS ve MATLAB gibi sonlu elemanlar yöntemini kullanan yazılımlar sayesinde gerçekleştirilebilmektedir [73, 77].



Şekil 4.7 : ZrO₂’nin SPS ile 1500 °C ve 56 MPa basınç altında sinterlenmesinde ANSYS ile hesaplanan ve deneysel çalışmalarda ölçülen SPS değerlerinin karşılaştırılması [77].

Şekil 4.7’de ZrO_2 ’nin SPS ile sinterlenmesinde ölçülen SPS parametreleri ile çalışma öncesi Sonlu Elemanlar Yöntemi’ni kullanan ANSYS yazılımı yardımı ile hesaplanan SPS parametrelerinin karşılaştırılması verilmektedir. Şekilden görülebileceği üzere modellemedeki öngörüler, deneysel çalışmalarda ölçülen değerler ile büyük ölçüde örtüşmektedir [77]. Ayrıca, Sonlu Elemanlar Yöntemi’ni kullanan yazılımların, sıcaklık ve elektrik akım yoğunluğu gibi değerleri görselleştirebilmesi de mümkündür. Şekil 4.8’de ABAQUS yazılımı ile modellenmiş SPS kalıp sisteminin sıcaklık gradyanları görülmektedir [73].



Şekil 4.8 : SPS prosesinin 450. sn.’de kalıp sisteminin sıcaklık gradyanı; (A) Tüm kalıp sistemi, (B) Kalıp-panç temas noktası [73].

4.5 SPS ile Monolitik TiB_2 Sinterlenmesine İlişkin Çalışmalar

Monolitik TiB_2 seramiklerin SPS ile sinterlenmesine dair literatürde bulunan yayınlar kısıtlıdır. Zhang ve ark. 2010 yılında yayımladıkları çalışmalarında 1-2 μm ortalama tane boyutundaki monolitik TiB_2 tozlarının SPS ile sinterlenme davranışlarını incelemişlerdir. Deneysel çalışmalar, $150\text{ }^{\circ}C \cdot \text{min}^{-1}$ ısıtma hızı, 50 MPa basınç, 5 dk. sinterleme süresi ve $1200\text{ }^{\circ}C$ ile $1800\text{ }^{\circ}C$ arasında değişen sinterleme sıcaklıkları ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmada optimum sinterleme sıcaklığı $1800\text{ }^{\circ}C$ olarak tespit edilmiş ve bu sıcaklıkta sinterlenen numunede %97,6 bağıl yoğunluk ve $29,6 \pm 2,5$ GPa sertlik değeri ölçülmüştür [78].

2013 yılında Mukhopadhyay ve ark. tarafından yürütülen bir çalışmada, 1.1 μm ortalama tane boyutuna sahip TiB_2 tozlarının monolitik olarak sinterlenme özellikleri SPS kullanılarak incelenmiş ve literatürdeki HP sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Çalışmada, uygulanan en yüksek SPS sinterleme sıcaklığı $1500\text{ }^{\circ}C$ ’dir ve bu sıcaklıkta sinterlenen numunede %96,1 bağıl yoğunluk değeri ile birlikte 17,4 GPa sertlik değeri ölçülmüştür. Mukhopadhyay ve ark. literatür araştırmalarını örnek

göstererek, HP ile 1800 °C sinterlenen numunelerin daha yüksek yoğunluk ve sertlik değerlerine sahip olduğunu belirtmiş ve HP'nin monolitik TiB₂'nin sinterlenmesinde SPS'den daha uygun bir yöntem olduğunu önermişlerdir. Halbuki yazarların SPS'de uyguladıkları en yüksek sinterleme sıcaklığı olan 1500 °C çok düşük bir sıcaklıktır ve çalışmanın sonuçları böyle bir karşılaştırmayı yapabilmek için yetersizdir [79].

Ayrıca literatürde, elementel Ti ve B tozlarının SPS ile sinterlenerek monolitik TiB₂ seramiklerinin üretilmesine dair reaktif sinterleme çalışmaları da bulunmaktadır. Ancak bu çalışmalarda, sinterlenen ürünlerin mekanik özelliklerinden çok, ağırlıklı olarak elementel Ti ve B tozlarının SPS'si esnasında meydana gelen reaksiyonların mekanizmaları incelenmiştir [80-82].

5. FİZİKSEL BUHAR BİRİKTİRME PROSESİ VE PROSESTE KULLANILAN HEDEF MALZEMELER

Fiziksel Buhar Biriktirme (Physical Vapor Deposition, PVD) prosesleri, atomik boyutta biriktirme prosesleridir ve en temel mekanizma olarak kaplanacak malzemenin atom veya moleküllerinin katı veya sıvı kaynağından buharlaştırılması ve buhar formunda ve vakum, düşük basınçlı gaz ya da plazma ortamında kaplanacak malzeme yüzeyinde yoğunlaştırılması kademelerini içermektedir. PVD prosesleri, birkaç nanometre kalınlıktan binlerce nanometre kalınlığa kadar tek fazlı veya tabakalı ince filmlerin üretilmesinde kullanılmaktadır. Kaplanacak altlık malzemelerin boyutları, çok küçük boyutlardan 3 m x 3 m'lik cam paneller gibi çok büyük boyutlara kadar değişebilmektedir. Plaka gibi basit şekillerden saat kordonları gibi karmaşık parçalara kadar farklı geometrilerdeki altlık malzemeler üzerine PVD filmler uygulanabilmektedir. Altlık malzemeler üzerine ortalama PVD kaplama hızı 1-10 nm/sn. mertebelerindedir. Kaplama malzemeleri, saf metaller, alaşımlar ve bileşikler olabileceği gibi reaktif bir gaz ortamında reaksiyona girip sentezlenen ve altlık malzeme üzerine kaplanan yeni bileşikler de olabilmektedir. PVD proseslerinin en temel alt grupları Vakum Biriktirme (Vacuum Deposition), Sıçratma Biriktirme (Sputter Deposition), İyon Kaplama (Ion Plating), Ark Buhar Biriktirme (Arc Vapor Deposition) ve İyon Demeti Destekli Biriktirme (Ion Beam Assisted Deposition) prosesleridir. PVD prosesleri bu tezin doğrudan konusu değildir ve tezin çıktılarından sadece bir tanesi, PVD'de kaplama malzemesinin kaynağı olarak kullanılan hedef malzemelerdir (target materials). Bu neden ile bu bölümde sadece genel hatları ile Sıçratma Biriktirme ve hedef malzemeler hakkında bilgiler verilecektir [83].

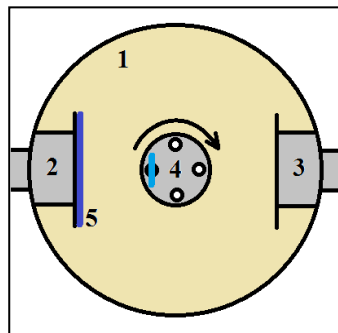
5.1 Sıçratma Biriktirme

Fiziksel sıçratma tekniği, hızlandırılmış, enerjitik ve atomik boyuttaki parçacıklar (genellikle iyonlar ya da gazlaştırılmış malzemeler) ile hedef malzeme yüzeyinden atomlarının koparılmasını ve kaplanacak altlık malzeme yüzeyine kaplanmasını

kapsamaktadır. Sıçratma biriktirme tekniğinin mekanizması ilk olarak Grove (1852) ve Pulker (1858) tarafından açıklanmıştır. Ancak bu teknik ile ilk kaplama 1877 yılında Wright tarafından yapılmıştır. Bu konudaki ilk patent fotoğraf filmlerinin gümüş ile kaplanması ile alakalıdır ve 1904 yılında Edison tarafından alınmıştır. Sıçratma biriktirme her ne kadar çok eski tarihlerden beri biliniyor olsa da 20. yüzyılın ikinci yarısına kadar endüstriyel olarak kullanılamamıştır. Magnetron sıçratma, sıçratma biriktirme tekniğinin en çok kullanılan alt grubudur. Bu metotta manyetik alan etkisinden, hedef malzeme yüzeyinde ikincil elektronları tutmak için yararlanılmaktadır ve tekniğin gelişimi 2. Dünya Savaşı'nda kullanılan klistron tüpünün uyarlanması, 1959 yılında Kesaev ve Pashkova'nın arkları tutma konusundaki çalışmaları ve 1974 yılında Chapin'in levha halindeki hedef malzemeleri keşfi ile mümkün olmuştur. Sıçratma biriktirmenin başlıca alt grupları; İyon Demeti Sıçratma, Magnetron Sıçratma, Dengelenmemiş Magnetron Sıçratma ve RF Sıçratmadır [83].

5.1.1 DC magnetron sıçratma

DC magnetron sıçratma tekniğinde, elektronların hedef malzeme yüzeyine yakın bir şekilde durup önce bir elektron bulutu ve sonrasında plazma oluşturmasını sağlayan magnetler kullanılmaktadır. Oluşan plazma ortamındaki iyonlar, fiziksel olarak hedef malzeme yüzeyinden malzeme atomlarının kopmasını ve kopan bu atomların altlık malzeme tutucusu şeklinde dizayn edilmiş olan anot üzerindeki altlık malzemeye kaplanmasını sağlamaktadırlar. Kaplama malzemesi olarak kullanılan ve katotun üzerine yerleştirilmiş hedef malzemeler genellikle silindirik plaka şeklindedir. Şekil 5.1'de DC magnetron sıçratma sistemine ait kamara sistemi ve içindeki bileşenlerinin şematik resmi görülebilmektedir [83].



Şekil 5.1 : DC magnetron sıçratma cihazı kamarasının şematik gösterimi (1: Vakum kamerası, 2: Magnetron katot, 3: Plazma jeneratörü, 4: Altlık tutucu, 5: Hedef Malzeme) [84].

5.1.2 Hedef malzemeler

Sürdürülebilir ve tekrar edilebilir bir kaplama prosesi için hedef malzemelerin birçok özelliği kontrol edilebilmektedir. Geniş yüzey alanlı ve karmaşık biçimli hedef malzemelerin maliyetleri daha yüksektir. Ancak, daha küçük mozaik biçimli malzemelerin birleştirilmesi ile oluşan hedef malzemeler daha uygun maliyetler ile üretilebilmektedir. Kompleks parçaların şekilleri ile uyumlu hedef malzemeler ise parçanın homojen bir şekilde kaplanmasını sağlayabilmekte buna karşılık hedef malzeme üretim maliyetlerini arttırabilmektedir. Konik şekilli malzemeleri kaplamakta kullanılan konik şekilli hedef malzemeler, bu tip hedef malzemelere örnek olarak gösterilebilir. Ayrıca aynı sistem içerisinde iki hedef malzemenin altlık üzerinde kompozit bir kaplama oluşturmak amacı ile kullanıldığı sistem konfigürasyonları da mevcuttur. Sıçratma biriktirme sistemlerinde kullanılan çeşitli şekil ve boyutlardaki hedef malzemelere örnekler Şekil 5.2’de verilmektedir [83].

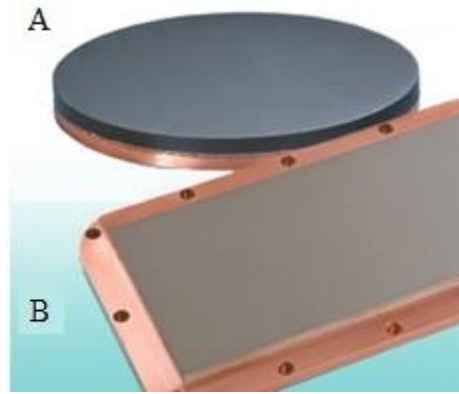


Şekil 5.2 : Farklı malzemelerden üretilmiş, çeşitli şekil ve ölçülerdeki sıçratma hedef malzemeleri [85].

Hedef malzemenin safiyeti, hedef malzeme maliyetini yükselten en önemli faktörlerden bir tanesi olduğundan, kaplamada istenen safiyetten daha yükseği de hedef malzeme tercih edilmemektedir. Pratik uygulamada hedef malzeme özelliklerinde bazen oksijen (oksit) ve hidrojen (hidrat) gibi empüriteler üretici

firmalar tarafından kesin bir şekilde belirtilmemektedir. Ancak, saf Al ve Au gibi metallere oluşan hedef malzemelerde safsızlıklar çok kritiktir. Bu tip malzemelerde %99,999'a varan saflık miktarları talep edilmekte ve hedef malzeme üreticisinden sağlanması istenmektedir. Bununla birlikte şu hususu da belirtmekte fayda bulunmaktadır. Kaplama hedef malzemelerinin kapalamaya olan etkileri henüz yeterince irdelenmemiş ve literatürde kendisine çok fazla yer bulmamış bir konudur. TiB_2 'nin düşük ve yüksek saflıkta hedef malzemeleri ile gerçekleştirilen bir kaplama işleminde, kaplama özelliklerinde çok da dikkate değer bir fark olmadığı literatürde rapor edilmiştir. Görülmektedir ki hedef malzeme – kaplama etkileşimleri, üzerinde detaylı araştırmalar yapılmaya ihtiyaç duyulan bir alandır [83].

Yoğunluk, hedef malzemeler için önemli ve malzeme şartnamesinde belirtilmesi gereken bir parametredir. %96'nın üzerindeki yoğunluk değerlerinde porlar çoğunlukla kapalıdır ve kaplama esnasında sıçratma ile açılmaktadır. Buna karşılık %96'dan düşük yoğunluk değerlerinde porlar birbirleri ve yüzey ile bağlantılıdır. Bu tip durumlarda porlarda nem ve oksijen absorpsiyonu gerçekleşebilmekte ve hedef malzemelerde oksitli yapılar ve diğer kontaminasyonların birikimi gerçekleşebilmektedir. Bu durumun da kaplama kalitesini düşürmesi beklenmektedir. Ayrıca poroziteler, hedef malzemelerin termal iletkenliğini düşürmekte ve yapıda sıcak-bölgeler oluşturarak malzemenin soğuma hızını azaltmaktadır. Böylece hedef malzemelerin termal genleşmeye bağlı kırılabilirliği de artabilmektedir [83].



Şekil 5.3 : Destek plakalı hedef malzemeler (A: Cu destek plakası üzerine W hedef malzeme, B: Cu destek plakası üzerine TiB_2 hedef malzeme) [86].

Vakum ergitme (metaller), kimyasal buhar biriktirme (metaller, bileşikler) ve sıcak pres (metaller, bileşikler) hedef malzemelerin üretiminde kullanılan başlıca yöntemlerdir. Aslında, istenen metalin veya bileşiğin saf ve homojen bir halde

üretilip şekillendirilebildiği her teknik, hedef malzemenin üretimi için de uygundur [83].

Hedef malzemeler bakır bir destek plakası üzerine tutturulmuş şekilde olabilmektedir. Destek plakası içerisinde de soğumayı kolaylaştırıcı kanallar bulunabilmektedir. Hedef malzeme ile destek plakasının birbirlerine bağlanması, lehimleme, epoksi ile yapıştırma veya kelepçeleme işlemleri ile yapılabilmektedir. Destek plakalı hedef malzemelere dair iki örnek Şekil 5.3'te gösterilmektedir [83].

Hedef malzeme özellikleri ile alakalı hazırlanmış ilk ve tek standart 1996 yılı tarihli ASTM standardıdır. F-1 çalışma grubu tarafından hazırlanan standart, alüminyum, altın ve metal silisit hedef malzemeleri kapsamaktadır. Hedef malzemelerin özellikleri üretici firmaları tarafından belirtilmektedir ve şartnameler genellikle aşağıdaki özellikleri içermektedir [83].

Hedef malzeme için;

- Ölçüler, toleranslar, yüzey pürüzlülüğü ve yüzey hazırlama metodu,
- Safiyet,
- Özellikle bileşikler için tane boyutları,
- İnklüzyonlar ve ikincil fazlar,
- Yoğunluk,
- Gaz giderme oranı,
- Üretim metodu.

Destek plakası için;

- Malzeme, ölçüler ve yüzey hazırlama metodu,
- Hedef malzeme ile birleştirme malzemesi ve metodu,
- Birleştirme bölgesinin ultrasonik muayenesi [83].

Hedef malzeme fiyatları hakkında örnekler Bölüm 2.8'de verilmiştir. Ancak, kısaca hatırlatmakta fayda bulunmaktadır ki örneğin TiB_2 bileşiğinin toz hali (200 g:~ 50 USD) ile sinterlenip hedef malzeme haline getirilmiş halinin (200 g, çap: 100 mm, kalınlık 6 mm:~1154 USD) arasında 23 kata varan bir fiyat farkı bulunmaktadır [41-43].

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Tez çalışması, TiB_2 tozlarının SHS yolu ile eldesini ve ticari kalite (karbotermik üretilmiş) TiB_2 tozlarının SPS ile sinterlenmesinin araştırılmasını kapsamaktadır. Bu kapsamda, SHS ile sentezlenmiş TiB_2 tozlarının safiyetinin artırılması ve yüksek saflıktaki bu tozların basınçsız sinterleme ve SPS metotları ile sinterlenebilirliğinin araştırılmasına yönelik deneyler de gerçekleştirilmiştir. Ek olarak, ticari kalite TiB_2 tozları yüksek katma değerli bir son ürün olan PVD hedef malzemesi şeklinde sinterlenmiş ve üretilen hedef malzemenin PVD performans testleri de yapılmıştır.

6.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Hammaddeler

6.1.1 SHS çalışmalarında kullanılan hammaddeler

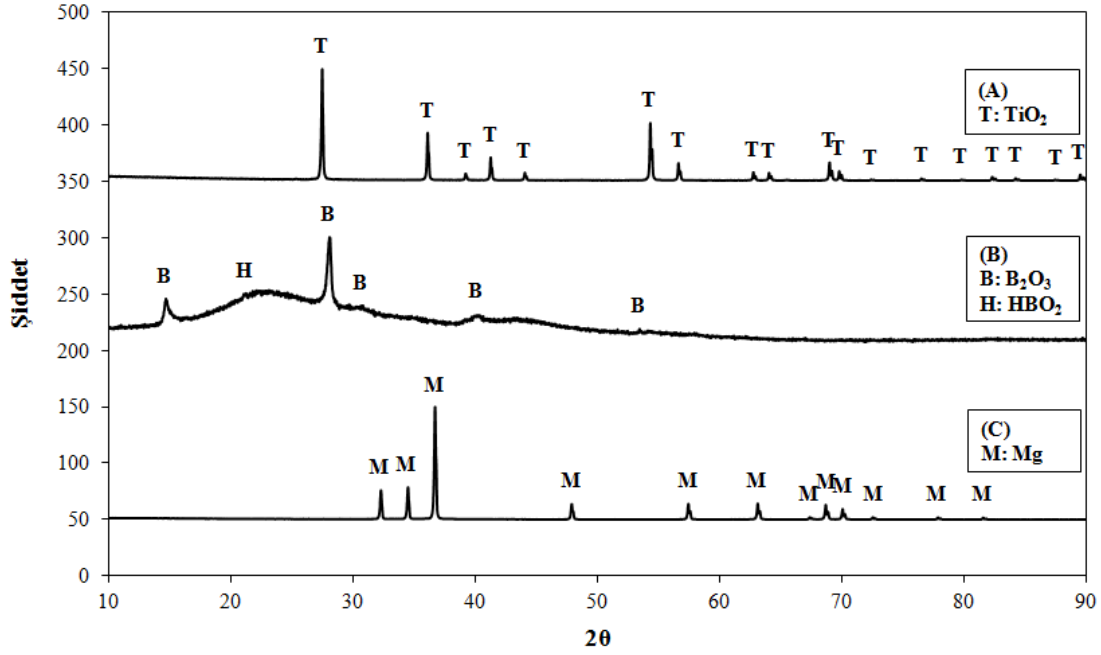
SHS deneylerinde kullanılan ana hammaddeler, toz halinde TiO_2 , B_2O_3 ve redüktan olarak Mg'dir. Ayrıca, NaCl ve $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ fonksiyonel ilaveleri deneysel çalışmalarda kullanılmıştır. Kullanılan hammaddelerden TiO_2 , NaCl ve $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ Merck kalitedir ve şartnamelerinde belirtilen safiyet miktarları, Magnezyum ve Metal Tozları End. ve Tic. A.Ş.'den temin edilen Mg'nin ve Eti Bor'dan temin edilen B_2O_3 'ün kimyasal analiz sonuçları ile birlikte Çizelge 6.1'de gösterilmektedir.

Çizelge 6.1 : SHS deneylerinde kullanılan hammadde ve fonksiyonel ilavelerin safiyet oranları.

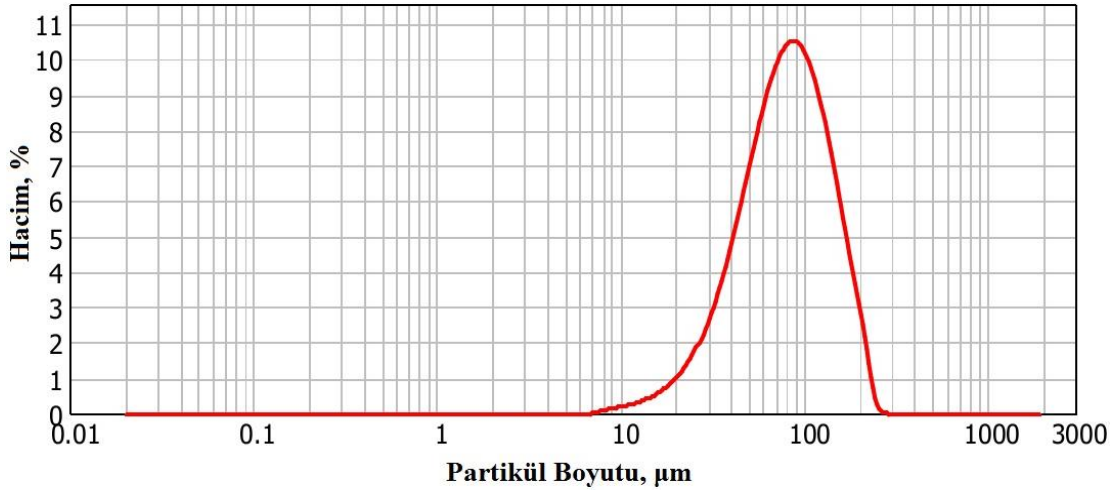
Hammadde	Üretici	Safiyet, %
TiO_2	Merck	$\geq 99,0$
B_2O_3	Eti Bor	98,0
Mg	Magnezyum ve Met. Tozları	99,7
NaCl	Merck	$\geq 99,0$
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	Merck	$\geq 97,0$

TiO_2 , B_2O_3 ve Mg'nin X-ışınları difraksiyonu (XRD) paternleri Şekil 6.1'de verilmektedir ve şekilden de görülebileceği üzere, TiO_2 ve Mg'nin paternlerinde ikincil bir faz görülmezken, B_2O_3 'ün paterninde ikincil faz olarak düşük bir miktarda HBO_2 görülmektedir. Metalotermik proseslerde, redüktan ortalama tane boyutu da

önemli bir parametredir ve deneysel çalışmalarda kullanılan Mg'nin ortalama tane boyutu 88,89 μm olarak partikül boyut ölçüm cihazı kullanılarak tespit edilmiştir. Mg'nin tane boyut dağılımı grafiği Şekil 6.2'de gösterilmiştir.



Şekil 6.1 : SHS deneylerinde kullanılan hammaddelerden TiO_2 , B_2O_3 ve Mg'nin XRD paternleri.



Şekil 6.2 : SHS deneylerinde kullanılan Mg'nin tane boyut dağılımı.

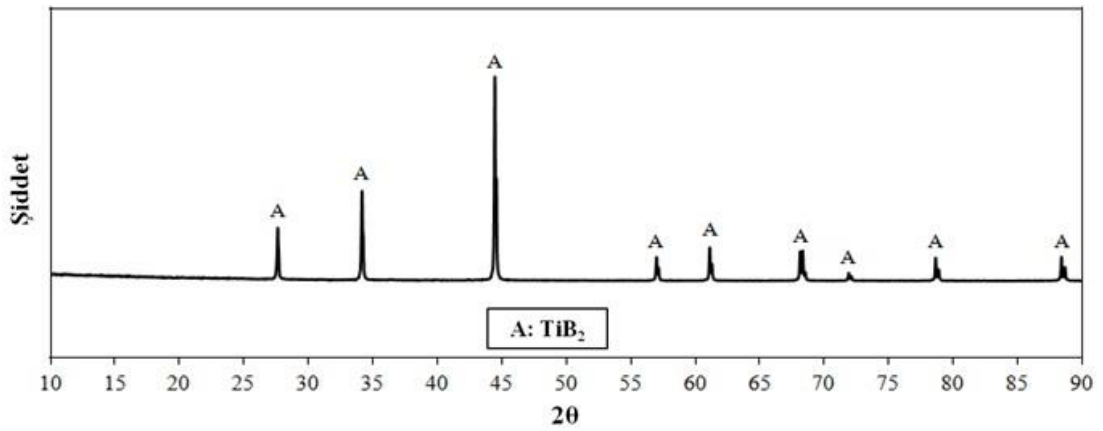
6.1.2 SPS çalışmalarında kullanılan hammaddeler

SPS deneylerinde ticari kalite ve karbotermik olarak sentezlenmiş TiB_2 tozları kullanılmıştır. TiB_2 tozları, H. C. Starck firmasından temin edilmiştir ve firma şartnamesinde toz kalitesi, Grade D olarak belirtilmiştir. Tozun şartnamesinde belirtilen içeriği Çizelge 6.2'de İTÜ'de tespit edilen kimyasal analiz sonuçları ile

birlikte verilmektedir. Şekil 6.3'te görülebilen TiB_2 tozunun XRD paterni, tozun kimyasal analiz sonuçlarını destekler niteliktedir.

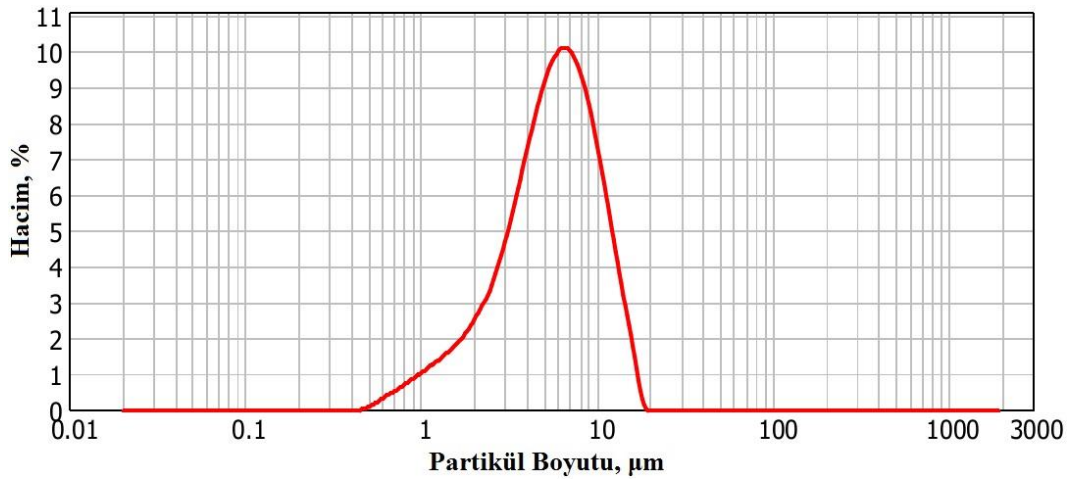
Çizelge 6.2 : SPS deneylerinde kullanılan ticari kalite TiB_2 tozunun kantitatif analiz sonuçları.

Bileşen	Firma Şartnamesi	Kimyasal Analiz Sonuçları, %
B	Min. %30,0	24,7
C	Maks. %0,5	0,2
O	Maks. %1,1	0,9
N	Maks. %0,6	0,2
Fe	Maks. %0,1	0,05
Ti	Kalan	67,8

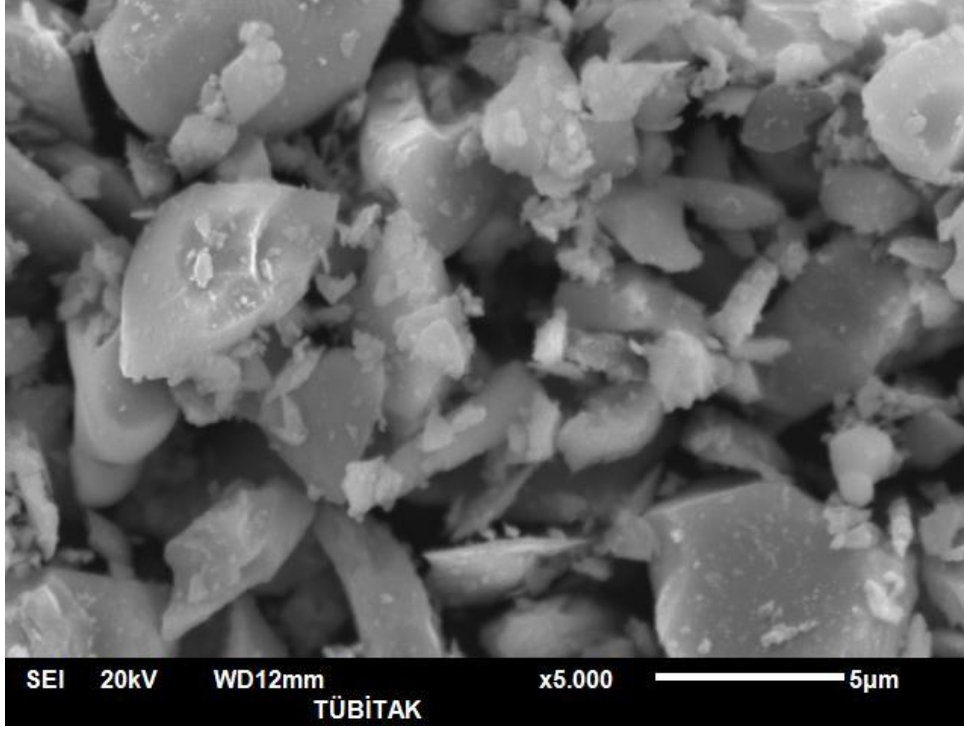


Şekil 6.3 : SPS deneylerinde kullanılan ticari kalite TiB_2 tozunun XRD paterni.

Kullanılan TiB_2 tozunun ortalama tane boyutu $6,24 \mu m$ olarak ölçülmüştür ve tane boyut dağılımı Şekil 6.4'te gösterilmektedir. Şekil 6.5'te toza ait Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüsü verilmiştir. TiB_2 tozunun SEM mikrografı tozun ortalama tane boyutu sonucu ile uyum göstermektedir.



Şekil 6.4 : SPS deneylerinde kullanılan TiB_2 tozunun tane boyut dağılımı.



Şekil 6.5 : SPS deneylerinde kullanılan TiB_2 tozunun SEM mikrografı.

Tozların tane boyutlarının ve şekillerinin bir fonksiyonu olan spesifik yüzey alanı, tozların sinterlenme kabiliyetinin önemli bir göstergesidir. Brunauer–Emmett–Teller (BET) yöntemi ile SPS çalışmalarında kullanılan ticari kalite TiB_2 tozunun spesifik yüzey alanı $1,07 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak ölçülmüştür.

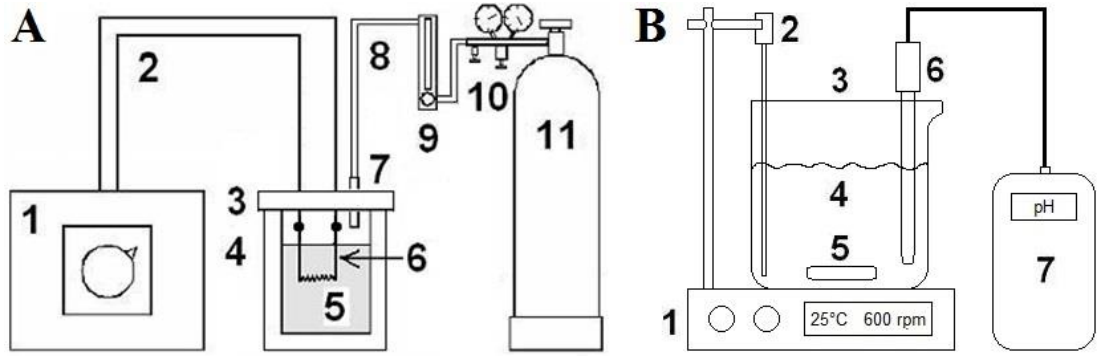
6.2 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Teçhizatlar ve Karakterizasyon Cihazları

6.2.1 SHS çalışmalarında kullanılan teçhizatlar ve karakterizasyon cihazları

SHS çalışmalarının modellemeleri FactSage 6.3 termodinamik simülasyon yazılımı ile gerçekleştirilmiştir. Yazılım vasıtası ile farklı reaktan karışımlarının adyabatik sıcaklıkları, spesifik ısı değerleri ve öngörülen ürün karışımları modellenmiştir.

Reaktan tozların kurutulmasında etüv, karıştırılmasında ise turbula karıştırıcı kullanılmıştır. Toz karışımları, iç çapı 40 mm, dış çapı 60 mm ve yüksekliği 140 mm olan bakır bir pota içerisinde reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyonların başlatılması, bir varyağa bağlı Ni-Cr direnç teli vasıtası ile gerçekleştirilmiştir. Bakır potanın üstünde, üzerinde gaz giriş borusu da bulunan paslanmaz çelik bir kapak konulmaktadır. Böylece koruyucu atmosferde de deneysel çalışmalar yapmak mümkün olmuştur. Deneysel çalışmaların bazıları yüksek saflıkta Ar kullanılarak koruyucu atmosfer altında yürütülmüş ve Ar sisteme bir adet Linde marka yüksek

saflıkta Ar tüpünden sağlanmıştır. Ar tüpü ile reaksiyon potası arasındaki gaz boru sisteminin üzerinde, gaz akışı kontrolü amacı ile bir adet regülatör ve bir adet debi ölçer de mevcuttur. SHS ve SHS ürünlerinin liçlerinde kullanılan deney düzeneklerinin şematik resimleri Şekil 6.6’da görülebilmektedir.



Şekil 6.6 : SHS deney düzeneğinin (A) ve liç deney düzeneğinin (B) şematik gösterimi (A; 1: Varyak, 2: Elektrik kablosu, 3: Paslanmaz çelik kapak, 4: Bakır pota, 5: Şarj karışımı, 6: Cr-Ni direnç teli, 7: Paslanmaz çelik boru, 8: Plastik gaz hortumu, 9: Debi ölçer, 10: Gaz regülatörü, 11: Ar gazı tüpü, B; 1: Isıtma ve manyetik karıştırma sistemi, 2: Kontak termometre, 3: Cam beher, 4: Liç çözeltisi, 5: Manyetik balık, 6: pH metre elektrodu, 7: pH metre).

SHS ürünlerinin liç işlemleri, IKA marka manyetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde ve beher içerisinde gerçekleştirilmiştir. Isıtıcı sistem kontak termometre ve pH metre ile de desteklenmiştir. Liç çözeltisi, Merck kalite HCl ve saf su karışımından elde edilmiştir.

SHS hammaddelerinin, ürünlerinin ve liç ürünlerinin karakterizasyonları için XRD (PANalytical PW3040/60, Cu-K α , 60 kV, 55 mA) ve SEM (JEOL JSM 6510LV) teknikleri kullanılmıştır. Kantitatif analizler, Atomik Absorbsiyon Spektrometresi (AAS, Perkin Elmer Analyst 800) ve kimyasal analiz teknikleri ile gerçekleştirilmiştir. Liç ürünlerinin spesifik yüzey alanları BET (NOVA 2200e) metodu ile ölçülmüştür. Redüktan olarak kullanılan Mg'nin ortalama tane boyutu patikül boyutu ölçüm cihazı ile (Malvern, Mastersizer 2000) yapılmıştır.

6.2.2 SPS çalışmalarında kullanılan teçhizatlar ve karakterizasyon cihazları

Sinterleme çalışmaları, ağırlıklı olarak ticari kalite (karbotermik olarak sentezlenmiş) TiB₂ tozlarının SPS sistemi ile sinterlenmesi çalışmalarını kapsamaktadır. Ancak basınçsız sinterleme yöntemine de SHS ile sentezlenen TiB₂ tozlarının sinterlenme davranışlarının anlaşılması amacı ile başvurulmuştur. Ayrıca, karbotermik TiB₂

tozlarının SPS deneylerinin ışığında, SHS ile sentezlenen TiB_2 tozlarının da SPS ile sinterlenmesine yönelik deneysel çalışmalar da gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.7 : SPS çalışmalarında kullanılan SPS Syntex marka ve 7.40MK-VII model sinterleme cihazı (A: Proses kontrol ünitesi, B: DC elektrik jeneratörü, C: Sinterleme kamarası, D: Soğutma suyu, vakum ve gaz akışı kontrol ünitesi).

SPS deneyleri, SPS Syntex marka ve 7.40MK-VII model SPS cihazı içerisinde gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan SPS sisteminin resmi Şekil 6.7’de gösterilmektedir.

TiB_2 tozları iç çapı 50 mm olan grafit kalıplar içerisinde sinterlenmiştir. Kalıplar sinterleme kamarasına yerleştirilmeden önce hidrolik pres ile kalıplara ön basınç uygulanmıştır. Ayrıca grafit kalıpların sıcaklık kaybının minimize edilmesi amacı ile kalıplar, grafit battaniyeler ile sarılarak sinterleme kamarasına yerleştirilmiştir. SPS deneylerinin bir kısmı vakum, diğer bir kısmı da Ar (yüksek saflıkta, Linde) atmosferi altında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.8 : Mekanik aktivasyon çalışmalarında kullanılan Union Process marka atritör.

Mekanik aktivasyonun da sinterlenecek TiB_2 tozlarının sinterlenme şartlarına olan etkileri irdelenmiştir. Bu amaçla iki farklı mekanik aktivasyon yöntemi denenmiştir. İlk mekanik aktivasyon deneyleri, halkalı öğütücü içerisinde gerçekleştirilmiştir. İkinci mekanik aktivasyon deneyleri ise Union Process marka atritör ve WC-Co bilya kullanılarak etil alkol ortamında gerçekleştirilmiştir. Mekanik aktivasyon deneylerinde kullanılan atritörün resmi Şekil 6.8’de verilmektedir.



Şekil 6.9 : Basıncsız sinterleme deneyinde kullanılan soğuk izostatik pres (A) ve yüksek sıcaklık tüp fırını (B).

Basıncsız sinterleme deneyi öncesinde TiB_2 tozlarına soğuk izostatik pres (ALŞA) kullanarak ön basınç uygulanmıştır. Basıncsız sinterleme deneyi Lenton marka yüksek sıcaklık tüp fırını içerisinde (tüp ölçüleri; iç çap: 35 mm, boy: 935 mm) ve Ar

(yüksek saflıkta, Linde) koruyucu atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Soğuk izostatik presin ve sinterleme fırınının resimleri Şekil 6.9’da görülebilmektedir.

Sinterlenen numunelere kesme, bakalite alma ve parlatma işlemleri sırası ile uygulanmıştır. Numunelerin yoğunluk ölçümleri Arşimet Prensibi (ASTM C373) vasıtası ile gerçekleştirilmiştir. Vickers mikro sertlik yönteminden (Leica VH-MOT, yük: 2000 g) numunelerin sertlik değerlerinin ve belirli numunelerin kırılma tokluğu değerlerinin belirlenmesinde yararlanılmıştır. XRD paternleri için Rigaku Miniflex (Cu-K α) XRD cihazı kullanılmıştır. Sinterlenen numunelerin elektron mikroskobu mikrografları, ortalama tane boyutu hesaplamaları ve EDS değerlendirmeleri JEOL marka ve JSM 7000F model SEM cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

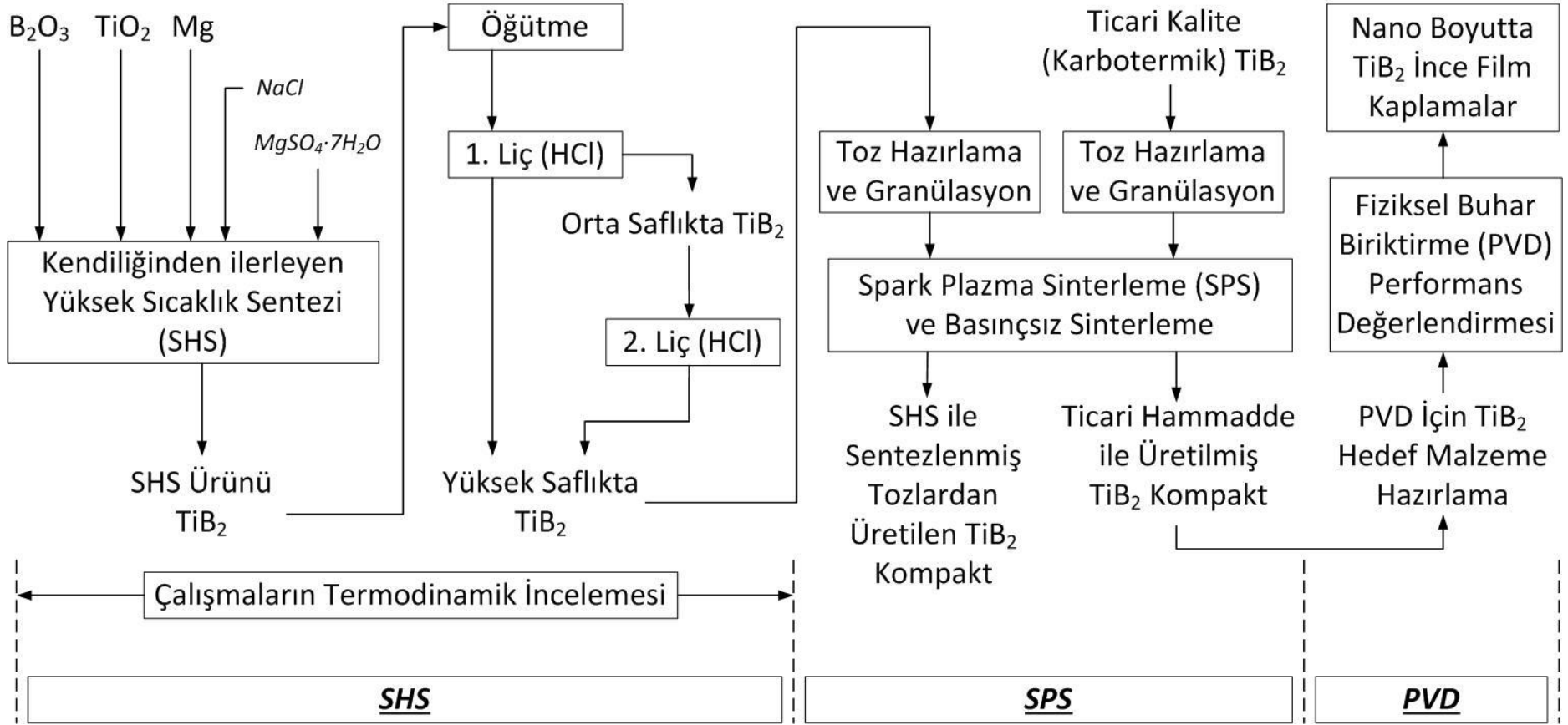
6.2.3 PVD çalışmalarında kullanılan teçhizatlar ve karakterizasyon cihazları

Ticari kalite TiB₂ tozlarından PVD prosesinde kullanılan hedef malzeme şeklinde bir adet parça da sinterlenmiş ve mevzubahis hedef malzeme kullanılarak Reaktif DC Magnetron Sıçratma cihazı içerisinde kaplama performans testleri gerçekleştirilmiştir. Üretilen ince film kaplamaların mikrografları ve yarı kantitatif analizleri SEM (JEOL, JSM 7000F) kullanılarak elde edilmiştir.

6.3 Deneylerin Yapılışı

Yürütülen deneysel çalışmalar üç ayrı kademeyi/prosesi kapsamaktadır. Birinci aşamada, TiB₂’nin SHS prosesi çalışılmış ve üretilen SHS ürünlerinin TiB₂ içerikleri HCl liçi ile saflaştırılmıştır. SHS ürünlerinin 1. liç kademeleri sonunda elde edilen liç kekleri karakterize edilmiştir. Sinterlenebilecek kalitede TiB₂ tozları elde edebilmek için SHS ürünlerinin 1. liç keklerine, 2. kademe liç işlemleri de uygulanmıştır.

Deneysel çalışmaların ikinci aşamasında, öncelikli olarak ticari kalite (karbotermik olarak sentezlenmiş) TiB₂ tozlarının SPS ile sinterlenebilirliği detaylı bir şekilde incelenmiştir. Daha sonra, SHS ile deneysel çalışmalar kapsamında sentezlenen ve 2 kademe liç işlemine tabi tutulan TiB₂ tozları basınçsız sinterleme yöntemi ile sinterlenmiştir. Ticari kalite tozların SPS ile sinterlenmesi ve SHS ile sentezlenen tozların basınçsız sinterlenmesi deneyleri ışığında, SHS ile sentezlenmiş ve 2 kademe liç uygulanmış TiB₂ tozları SPS ile sinterlenmiştir.



Şekil 6.10 : Deneysel çalışmaların iş-akış şeması.

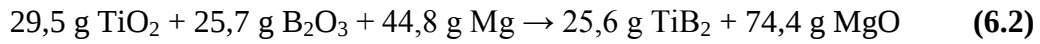
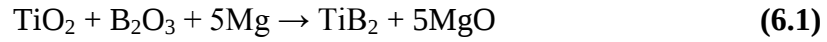
Deneysel çalışmaların 3. ve son kademesinde, SPS yöntemi ile ticari kalite TiB_2 tozlarından PVD hedef malzeme şeklinde bir adet parça sinterlenmiş ve üretilen hedef malzemenin PVD performans deneyleri yürütülmüştür. Tez çalışmalarının iş-akış şeması Şekil 6.10'da görülebilmektedir.

6.3.1 SHS deneylerinin yapılışı

6.3.1.1 SHS deneyleri

SHS deneyleri kapsamında, TiO_2 , B_2O_3 ve Mg tozları deneyler öncesinde $105\text{ }^{\circ}C$ sıcaklıktaki etüvde 60 dk. süre ile kurutulmuştur. Kurutma işlemi sonrasında tozlar birbirlerine turbula karıştırıcı kullanılarak 10 dk. süre ile karıştırılmıştır.

Reaktan toz karışımlarının hazırlanması (6.1) numaralı eşitliğe uygun stokiyometride gerçekleştirilmiştir. Tam stokiyometride hazırlanan toz karışımı için reaksiyon potasına 100 g reaktan toz karışımı şarj edilmiştir ve tam stokiyometri için şarj bileşenlerinin kısmi ağırlıkları (6.2) numaralı eşitlikte verilmektedir.



Deneylerin bir kısmı açık atmosfer altında, bir kısmı ise Ar atmosferi altında yürütülmüştür. Ar atmosferi altında yürütülen deneylerde, reaksiyon öncesinde reaktan toz karışımı içeren pota içerisine 3 dk. süre ve 25 cc/dk. debi ile Ar gazı gönderilmiştir. Reaksiyon sonrasında da aynı debi ve 10 dk. süre ile gaz göndermeye devam edilmiştir.

SHS reaksiyonları sonrası, reaksiyon potası su içerisinde soğutulmuştur. Soğutulan SHS ürünleri halkalı öğütücü içinde 10 sn. süre ile öğütülerek liç işlemine hazırlanmıştır. Yürütülen SHS deneylerinden bir tanesinde reaksiyonun gerçekleşmesini gösteren bir adet resim Şekil 6.11'de görülebilmektedir.

SHS deneylerinin ilk kısmında, %90, %100 ve %110 Mg stokiyometrisindeki toz karışımları (Sırası ile 40,4 g, 44,9 g ve 49,3 g Mg'ye karşılık gelmektedir.) hazırlanılmış ve açık atmosferde reaksiyona sokulmuştur.

SHS deneylerinin ikinci kısmında, bir önceki deney setinde kullanılanlar ile aynı Mg stokiyometrilere tekrar çalışılmıştır. Ancak bu kez deneysel çalışmalar Ar koruyucu atmosferinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.11 : %100 Mg stokiometrisinde ve %5 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ilavesi ile Ar atmosferi altında gerçekleştirilen deneysel çalışmada reaksiyonun gerçekleşmesi.

İlk iki deneysel çalışma setinden hareketle uygun SHS koşulları %100 Mg stokiometrisi ve Ar atmosferi olarak seçilmiştir. Son deney seti, mevzubahis parametrelerden elde edilen ortalama tane boyutu ve safiyet gibi sonuçların geliştirilmesi amacı ile dizayn edilmiştir. Son deney setinde, %100 Mg stokiometrisinde hazırlanan şarj karışımlarına ağırlıkça %2,5 ve %5 oranlarında sırası ile NaCl ve $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ fonksiyonel ilaveleri eklenmiş ve reaksiyonlar Ar koruyucu atmosferi altında gerçekleştirilmiştir.

6.3.1.2 Liç deneyleri

TiB_2 bazlı SHS ürünlerinin liç koşulları daha önce Demircan ve ark. tarafından çalışılmıştır [67]. Deneysel çalışmalarda Demircan ve ark. tarafından tespit edilen en uygun liç koşulları aynen uygulanmıştır ve Çizelge 6.3'te verilmektedir. Liç deneyleri 60 dk. süre ile gerçekleştirilmiş ve deney süresince pH ve sıcaklık değerleri de ölçülmüştür. Yapılan liç çalışmalarına bir örnek Şekil 6.12'de verilmektedir.



Şekil 6.12 : SHS ürünü TiB_2 tozlarının HCl liçi ile saflaştırılması.

Çizelge 6.3 : Liç deneylerinde kullanılan deney parametreleri.

Parametre	Değer
Katı/sıvı oranı	1/5
Numune miktarı	20 g
Molarite	9,25 M
Çözelti miktarı	100 cc
Asit türü	Merck HCl
Çözeltide asit miktarı	77 cc
Çözeltide saf su miktarı	23 cc
Başlangıç sıcaklığı	25 °C
Karıştırma hızı	600 rpm

1. kademe liç işlemlerinin sonuçlarından, SHS ile sentezlenen TiB_2 tozlarının sinterleme işlemlerinde kullanılabilmesi için daha ileri saflaştırılmalarına ihtiyaç duyulduğu tespit edilmiştir. Optimum şartlarda (100% Mg stokiyometrisi, Ar atmosferi) SHS ile sentezlenen ürünler Çizelge 6.3'te verilen şartlarda liç edildikten sonra, elde edilen liç kekleri molariteden başka diğer liç parametreleri aynı kalmak şartı ile 2. kademe liç işlemlerine tabi tutulmuştur. 2. liç kademesi 5 M HCl çözeltisi ile gerçekleştirilmiştir. İki kademeli liç işleminden elde edilen TiB_2 tozlarının basınçsız sinterleme ve SPS ile sinterlenebilirliği araştırılmıştır.

6.3.2 Sinterleme deneylerinin yapılışı

6.3.2.1 Ticari kalite TiB₂ tozlarının SPS deneyleri

SPS kullanılarak ticari kalite TiB₂ tozlarının monolitik olarak sinterlenebilirliği araştırılmıştır. Ticari kalite TiB₂ tozları, sinterleme öncesinde etanol ortamında homojenizasyon için karıştırılmıştır. Elde edilen etanol süspansiyonu, 105 °C'lik etüv içerisinde bekletilerek etanol içerikleri uzaklaştırılmıştır. Geriye kalan TiB₂ tozları 106 µm elek açıklığına sahip elekten geçirilerek granüle edilmiştir.

Granüle edilen TiB₂ tozları, 50 mm iç çapa sahip silindirik şekilli grafit kalıplara koyularak SPS cihazının sinterleme kamarasına yerleştirilmiştir. Kalıba koyulan toz ağırlığı 53 gramdır. Böylece, %100 teorik yoğunlukta 50 mm çap ve 6 mm et kalınlığına sahip TiB₂ kompaktların üretilmesi hedeflenmiştir.

Tüm SPS çalışmalarında kullanılan sabit SPS parametreleri, 150 °C/dk. ısıtma hızı ve 12:2 on:off kombinasyonudur. On:off kombinasyonundaki her bir atış 3,3 milisaniye sürmektedir.

SPS deneylerinde incelenen parametreler, 1600 °C'den 1800 °C'ye kadar değişen sinterleme sıcaklıkları, sinterleme basıncı (50 MPa ve 70 MPa), basınç uygulama şekli (başlangıçta veya 1500 °C'den sonra) ve sinterleme atmosferidir (Ar, vakum). Çizelge 6.4'te ticari kalite TiB₂ tozlarının SPS ile monolitik olarak sinterlenmesinde çalışılan deneysel parametreler verilmektedir. Çizelge 6.4'te görülen birçok deney setinin en yüksek sıcaklığında sinterlenen numunelerde ergime ibareleri gözlemlenmiştir. En yüksek sıcaklığında ergime görünmeyen numunelerin de bir yüksek sıcaklıklarında sinterlenen numuneleri tamamen ergimiştir ve tamamen ergiyen numunelerin karakterize edilebilmeleri mümkün olmadığından bu deneyler çizelgeye eklenememiştir. Ergime SPS'de sinterlenen numunelerde istenilmeyen bir durumdur. Çünkü ergimiş bileşik (veya metal ya da sermet) kalıp aralarından sızarak kalıp sistemini bozmakta ve bozulan kalıp sistemi de ani basınç düşüşüne ve numunede yüzey bozulmasına sebep olmaktadır.

Yürütülen deneysel çalışmalarda basıncın iki farklı şekilde uygulanmıştır. Daha önceki bölümlerde verilen teorik bilgilerin ışığında oluşan çok ince bor oksit-titanyum oksit filmlerinin sinterlenecek tanelerin etrafını sardığı ve sinterlemeyi zorlaştırdığı belirtilmiştir. Bu filmlerin kırılmasının geleneksel sıcak pres yöntemlerinde SPS'e göre daha zor olduğu, çünkü sıcak preste uygulanan basınçla

film tabakasının taneler arasına sıkıştığı bilinmektedir. Buna karşılık SPS’de meydana gelen taneler arası elektrik deşarjları film tabakasının kırılmasına sebep olmakta ve sinterleme işleminde kompaktlaşma artmaktadır [72]. Bu sebepten dolayı, SPS’de oluşan oksit film tabakalarının daha kolay kırılmasını sağlamak amacı ile sinterleme basıncının 1500 °C’den sonra uygulandığı deneysel çalışmalar da yürütülmüştür.

Çizelge 6.4 : Ticari kalite TiB_2 tozlarının monolitik olarak SPS ile sinterlenmesinde çalışılan deneysel parametreler.

Sinterleme Basıncı	Basınç Uyg. Şekli	Sint. Atm.	Sint. Süresi	Sinterleme Sıcaklığı, °C					
				1600	1650	1700	1750	1780	1800
50 MPa	Başlangıçta	Vakum	5 dk.	X	X	X	X		X
50 MPa	>1500 °C	Vakum	5 dk.	X		X		X	
50 MPa	>1500 °C	Vakum	2 dk.					X	
50 MPa	>1500 °C	Vakum	1 dk.					X	
70 MPa	Başlangıçta	Vakum	5 dk.	X		X		X	
50 MPa	Başlangıçta	Argon	5 dk.	X		X	X		X

6.3.2.2 Mekanik olarak aktive edilmiş ticari kalite TiB_2 tozlarının SPS deneyleri

Ticari kalite TiB_2 tozlarına SPS öncesi mekanik aktivasyon uygulanması da çalışılan bir diğer konu olmuştur. Mekanik aktivasyon işlemi önce halkalı öğütücü ile 300 saniyeye varan sürelerde uygulanmış ve elde edilen tozların ortalama tane boyutu analizlerinden mekanik aktivasyon işleminin başarılı olduğu anlaşılmıştır. Ancak halkalı öğütücünün halkaları Fe-Cr alaşımıdır ve %80 Fe, %20 Cr içeriğine sahiptir. Bu yüzden mekanik aktivasyon çalışmalarında TiB_2 tozlarına kayda değer miktarda Fe kontaminasyonu tespit edilmiş ve bu yüzden halkalı öğütücü ile mekanik aktivasyona uğratılan tozların SPS ile sinterlenebilirliğinin araştırılmasından vazgeçilmiştir.

Mekanik aktivasyon için yüksek enerjilikli atritör kullanılmasına karar verilmiş ve TiB_2 tozları, atritör içerisinde 60 dakikaya varan sürelerde mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur. Mekanik aktivasyon şartları, 1/4: toz/bilya oranı, WC-Co bilyalar, 400 rpm karıştırma hızı ve sıvı ortam olarak etanol kullanımıdır. Mekanik aktivasyon sonrası elde edilen etanol- TiB_2 süspansiyonunun etanol içeriği, 105 °C’lik etüv içerisinde buharlaştırarak uzaklaştırılmış ve geriye kalan TiB_2 tozları 106 µm elek açıklığına sahip elekten geçirilerek granüle edilmiştir.

Granüle edilmiş TiB_2 tozları Çizelge 6.5'teki sinterleme parametreleri kullanılarak SPS ile sinterlenilmiştir. SPS deneylerindeki sabit parametreler ise Bölüm 6.3.2.1'dekiler ile aynıdır.

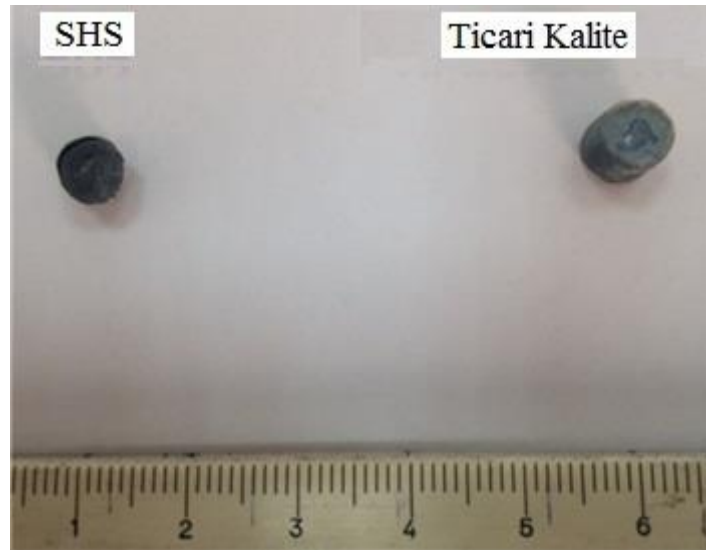
Çizelge 6.5 : Mekanik olarak aktive edilmiş ticari kalite TiB_2 tozlarının monolitik olarak SPS ile sinterlenmesinde çalışılan deneysel parametreler.

Sinterleme Basıncı	Basınç Uyg. Şekli	Sinterleme Atm.	Sinterleme Süresi	Sinterleme Sıcaklığı, °C		
				1600	1700	1800
50 MPa	Başlangıçta	Argon	5 dk.	X	X	X*

*Deneysel çalışma ergimenin başlaması sebebi ile 3. dakikada sonlandırılmıştır.

6.3.2.3 SHS ile sentezlenmiş TiB_2 tozlarının basınçsız sinterlenmesi

SHS ile sentezlenen ve iki kademe HCl liçi ile saflaştırılan TiB_2 tozlarının basınçsız sinterlenmesi, SHS ile sentezlenen TiB_2 tozlarının SPS ile sinterlenmesinde öngörü oluşturabilmek için tez kapsamında çalışılmıştır. Sinterleme deneyleri öncesinde, SHS ile sentezlenen ve ticari kalite TiB_2 tozları silikon kalıplara yerleştirilmiş ve kalıplara soğuk izostatik pres yardımı ile 300 MPa basınç uygulanmıştır. Preslenen numuneler küçük boyutlu (yaklaşık 6 mm çap ve 8 mm boy) silindirik numunelerdir.



Şekil 6.13 : Soğuk izostatik pres ile 300 MPa basınç uygulayarak şekillendirilmiş ve 1500 °C'de 60 dk. basınçsız sinterlenmiş TiB_2 numuneleri (SHS ile sentezlenmiş solda, ticari kalite-karbotermik sentezlenmiş sağda).

Soğuk izostatik pres ile şekillendirilen numuneler, yüksek sıcaklık tüp fırını kullanarak 60 dakikalık sinterleme süreleriyle ve 1500 °C'de basınçsız sinterlenmişlerdir. Sinterleme prosesinde ısıtma hızı 10 °C/dk.'dır ve deneyler Ar atmosferi altında yürütülmüştür. Ar gazı fırın sistemine, ısıtma başlamadan önce 15

dk. süre ve 60 cc/dk. debi ile gönderilmiştir. Sinterleme prosesi boyunca da 30 cc/dk. debi ile sisteme gönderilmiş ve numuneler sinterleme bitip oda sıcaklığına soğutulana kadar da aynı debi ile gönderilmeye devam edilmiştir.

6.3.2.4 SHS ile sentezlenmiş TiB_2 tozlarının SPS deneyleri

SHS ile sentezlenip iki kademe liç uygulanmış TiB_2 tozlarının SPS ile sinterlenmesi de çalışılmıştır. SHS ile sentezlenen TiB_2 tozları, ağırlıkça %25 ve %50 oranlarında ticari kalite TiB_2 tozları ile karıştırılarak SPS ile sinterlenmiştir. SHS ile sentezlenen TiB_2 tozlarının katkısız bir şekilde SPS ile sinterlenebilirliği de çalışılmıştır. Ancak bu tozların çok ince tane boyutuna sahip olmaları, sinterleme esnasından kalıptan sızıp kalıp sisteminin bozulmasına sebep olmuş ve deneysel çalışma tamamlanamamıştır. Mevzubahis toz karışımlarının sinterlenmesinde Çizelge 6.6’da verilen SPS parametreleri uygulanmıştır. Sabit SPS parametreleri ise Bölüm 6.3.2.1 ve Bölüm 6.3.2.2’de uygulananlar ile aynıdır.

Çizelge 6.6 : SHS ile sentezlenmiş TiB_2 tozlarının monolitik olarak SPS ile sinterlenmesinde kullanılan deneysel parametreler.

Sinterleme Basıncı	Basınç Uyg. Şekli	Sinterleme Atm.	Sinterleme Süresi	Sinterleme Sıcaklığı, °C
50 MPa	Başlangıçta	Argon	5 dk.	1600

6.3.3 PVD yöntemi ile TiB_2 ince film kaplamaların üretilmesi

Yarıçapı 75 mm olan çeyrek daire şeklindeki dört adet TiB_2 parça, ticari kalite TiB_2 tozlarından SPS ile sinterlenmiştir. Parçaların SPS ile sinterlenme şartları Çizelge 6.7’de verilmektedir. Sabit SPS parametreleri olan 12:2 on:off kombinasyonu ve 150 °C/dk. ısıtma hızı daha önceki SPS deneylerinde olduğu gibi aynı şekilde uygulanmıştır. Her bir çeyrek daire için kullanılan toz miktarı 99,4 gramdır ve böylece teorik olarak 5 mm kalınlığında (Pratikte bu değer 6,5 mm ölçülmüştür.) çeyrek dairelerin sinterlenmesi hedeflenmiştir.

Çizelge 6.7 : Ticari kalite TiB_2 tozlarının monolitik olarak SPS ile hedef malzeme şeklinde sinterlenmesinde kullanılan deneysel parametreler.

Sinterleme Basıncı	Basınç Uygulama Şekli	Sinterleme Atmosferi	Sinterleme Süresi	Sinterleme Sıcaklığı, °C
30 MPa*	Başlangıçta+>1000 °C	Argon	5 dk.	1390

*15 MPa basınç sinterleme prosesi başlangıcında, geri kalan 15 MPa basınç ise kalıp 1000 °C’ye ulaştığında uygulanmıştır.

Çeyrek daire şeklindeki sinterlenmiş TiB_2 parçalar, bir adet 150 mm çap ve 2 mm et kalınlığında ve daire şeklindeki elektrolitik kalite bakır destek plakası üzerinde iletken epoksi kullanılarak birleştirilmiştir. Şartnamesinde iletken epoksinin direnç değeri, 0,38 ohm/cm olarak belirtilmiştir. Böylelikle 150 mm çapında, destek plakası dahil 8,5 mm kalınlığında ve daire şeklinde bir adet TiB_2 hedef malzeme elde edilmiştir. Şekil 6.14'te TiB_2 hedef malzemenin üretim ve PVD cihazına yerleştirilmesine dair resimler gösterilmektedir.

Çizelge 6.8 : DC magnetron PVD cihazında kullanılan kaplama parametreleri.

Ana Vakum	Biriktirme Vakumu	Gerilim	Akım Şiddeti	Güç	Sıcaklık
$1 \cdot 10^{-7}$ mbar	$2 \cdot 10^{-3}$ mbar	500 V	0,7 A	200 W	50-250 °C

Hedef malzemenin performans testleri DC Magnetron PVD cihazında gerçekleştirilmiştir. TiB_2 ince film kaplamalar, Çizelge 6.8'de verilen sabit PVD proses parametreleri kullanılarak, 20 ve 30 dakikalık iki farklı kaplama süresi ile silisyum, cam ve yüksek hız çeliği üç farklı altlık malzemenin üzerine uygulanmıştır.



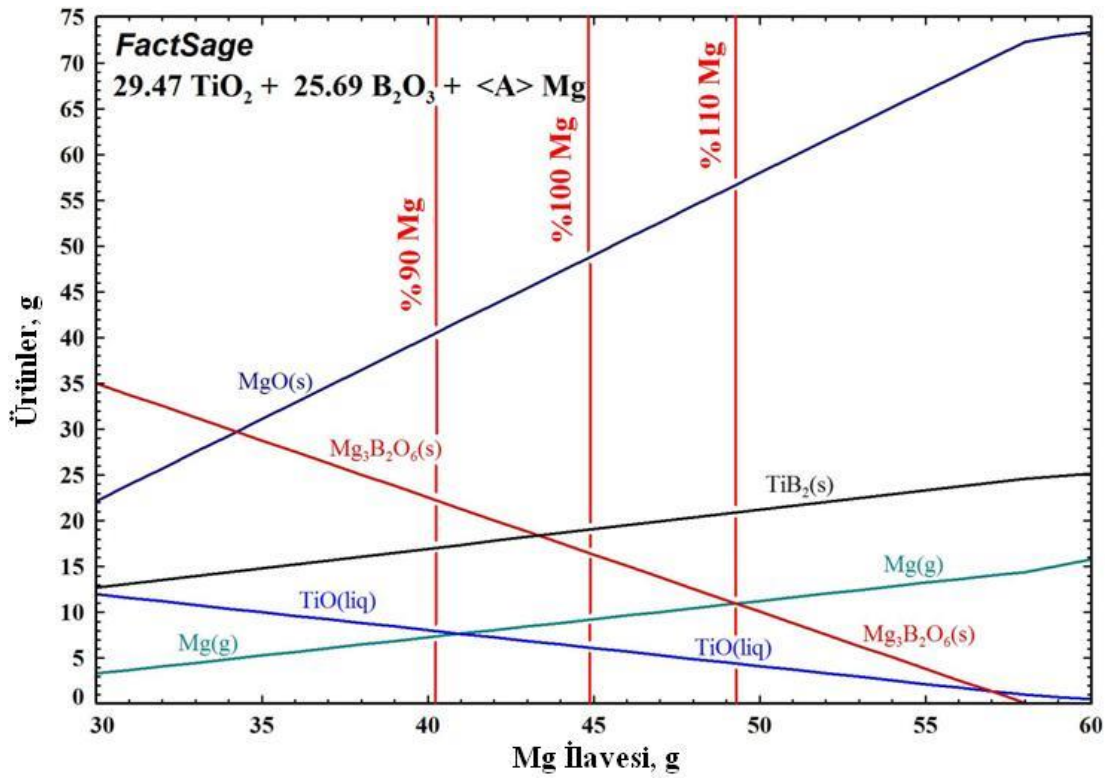
Şekil 6.14 : Ticari kalite TiB_2 tozlarından PVD hedef malzemenin hazırlanması ve DC magnetron sıçratma cihazına yerleştirilmesi (A: TiB_2 tozlarının grafit kalıba sinterlenmek üzere konulması, B: Sinterlenmiş TiB_2 çeyrek daireler, C: Sinterlenmiş TiB_2 çeyrek dairelerin bakır destek plakası üstünde birleştirilmesi, D: Hedef malzemenin PVD cihazına yerleştirilmesi).

7. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN SONUÇLARI

7.1 SHS Çalışmalarının Sonuçları

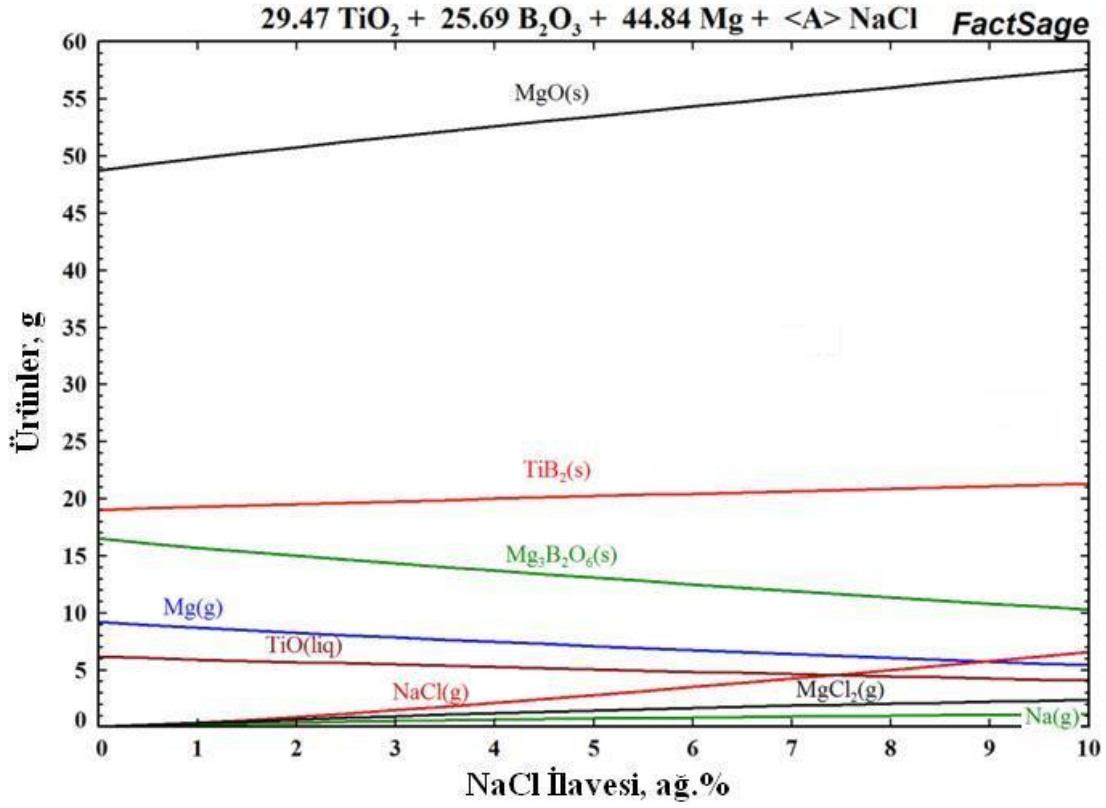
7.1.1 Termodinamik modelleme sonuçları

Termodinamik modellemelerde, Mg stokiyometrisinin, NaCl ilave miktarının ve $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ilave miktarının oluşan ürünlere ve reaksiyonun adyabatik sıcaklığına olan etkileri incelenmiştir. Ayrıca, Mg stokiyometrisinin ve mevzubahis fonksiyonel ilavelerin reaksiyonun spesifik ısı değerinde neden olduğu değişimler de araştırılmıştır.

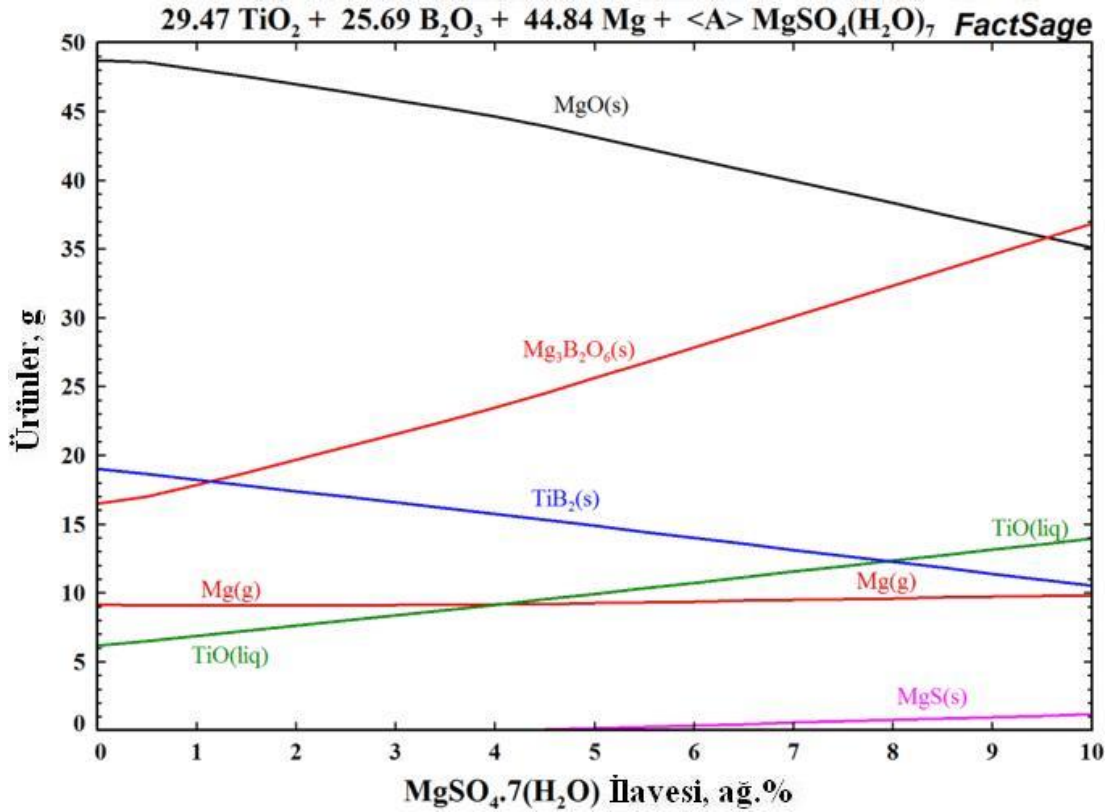


Şekil 7.1 : Reaktan toz karışımındaki Mg stokiyometrisinin ürünlerin kompozisyonuna olan etkileri.

Şekil 7.1'den görülebileceği üzere, Mg stokiyometrisindeki artış ürünlerdeki MgO , TiB_2 ve Mg miktarlarını artırmaktadır, MgO ve TiB_2 katı formdayken, Mg ise gaz fazındadır. Bununla birlikte katı haldeki $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ ve sıvı haldeki TiO fazlarının miktarlarının, artan Mg stokiyometrisi ile azaldığı öngörülmüştür.



Şekil 7.2 : 100% Mg stokiyometrisindeki reaktan karışımına NaCl ilavesinin ürünlerin kompozisyonuna olan etkileri.

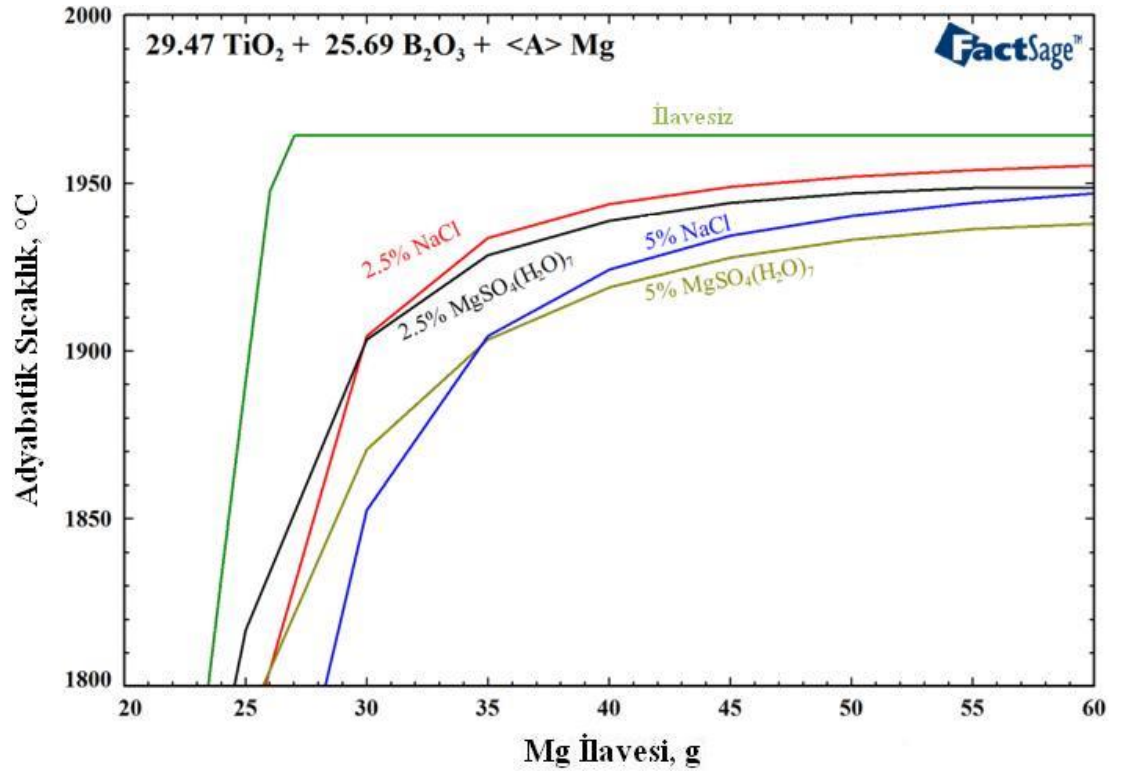


Şekil 7.3 : 100% Mg stokiyometrisindeki reaktan karışımına MgSO₄.7H₂O ilavesinin ürünlerin kompozisyonuna olan etkileri.

%100 Mg stokiyometrisindeki şarj karışımına artan oranlarda NaCl ilavesinin, oluşan MgO ve TiB₂ fazlarının miktarlarını artırdığı, buna karşılık oluşan Mg₃B₂O₆, Mg ve TiO fazlarının miktarlarını azalttığı öngörülmektedir. Ayrıca düşük miktarlarda da olsa artan NaCl miktarları ile ürünlerde NaCl, MgCl₂ ve Na gibi fazların da oluşacağı tespit edilmiştir (Şekil 7.2).

Artan oranlarda MgSO₄·7H₂O'nun %100 Mg stokiyometrisindeki şarj karışımına ilave edildiği durumda ise neredeyse NaCl ilavesinin tersi sonuçlar simüle edilmiştir. Artan MgSO₄·7H₂O oranı ile MgO ve TiB₂ fazlarının miktarları azalırken oluşan Mg₃B₂O₆, Mg ve TiO fazlarının miktarları ise artmaktadır. Ayrıca düşük miktarda da olsa MgS'nin oluşacağı öngörülmektedir (Şekil 7.3).

Deneysel çalışmalarda incelenen Mg stokiyometrilere olan %90, %100 ve %110 Mg stokiyometrilere için adyabatik sıcaklık değeri 1964 °C olarak hesaplanmıştır. Ayrıca Şekil 7.4'den de görülebileceği üzere NaCl ve MgSO₄·7H₂O ilaveleri reaksiyonun adyabatik sıcaklığını düşürmektedir. Deneysel çalışma sınırları içerisinde ön görülen en düşük adyabatik sıcaklık yaklaşık 1920 °C'dir ve %100 Mg stokiyometrisi ve %5 MgSO₄·7H₂O ilave oranında oluşması beklenilmektedir.



Şekil 7.4 : Reaktanlarda artan Mg miktarlarına %2,5 ve %5,0 oranlarında NaCl ve MgSO₄·7H₂O ilavelerinin reaksiyonların adyabatik sıcaklıklarına olan etkileri.

Çizelge 7.1’de Mg stokiyometrisinin ve fonksiyonel ilavelerin TiB_2 ’nin SHS reaksiyonundaki spesifik ısı değerine olan etkileri verilmektedir. Hem Mg stokiyometrisindeki artışın hem de azalışın reaksiyonun spesifik ısı değerini düşüreceği ön görülmüştür. Ayrıca, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ilavesi reaksiyonun spesifik ısı değerini artırırken NaCl ilavesi ise düşürmektedir.

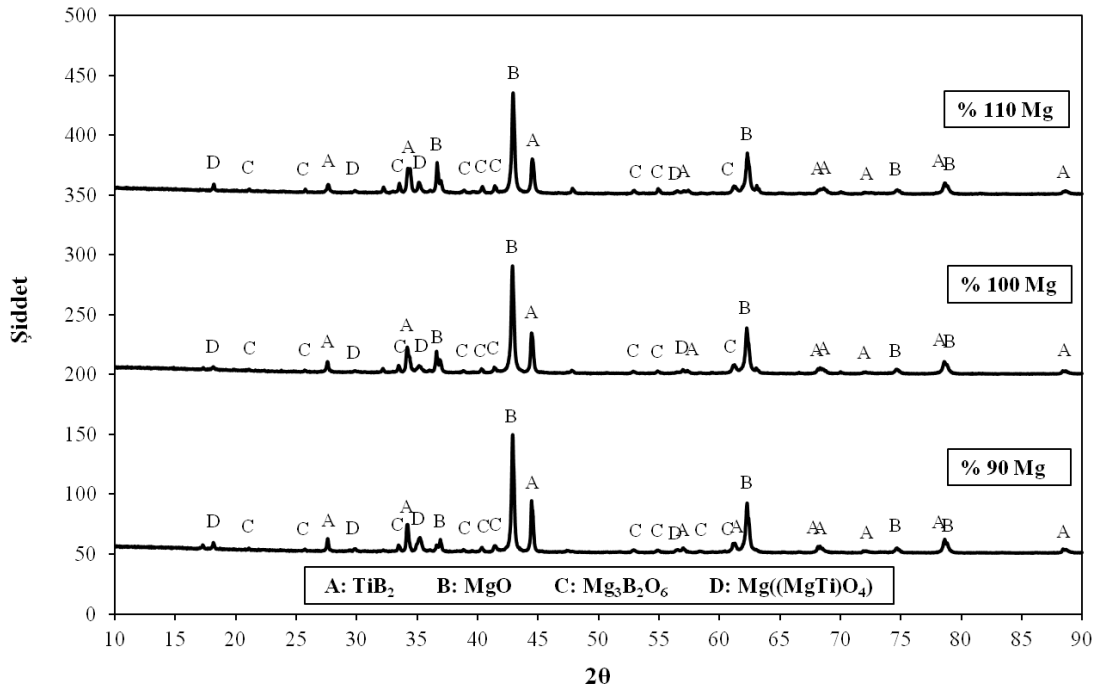
Çizelge 7.1 : FactSage 6.3 ile hesaplanan çeşitli Mg stokiyometrilerinde ve farklı NaCl ve $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ilave oranlarında reaksiyonların spesifik ısı değerleri.

Mg Stokiy., %	90	100	110	100	100	100	100
İlave Bileşeni	-	-	-	NaCl	NaCl	$MgSO_4$	$MgSO_4$
İlave Oranı	-	-	-	%2,5	%5,0	%2,5	%5,0
Spesifik Isı, $J \cdot g^{-1}$	3788,4	3949,2	3779,9	3852,9	3761,2	4011,6	4071,0

7.1.2 XRD sonuçları

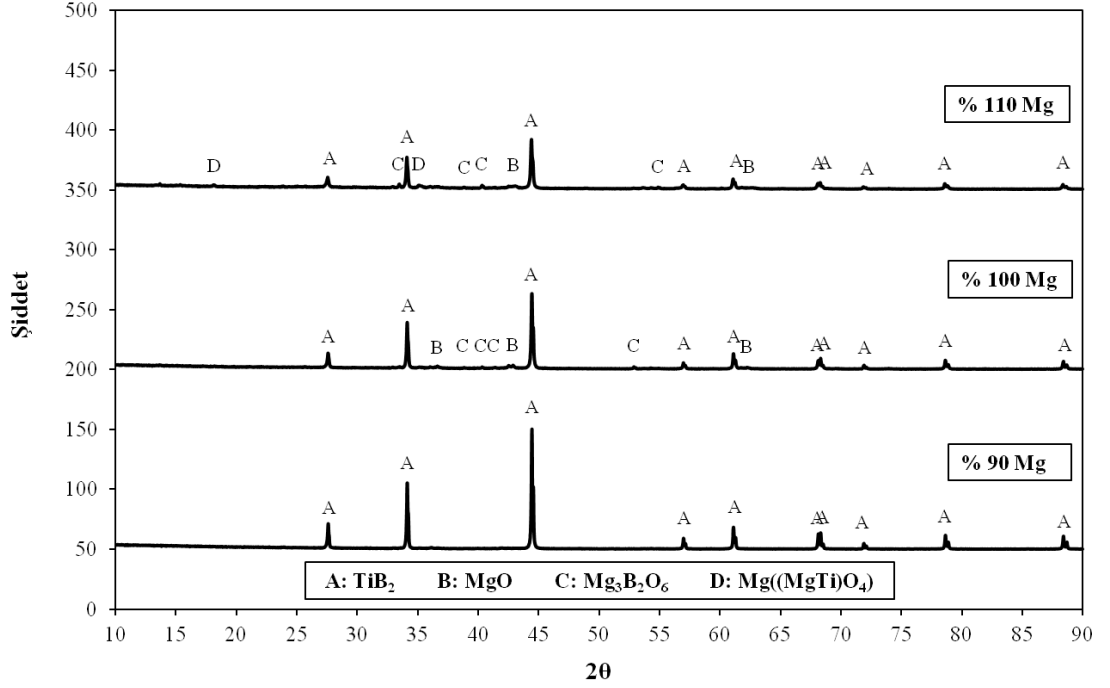
Bu bölümde, farklı Mg stokiyometrileri, atmosferik koşullar (vakum, Ar) ve fonksiyonel ilaveler (NaCl, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$) ile üretilen SHS ürünlerinin liç öncesi ve sonrasındaki XRD paternleri verilmektedir.

Açık atmosfer altında ve değişen Mg stokiyometrileri ile elde edilen SHS ürünleri (Şekil 7.5), ağırlıklı olarak MgO ve TiB_2 fazlarından oluşmaktayken az miktarda $Mg_3B_2O_6$ ve $Mg[(MgTi)O_4]$ fazlarını da içermektedirler.



Şekil 7.5 : Değişen Mg stokiyometrileri ile ve açık atmosfer altında gerçekleştirilen SHS deneylerinin ürünlerinin XRD paternleri.

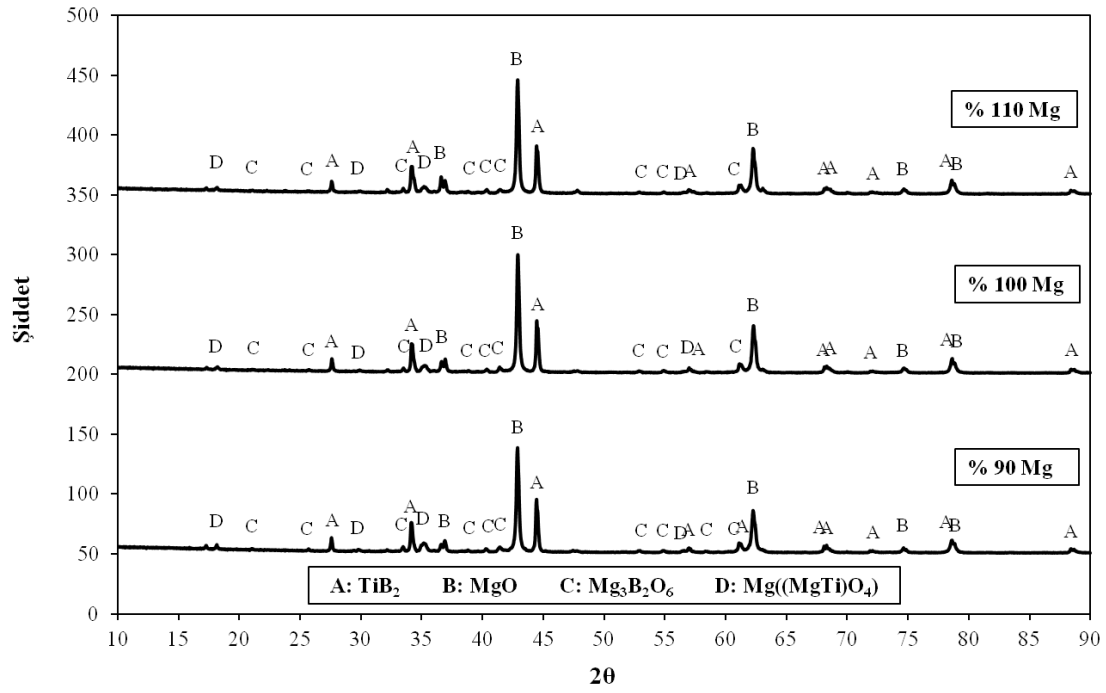
Açık atmosferde ve değişen Mg oranlarında gerçekleştirilen SHS deneylerinin ürünlerinin tek kademeli liç işleminden sonra elde edilen XRD paternleri Şekil 7.6'da verilmektedir. %90 Mg ilavesi ile gerçekleştirilen deneysel çalışmanın ürününün liç sonrası XRD paterninde sadece TiB_2 fazı görünmektedir. %100 ve %110 Mg stokiyometrilerindeki SHS ürünlerinin liç sonrası XRD paternleri ise numunelerin ağırlıklı olarak TiB_2 fazı ile beraber çok düşük oranlarda MgO , $Mg_3B_2O_6$ ve $Mg[(MgTi)O_4]$ fazlarını da hala içerdiğini göstermektedir.



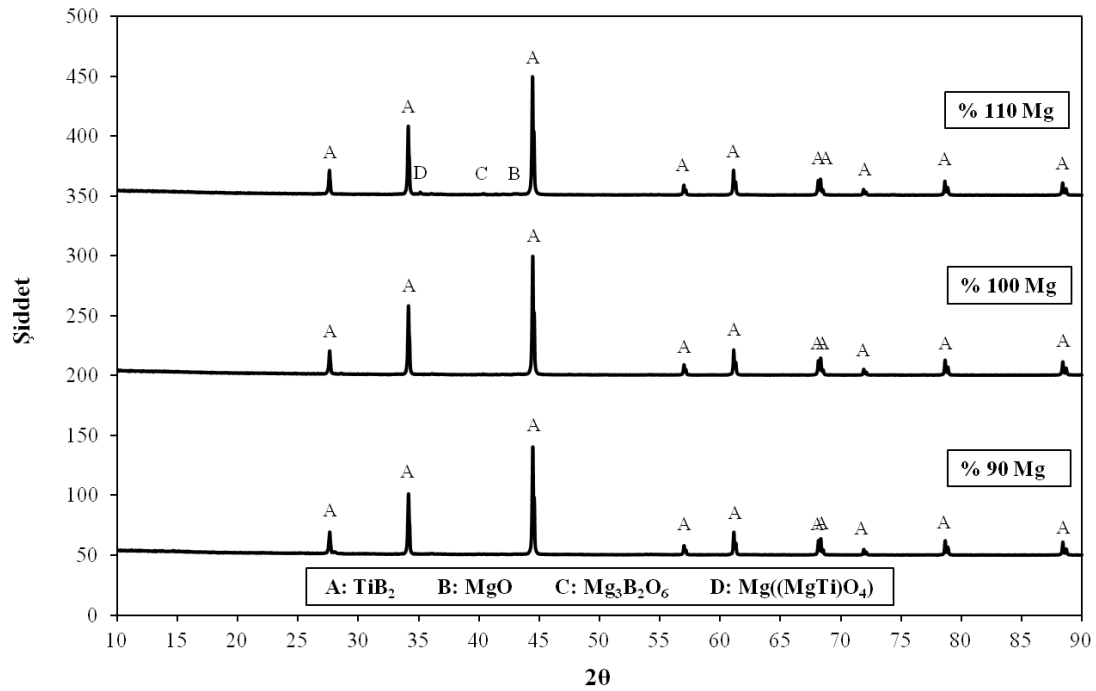
Şekil 7.6 : Değişen Mg stokiyometrileri ile ve açık atmosfer altında gerçekleştirilen SHS deneylerinin ürünlerinin liç sonrası XRD paternleri.

Şekil 7.7'de gösterilmekte olan, değişen Mg stokiyometrileri ve argon atmosferi altında yürütülen deneysel çalışmaların XRD paternleri de içerikleri açısından neredeyse açık atmosferde gerçekleştirilen deneysel çalışmaların XRD paternleri ile aynıdır. Tüm Mg stokiyometrilерinde üretilen SHS ürünleri ağırlıklı olarak MgO ve TiB_2 fazlarını, az miktarda ise $Mg_3B_2O_6$ ve $Mg[(MgTi)O_4]$ fazlarını içermektedir.

Argon atmosferi altında ve değişen Mg stokiyometrileri ile gerçekleştirilen SHS çalışmalarının ürünlerinin bir kademeli liç işlemi sonrası elde edilen XRD paternleri Şekil 7.8'de verilmektedir. Söz konusu şekilden de anlaşıldığı üzere %90 ve %100 Mg stokiyometrilerindeki SHS deneylerinin liç edilmiş ürünlerinin XRD paternleri sadece TiB_2 fazını içermektedir. %110 Mg stokiyometrisindeki deneysel çalışma ise ana faz olarak TiB_2 'yi içermekle beraber, çok az miktarda MgO , $Mg_3B_2O_6$ ve $Mg[(MgTi)O_4]$ fazlarını da içermektedir.



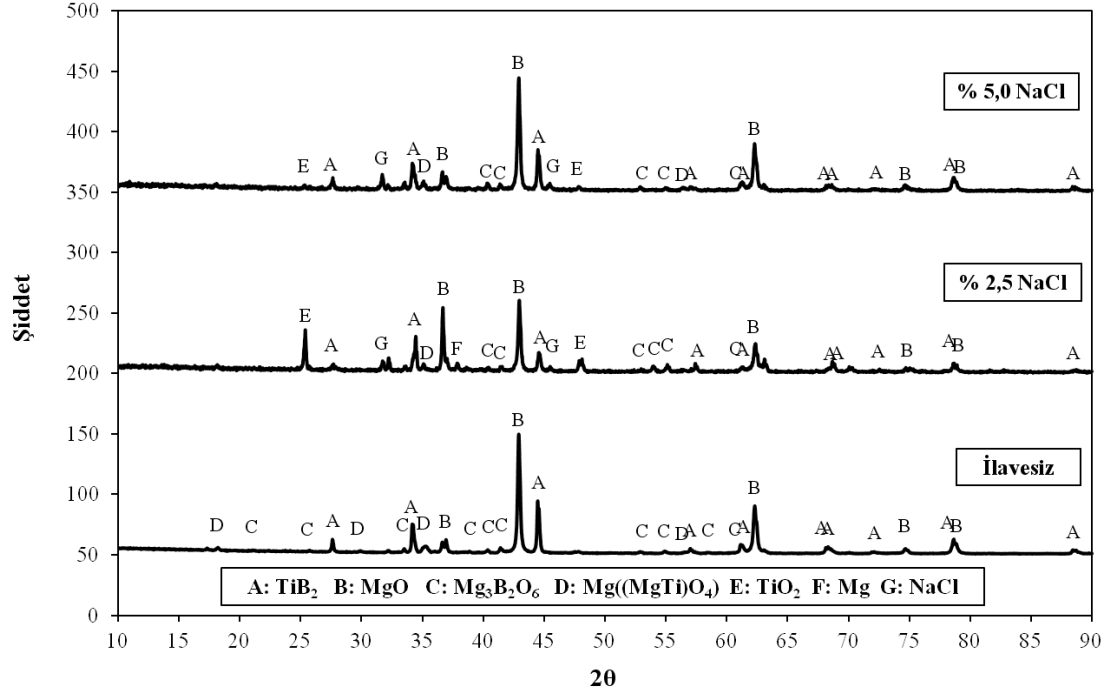
Şekil 7.7 : Değişen Mg stokiyometrilere ile ve argon atmosferi altında gerçekleştirilen SHS deneylerinin ürünlerinin XRD paternleri.



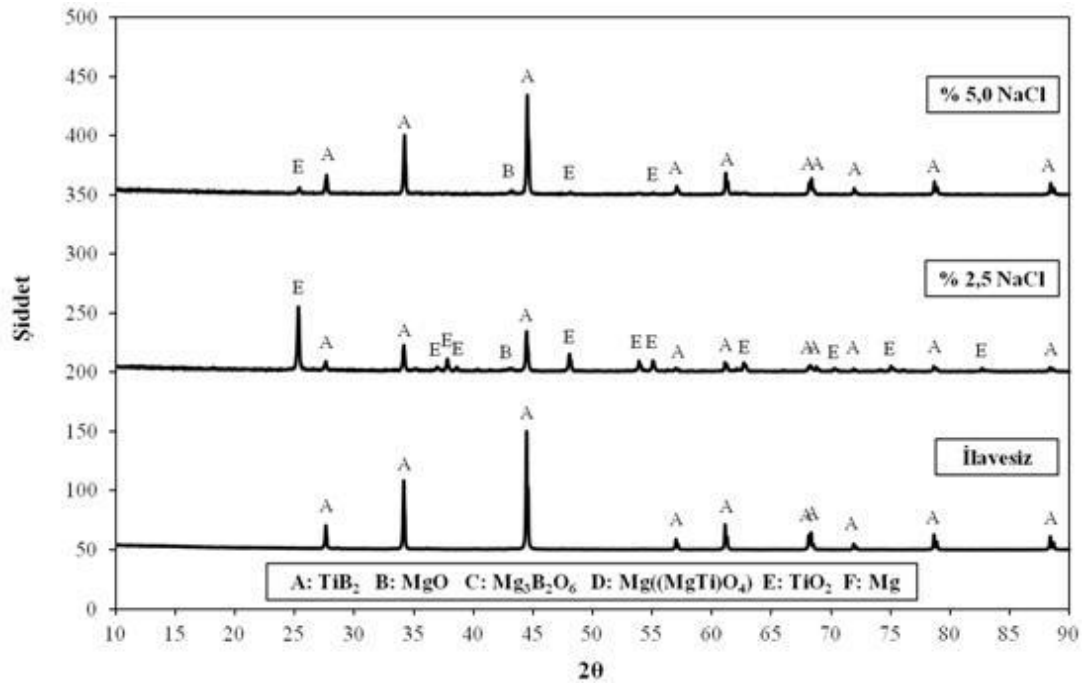
Şekil 7.8 : Değişen Mg stokiyometrilere ile ve argon atmosferi altında gerçekleştirilen SHS deneylerinin ürünlerinin liç sonrası XRD paternleri.

%100 Mg stokiyometrisinde ve argon atmosferi altında yürütülen deneysel çalışmaların reaktan karışımlarına ağırlıkça %2,5 ve %5 oranlarında sırasıyla NaCl ve $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ fonksiyonel ilavelerinin etkileri de incelenmiştir. NaCl ilaveli

numunelerin SHS ürünlerinde daha önceki deney setlerinde gözlemlenen MgO , TiB_2 , $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ ve $\text{Mg}[(\text{MgTi})\text{O}_4]$ fazlarına ek olarak TiO_2 , Mg ve NaCl fazları da gözlemlenilmiştir (Şekil 7.9).

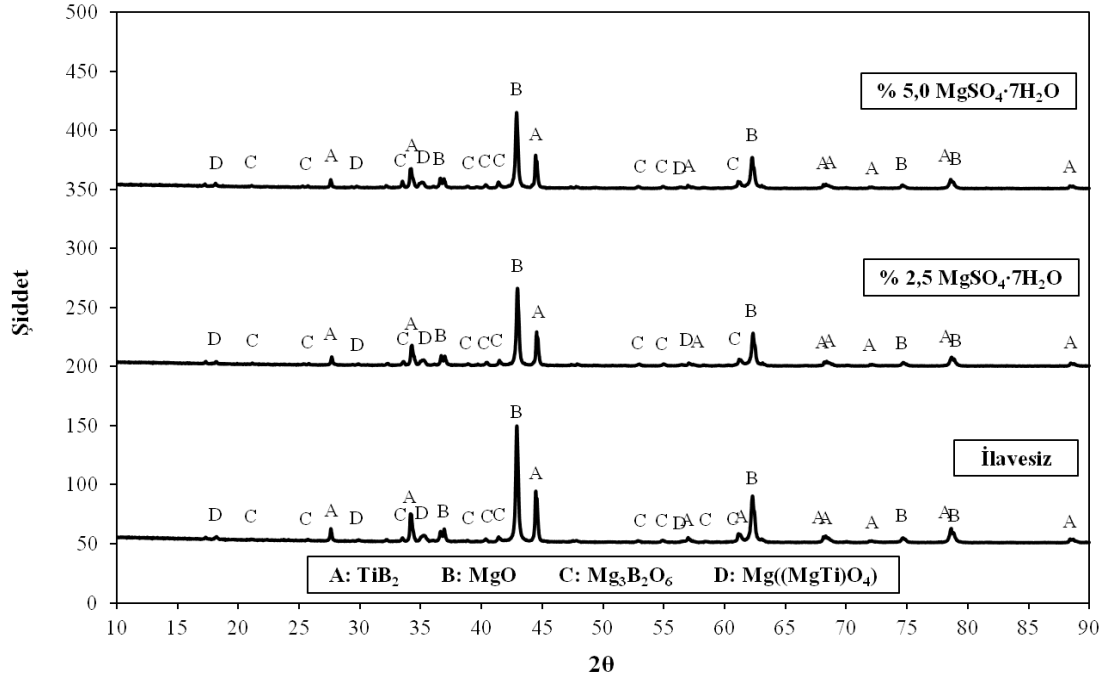


Şekil 7.9 : %100 Mg stokiyometrisi, argon atmosferi ve değişen oranlarda NaCl ilavesi ile gerçekleştirilen SHS deneylerinin ürünlerinin XRD paternleri.

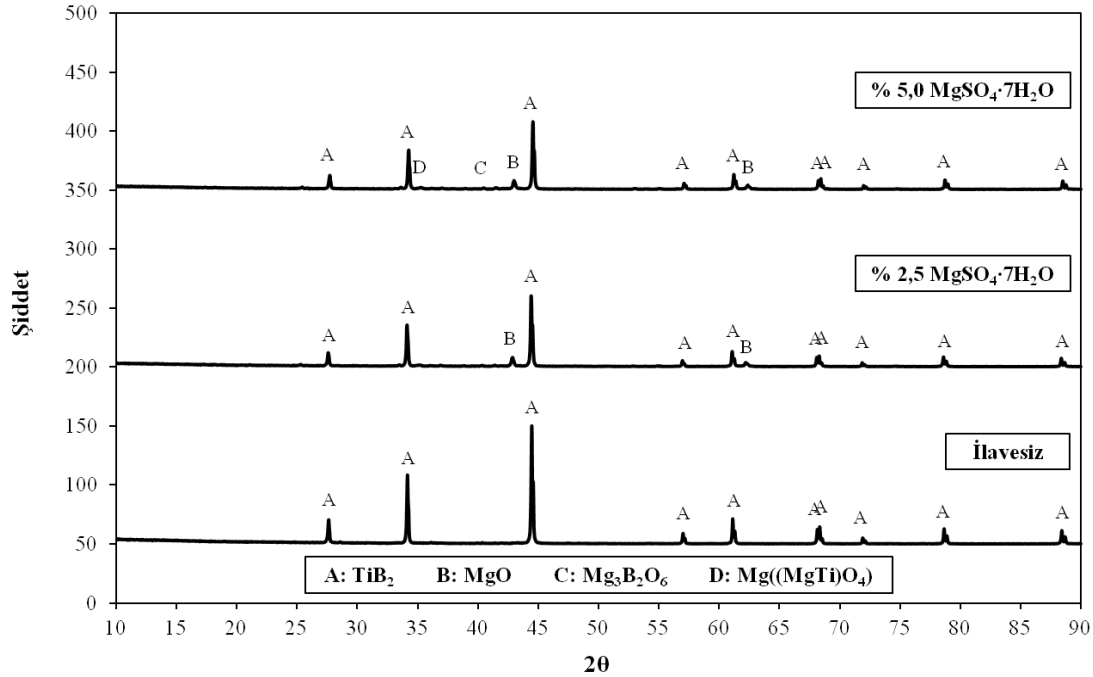


Şekil 7.10 : %100 Mg stokiyometrisi, argon atmosferi ve değişen oranlarda NaCl ilavesi ile gerçekleştirilen SHS deneylerinin ürünlerinin liç sonrası XRD paternleri.

Şekil 7.10'dan da görülebileceği üzere HCl liçi sonrası, numunelerde ana faz olarak TiB_2 görünürken numunelerde dikkate değer biçimde TiO_2 fazının ve çok az miktarda MgO fazının hala mevcut olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 7.11 : %100 Mg stokiyometrisi, argon atmosferi ve değişen oranlarda $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ilavesi ile gerçekleştirilen SHS deneylerinin ürünlerinin XRD paternleri.



Şekil 7.12 : %100 Mg stokiyometrisi, argon atmosferi ve değişen oranlarda $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ilavesi ile gerçekleştirilen SHS deneylerinin ürünlerinin liç sonrası XRD paternleri.

SHS reaktan karışımlarına değişen oranlarda $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ilavesi yapılan SHS deneylerinde SHS ürünlerinin, fonksiyonel ilaveler yapılmadan elde edilen SHS ürünlerine benzer nitelikte olduğu ve MgO , TiB_2 , $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ ve $\text{Mg}[(\text{MgTi})\text{O}_4]$ fazlarını içerdiği anlaşılmıştır (Şekil 7.11). Şekil 7.12'den de görülebileceği üzere, mevzu bahis SHS ürünlerinin liç sonrası XRD paternlerinde ise her ne kadar TiB_2 ana faz olarak görünse de numunelerin hala ciddi miktarda Mg içeren bileşikler içerdiği anlaşılmaktadır.

7.1.3 SHS ürünlerinin liç keklerinin kantitatif analiz sonuçları ve liç çözeltilerinin kimyasal analizleri

Tüm SHS deneylerinden elde edilen SHS ürünlerinin HCl liçi sonrası elde edilen liç keklerinin Ti, B ve Mg içerikleri ve liç keklerinin ağırlıkları Çizelge 7.2'te, liç çözeltilerinin Ti, B ve Mg içerikleri ise Çizelge 7.3'te verilmektedir.

SHS ile sentezlenen tozlarda başlıca empürite redüktan olarak kullanılan metaldir. Çizelge 7.2 incelendiğinde Mg içeriği olarak en saf tozların %0,77 ve %0,81 Mg içeriklerine sahip oldukları görülmektedir. %0,77 Mg içeriğine sahip olan toz, %90 Mg stokiyometrisi ve açık atmosfer altında reaksiyona sokulan SHS ürününün liç kekidir. %0,81 Mg içeriğine sahip olan toz ise %100 Mg stokiyometrisinde ve Ar atmosferi altında reaksiyona sokulan SHS deneyinden elde edilmiştir. Ar atmosferi yerine açık atmosferin kullanımının, Mg stokiyometrisindeki artışın ve fonksiyonel ilavelerin kullanımının liç keklerindeki Mg miktarlarını artırdığı Çizelge 7.2'den görülebilmektedir.

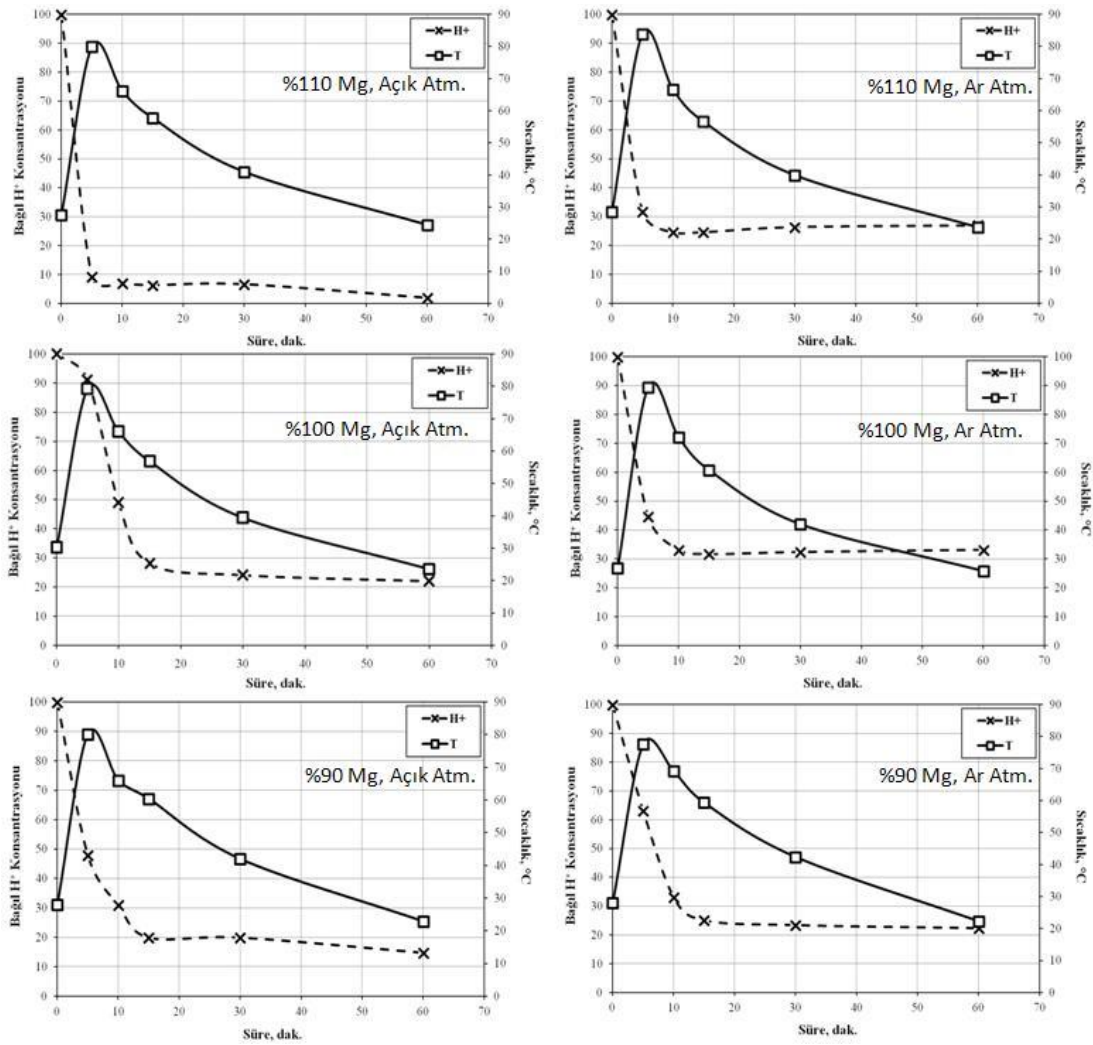
Çizelge 7.2: SHS deneysel çalışmalarında SHS ürünlerinin liç keklerinde ölçülen % ağırlıkça Ti, B ve Mg miktarları.

Mg Stok., %	Reaksiyon Atm.	Fonksiyonel İlave	Fonksiyonel İlave Oranı, %	Ti, %	B, %	Mg, %	Liç Keki Ağırlığı, g
110	Açık	-	-	38,17	17,54	22,31	7,4
100	Açık	-	-	42,75	19,13	9,90	6,5
90	Açık	-	-	63,50	27,68	0,77	3,9
110	Ar	-	-	59,97	27,87	3,26	4,0
100	Ar	-	-	58,94	29,06	0,81	4,0
90	Ar	-	-	53,73	25,94	1,77	5,2
100	Ar	NaCl	5,0	61,19	28,68	2,30	5,0
100	Ar	NaCl	2,5	55,90	15,62	4,15	3,8
100	Ar	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	5,0	53,95	23,70	13,01	8,3
100	Ar	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	2,5	56,08	23,52	13,05	8,4

Çizelge 7.3: SHS deneysel çalışmalarında SHS ürünlerinin liç çözeltilerinde ölçülen Ti, B ve Mg miktarları.

Mg Stok., %	Reaksiyon Atm.	Fonksiyonel İlave	Fonksiyonel İlave Oranı, %	Ti, g/l	B, g/l	Mg, g/l
110	Açık	-	-	2,17	1,59	29,91
100	Açık	-	-	2,71	1,71	27,63
90	Açık	-	-	3,94	1,82	28,69
110	Ar	-	-	2,49	1,38	31,59
100	Ar	-	-	2,50	1,31	30,63
90	Ar	-	-	3,05	1,57	29,16
100	Ar	NaCl	5,0	2,46	0,64	24,88
100	Ar	NaCl	2,5	2,42	0,75	28,20
100	Ar	MgSO ₄ ·7H ₂ O	5,0	4,24	1,22	42,88
100	Ar	MgSO ₄ ·7H ₂ O	2,5	4,11	1,14	28,40

7.1.4 Liç esnasında çözelti sıcaklıklarının ve H⁺ konsantrasyonlarının değişimi



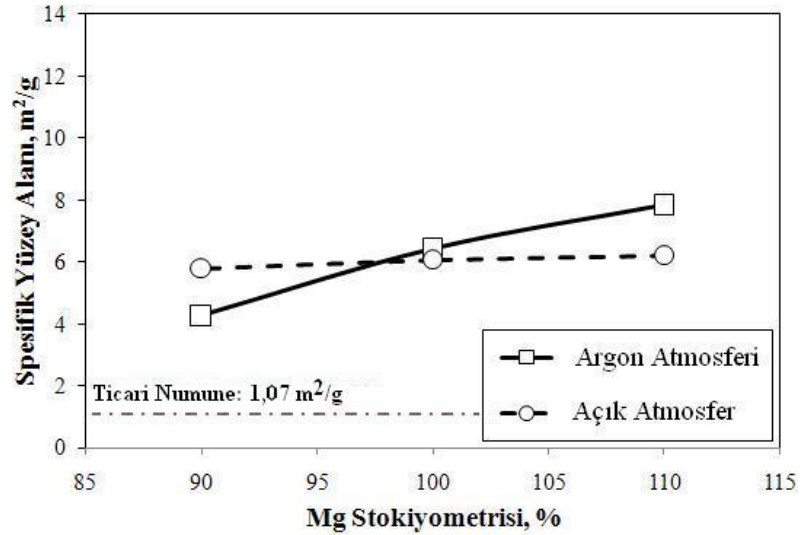
Şekil 7.13 : Değişen stokiometrilere Mg içeren ve farklı atmosferik koşullarda gerçekleştirilen SHS çalışmalarının ürünlerinin liç işlemleri esnasında elde edilen çözelti sıcaklık ve H⁺ konsantrasyonu değerleri.

Şekil 7.13'te, açık atmosferde ve argon atmosferi altında değişen Mg stokiyometrilere ile gerçekleştirilen SHS deney ürünlerinin liçleri esnasında ölçülen çözelti sıcaklıkları ve H^+ konsantrasyonları verilmektedir. Tüm çözeltiler liç işleminin 5. dakikasında yaklaşık 90 °C sıcaklığa ulaşmaktadır. Bunun anlamı reaksiyonların neredeyse 5. dakikada büyük ölçüde tamamlandığı ve artan süreler ile de azalarak devam ettiğidir. H^+ konsantrasyonu, pH'ın bir fonksiyonudur ve (7.1) numaralı eşitlikteki pH formülünden çıkarılabilmektedir. Şekilden H^+ konsantrasyonlarının minimum değerlerine liç işlemlerinin en geç 15. dakikalarında ulaşıldığı görülmektedir ki bu sürelerin liç reaksiyonlarının tamamlandığı noktalar olduğu anlaşılmaktadır.

$$pH = -\log [H^+] \quad (7.1)$$

7.1.5 Spesifik yüzey alanı sonuçları

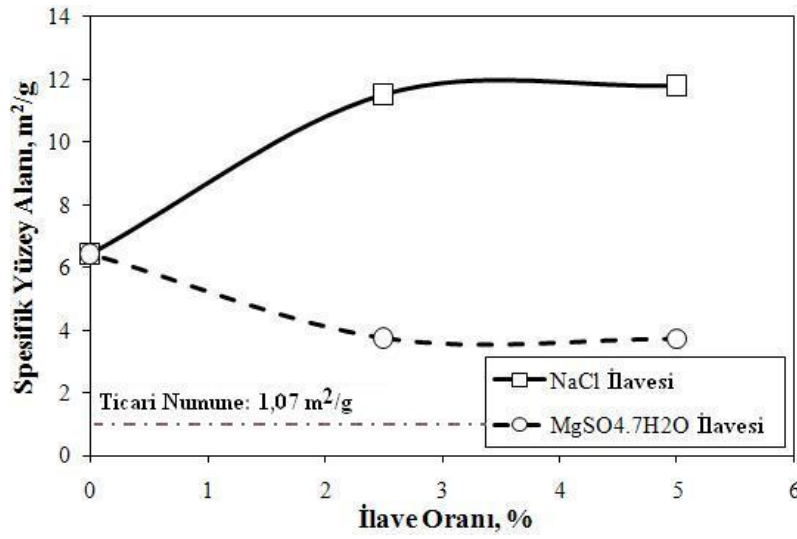
Spesifik yüzey alanı, numunelerin reaksiyona girme kabiliyetlerinin en büyük göstergelerinden bir tanesidir. Bir numunenin spesifik yüzey alanının büyük olması, numunenin ortalama tane boyutunun da küçük olduğu manasına gelmektedir. Şekil 7.14, Şekil 7.15'te ve Çizelge 7.4'te SHS çalışmalarında üretilen SHS ürünlerinin liç sonrası ölçülen spesifik yüzey alanları verilmektedir.



Şekil 7.14 : Değişen stokiyometrilere Mg içeren ve farklı atmosferik koşullarda gerçekleştirilen SHS çalışmalarının liç keklerinin spesifik yüzey alanı değerleri.

Değişen Mg stokiyometrisi ve açık atmosfer altında yürütülen deneysel çalışmalarda, %90 Mg stokiyometrisinde spesifik yüzey alanı değeri, 5,77 m²/g olarak ölçülürken, bu değer %110 Mg stokiyometrisinde 6,20 m²/g'a kadar yükselmiştir. Argon

atmosferi altında yürütülen deneysel çalışmalarda ise %90 Mg stokiyometrisinde spesifik yüzey alanı 4,25 m²/g, %110 Mg stokiyometrisinde ise 7,83 m²/g olarak ölçülmüştür. %100 Mg stokiyometrisi ve argon atmosferi altında yürütülen deneysel çalışmaların şarj karışımlarına ilave edilen NaCl'nin spesifik yüzey alanını artırıcı bir etkisi olduğu belirlenmiştir (%5 NaCl ilavesinde 11,78 m²/g). Buna karşılık MgSO₄·7H₂O ilavesi ise spesifik yüzey alanını düşürmektedir (%5 MgSO₄·7H₂O ilavesinde 3,72 m²/g). Ayrıca, ticari kalite TiB₂ tozlarının da spesifik yüzey alanları ölçülmüş (1,07 m²/g) ve SHS ile tüm şartlarda sentezlenen tozların yüzey alanlarından düşük olduğu belirlenmiştir.



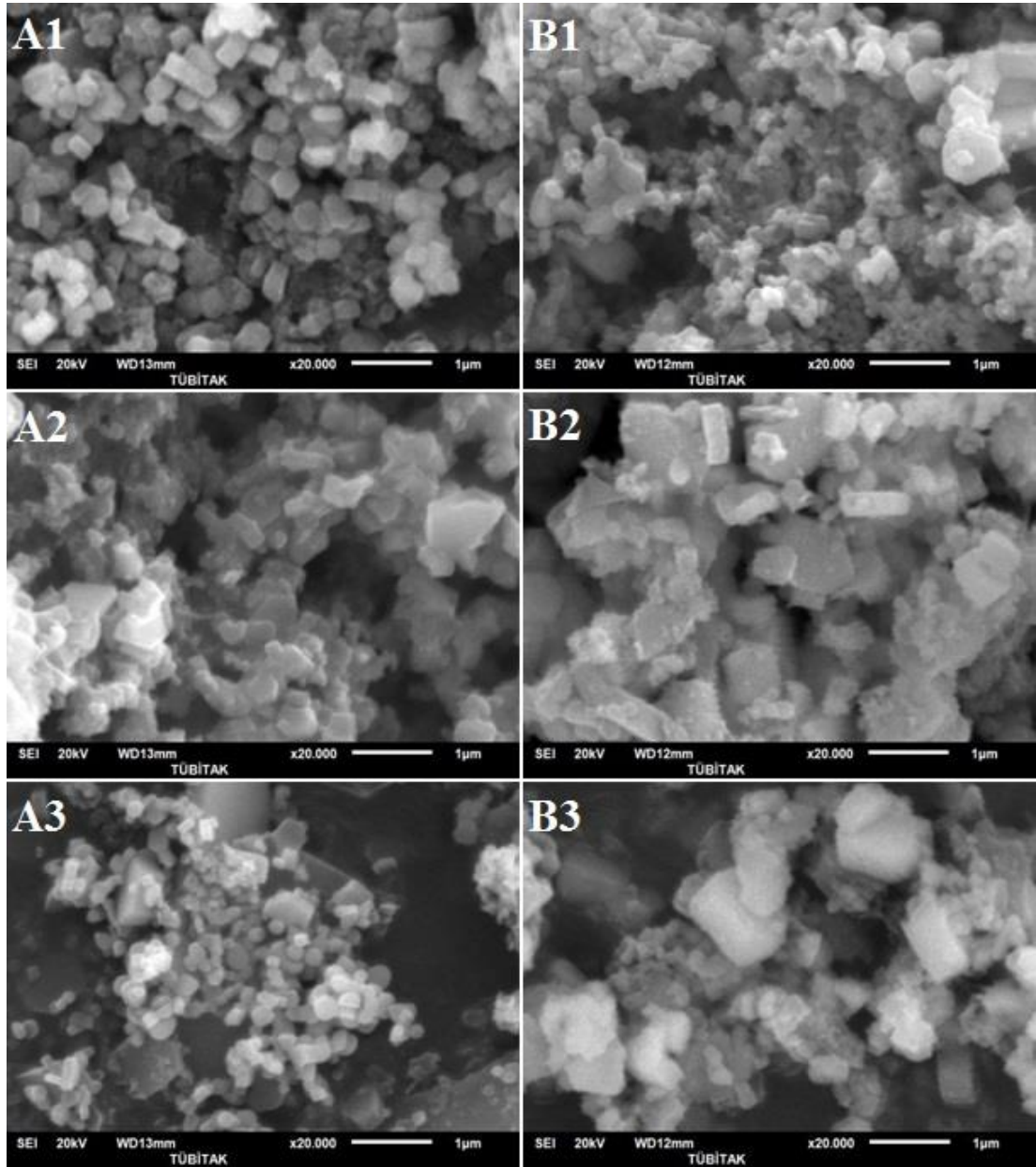
Şekil 7.15 : %100 Mg stokiyometrisi, argon atmosferi ve değişen oranlarda fonksiyonel ilaveler ile gerçekleştirilen SHS çalışmalarının liç keklerinin spesifik yüzey alanı değerleri.

Çizelge 7.4 : SHS deneysel çalışmalarında liç keklerinin spesifik yüzey alanı değerleri.

Mg Stokiyometrisi, %	Reaksiyon Atm.	Fonksiyonel İlave	Fonksiyonel İlave Oranı, %	Spesifik Yüzey Alanı, m ² /g
110	Açık	-	-	6,20
100	Açık	-	-	6,05
90	Açık	-	-	5,77
110	Ar	-	-	7,83
100	Ar	-	-	6,42
90	Ar	-	-	4,25
100	Ar	NaCl	5,0	11,78
100	Ar	NaCl	2,5	11,50
100	Ar	MgSO ₄ ·7H ₂ O	5,0	3,72
100	Ar	MgSO ₄ ·7H ₂ O	2,5	3,74

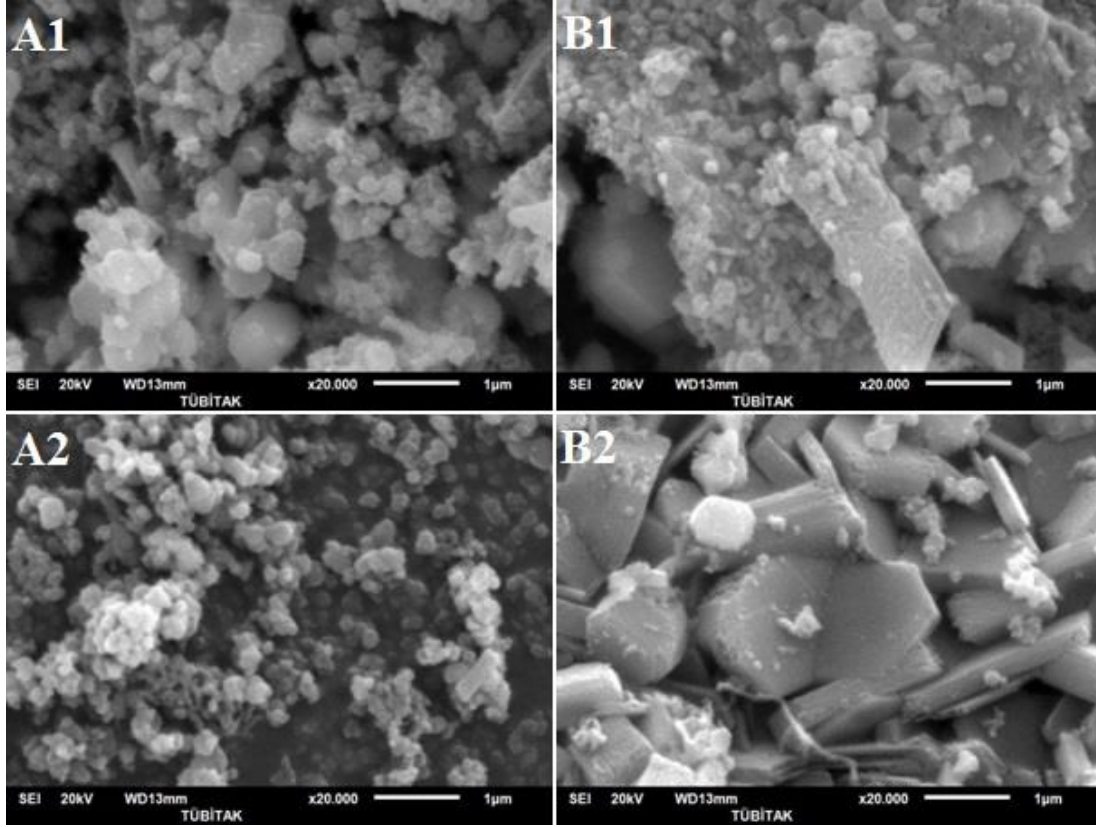
7.1.6 SEM sonuçları

Şekil 7.16'dan da görülebileceği üzere, tüm Mg stokiyometrilinde ve atmosferik koşullarda SHS ile sentezlenen TiB_2 tozları mikron altı boyuttadır. %100 Mg stokiyometrisinde ve argon atmosferi altında, fonksiyonel ilaveler ile yapılan deneysel çalışmaların NaCl ilavesi ile gerçekleştirilen deneysel çalışmalarında NaCl ilavesinin TiB_2 tane boyutunu düşürdüğü görülmektedir.



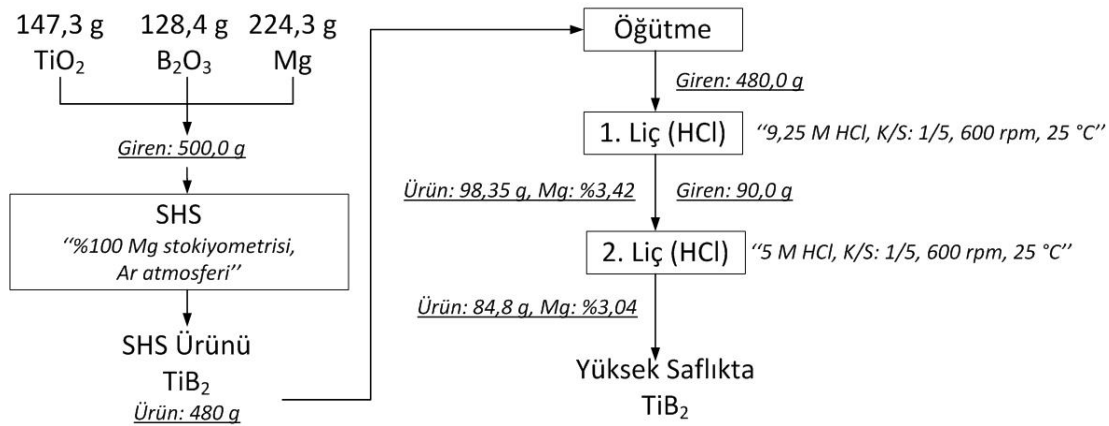
Şekil 7.16 : Değişen stokiyometrilere Mg içeren ve farklı atmosferik koşullarda gerçekleştirilen SHS çalışmaları için keklerinin SEM mikrografları (**A1:** %110 Mg stokiyometrisi, açık atmosfer, **A2:** %100 Mg stokiyometrisi, açık atmosfer, **A3:** %90 Mg stokiyometrisi, açık atmosfer, **B1:** %110 Mg stokiyometrisi, Ar atmosferi, **B2:** %100 Mg stokiyometrisi, Ar atmosferi, **B3:** %90 Mg stokiyometrisi, Ar atmosferi).

$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ilavesinin ortalama tane boyutunu artırdığı Şekil 7.17'den görülebilmektedir. Ayrıca, tüm SHS deneysel çalışmalarının ortalama tane boyutlarının mikron altı boyutlarda olduğu ve tanelerin hekzagonale yakın yapıda olduğu mikrograflardan görülebilmektedir.



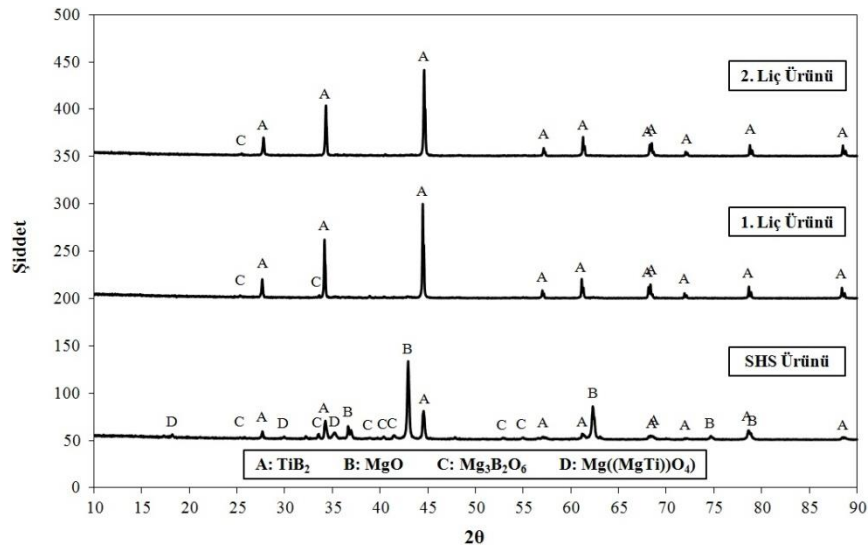
Şekil 7.17 : %100 Mg stokiyometrisi, argon atmosferi ve değişen oranlarda fonksiyonel ilaveler ile gerçekleştirilen SHS çalışmaları liç keklerinin SEM mikrografları (A1: %5,0 NaCl ilavesi, A2: %2,5 NaCl ilavesi, B1: %5,0 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ilavesi, B2: %2,5 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ilavesi).

7.1.7 SHS ürünlerinin kademeli liç işlemi



Şekil 7.18 : SHS sonrası kademeli liç işlemlerinin iş-akış şeması.

Daha önceki SHS ve tek kademeli liç işlemlerinde, %100 Mg stokiyometrisi ile gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda, 100 gram reaktan toz karışımı ve elde edilen SHS ürünlerinin 20 gramının tek kademeli liç işlemi ile çalışılmıştır. Ancak, sinterleme işlemlerine yeterli miktarda ve uygun kalitede TiB_2 sentezleyebilmek için 500 g (5 x 100 g) reaktan toz karışımından SHS çalışması da yapılmıştır. Bu işlemler sonucunda toplamda 480 gram TiB_2 içeren SHS ürünü elde edilmiştir. Elde edilen SHS ürünleri HCl liçi ile saflaştırılmıştır. Liç işlemleri 100 gramlık SHS (katı faz) ürününü liç işlemine sokarak yürütülmüştür. Daha önceki 20 gramlık SHS ürünlerine yapılan liç işlemlerine göre tek kademeli liç keklerinin safiyetlerinin daha düşük olduğu gözlemlenmiş ve SHS ürünlerine Şekil 7.18’de gösterilen şartlarda bir kademe liç işlemi daha uygulanmıştır. Liç keklerinin XRD paternleri Şekil 7.19’da verilmektedir. Sinterleme çalışmalarında, 2. liç keki önce basınçsız sinterleme sonra da SPS ile sinterlenmiştir.



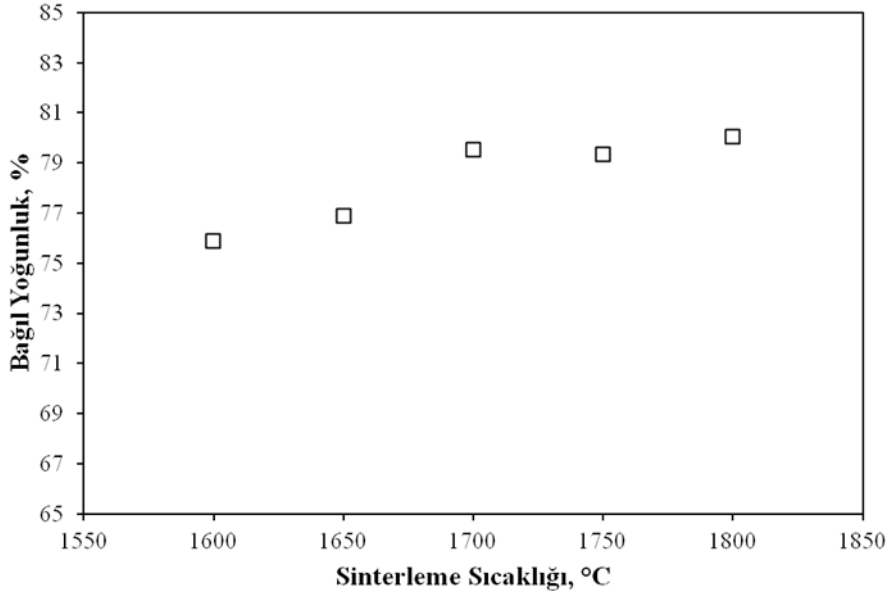
Şekil 7.19 : SHS ürünleri, 1. ve 2. liç keklerinin XRD paternleri.

7.2 SPS Çalışmalarının Sonuçları

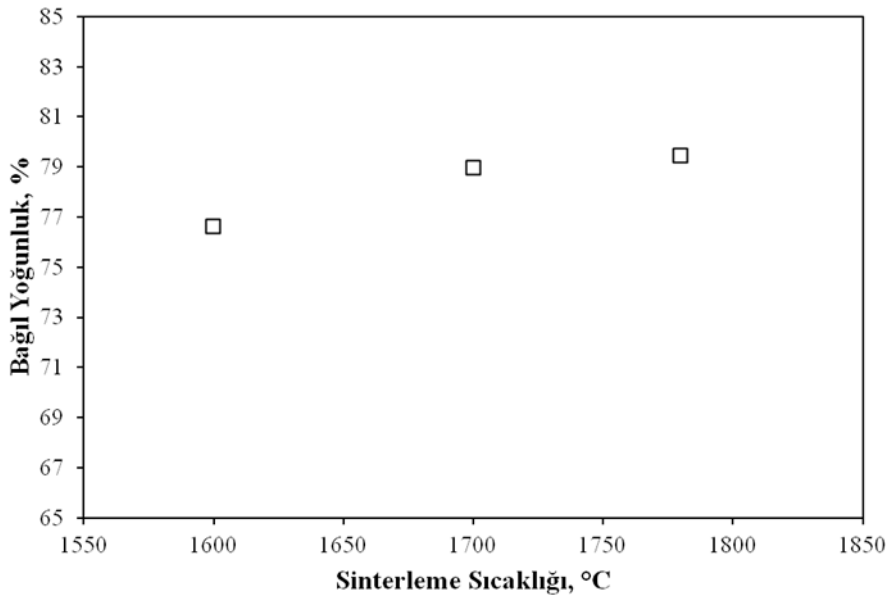
7.2.1 Yoğunluk sonuçları

Monolitik olarak sinterlenen ticari kalite TiB_2 numunelerinin bağıl yoğunluk değerleri Şekil 7.20-7.24’te ve Çizelge 7.5’te verilmektedir. Şekillerden numunelerin bağıl yoğunluk değerlerinin, artan sinterleme sıcaklıkları ve sinterleme süreleri ile arttığı gözlemlenilmiştir. Vakum altında yürütülen deneysel çalışmalarda ulaşılan en yüksek sinterleme sıcaklıklarında (1780 °C veya 1800 °C) bağıl yoğunluk değerleri birbirlerine yakındır ve yaklaşık olarak %80 olarak ölçülmüştür.

50 MPa sinterleme basıncının başlangıçta uygulandığı (Şekil 7.20) ve 1500 °C'den sonra uygulandığı (Şekil 7.21) deney setleri arasında, aynı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin bağıl yoğunluk değerleri arasında herhangi bir dikkate değer fark görünmemektedir.



Şekil 7.20 : Başlangıçta 50 MPa basınç uygulanan ve vakum atmosferi altında SPS ile sinterlenen TiB₂ numunelerinin bağıl yoğunluk değerlerinin artan sinterleme sıcaklıkları ile değişimi.

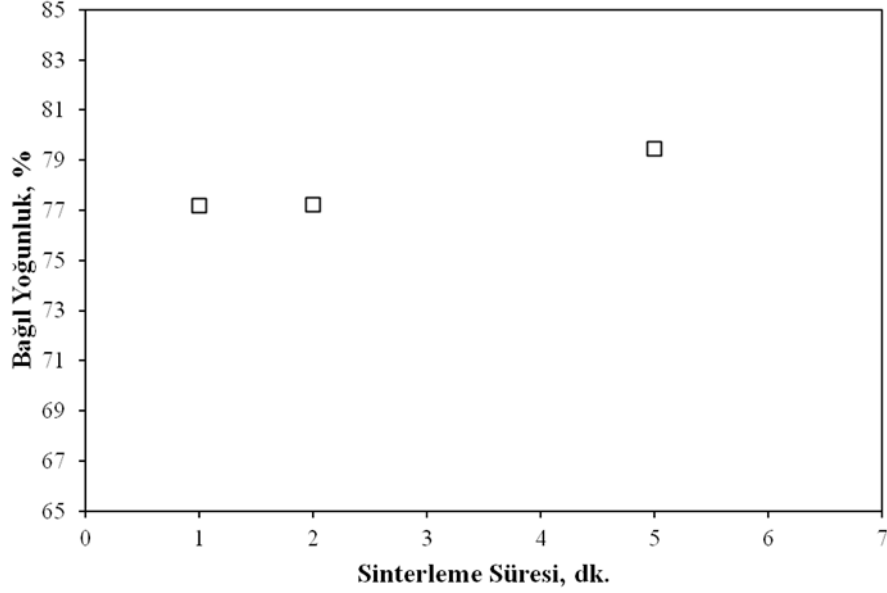


Şekil 7.21 : 1500 °C'den sonra 50 MPa basınç uygulanan ve vakum atmosferi altında SPS ile sinterlenen TiB₂ numunelerinin bağıl yoğunluk değerlerinin artan sinterleme sıcaklıkları ile değişimi.

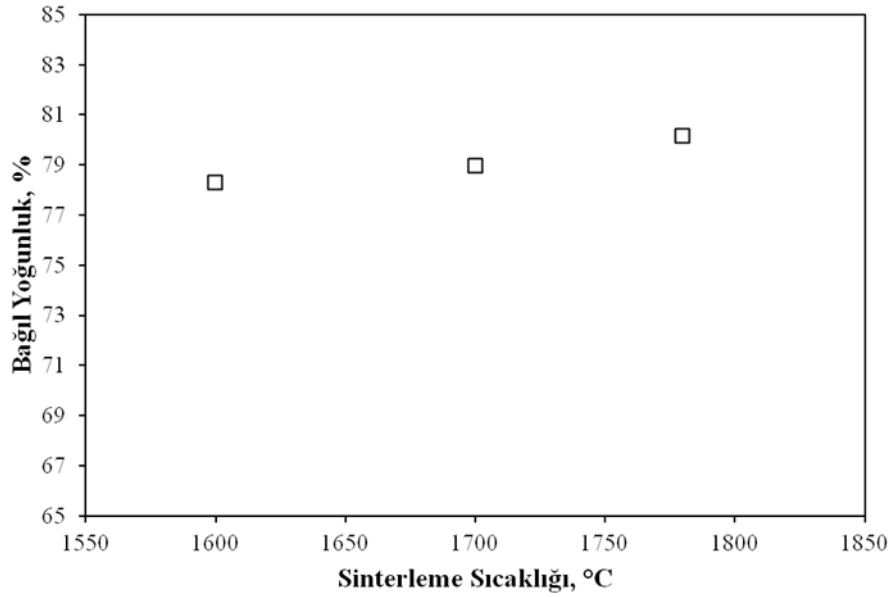
Şekil 7.22'de gösterilen, 1500 °C'den sonra 50 MPa basıncın uygulandığı ve 1780 °C'de gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda, 1 ve 2 dakikalık sinterleme sürelerinde

sinterlenen numunelerin bağıl yoğunluk değerleri sırasıyla %77,18 ve %77,21 ölçülmüştür ve birbirlerine benzerdir. Ancak 5 dakika süre ile sinterlenen numunenin bağıl yoğunluk değeri %79,41 olarak tespit edilmiştir.

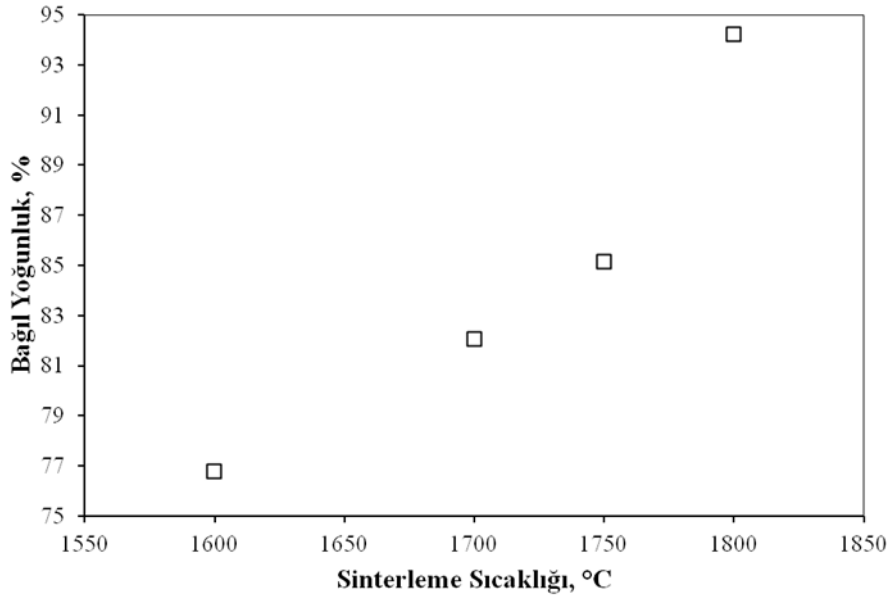
Başlangıçta uygulanan sinterleme basıncının 50 MPa'dan 70 MPa'a yükseltilmesinin de bağıl yoğunluk değerlerine kayda değer bir etkisi olmamıştır (Şekil 7.23).



Şekil 7.22 : 1500 °C'den sonra 50 MPa basınç uygulanan, vakum atmosferi altında ve 1780 °C'de SPS ile sinterlenen TiB₂ numunelerinin bağıl yoğunluk değerlerinin artan sinterleme süreleri ile değişimi.



Şekil 7.23 : Başlangıçta 70 MPa basınç uygulanan ve vakum atmosferi altında SPS ile sinterlenen TiB₂ numunelerinin bağıl yoğunluk değerlerinin artan sinterleme sıcaklıkları ile değişimi.



Şekil 7.24 : Başlangıçta 50 MPa basınç uygulanan ve argon atmosferi altında SPS ile sinterlenen TiB_2 numunelerinin bağıl yoğunluk değerlerinin artan sinterleme sıcaklıkları ile değişimi.

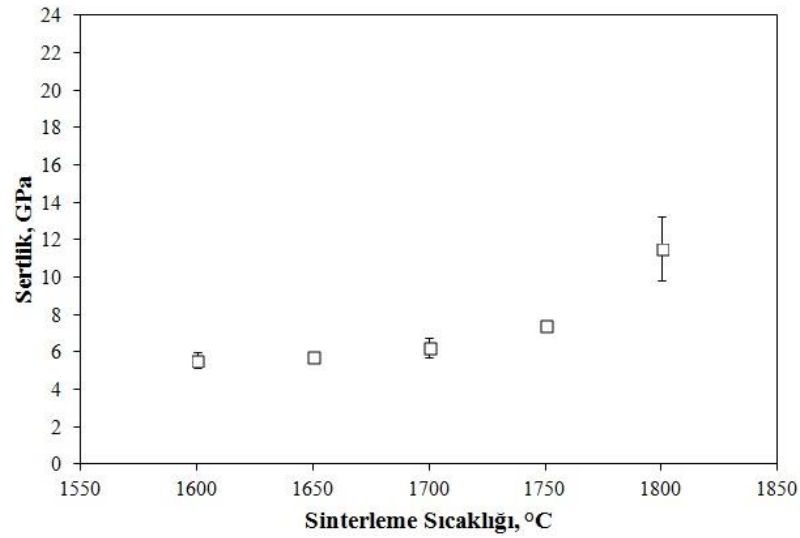
Şekil 7.24'te, başlangıçta 50 MPa basınç uygulanan ve argon atmosferi altında yürütülen deneysel çalışmalarda, artan sinterleme sıcaklıklarında sinterlenen numunelerin bağıl yoğunluk değerleri verilmektedir. Şekilden de görülebildiği üzere, vakum atmosferi yerine deneysel çalışmaları argon atmosferinde yürütmenin bağıl yoğunluk değerlerini artırıcı etkisi vardır. Argon atmosferinin kullanıldığı deney seti, 50 MPa başlangıç basıncının vakum altında uygulandığı deney seti ile karşılaştırıldığında her sinterleme sıcaklığında ölçülen bağıl yoğunluk değerinin arttığı görülmektedir. Ancak en dikkate değer yoğunluk değişimi 1800 °C sinterleme sıcaklığında sinterlenen numunelerde ölçülmüş ve vakum altında sinterlenen numunede bağıl yoğunluk değeri %80,05'ken argon altında yürütülen deneysel çalışmada %94,22 ölçülmüştür.

Çizelge 7.5 : SPS ile monolitik olarak sinterlenen ticari kalite TiB_2 tozlarının bağıl yoğunluk değerleri.

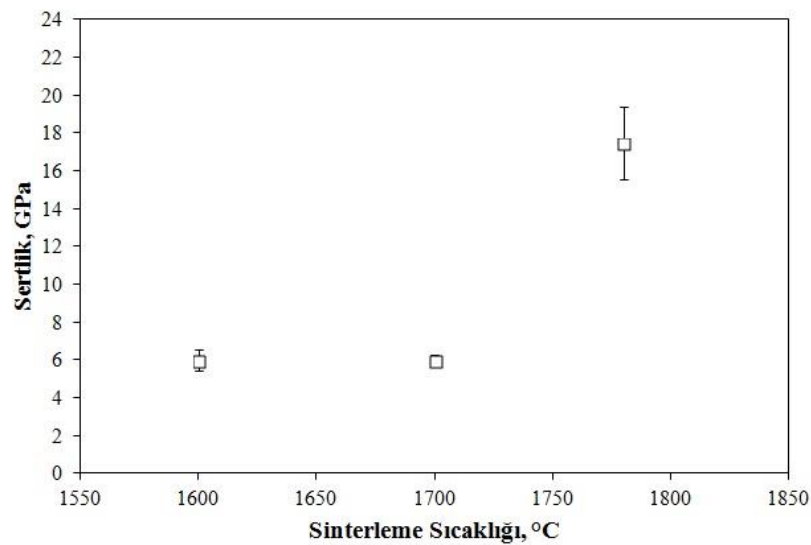
Sinterleme Basıncı	Basınç Uyg. Şekli	Sinterleme Atm.	Sinterleme Süresi	Bağıl Yoğunluk, %					
				Sinterleme Sıcaklığı, °C					
				1600	1650	1700	1750	1780	1800
50 MPa	Başlangıçta	Vakum	5 dk.	75,88	76,89	79,51	79,32		80,05
50 MPa	>1500 °C	Vakum	5 dk.	76,62		78,98		79,44	
50 MPa	>1500 °C	Vakum	2 dk.					77,21	
50 MPa	>1500 °C	Vakum	1 dk.					77,18	
70 MPa	Başlangıçta	Vakum	5 dk.	78,30		78,98			80,17
50 MPa	Başlangıçta	Argon	5 dk.	76,75		82,06	85,15		94,22

7.2.2 Sertlik sonuçları

Şekil 7.25-7.29’da ve Çizelge 7.6’da SPS ile monolitik olarak sinterlenen ticari kalite TiB_2 tozlarının sertlik sonuçları verilmektedir. Tüm deney setlerinde, sinterlenen numunelerin sertlik sonuçlarının artan sinterleme sıcaklıkları ve süreleri ile arttığı gözlemlenilmiştir. 1750 °C’ye kadar sinterlenen numunelerin sertlik değerleri, başlangıçta 70 MPa sinterleme basıncı uygulanan deney seti hariç, birbirlerine yakın ve 5 GPa ile 8 GPa arasında değişmektedir. Bu sıcaklıktan sonra tüm deney setlerinde ölçülen sertlik değerleri ani bir artış göstermektedir.



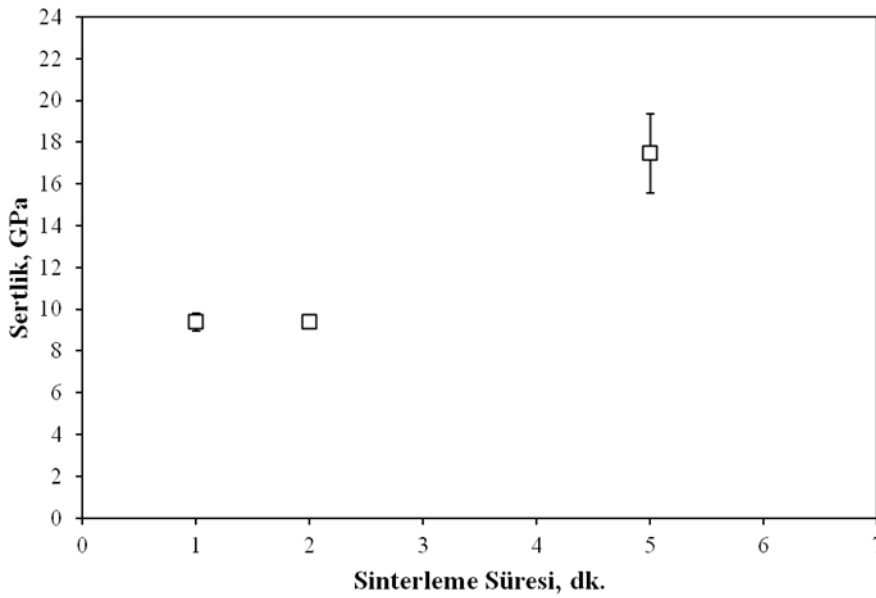
Şekil 7.25 : Başlangıçta 50 MPa basınç uygulanan ve vakum atmosferi altında SPS ile sinterlenen TiB_2 numunelerinin sertlik değerlerinin artan sinterleme sıcaklıkları ile değişimi.



Şekil 7.26 : 1500 °C’den sonra 50 MPa basınç uygulanan ve vakum atmosferi altında SPS ile sinterlenen TiB_2 numunelerinin sertlik değerlerinin artan sinterleme sıcaklıkları ile değişimi.

Deneyisel çalışmalar arasında ölçülen en yüksek sertlik değeri, 17,46 GPa ile 50 MPa sinterleme basıncının 1500 °C'den sonra uygulandığı deney setinde 1780 °C'de sinterlenen numunede ölçülmüştür (Şekil 7.26). Mevzubahis seney seti, başlangıçta 50 MPa sinterleme basıncının uygulandığı deney seti (Şekil 7.25) ile de karşılaştırıldığında, sinterleme basıncının 1500 °C'den sonra uygulanmasının en yüksek sinterleme sıcaklığını 20 °C düşürdüğü ve en yüksek sıcaklıklarda sinterlenen numunelerde ölçülen sertlik değerini 11,54 GPa'dan 17,46 GPa'a yükselttiği görülmektedir.

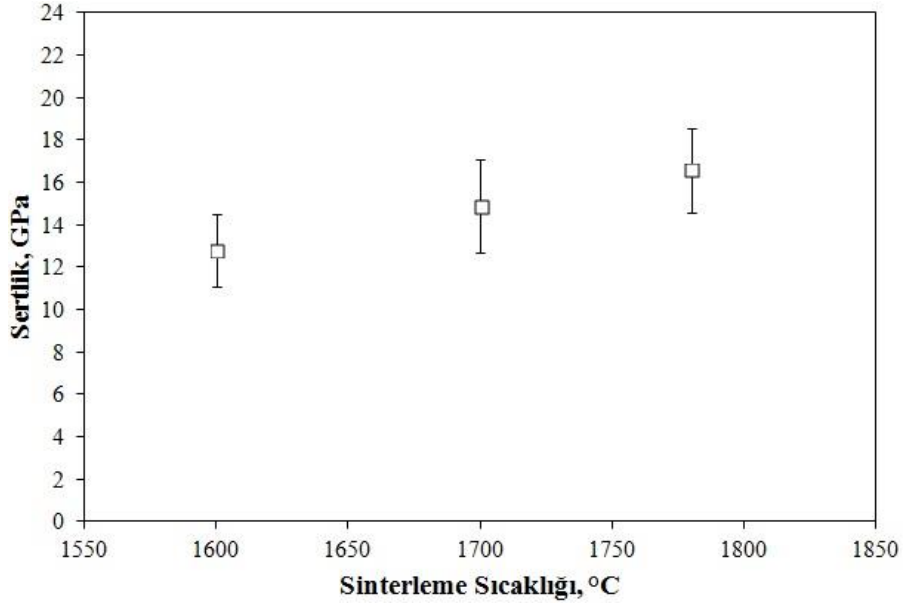
1500 °C'den sonra 50 MPa sinterleme basıncının uygulanıp 1780 °C sinterleme sıcaklığında sinterleme sürelerinin çalışıldığı deney setinin 1. ve 2. dakikalarında, sinterlenen numunelerin sertlik değerleri birbirlerine çok yakın ve sırası ile 9,38 GPa ve 9,39 GPa ölçülmüştür (Şekil 7.27).



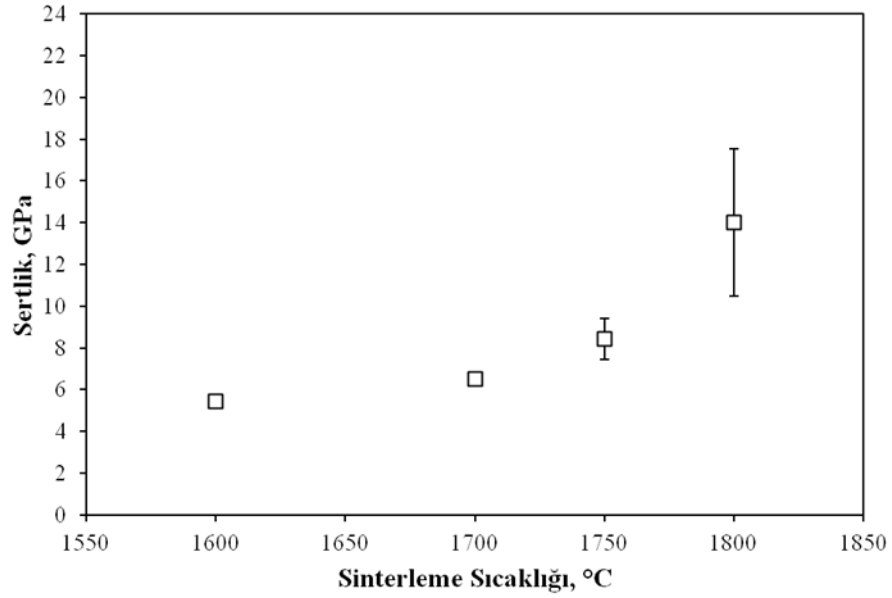
Şekil 7.27 : 1500 °C'den sonra 50 MPa basınç uygulanan, vakum atmosferi altında ve 1780 °C'de SPS ile sinterlenen TiB_2 numunelerinin sertlik değerlerinin artan sinterleme süreleri ile değişimi.

Şekil 7.28'de de gösterilmekte olan başlangıçta 70 MPa sinterleme basıncının uygulandığı deney setinde, tüm sıcaklıklarda sinterlenen numunelerde ölçülen sertlik değerlerinin, başlangıçta 50 MPa sinterleme basıncı uygulanan deney setine (Şekil 7.25) göre arttığı tespit edilmiştir. Bu deney setinde 1780 °C'de sinterlenen numunede 16,59 GPa sertlik değeri ölçülmüştür ki bu değer tüm deney setleri arasında ölçülen en yüksek ikinci değerdir.

Deneysel çalışmaları vakum yerine argon atmosferi altında yürütmenin sadece yüksek sıcaklıklarda etkili olduğu ve 1800 °C’de sertlik değerinin 11,54 GPa’dan 14,01 GPa’a yükseldiği gözlemlenmiştir (Şekil 7.29).



Şekil 7.28 : Başlangıçta 70 MPa basınç uygulanan ve vakum atmosferi altında SPS ile sinterlenen TiB_2 numunelerinin sertlik değerlerinin artan sinterleme sıcaklıkları ile değişimi.



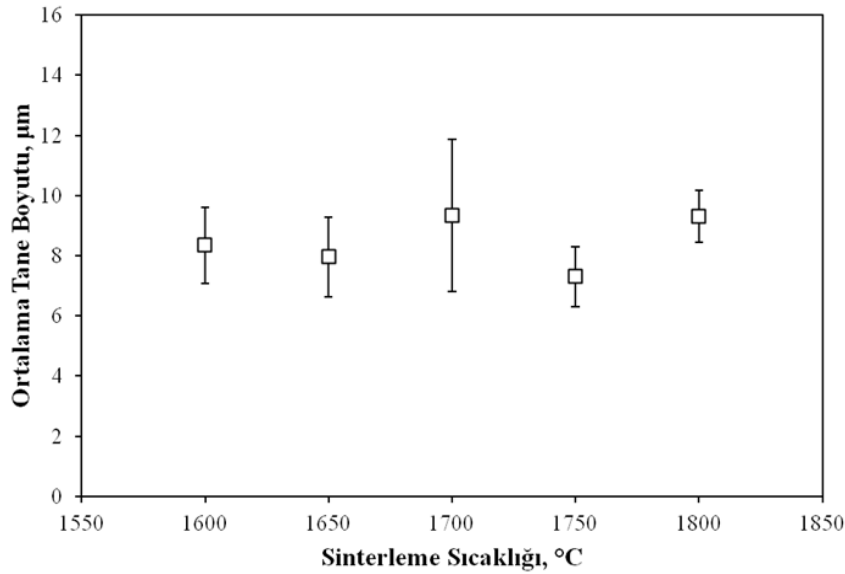
Şekil 7.29 : Başlangıçta 50 MPa basınç uygulanan ve argon atmosferi altında SPS ile sinterlenen TiB_2 numunelerinin sertlik değerlerinin artan sinterleme sıcaklıkları ile değişimi.

Çizelge 7.6 : SPS ile monolitik olarak sinterlenen ticari kalite TiB₂ tozlarının sertlik değerleri.

Sinterleme Basıncı	Basınç Uyg. Şekli	Sinterleme Atm.	Sinterleme Süresi	Sertlik, GPa					
				Sinterleme Sıcaklığı, °C					
				1600	1650	1700	1750	1780	1800
50 MPa	Başlangıçta	Vakum	5 dk.	5,61	5,75	6,25	7,45		11,54
50 MPa	>1500 °C	Vakum	5 dk.	5,98		6,00		17,46	
50 MPa	>1500 °C	Vakum	2 dk.					9,39	
50 MPa	>1500 °C	Vakum	1 dk.					9,38	
70 MPa	Başlangıçta	Vakum	5 dk.	12,79		14,89		16,59	
50 MPa	Başlangıçta	Argon	5 dk.	5,41		6,48	8,43		14,01
Standart Sapma, ± GPa									
50 MPa	Başlangıçta	Vakum	5 dk.	0,42	0,25	0,51	0,17		1,73
50 MPa	>1500 °C	Vakum	5 dk.	0,56		0,24		1,91	
50 MPa	>1500 °C	Vakum	2 dk.					0,32	
50 MPa	>1500 °C	Vakum	1 dk.					0,41	
70 MPa	Başlangıçta	Vakum	5 dk.	1,74		2,21		1,99	
50 MPa	Başlangıçta	Argon	5 dk.	0,19		0,30	0,98		3,55

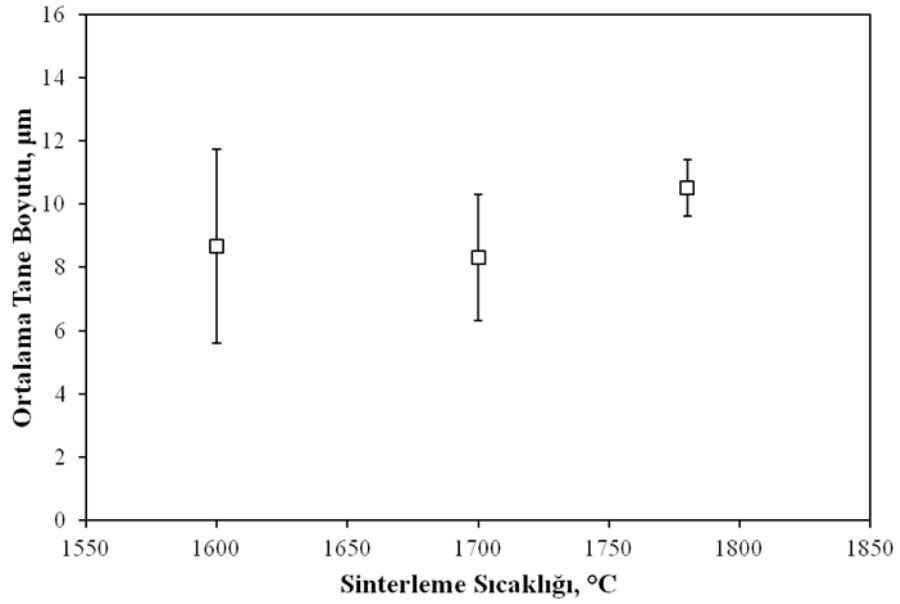
7.2.3 Ortalama tane boyutu sonuçları

Sinterlenen TiB₂ numunelerinin ortalama tane boyutları, her bir numunenin kırık yüzey SEM mikrografında seçilen 9 tanenin boyutunun mikrograf ölçeği ile ölçeklenip ölçülmesini ve en yüksek ile en düşük boyuttaki tanelerin göz ardı edilip kalan 7 tanesinin ortalamasının alınması ile hesaplanmaktadır. Bu nedenle çok da kesin bir analiz yöntemi olmamakla beraber, numunelerde sinterlenmenin ne ölçüde gerçekleştiğini anlamak açısından fikir vericidir.

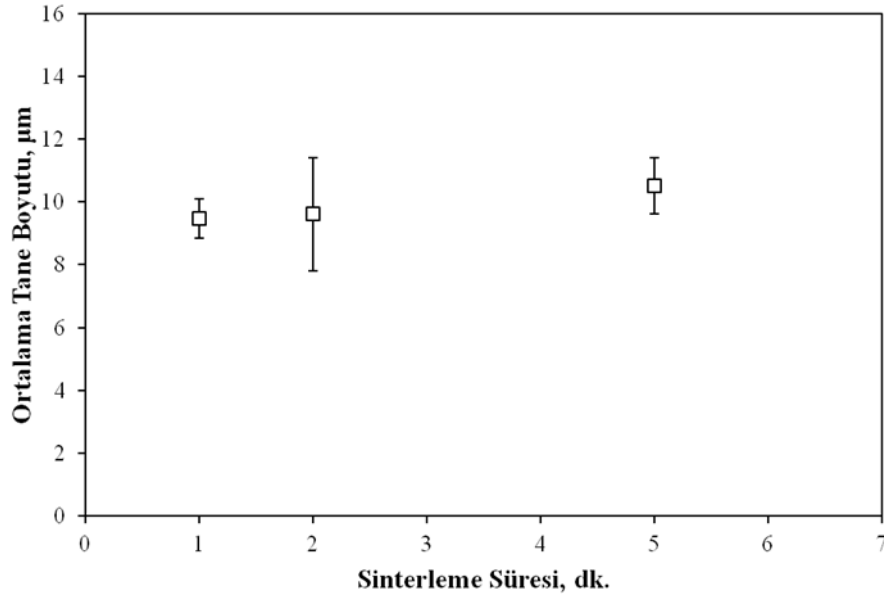


Şekil 7.30 : Başlangıçta 50 MPa basınç uygulanan ve vakum atmosferi altında SPS ile sinterlenen TiB₂ numunelerinin ortalama tane boyutu değerlerinin artan sinterleme sıcaklıkları ile değişimi.

Sinterleme gerçekleştikçe, difüzyonun artması ve sinterlenen tozlarda tane boyutlarının artması beklenilmektedir. şekil 7.30-7.34’de ve izelge 7.7’de SPS ile sinterlenen ticari kalite TiB_2 tozlarının ortalama tane boyutu sonuçları verilmektedir.

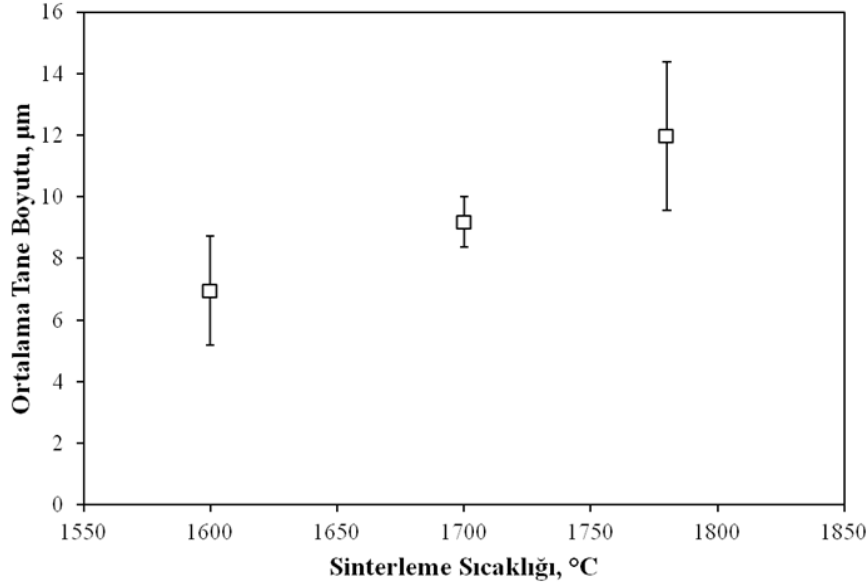


şekil 7.31 : 1500  C’den sonra 50 MPa basınç uygulanan ve vakum atmosferi altında SPS ile sinterlenen TiB_2 numunelerinin ortalama tane boyutu değerlerinin artan sinterleme sıcaklıkları ile değişimi.

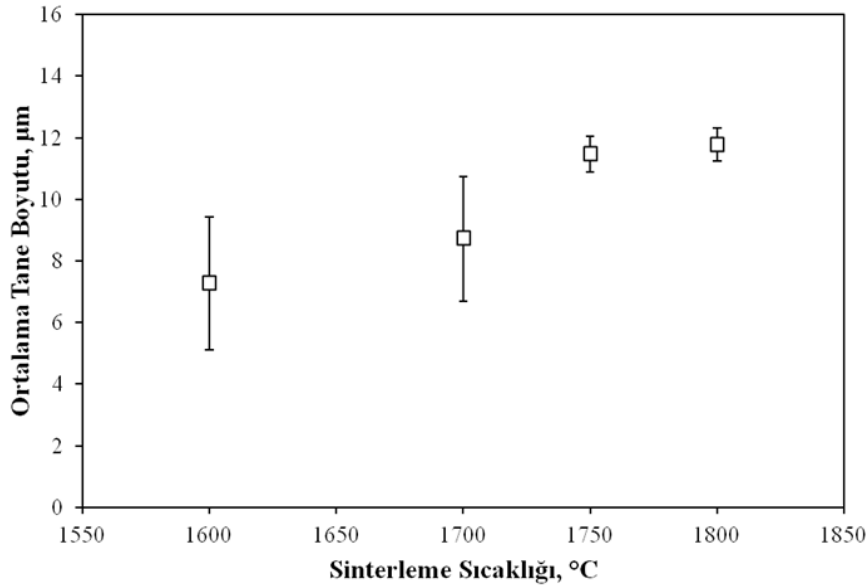


şekil 7.32 : 1500  C’den sonra 50 MPa basınç uygulanan, vakum atmosferi altında ve 1780  C’de SPS ile sinterlenen TiB_2 numunelerinin ortalama tane boyutu değerlerinin artan sinterleme süreleri ile değişimi.

Sinterleme sıcaklık ve sürelerindeki artışın, numunelerin sinterlenmesindeki artışa paralel olarak sinterlenen TiB_2 numunelerinin ortalama tane boyutlarını da neredeyse tüm deney setlerinde arttırdığı gözlemlenmiştir. Başlangıçta 70 MPa sinterleme basıncının uygulandığı deney setinde (Şekil 7.33) 1780 °C’de sinterlenen numunede, tüm deneysel çalışmalar arasında ölçülen en büyük ortalama tane boyutu 11,96 μm olarak ölçülmüştür.



Şekil 7.33 : Başlangıçta 70 MPa basınç uygulanan ve vakum atmosferi altında SPS ile sinterlenen TiB_2 numunelerinin ortalama tane boyutu değerlerinin artan sinterleme sıcaklıkları ile değişimi.



Şekil 7.34 : Başlangıçta 50 MPa basınç uygulanan ve argon atmosferi altında SPS ile sinterlenen TiB_2 numunelerinin ortalama tane boyutu değerlerinin artan sinterleme sıcaklıkları ile değişimi.

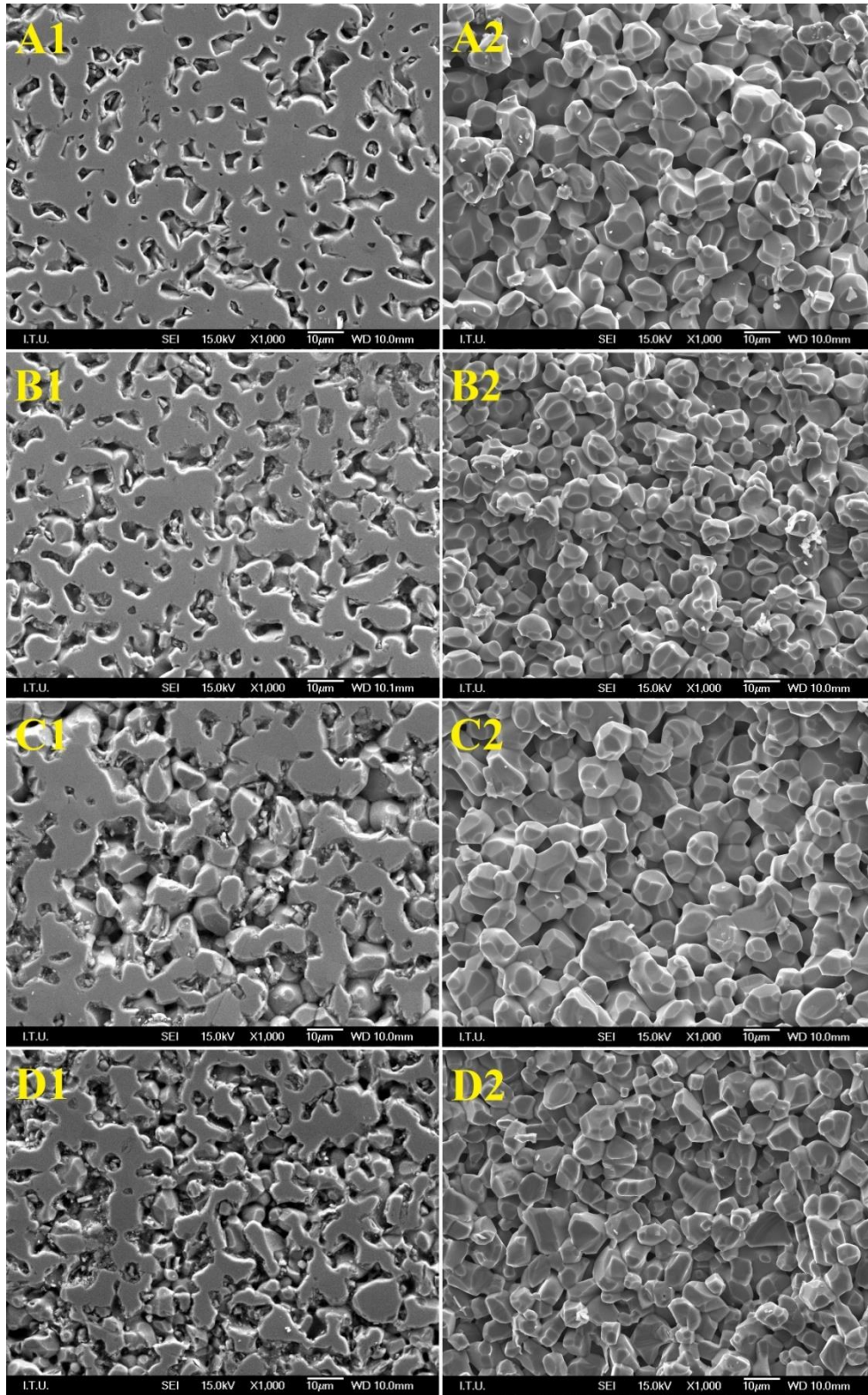
Çizelge 7.7 : SPS ile monolitik olarak sinterlenen ticari kalite TiB₂ tozlarının ortalama tane boyutu değerleri.

Sinterleme Basıncı	Basınç Uyg. Şekli	Sinterleme Atm.	Sinterleme Süresi	Ortalama Tane Boyutu, μm					
				Sinterleme Sıcaklığı, $^{\circ}\text{C}$					
				1600	1650	1700	1750	1780	1800
50 MPa	Başlangıçta	Vakum	5 dk.	8,34	7,95	9,33	7,30		9,31
50 MPa	>1500 $^{\circ}\text{C}$	Vakum	5 dk.	8,66		8,32		10,51	
50 MPa	>1500 $^{\circ}\text{C}$	Vakum	2 dk.					9,61	
50 MPa	>1500 $^{\circ}\text{C}$	Vakum	1 dk.					9,47	
70 MPa	Başlangıçta	Vakum	5 dk.	6,95		9,18		11,96	
50 MPa	Başlangıçta	Argon	5 dk.	7,27		8,72	11,47		11,77
Standart Sapma, $\pm \mu\text{m}$									
50 MPa	Başlangıçta	Vakum	5 dk.	1,27	1,33	2,53	0,99		0,86
50 MPa	>1500 $^{\circ}\text{C}$	Vakum	5 dk.	3,06		1,99		0,90	
50 MPa	>1500 $^{\circ}\text{C}$	Vakum	2 dk.					1,80	
50 MPa	>1500 $^{\circ}\text{C}$	Vakum	1 dk.					0,63	
70 MPa	Başlangıçta	Vakum	5 dk.	1,77		0,83		2,40	
50 MPa	Başlangıçta	Argon	5 dk.	2,16		2,03	0,59		0,53

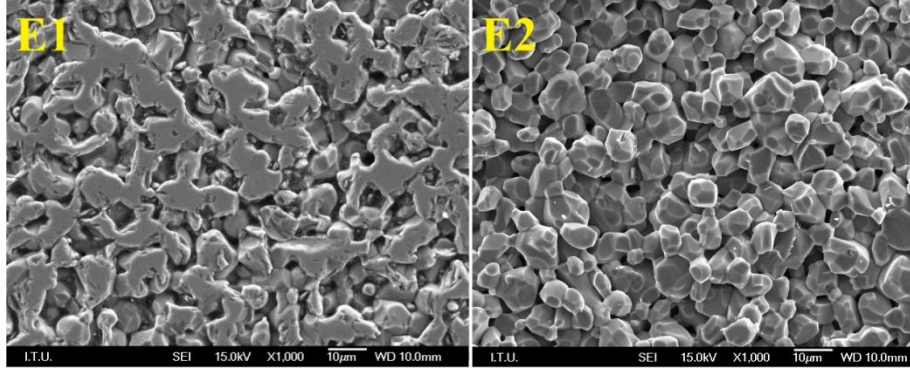
7.2.4 SEM sonuçları

Tüm deney setlerinde belirtilen, değişen sinterleme parametrelerinde sinterlenen TiB₂ numunelerinin SEM mikrografları Şekil 7.35 – 7.40'ta verilmektedir. Mikrograflar, 1000X büyütmede alınmış ikincil elektron görüntüleridir ve mikrografların ölçeği 10 μm 'dir. Mikrograflarda kompozisyon (geri saçılan elektron) görüntüleme modu yerine ikincil elektron görüntülemesi seçilmesinin sebebi, sinterlenen numunelerde XRD sonuçları ile de desteklendiği üzere ikincil fazların bulunmamasıdır. Ayrıca, görüntülemelerde kullanılan SEM gerilim değeri 15 kV'tur.

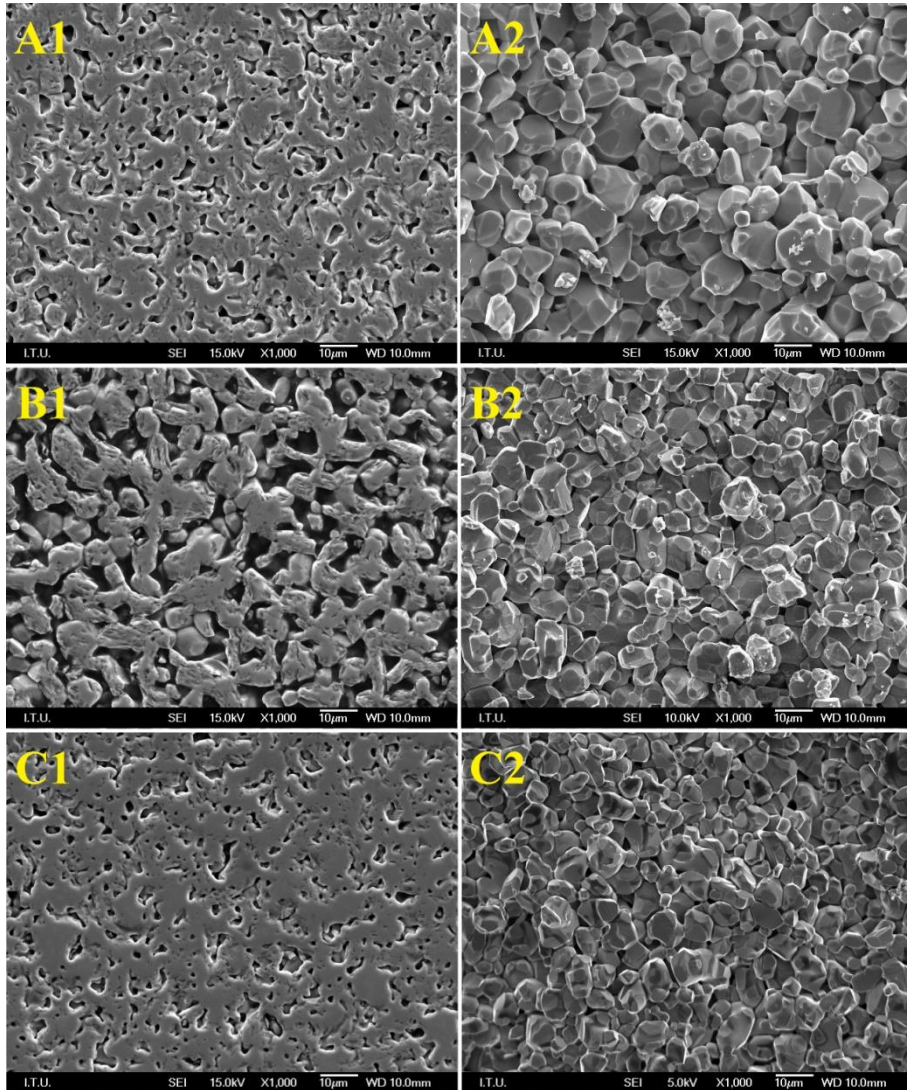
Tüm sinterlenmiş TiB₂ numuneleri için hem yüzey hazırlama işlemleri sonucu parlatılmış yüzey mikrografları (solda) hem de kırık yüzey görüntüleri verilmiştir (sağda). İster parlatılmış yüzey mikrografı ister kırık yüzey mikrografı olsun, her iki numune çekim şeklinde de mikrograflardan sinterleme başlangıcı, boyun oluşumu, boyun oluşumunun gelişimi ve böylece sinterlenen tozların kompaktlaşmasının artışı hakkında fikir edinebilmek mümkündür. Ancak, 7.2.3'üncü bölümde sonuçları detaylı bir şekilde irdelenen, sinterlenen numunelerin ortalama tane boyutlarının hesaplanması, sadece numunelerin kırık yüzey mikrografları üzerinden gerçekleştirilebilmektedir. Ancak belirtmekte fayda vardır ki kırık yüzey mikrografları üzerinden ortalama tane boyutu hesaplamak yüksek kesinlik içermeyen, fikir verici bir yöntemdir. Ancak, özellikle aynı deney setindeki numunelerde bağlı sonuçları karşılaştırmak açısından faydalı bir tekniktir.



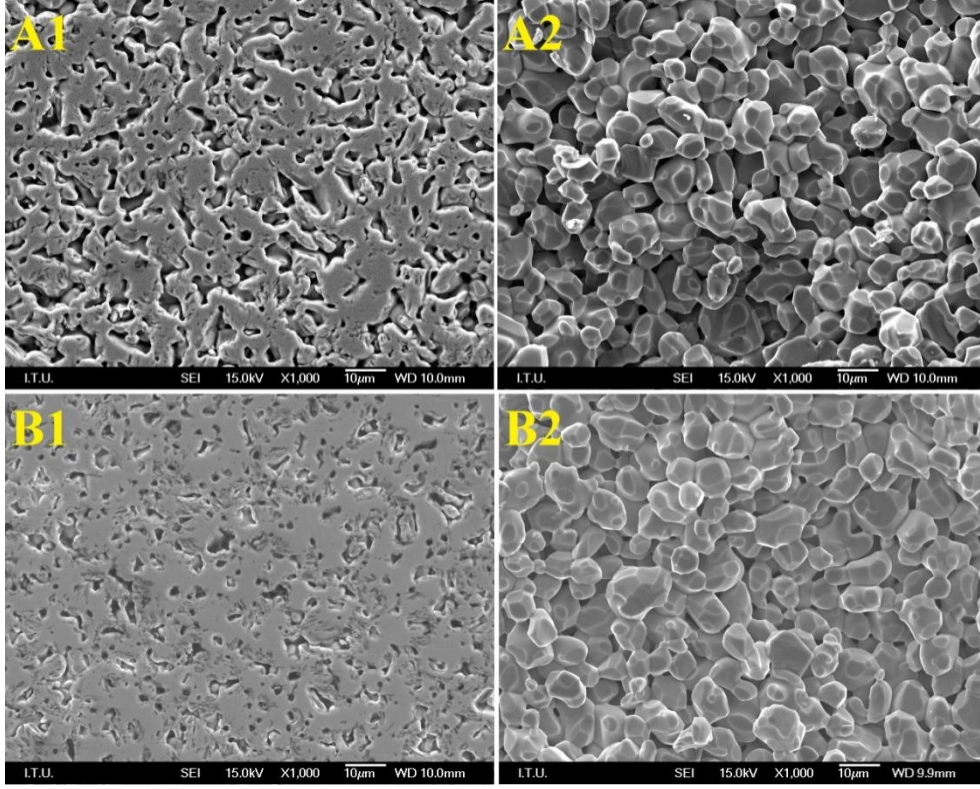
Şekil 7.35 : Başlangıçta 50 MPa basınç uygulanan ve vakum atmosferi altında SPS ile sinterlenen TiB_2 numunelerinin SEM mikrografları (**A1:** 1800 °C parlatılmış yüzey, **A2:** 1800 °C kırık yüzey, **B1:** 1750 °C parlatılmış yüzey, **B2:** 1750 °C kırık yüzey, **C1:** 1700 °C parlatılmış yüzey, **C2:** 1700 °C kırık yüzey, **D1:** 1650 °C parlatılmış yüzey, **D2:** 1650 °C kırık yüzey).



Şekil 7.36 : Başlangıçta 50 MPa basınç uygulanan ve vakum atmosferi altında SPS ile sinterlenen TiB_2 numunelerinin SEM mikrografları (**E1:** 1600 °C parlatılmış yüzey, **E2:** 1600 °C kırık yüzey).



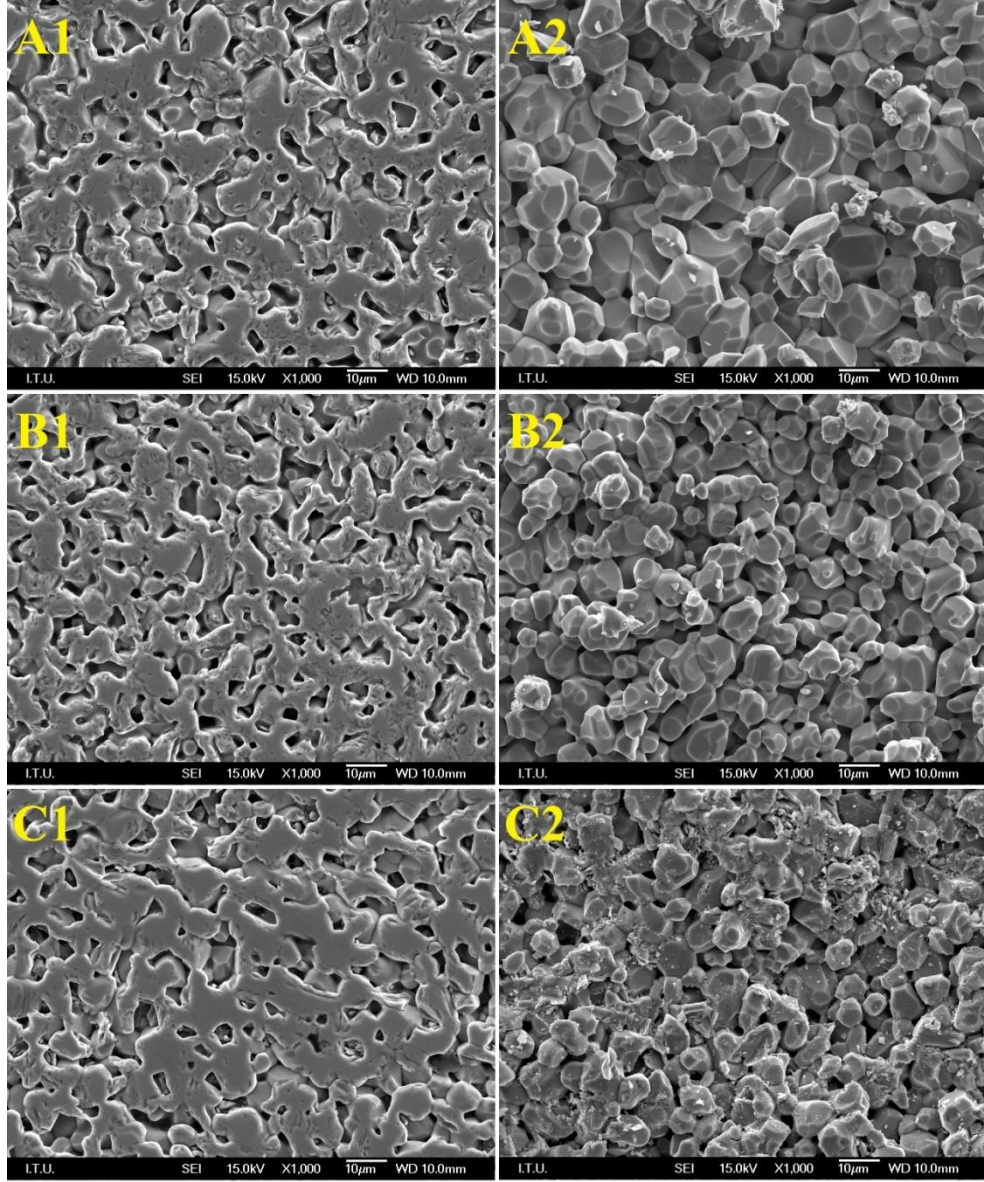
Şekil 7.37 : 1500 °C'den sonra 50 MPa basınç uygulanan ve vakum atmosferi altında SPS ile sinterlenen TiB_2 numunelerinin SEM mikrografları (**A1:** 1780 °C parlatılmış yüzey, **A2:** 1780 °C kırık yüzey, **B1:** 1700 °C parlatılmış yüzey, **B2:** 1700 °C kırık yüzey, **C1:** 1600 °C parlatılmış yüzey, **C2:** 1600 °C kırık yüzey).



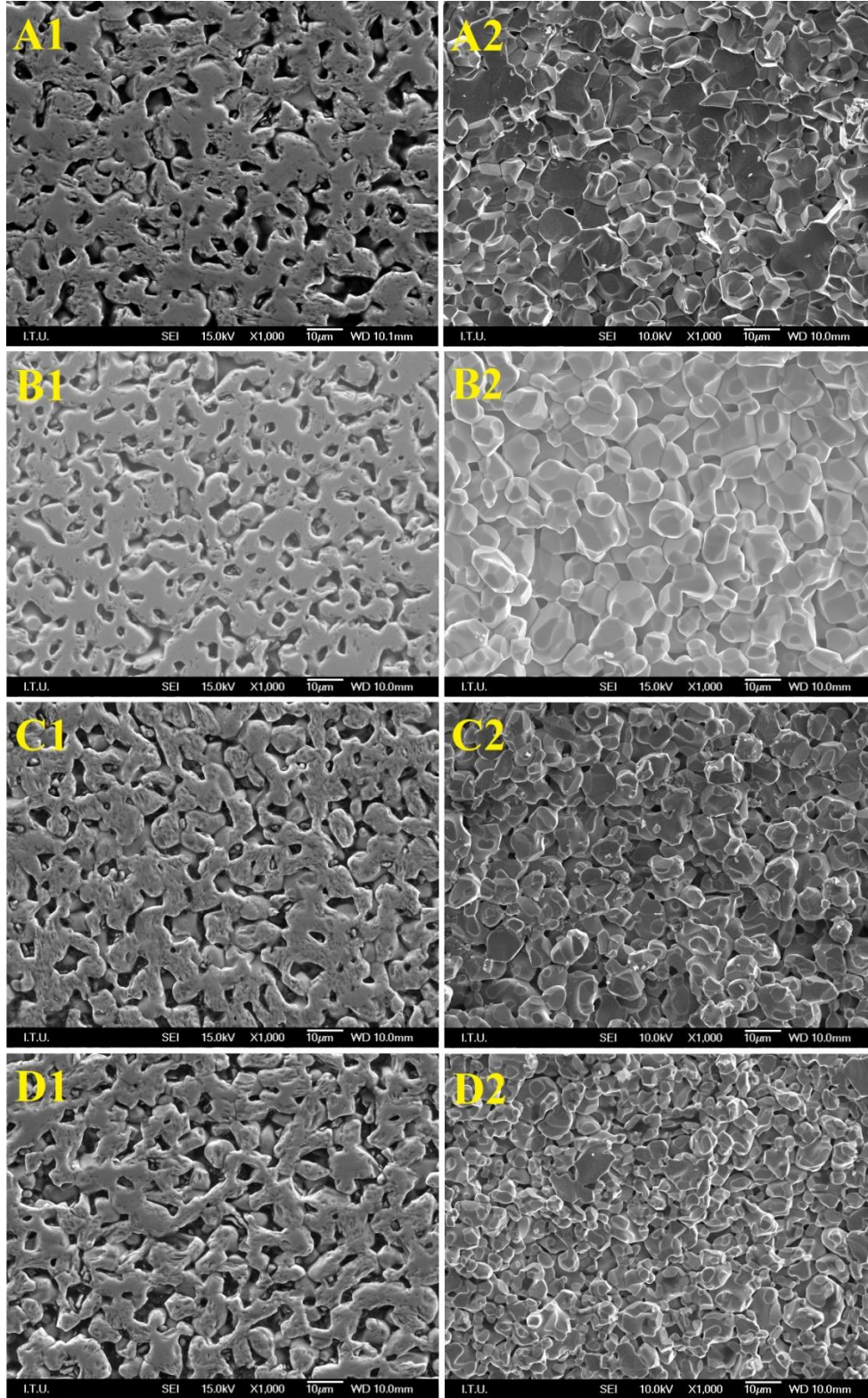
Şekil 7.38 : 1500 °C'den sonra 50 MPa basınç uygulanan ve vakum atmosferi altında SPS ile 1780 °C'de ve değişen sinterleme sürelerinde sinterlenen TiB_2 numunelerinin SEM mikrografları (**A1:** 2 dk. sinterlenmiş parlatılmış yüzey, **A2:** 2 dk. sinterlenmiş kırık yüzey, **B1:** 1 dk. sinterlenmiş parlatılmış yüzey, **B2:** 1 dk. sinterlenmiş kırık yüzey).

Tüm deney setlerinden elde edilen mikrograflar incelendiğinde, her deney setinin en yüksek sıcaklıklarında dahi sinterlenen TiB_2 numunelerinin gözenekli bir yapıda olduğu görülmektedir. Bu, monolitik olarak sinterlenen TiB_2 numunelerinin katı fazda sinterlemesinde karşılaşılan zorlukların bir sonucudur.

Ayrıca gerçekleştirilen SEM incelemelerinde, başlangıçta 50 MPa sinterleme basıncı uygulanan ve argon atmosferi altında gerçekleştirilmiş deney setinin 1800 °C sinterleme sıcaklığında sinterlenmiş numunesinde, daha az poroziteye sahip bölgelerle de karşılaşılmıştır. Ancak daha az poroziteli bu bölgeler, lokal olarak mevcuttur ve tüm numuneyi temsil etmemektedir. Bu yüzden bu tür mikrograflar bu bölümde paylaşılmamıştır (Şekil 7.40).

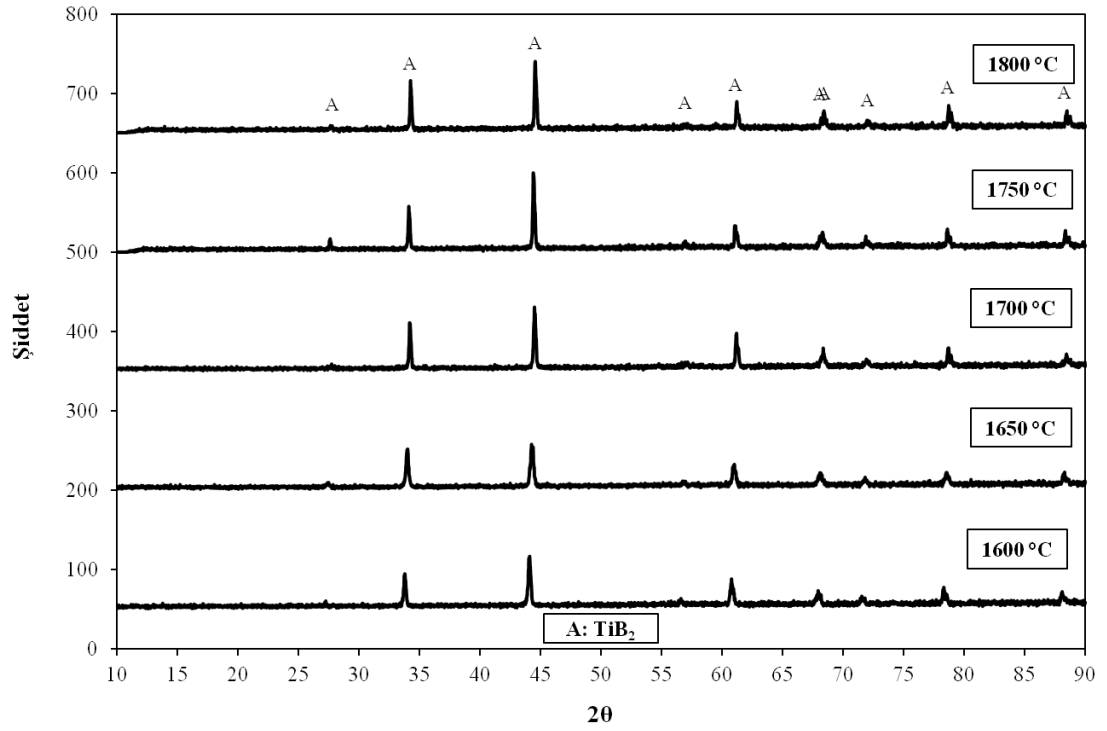


Şekil 7.39 : Başlangıçta 70 MPa basınç uygulanan ve vakum atmosferi altında SPS ile sinterlenen TiB_2 numunelerinin SEM mikrografları (**A1**: 1780 °C parlatılmış yüzey, **A2**: 1780 °C kırık yüzey, **B1**: 1700 °C parlatılmış yüzey, **B2**: 1700 °C kırık yüzey, **C1**: 1600 °C parlatılmış yüzey, **C2**: 1600 °C kırık yüzey).

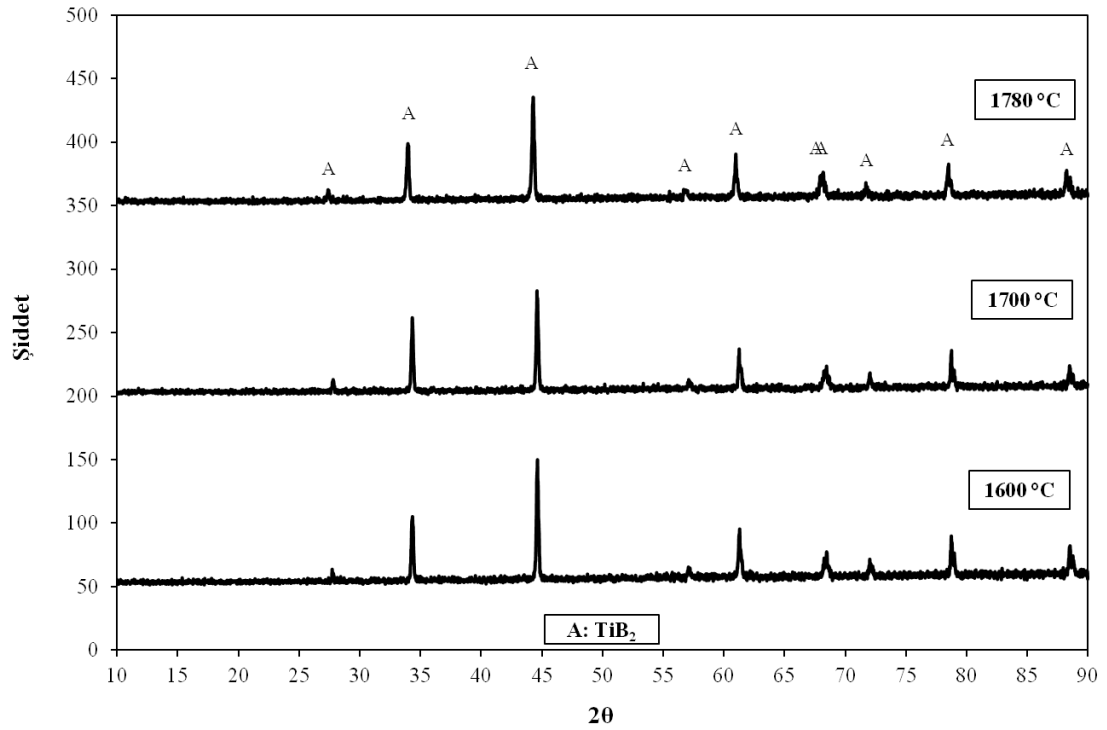


Şekil 7.40 : Başlangıçta 50 MPa basınç uygulanan ve argon atmosferi altında SPS ile sinterlenen TiB_2 numunelerinin SEM mikrografları (**A1:** 1800 °C parlatılmış yüzey, **A2:** 1800 °C kırık yüzey, **B1:** 1750 °C parlatılmış yüzey, **B2:** 1750 °C kırık yüzey, **C1:** 1700 °C parlatılmış yüzey, **C2:** 1700 °C kırık yüzey, **D1:** 1600 °C parlatılmış yüzey, **D2:** 1600 °C kırık yüzey).

7.2.5 XRD sonuçları

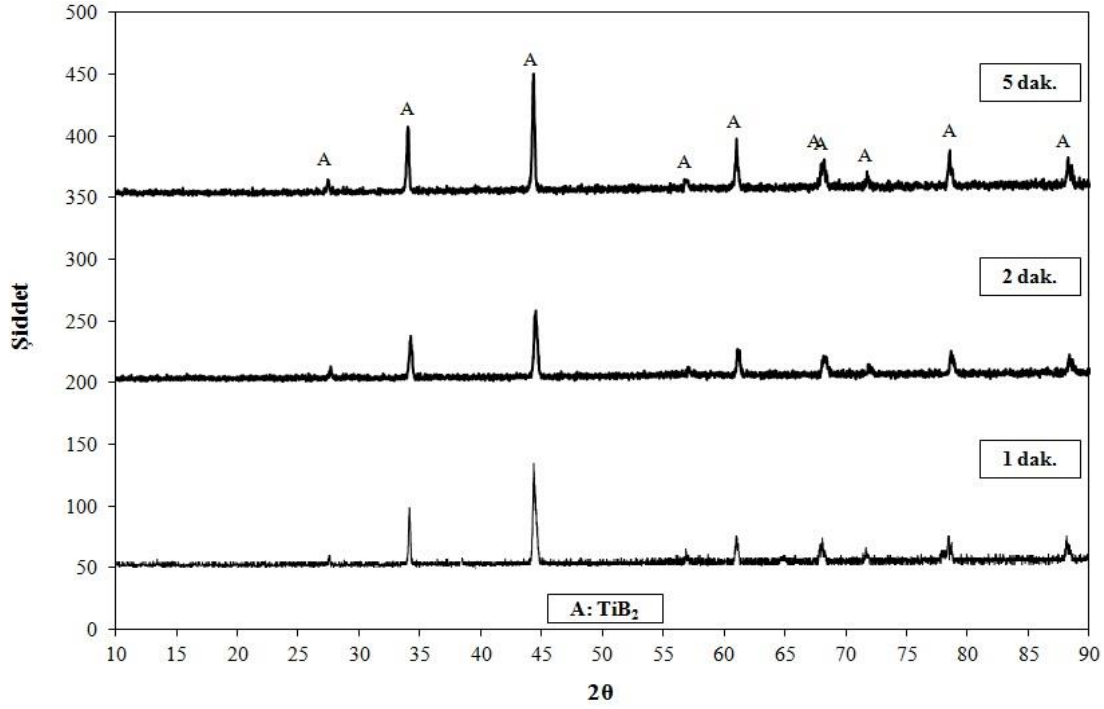


Şekil 7.41 : Başlangıçta 50 MPa basınç uygulanan ve vakum atmosferi altında SPS ile sinterlenen TiB₂ numunelerinin XRD paternleri.

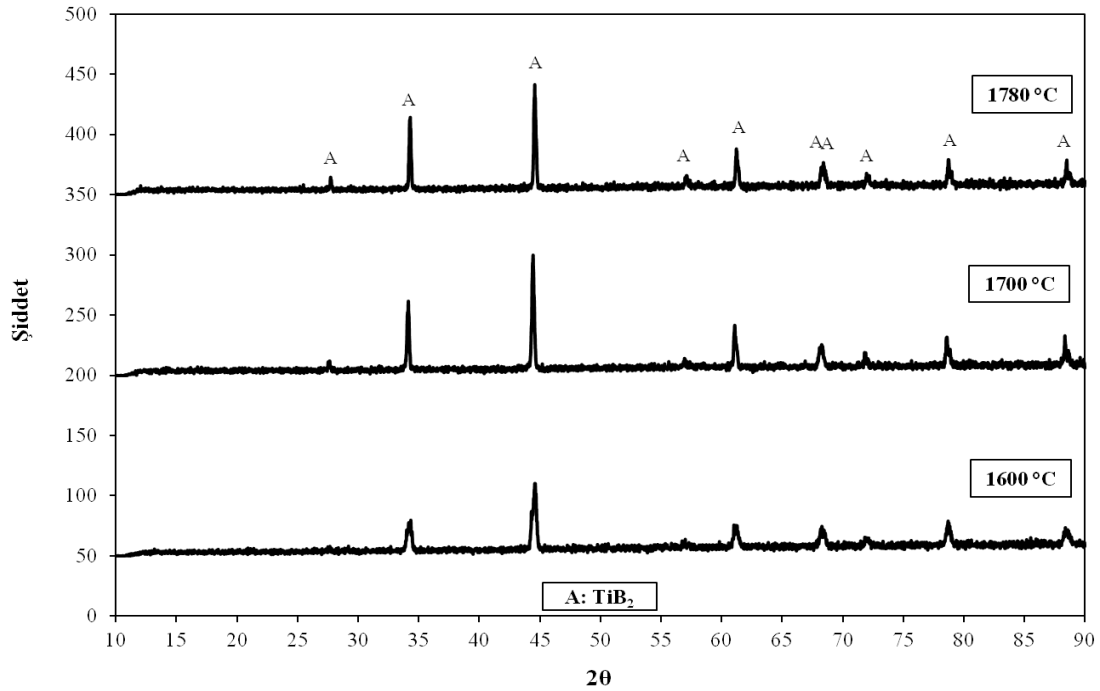


Şekil 7.42 : 1500 °C'den sonra 50 MPa basınç uygulanan ve vakum atmosferi altında SPS ile sinterlenen TiB₂ numunelerinin XRD paternleri.

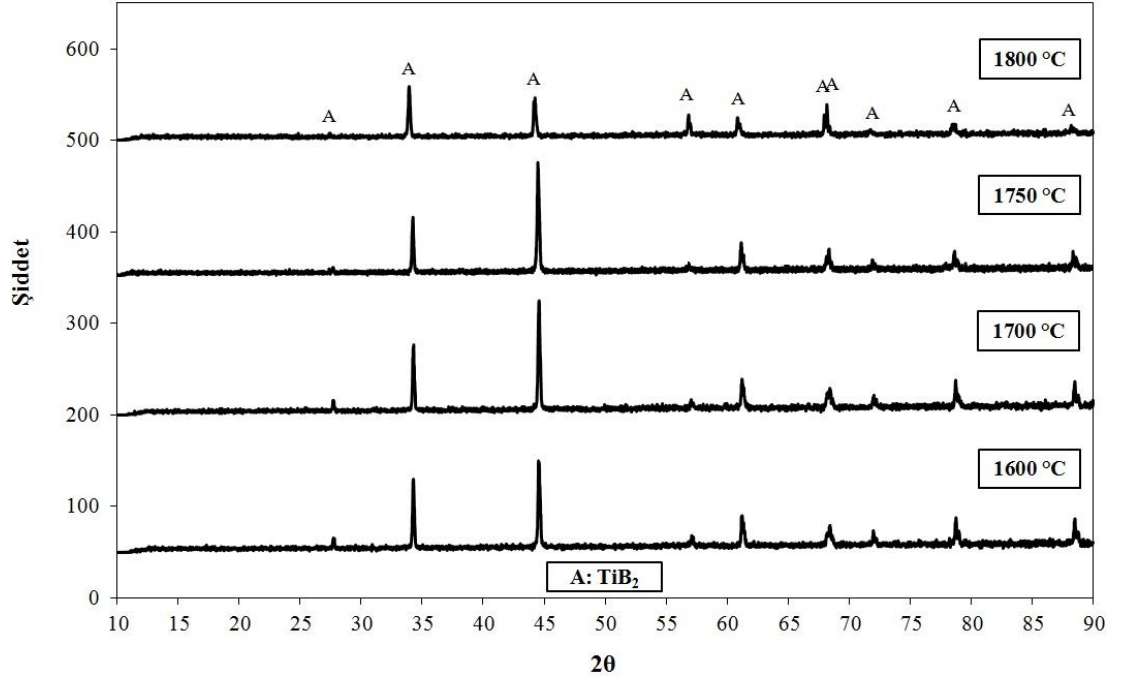
Monolitik olarak SPS ile sinterlenen ticari kalite TiB_2 tozlarının, sinterleme sonrası XRD paternleri Şekil 7.41 – Şekil 7.45'te verilmektedir. XRD paternlerinden görüldüğü üzere tozların SPS prosesi esnasında herhangi bir ikincil faz oluşmamıştır.



Şekil 7.43 : 1500 °C'den sonra 50 MPa basınç uygulanan ve vakum atmosferi altında SPS ile 1780 °C'de ve değişen sinterleme sürelerinde sinterlenen TiB_2 numunelerinin XRD paternleri.

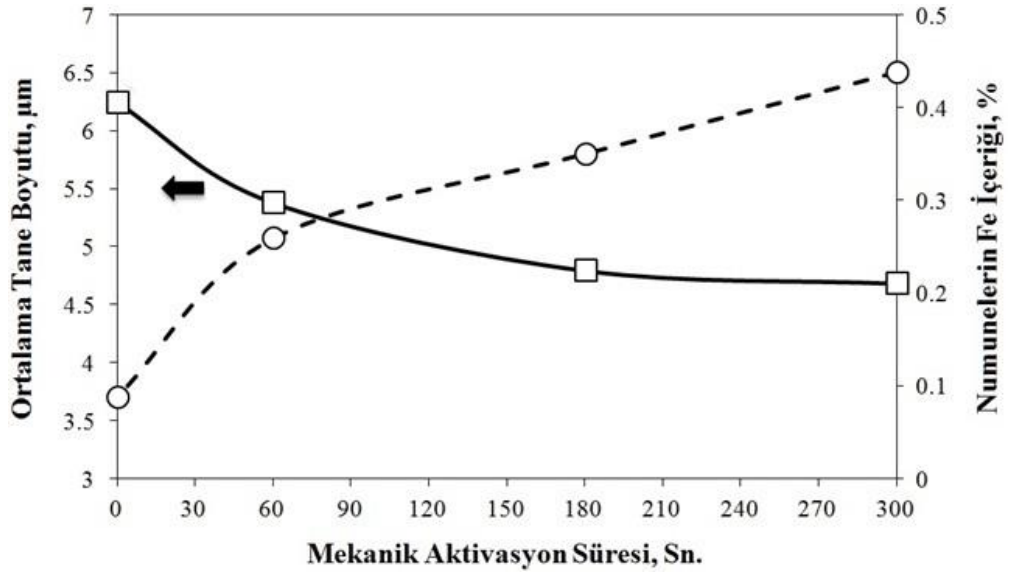


Şekil 7.44 : Başlangıçta 70 MPa basınç uygulanan ve vakum atmosferi altında SPS ile sinterlenen TiB_2 numunelerinin XRD paternleri.



Şekil 7.45 : Başlangıçta 50 MPa basınç uygulanan ve argon atmosferi altında SPS ile sinterlenen TiB₂ numunelerinin XRD paternleri.

7.2.6 Mekanik olarak aktive edilen ticari kalite TiB₂ tozlarının SPS'si



Şekil 7.46 : Halkalı öğütücü kullanılarak mekanik aktivasyon uygulanan TiB₂ tozlarının, artan aktivasyon süresi ile ortalama tane boyutunun ve öğütücü halkaları kaynaklı Fe kontaminasyonunun değişimi.

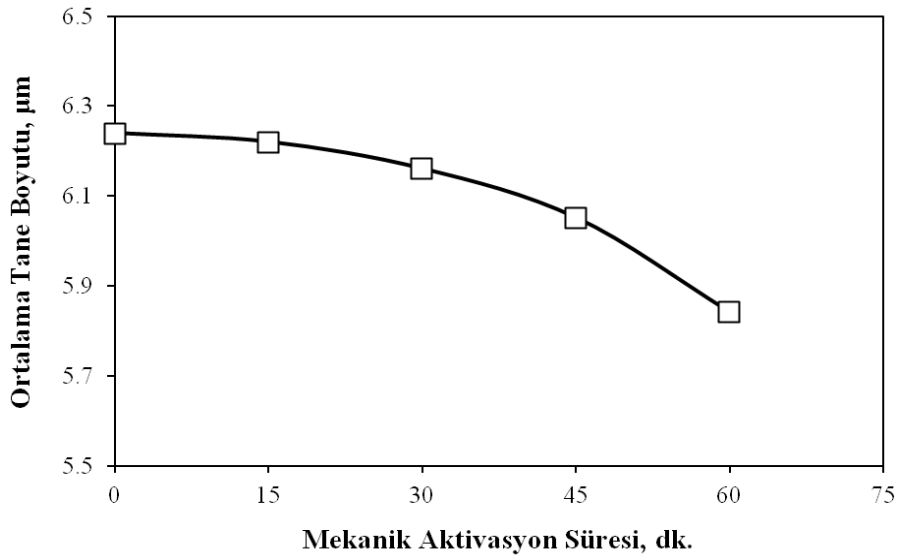
Ticari kalite TiB₂ tozlarına ilk mekanik aktivasyon denemesi halkalı öğütücü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Halkalı öğütücü ile yapılan mekanik aktivasyon çalışması 300 saniyeye kadar artan aktivasyon süreleri ile yürütülmüştür. Mekanik aktivasyon ile tozların ortalama tane boyutlarındaki değişim ve halkalı öğütücünün

hammaddesi olan demir kaynaklı kontaminasyonun değişimi Şekil 7.46 ve Çizelge 7.8’de verilmektedir.

Çizelge 7.8 : TiB₂’nin halkalı öğütücü ile gerçekleştirilen mekanik aktivasyon işleminde artan süre ile TiB₂ tozlarının ortalama tane boyutunun ve Fe kontaminasyonunun değişimi.

Mekanik Aktivasyon Süresi, sn.	Ortalama Tane Boyutu, µm	Numunelerin Fe İçeriği, %
0	6,240	0,088
60	5,377	0,259
180	4,792	0,350
300	4,681	0,438

Ancak, halkalı öğütücü ile yapılan mekanik aktivasyon çalışmaları esnasında TiB₂ tozlarında oluşan demir kontaminasyonu, farklı mekanik aktivasyon proseslerinin de denenmesini gerekli kılmıştır. İkinci mekanik aktivasyon işlemleri yüksek enerjetik atritör yardımı ile 60 dakikaya kadar artan aktivasyon sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Artan mekanik aktivasyon süreleriyle TiB₂ tozlarının ortalama tane boyutlarındaki değişim Şekil 7.47’de ve Çizelge 7.9’da gösterilmektedir.



Şekil 7.47 : Atritör kullanılarak mekanik aktivasyon uygulanan TiB₂ tozlarının, artan aktivasyon süresi ile ortalama tane boyutunun değişimi.

Çizelge 7.9 : TiB₂’nin atritör ile gerçekleştirilen mekanik aktivasyon işleminde artan süre ile TiB₂ tozlarının ortalama tane boyutunun değişimi.

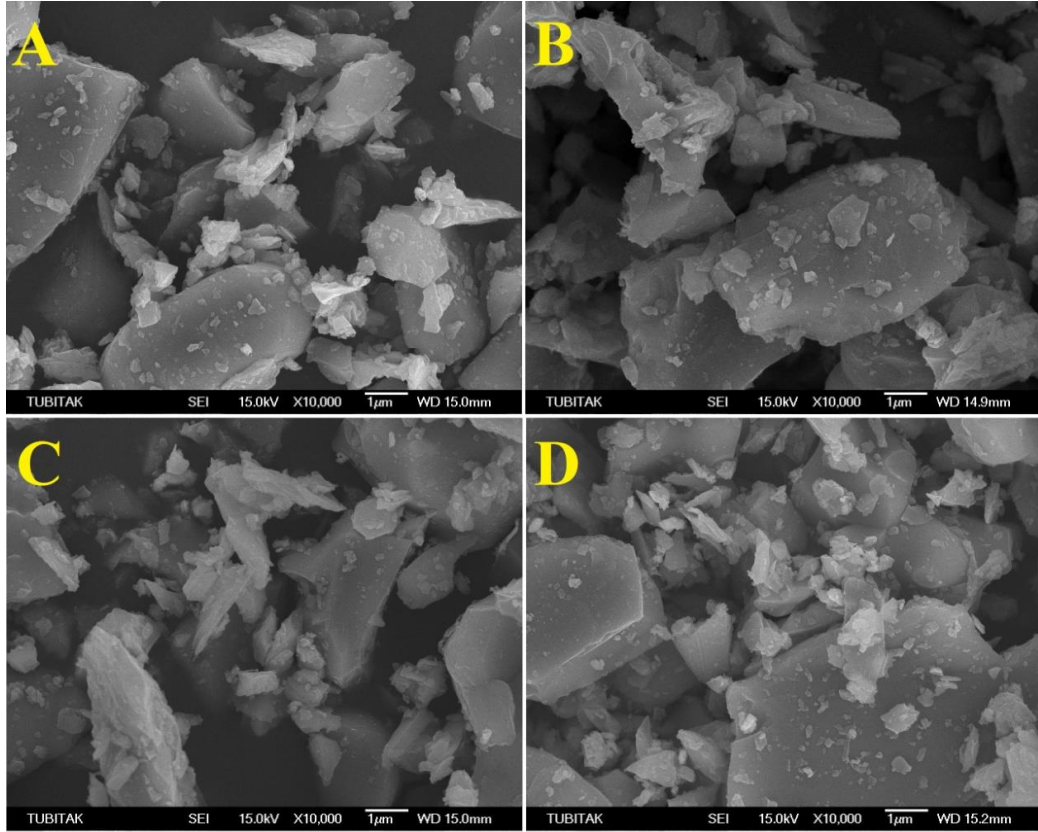
Mekanik Aktivasyon Süresi, dk.	0	15	30	45	60
Ortalama Tane Boyutu, µm	6,240	6,221	6,161	6,052	5,842

Ayrıca, 60 dakika süre ile mekanik aktivasyon uygulanan TiB₂ tozlarının kimyasal analizleri de yapılmış ve Çizelge 7.10’da verilmektedir. Kimyasal analiz

sonuçlarından görülmektedir ki numune dikkate değer biçimde, mekanik aktivasyonda kullanılan bilyalardan kaynaklı olarak W, C ve Co içermektedir. Bu nedenle atritör ile mekanik olarak aktive edilen TiB_2 tozlarının SPS ile sinterlenmesini monolitik bir sinterleme olarak değil, WC-Co katkılı bir sinterleme olarak görmek gerekmektedir. Atritör ile mekanik olarak aktive edilen TiB_2 tozlarının SEM mikrografları Şekil 7.48’de görülebilmektedir.

Çizelge 7.10 : Atritör kullanarak 60 dk. süre ile mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulan TiB_2 tozunun W, C ve Co içeriği.

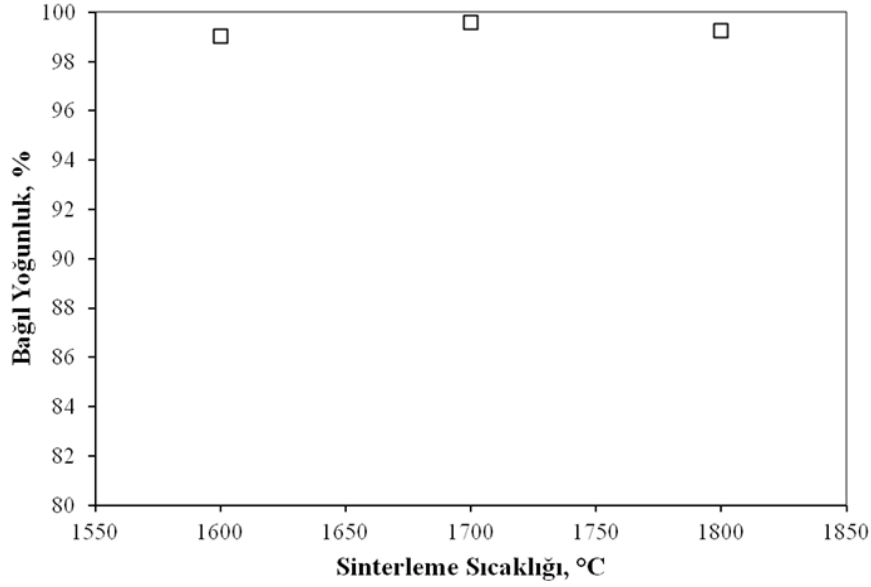
W	C	Co
2,150	0,443	0,260



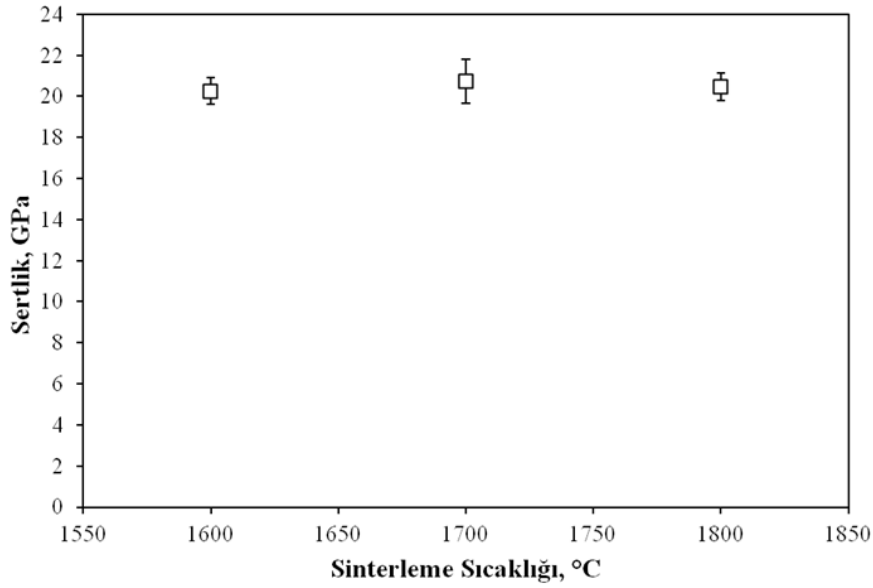
Şekil 7.48 : Atritör kullanılarak mekanik aktivasyon uygulanan TiB_2 tozlarının SEM mikrografları (A: 15 dk., B: 30 dk., C: 45 dk., D: 60 dk.).

Atritör ile mekanik olarak aktive edilen TiB_2 tozları, başlangıçta uygulanan 50 MPa sinterleme basıncı ve argon atmosferi altında, 1600 °C, 1700 °C ve 1800 °C sinterleme sıcaklıklarında SPS ile sinterlenmiştir. Sinterleme deneyleri daha önceki SPS deneylerinde de olduğu gibi 5 dk. süre ile gerçekleştirilmiştir. Sadece 1800 °C’de yürütülen deneysel çalışma, sinterlenen numunede ergimenin başlangıcından dolayı 3. dakikada durdurulmuştur.

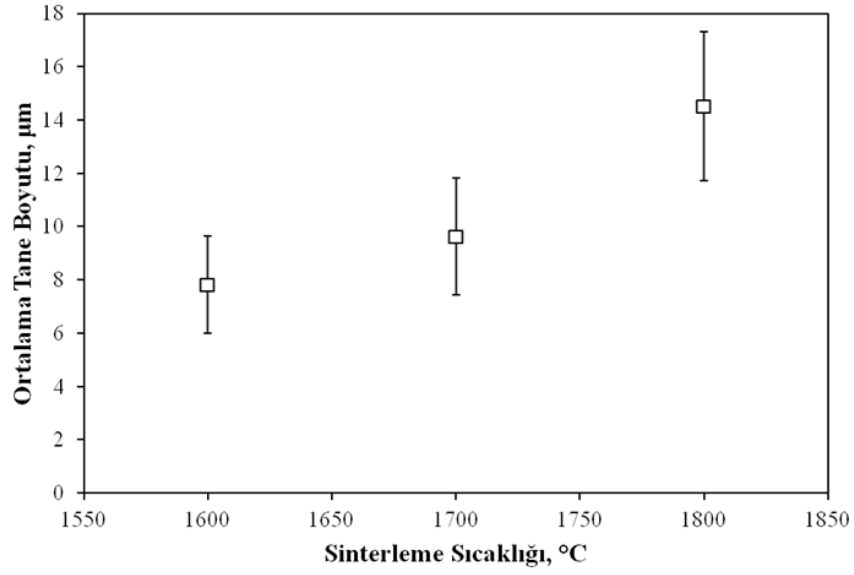
Mekanik aktivasyon sonrası SPS ile sinterlenen TiB_2 numunelerinin, artan sinterleme sıcaklığı ile yoğunluk değerlerinin değişimi Şekil 7.49’da, sertlik değerlerinin değişimi Şekil 7.50’de, ortalama tane boyutlarının değişimi Şekil 7.51 ve kırılma tokluğu değerlerinin değişimi ise Şekil 7.52’de verilmektedir. Ayrıca, tüm yoğunluk, sertlik, ortalama tane boyutu ve kırılma tokluğu değerlerinin artan sinterleme sıcaklıkları ile değişimi Çizelge 7.11’de gösterilmektedir.



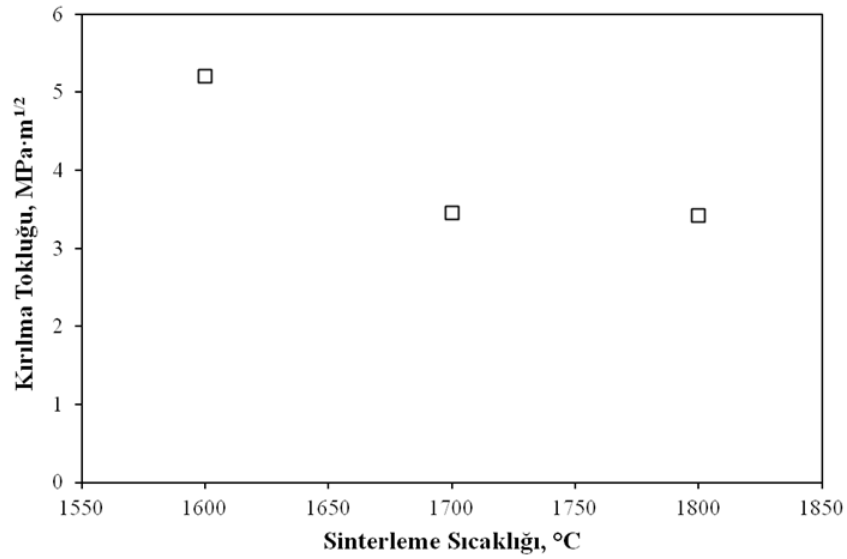
Şekil 7.49 : Başlangıçta 50 MPa basınç uygulanan ve argon atmosferi altında SPS ile sinterlenen mekanik olarak aktive edilmiş TiB_2 numunelerinin yoğunluk değerlerinin artan sinterleme sıcaklıkları ile değişimi.



Şekil 7.50 : Başlangıçta 50 MPa basınç uygulanan ve argon atmosferi altında SPS ile sinterlenen mekanik olarak aktive edilmiş TiB_2 numunelerinin sertlik değerlerinin artan sinterleme sıcaklıkları ile değişimi.



Şekil 7.51 : Başlangıçta 50 MPa basınç uygulanan ve argon atmosferi altında SPS ile sinterlenen mekanik olarak aktive edilmiş TiB_2 numunelerinin ortalama tane boyutu değerlerinin artan sinterleme sıcaklıkları ile değişimi.



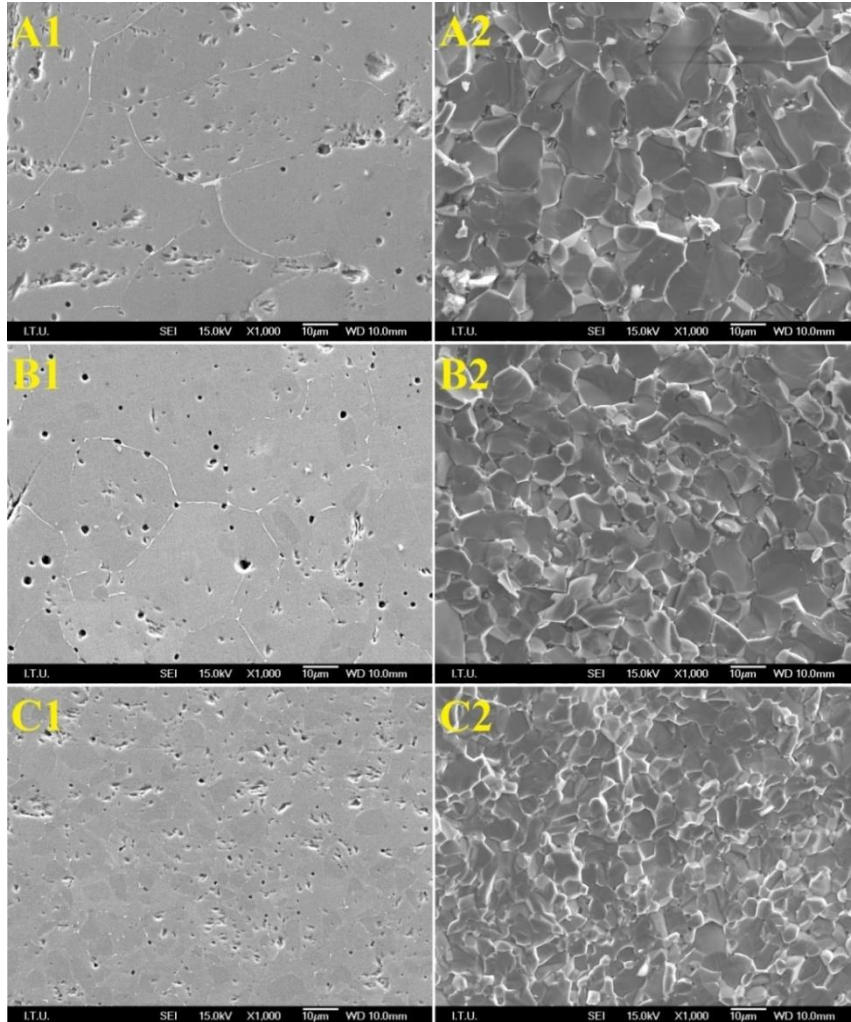
Şekil 7.52 : Başlangıçta 50 MPa basınç uygulanan ve argon atmosferi altında SPS ile sinterlenen mekanik olarak aktive edilmiş TiB_2 numunelerinin kırılma tokluğu değerlerinin artan sinterleme sıcaklıkları ile değişimi.

Çizelge 7.11 : Başlangıçta 50 MPa basınç uygulanan ve argon atmosferi altında SPS ile sinterlenen mekanik olarak aktive edilmiş TiB_2 numunelerinin mekanik özelliklerinin artan sinterleme sıcaklıkları ile değişimi.

Sinterleme Sıcaklığı, °C	1600	± σ	1700	± σ	1800*	± σ
Bağıl Yoğunluk, %	99,04		99,57		99,23	
Sertlik, GPa	20,26	0,66	20,73	1,08	20,46	0,68
Ortalama Tane Boyutu, µm	7,82	1,83	9,63	2,18	14,52	2,80
Kırılma Tokluğu, MPa·m ^{1/2}	5,20		3,45		3,42	

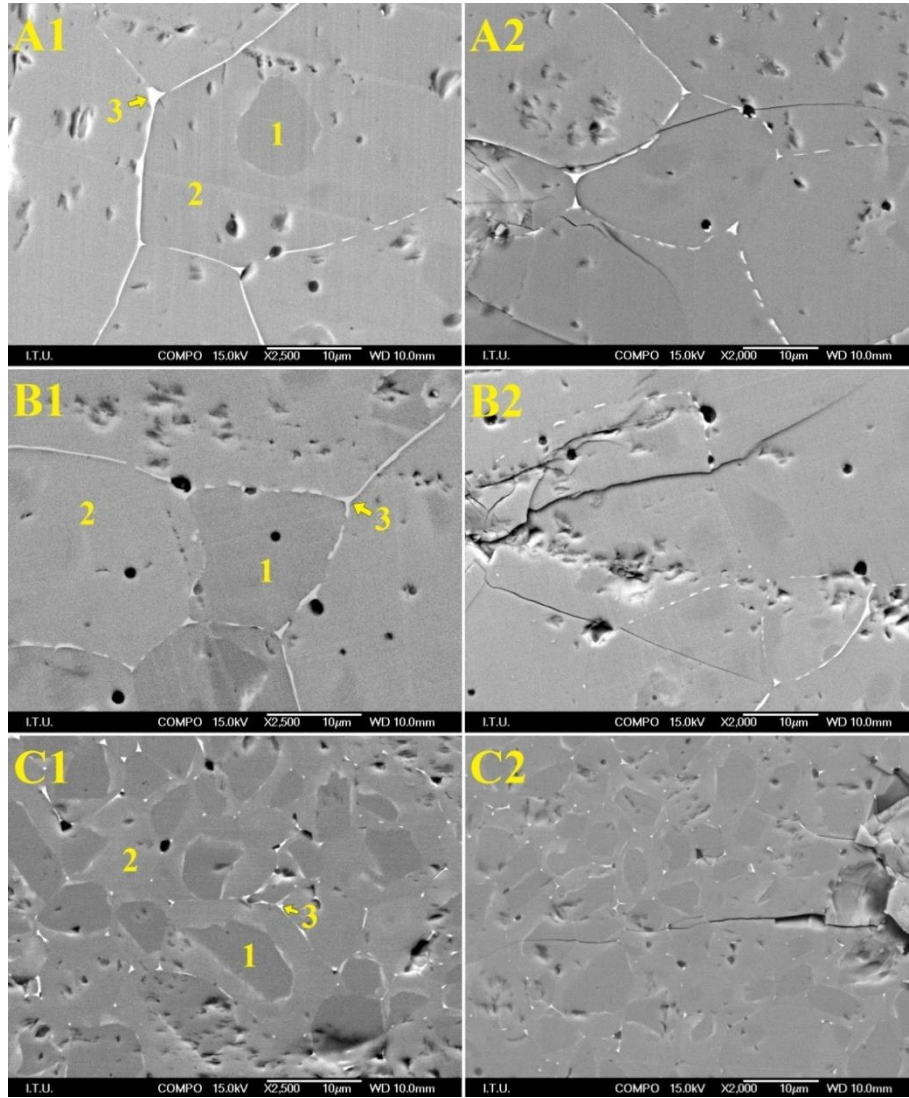
*Deney ergime başlangıcından dolayı 3. dakikada kesilmiştir.

TiB₂ tozlarının mekanik aktivasyon işleminin ve bu esnada gerçekleşen WC-Co ilavesinin TiB₂'nin sinterleme sonrası elde edilen yoğunluk ve sertlik değerlerini yükselttiği, buna karşılık kırılma tokluğu değerlerini düşürdüğü gözlemlenmiştir. 1800 °C sinterleme sıcaklığında sinterlenen numunede, 1700 °C'de sinterlenene göre daha düşük yoğunluk ve sertlik değerlerinin elde edilmesi 1800 °C sıcaklıktaki deneysel çalışmanın numunede ergime başlangıcı sebebi ile 3. dakikada kesilmesi ile alakalıdır. Numunelerde ölçülen kırılma tokluğu değerlerinin düşüşünün de numunelerin ortalama tane boyutlarındaki artış ile bağlantılı olduğu düşünülmektedir. Sinterlenen numunelerde, boyun oluşumu ve kompaktlaşma arttıkça kırılma tokluğunun yükselmekte olduğu düşünülmektedir. Ancak, tane büyümesinin de kırılma tokluğunu düşürdüğü bilinmektedir.



Şekil 7.53 : Başlangıçta 50 MPa basınç uygulanan ve argon atmosferi altında SPS ile sinterlenen mekanik olarak aktive edilmiş TiB₂ numunelerinin SEM mikrografları (**A1:** 1800 °C parlatılmış yüzey, **A2:** 1800 °C kırık yüzey, **B1:** 1700 °C parlatılmış yüzey, **B2:** 1700 °C kırık yüzey, **C1:** 1600 °C parlatılmış yüzey, **C2:** 1600 °C kırık yüzey).

Şekil 7.53'te mekanik aktivasyon sonrası SPS ile sinterlenen TiB_2 numunelerinin parlatılmış yüzey ve kırık yüzey SEM görüntüleri görülmektedir. Sinterlenen yapılar monolitik olarak sinterlenmiş TiB_2 numunelerine göre çok daha az porozite içermektedir. Ayrıca, tane içlerinin ve tane sınırlarının farklı kompozisyonlarda olduğu da tespit edilmiştir (Şekil 7.54, Çizelge 7.12). Sinterlenen numunelerde iki farklı tane yapısı gözlemlenmektedir. Koyu renk taneler ağırlıklı olarak TiB_2 yapısındayken açık renk taneler düşük miktarda W içermektedir. Tane sınırları ise WC-Co ağırlıklıdır ve düşük miktarda TiB_2 içermektedir.



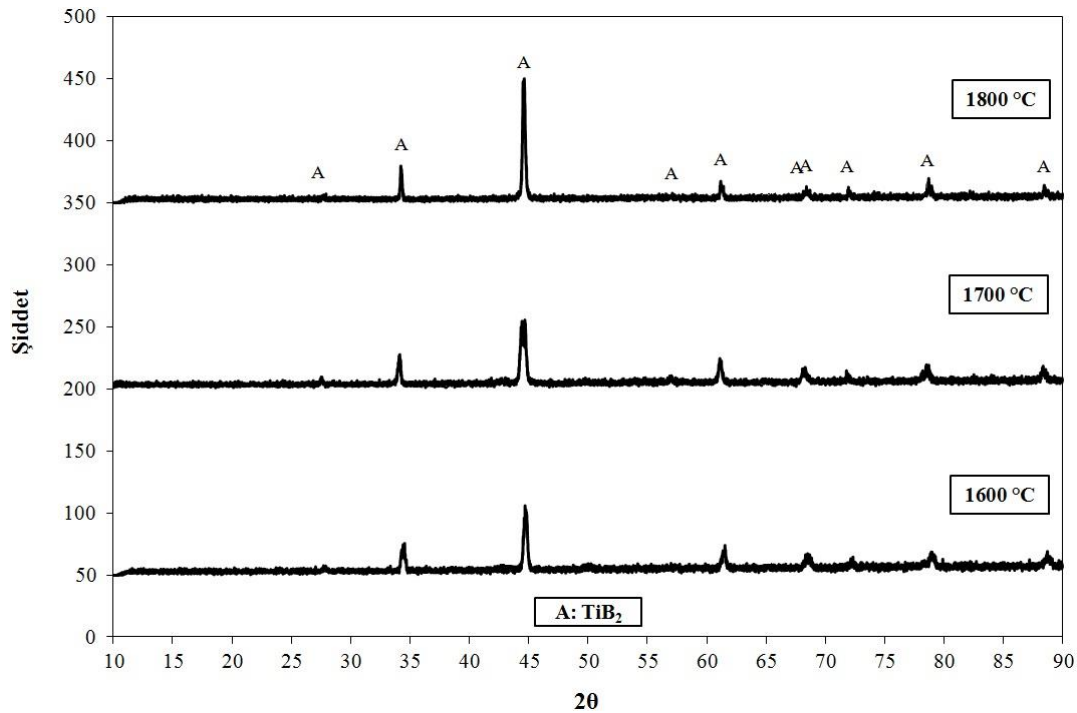
Şekil 7.54 : Başlangıçta 50 MPa basınç uygulanan ve argon atmosferi altında SPS ile sinterlenen mekanik olarak aktive edilmiş TiB_2 numunelerinde EDS bölgelerinin ve çatlak ilerlemesinin SEM mikrografları (**A1:** 1800 °C EDS bölgeleri, **A2:** 1800 °C çatlak ilerlemesi, **B1:** 1700 °C EDS bölgeleri, **B2:** 1700 °C çatlak ilerlemesi, **C1:** 1600 °C EDS bölgeleri, **C2:** 1600 °C çatlak ilerlemesi,).

Şekil 7.54'te sinterlenen numunelerde sertlik ölçümlerinden kaynaklanan çatlakların ilerleyişi de verilmektedir. Çatlak boyutlarından kırılma tokluğu değerleri Anstis formülasyonu ile belirlenmiştir. Ayrıca ilgili şekilden çatlak ilerleyişinin transgranüler tipte olduğu görülmektedir.

Çizelge 7.12 : Başlangıçta 50 MPa basınç uygulanan ve argon atmosferi altında SPS ile sinterlenen mekanik olarak aktive edilmiş TiB_2 numunelerinin EDS sonuçları.

Analiz Bölgesi	Ti, %	B, %	W, %	C, %	Co, %
A1-1	64,87	35,13			
A1-2	63,89	36,11			
A1-3	14,64	38,45			46,90
B1-1	64,50	33,31	2,18		
B1-2	64,58	33,84	1,58		
B1-3	46,23	32,48	1,00		20,29
C1-1	65,14	34,86			
C1-2	65,15	34,84	0,01		
C1-3	47,60	32,25	2,85	4,66	12,65

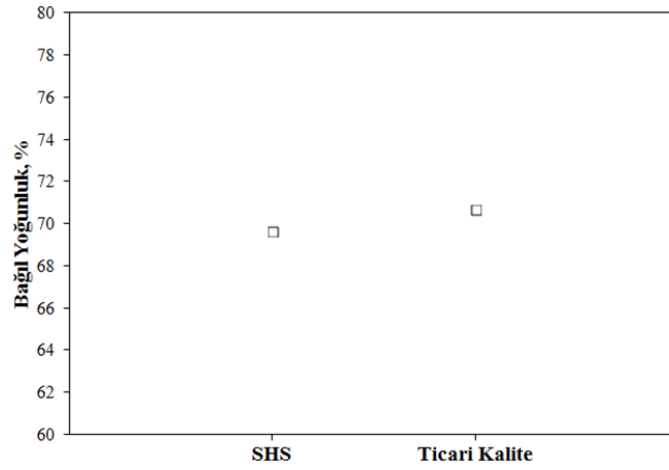
Şekil 7.55'de sinterlenen numunelerin XRD paternleri gösterilmektedir. XRD paternlerinde WC-Co fazı düşük konsantrasyonda olması sebebi ile tespit edilememektedir.



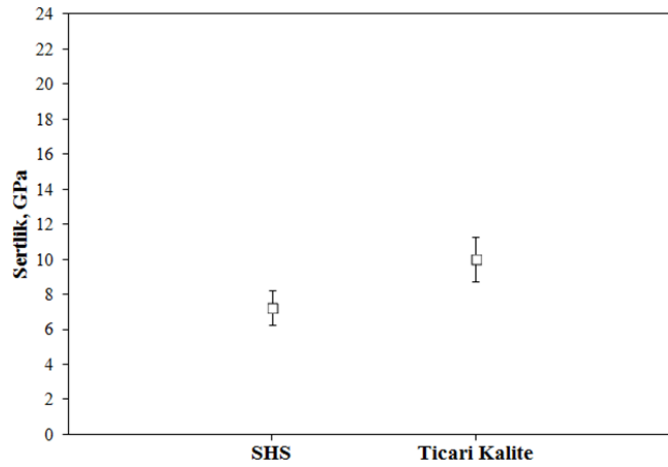
Şekil 7.55 : Başlangıçta 50 MPa basınç uygulanan ve argon atmosferi altında SPS ile sinterlenen mekanik olarak aktive edilmiş TiB_2 numunelerinin XRD paternleri.

7.2.7 SHS ile sentezlenen TiB₂ tozlarının basınçsız sinterleme ile sinterlenmesi

SHS ile sentezlenen ve ticari olarak temin edilip daha önceki SPS deneylerinde kullanılan TiB₂ tozları basınçsız sinterleme ile sinterlenmiştir. TiB₂ tozlarının 1500 °C’de, 60 dk. süre ile ve argon atmosferi altında gerçekleştirilen basınçsız sinterleme deneylerinden sonra elde edilen yoğunluk ve sertlik değerleri sırası ile Şekil 7.56 ve Şekil 7.57’de verilmektedir. Şekil 7.58’de iki farklı tipteki TiB₂ tozuna ait sinterleme esnasında ağırlık değişimleri verilmektedir. Ayrıca söz konusu tüm sonuçlar, Çizelge 7.13’te de gösterilmektedir. Numunelerin yoğunluk değerleri %70 civarındadır. Buna karşılık ticari kalite TiB₂ tozunun sertlik değeri 10,01 GPa, SHS ile sentezlenen TiB₂’nin ki ise 7,26 GPa ölçülmüştür.



Şekil 7.56 : 1500 °C sıcaklıkta ve argon atmosferi altında, 60 dakika süre ile basınçsız sinterleme yöntemi kullanılarak sinterlenen SHS ile sentezlenmiş ve ticari kalite TiB₂ numunelerinin bağıl yoğunluk değerleri.

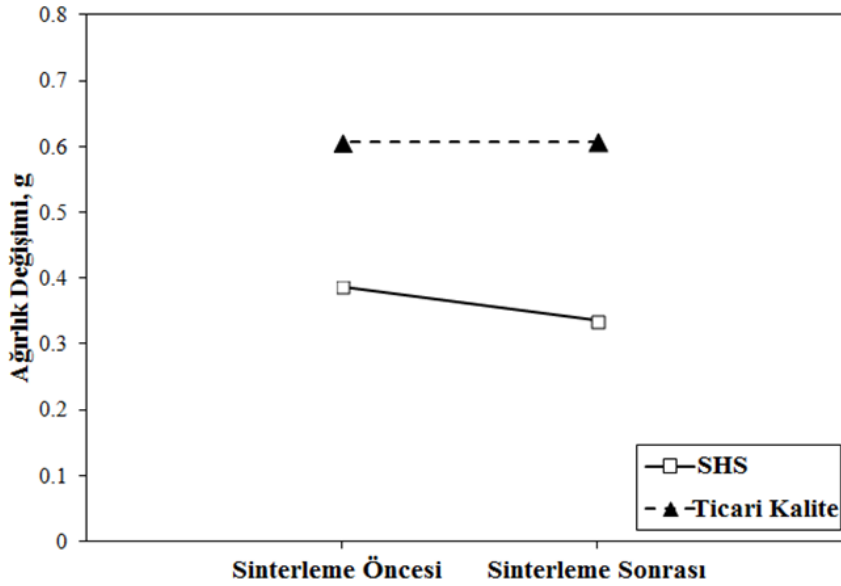


Şekil 7.57 : 1500 °C sıcaklıkta ve argon atmosferi altında, 60 dakika süre ile basınçsız sinterleme yöntemi kullanılarak sinterlenen SHS ile sentezlenmiş ve ticari kalite TiB₂ numunelerinin sertlik değerleri.

Çizelge 7.13 : 1500 °C sıcaklıkta ve argon atmosferi altında, 60 dakika süre ile basınçsız sinterleme yöntemi kullanılarak sinterlenen SHS ile sentezlenmiş ve ticari kalite TiB₂ numunelerinin yoğunluk, sertlik ve ağırlık değişimi değerleri.

TiB ₂ Tipi	Bağıl Yoğunluk, %	Sertlik, GPa	Ağırlık Değişimi, %
SHS	69,67	7,26	-13,44
Ticari Kalite	70,68	10,01	+0,17

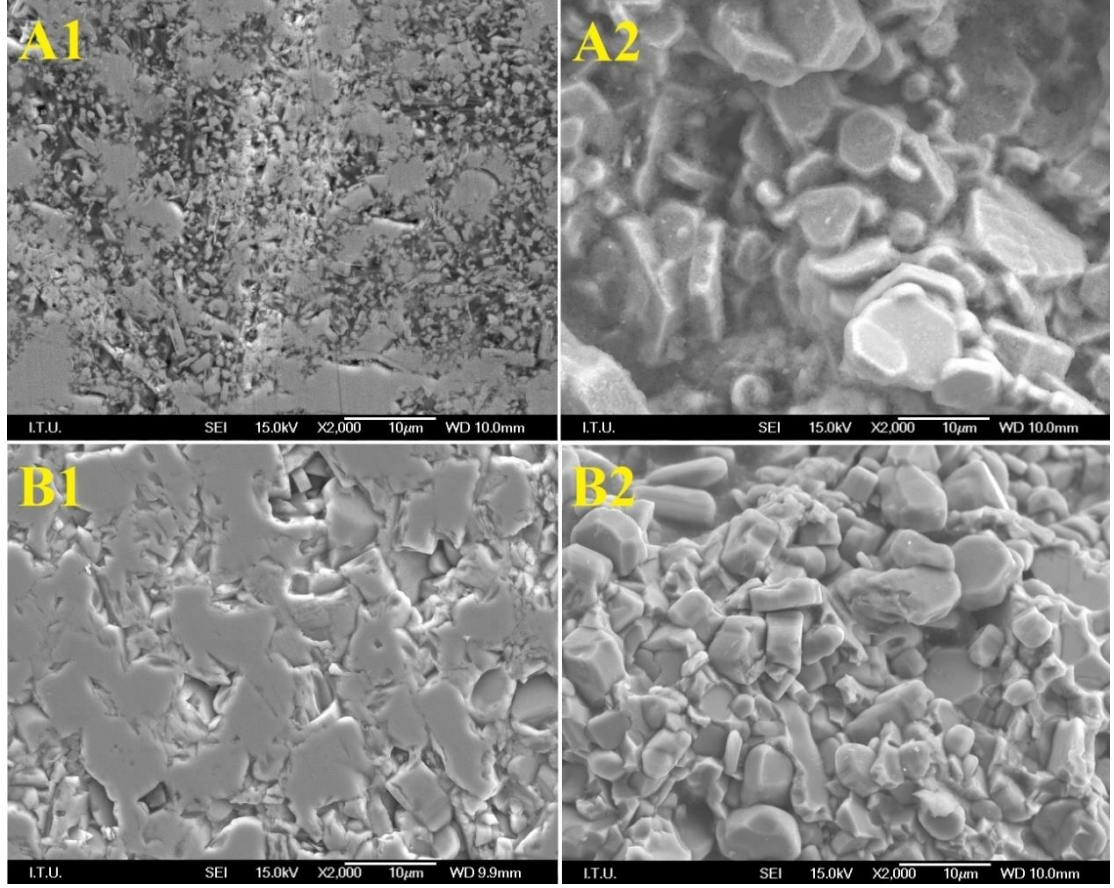
Şekil 7.58’de gösterildiği üzere SHS ile sentezlenen TiB₂ tozlarında sinterleme esnasında %13,44’lük bir ağırlık azalması tespit edilmiştir. Bunun sebebinin SHS ile sentezlenen tozlardaki uçucu B_xO_y bileşiklerinin, yükselen sıcaklık ile sinterlenen yapıdan uzaklaşması olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, Şekil 7.59’dan sinterlenen numunelerin poroziteli ve TiB₂ tanelerinin hekzagonal bir yapıda olduğu görülebilmektedir. Sinterlenen numunelerin EDS sonuçlarından da anlaşılmaktadır ki sinterleme esnasında numuneler oksidasyona da uğramıştır (Çizelge 7.14).



Şekil 7.58 : 1500 °C sıcaklıkta ve argon atmosferi altında, 60 dakika süre ile basınçsız sinterleme yöntemi kullanılarak sinterlenen SHS ile sentezlenmiş ve ticari kalite TiB₂ numunelerinin sinterleme esnasında ağırlık değişimleri.

Çizelge 7.14 : 1500 °C sıcaklıkta ve argon atmosferi altında, 60 dakika süre ile basınçsız sinterleme yöntemi kullanılarak sinterlenen SHS ile sentezlenmiş ve ticari kalite TiB₂ numunelerinin EDS sonuçları.

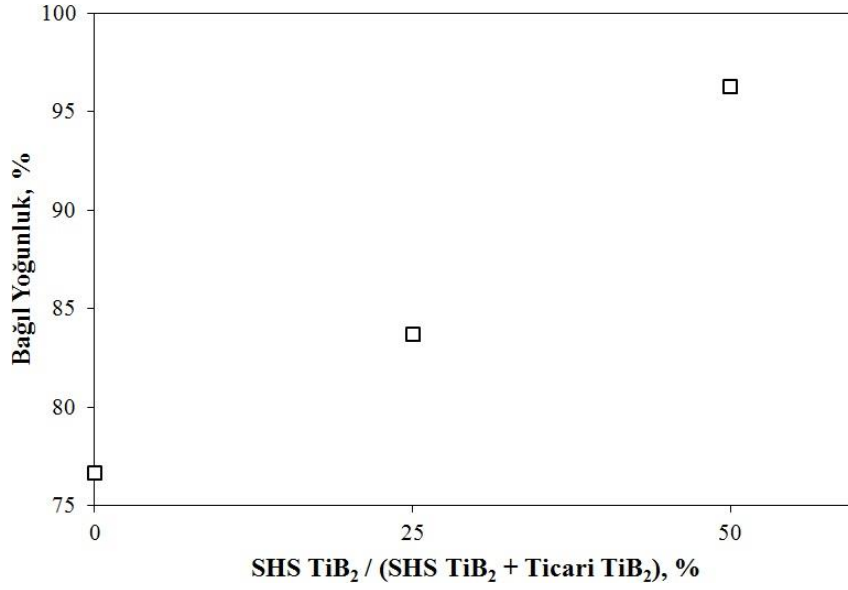
TiB ₂ Tipi	Ti, %	B, %	O, %	Mg, %
SHS	49,85	14,23	34,54	1,39
Ticari Kalite	64,19	28,18	7,62	N/A



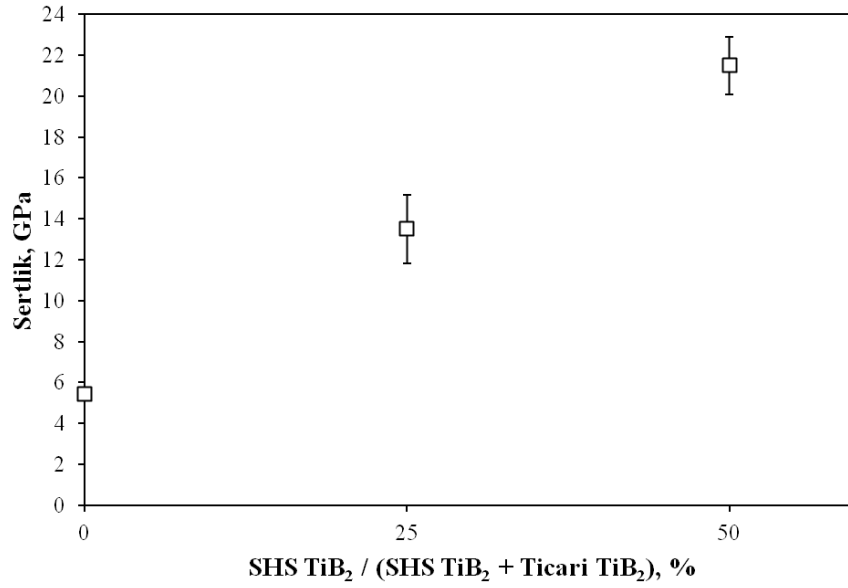
Şekil 7.59 : 1500 °C sıcaklıkta ve argon atmosferi altında, 60 dakika süre ile basınçsız sinterleme yöntemi kullanılarak sinterlenen SHS ile sentezlenmiş ve ticari kalite TiB₂ numunelerinin SEM mikrografları (**A1:** SHS parlatılmış yüzey, **A2:** SHS kırık yüzey, **B1:** Ticari kalite parlatılmış yüzey, **B2:** Ticari kalite kırık yüzey).

7.2.8 SHS ile sentezlenen TiB₂ tozlarının SPS ile sinterlenmesi

SHS ile sentezlenen TiB₂ tozları, ağırlıkça %25 ve %50 oranlarında ticari kalite TiB₂ tozlarına karıştırılarak SPS ile sinterlenmiştir. SPS çalışmaları, başlangıçta uygulanan 50 MPa sinterleme basıncı ile argon atmosferi altında ve 1600 °C’de gerçekleştirilmiştir. Uygulanan diğer SPS parametreleri, 150 °C/dk. ısıtma hızı ve 5 dk. sinterleme süresi olarak seçilmiştir ve bu değerler ticari kalite TiB₂ tozlarının monolitik olarak SPS ile sinterlenmesi deneylerinde uygulanan sabit sinterleme parametreleri ile aynıdır. Sinterlenen numunelerde ölçülen yoğunluk ve sertlik sonuçları sırası ile Şekil 7.60’da, Şekil 7.61’de ve Çizelge 7.15’de verilmektedir. İlgili şekillerde ve çizelgede %0 SHS ile sentezlenen TiB₂ kullanılarak sinterlenmiş numuneden elde edilen yoğunluk ve sertlik sonuçları Bölüm 7.2’de incelenen sonuçlardan elde edilmiş ve karşılaştırma amacı ile bu bölüme de eklenmiştir.



Şekil 7.60 : Başlangıçta 50 MPa basınç uygulanan ve argon atmosferi altında 1600 °C’de SPS ile sinterlenen TiB₂ numunelerinin bağıl yoğunluk değerlerinin artan SHS ile sentezlenen TiB₂ oranları ile değişimi.

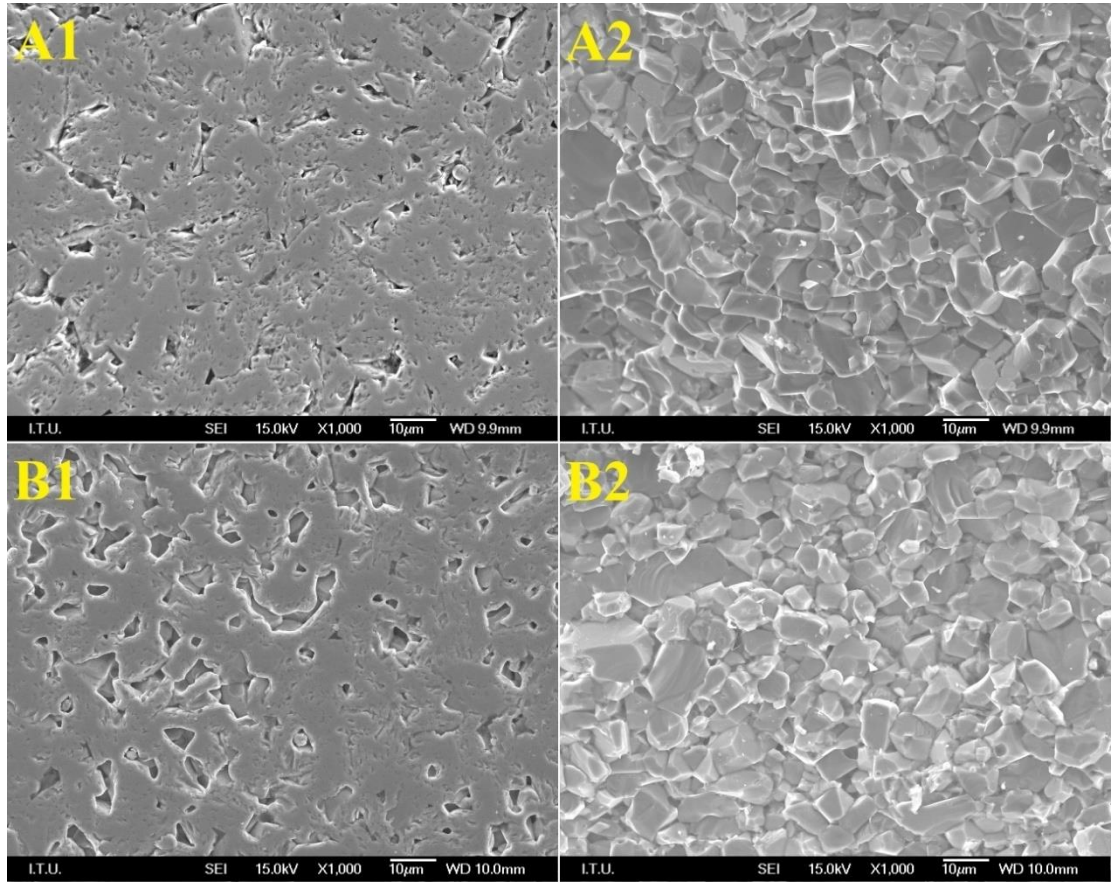


Şekil 7.61 : Başlangıçta 50 MPa basınç uygulanan ve argon atmosferi altında 1600 °C’de SPS ile sinterlenen TiB₂ numunelerinin sertlik değerlerinin artan SHS ile sentezlenen TiB₂ oranları ile değişimi.

Çizelge 7.15 : Başlangıçta 50 MPa basınç uygulanan ve argon atmosferi altında 1600 °C’de SPS ile sinterlenen TiB₂ tozlarının sinterleme sonrası yoğunluk ve sertlik değerleri.

Ölçülen Özellik	SHS ile Sentezlenen TiB ₂ Tozlarının Sinterlenecek Karışımdaki Oranı					
	%0	± σ	%25	± σ	%50	± σ
Bağıl Yoğunluk, %	76,75		83,75		96,34	
Sertlik, GPa	5,41	0,19	13,49	1,68	21,48	1,40

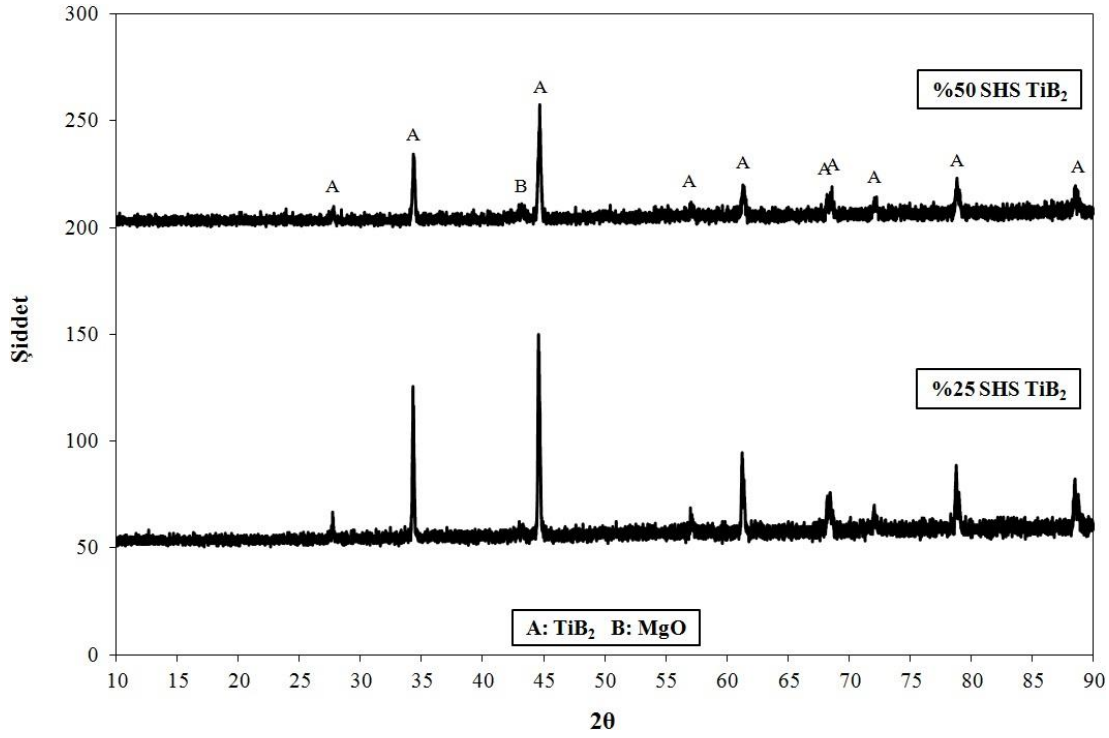
Ağırlıkça %50 SHS ile sentezlenmiş TiB_2 tozları içeren ve monolitik olarak SPS kullanılarak 1600 °C’de sinterlenen numunede ölçülen %96,34 bağıl yoğunluk ve 21,48 GPa sertlik değerleri, TiB_2 ’nin monolitik olarak SPS’inde ulaşılan en yüksek yoğunluk ve sertlik değerleridir. Sinterlenen numunelerin parlatılmış yüzey ve kırık yüzey SEM mikrografları Şekil 7.62’te gösterilmektedir. Ayrıca, SEM ile elde edilen EDS analiz sonuçları da Çizelge 7.16’da verilmektedir. Şekil 7.63’de verilen sinterlenen numunelerin XRD paternlerinden ve EDS sonucundan numunelerin büyük ölçüde TiB_2 ’den oluştuğu anlaşılmaktadır.



Şekil 7.62 : Başlangıçta 50 MPa basınç uygulanan, argon atmosferi altında 1600 °C’de SPS ile sinterlenen ve değişen oranlarda SHS ile sentezlenmiş TiB_2 içeren numunelerin SEM mikrografları (**A1:** %50 SHS parlatılmış yüzey, **A2:** %50 SHS kırık yüzey, **B1:** %25 SHS parlatılmış yüzey, **B2:** %25 SHS kırık yüzey).

Çizelge 7.16 : Başlangıçta 50 MPa basınç uygulanan, argon atmosferi altında 1600 °C’de SPS ile sinterlenen ve değişen oranlarda SHS ile sentezlenmiş TiB_2 içeren numunelerin EDS sonuçları (ağ.%).

Numune	Ti	B	O	Mg
%50 SHS	62,86	34,27	2,45	0,42
%25 SHS	65,30	32,44	1,98	0,28

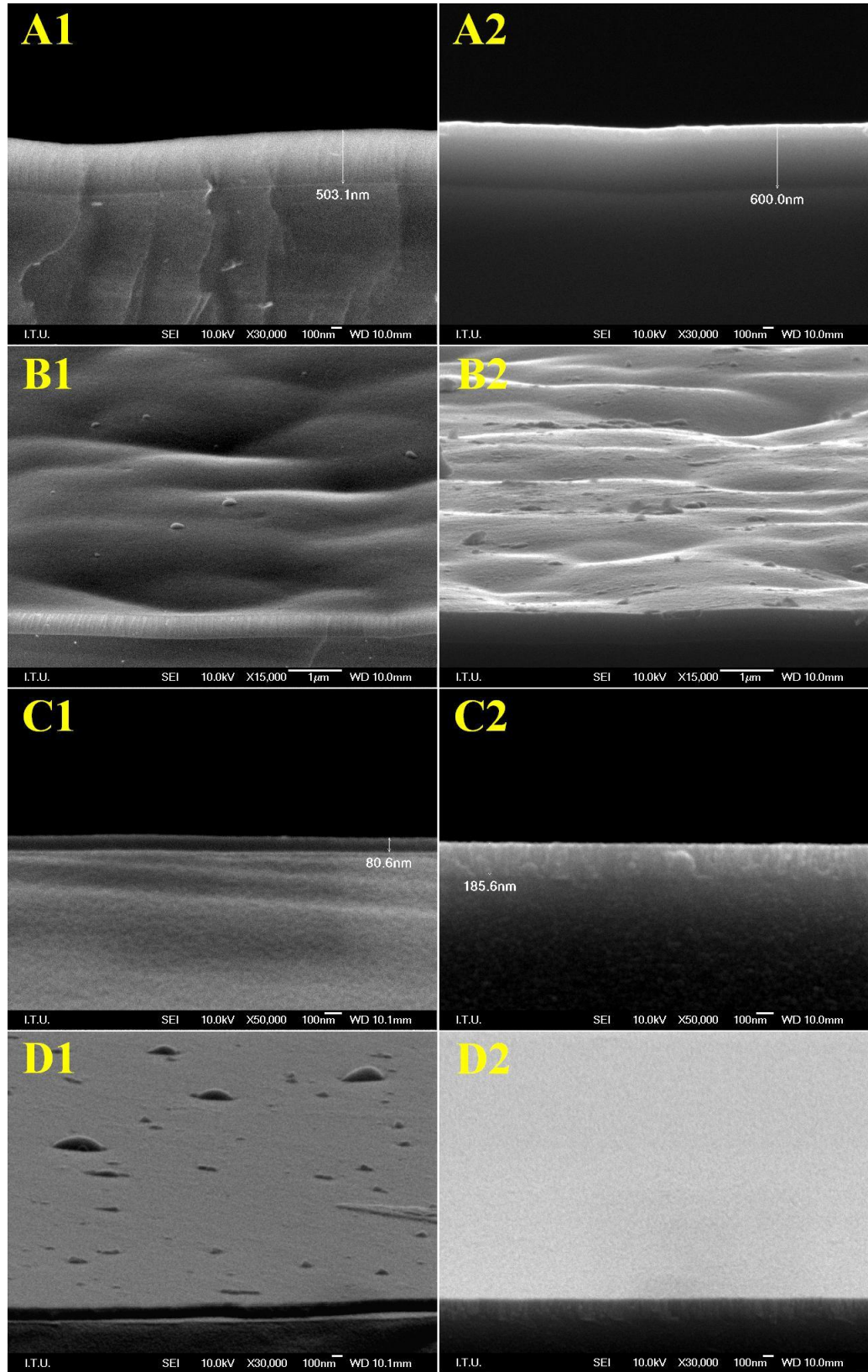


Şekil 7.63 : Başlangıçta 50 MPa basınç uygulanan, argon atmosferi altında 1600 °C’de SPS ile sinterlenen ve değişen oranlarda SHS ile sentezlenmiş TiB_2 içeren numunelerin XRD paternleri.

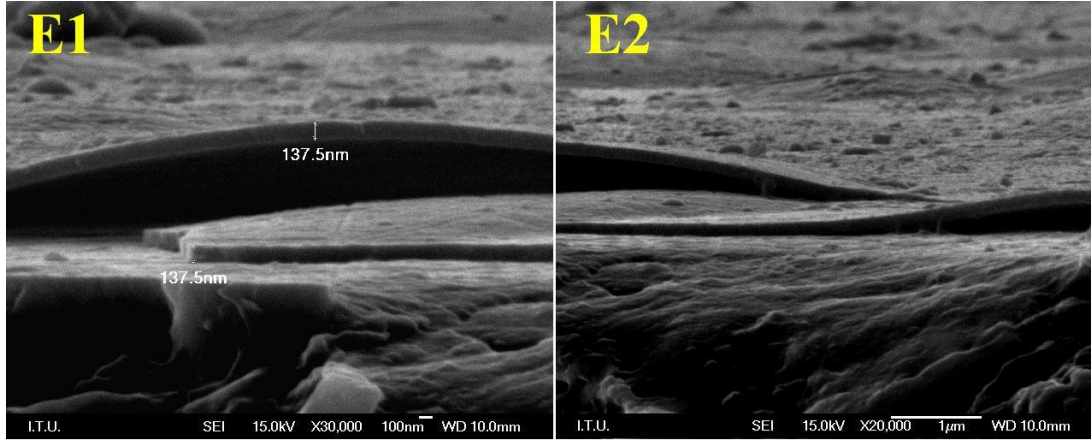
7.3 PVD Çalışmalarının Sonuçları

Ticari kalite TiB_2 tozlarının SPS ile sinterlenmesi ile üretilen PVD hedef malzemesi ile yapılan ince film kaplamaların SEM mikrografları Şekil 7.64’te ve Şekil 7.65’te, üretilen kaplamaların kalınlıkları ve EDS ile tespit edilmiş Ti ve B konsantrasyonları ise Çizelge 7.17’de gösterilmektedir.

Magnetron sıçratma prosesi silisyum ve cam altlıkların üzerlerine 20 ve 30 dakikalık süreler ile, yüksek hız çeliği altlık üzerine ise 20 dakika proses süresi ile uygulanmıştır. PVD işlemi sonucu hem SEM mikrograflarından hem de EDS sonuçlarından TiB_2 ince film kaplamaların tüm altlık yüzeylerinde başarılı bir şekilde biriktirilebildiği görülebilmektedir. Üretilen en ince kaplama 80,6 nm ile cam altlık üzerine ve 20 dakikalık kaplama süresi sonunda elde edilmiştir. Buna karşılık, en kalın kaplama, 600,0 nm ile silisyum altlık üzerine 30 dakikalık kaplama süresi sonunda üretilmiştir.



Şekil 7.64 : Magnetron sıçratma tekniği ile üretilen TiB₂ ince film kaplamaların SEM mikrografları (**A1, B1:** Silisyum altlık, 20 dk., **A2, B2:** Silisyum altlık, 30 dk., **C1, D1:** Cam altlık, 20 dk., **C2, D2:** Cam altlık, 30 dk.).



Şekil 7.65 : Magnetron sıçratma tekniği ile üretilen TiB_2 ince film kaplamaların SEM mikrografları (**Devam**) (**E1:** Yüksek hız çeliği altlık, 20 dk., 30.000X büyütme, **E2:** Yüksek hız çeliği altlık, 20 dk., 20.000X büyütme).

Çizelge 7.17 : Magnetron sıçratma tekniği ile üretilen TiB_2 ince film kaplamaların farklı kaplama sürelerinde ve farklı altlık malzemelerde elde edilen EDS sonuçları.

Altlık Malzeme	Kaplama Süresi, dk.	Kaplama Kalınlığı, nm	Ti, %	B, %
Silisyum	20	503,1	0,96	N/A
Silisyum	30	600,0	10,86	N/A
Cam	20	80,6	3,62	25,66
Cam	30	185,6	24,63	17,66
Y.H.Ç.*	20	137,5	6,26	24,35

*Yüksek hız çeliği.

8. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN SONUÇLARININ İRDELENMESİ

8.1 SHS Çalışmalarının Sonuçlarının İrdelenmesi

8.1.1 Termodinamik modelleme çalışmaları

SHS deneylerinden önce FactSage termodinamik simülasyon yazılımı kullanılarak gerçekleştirilen modelleme çalışmaları, SHS deneylerinin dizaynı açısından yol gösterici olmuştur. Fonksiyonel ilavesiz SHS deneylerinin adyabatik sıcaklığı 1964 °C olarak hesaplanmıştır. Bu değer reaksiyonların kendiliğinden ilerleyen karaktere sahip oldukları 1527 °C adyabatik sıcaklık değerinin üstündedir. Fonksiyonel ilaveler ile adyabatik sıcaklığın sürekli düşeceği ön görülmüştür. Tüm deneysel çalışmalar için en düşük adyabatik sıcaklık %5,0 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ilavesinde 1920 °C olarak hesaplanmıştır. Yani tüm SHS deneysel çalışmalarının adyabatik sıcaklıkları, 1527 °C sınırının üstünde olduğu için tüm reaksiyonların kendiliğinden ilerleyen karakterde olması beklenmektedir. Pratikte de tüm deneysel çalışmalarda SHS reaksiyonları gerçekleşmiş ve sorunsuz şekilde kendiliğinden ilerlemiştir.

Modelleme çalışmalarında, açık atmosfer ve argon atmosferi altında, çeşitli Mg stokiyometrilinde gerçekleştirilen deneylerde, çeşitli oranlarda MgO , TiB_2 , $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$, TiO ve gaz fazında Mg oluşacağı ön görülmüştür. Deneysel çalışmaların XRD paternlerinde ise MgO , TiB_2 ve $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ fazlarına ek olarak $\text{Mg}[(\text{MgTi})\text{O}_4]$ görülmektedir. Mg gaz fazında olduğu için ilgili SHS ürünlerinde olmadığı düşünülmektedir. Teoride, normal şartlar altındaki SHS reaksiyonlarında reaktanlar ile katı fazdaki ürünlerin kütleleri eşittir. Ancak, SHS reaksiyonlarının ekzotermik doğası reaksiyon esnasında bir miktar saçılmaya da neden olmakta, bu yüzden ürünlerin miktarından gaz halinde sistemi terk eden Mg hakkında çıkarımda bulunmak imkansız hale gelmektedir. Ayrıca, FactSage modellemelerinde öngörülen TiO fazının, açılımı $2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ olan $\text{Mg}[(\text{MgTi})\text{O}_4]$ fazının içerisindeki titanyum oksit yapısı ile ilgili olduğu düşünülmektedir. NaCl ilaveli deneysel çalışmaların simülasyonlarında az miktarda olması öngörülen, ancak pratikte SHS ürünlerinin paternlerinde rastlanmayan MgCl_2 ve Na fazları da yine gaz fazındadır. XRD

paternlerinde bulunmamaları gaz fazında olmaları ya da az miktarda olup paternde tespit edilememeleri ile açıklanabilmektedir. Ancak modellemede gaz fazında olması öngörülen Mg fazı, bu kez SHS ürünlerinin XRD paternlerinde yer almaktadır ki bu da Mg'nin yüksek konsantrasyonda olmasına paralel olarak bir kısmının sistemi terk edmeden kondanse olması ile açıklanabilir. $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ilaveli deneysel çalışmalarda, modellemede öngörülüp ürünlerin XRD paternlerinde rastlanmayan fazlar, gaz fazındaki Mg ve düşük konsantrasyonda olması gereken MgS'dir. Mg'nin XRD paternlerinde tespit edilememesinin nedeninin yine gaz fazında ve düşük konsantrasyonda oluşundan, MgS'nin ise çok düşük konsantrasyonda oluşundan kaynaklandığı ve böylece XRD paternlerinde tespit edilemediği düşünülmektedir.

8.1.2 SHS çalışmaları

SHS deneylerinde, deneylerin argon atmosferi yerine açık atmosferde yürütülmesinin, artan Mg stokiyometrisinin ve artan fonksiyonel ilave miktarlarının, SHS ürünlerinde ve bunun sonucu olarak SHS ürünlerinin liç keklerinde Mg bazlı kirlilikleri arttırdığı gözlemlenilmiştir. SHS ürünü tozlarda en büyük kirliliğin her zaman redüktan olarak kullanılan metal ve metalin bileşikleri olduğu kabul edilmektedir. TiB_2 'nin magnezyotermik SHS sentezinde de en büyük empürite Mg ve Mg bazlı bileşiklerdir. SHS deneysel çalışmalarının liç keklerinde en düşük Mg içerikleri sırası ile açık atmosfer altında ve %90 Mg stokiyometrisi ile yürütülen deneysel çalışmada %0,77 olarak, argon atmosferi altında ve %100 Mg stokiyometrisi ile yürütülen çalışmada %0,81 olarak ölçülmüştür. İki deneysel çalışmanın liç keki ağırlıkları sırası ile 3,9 gram ve 4,0 gramdır. %90 Mg stokiyometrisinde tüm reaktanların reaksiyona girememesi, liç keki ağırlığında da düşüşe sebep olmuştur, böylece toplam reaksiyon verimi açısından en uygun SHS deneyinin argon atmosferi altında ve %100 Mg stokiyometrisi ile yürütülen deneysel çalışma olduğu ortaya çıkmaktadır.

8.1.3 Liç çalışmaları

Liç deneylerindeki deney sıcaklık ve pH değerlerinin değişimi incelendiği zaman, liç çözeltilerinin oda sıcaklığından yaklaşık 90 °C'ye liç deneylerinin 5. dakikasında çıktıkları görülmektedir. Bu sıcaklık liç deneyleri esnasında ulaşılan en yüksek sıcaklıktır. pH değerleri deneylerin 15. dakikasından sonra kararlı bir hal almakta yani çözeltideki H^+ konsantrasyonları en düşük değerine inmektedir. Buradan, liç

deneylerinin 15. dakikasında çözeltiye alma işleminin büyük ölçüde tamamlandığı anlaşılmaktadır.

8.1.4 Liç keklerinin spesifik yüzey alanı sonuçları

%100 Mg stokiyometrisi ve argon atmosferi altında gerçekleştirilen deneysel çalışmanın liç kekinin spesifik yüzey alanı değeri $6,42 \text{ m}^2/\text{g}$ ölçülmüştür. Aslında bu fonksiyonel ilavesiz SHS çalışmaları arasında ikinci en yüksek spesifik yüzey alanı değeridir. En yüksek spesifik yüzey alanı $7,83 \text{ m}^2/\text{g}$ ile %110 Mg stokiyometrisi ve argon atmosferi altında gerçekleştirilen deneysel çalışmanın liç kekinde ölçülmüştür. Ancak söz konusu deneysel çalışmanın liç kekinin XRD paterninden ve kimyasal analiz sonucundan da görülebileceği üzere TiB_2 harici empüriteleri yüksektir ve bu empüritelerin spesifik yüzey alanının yükselmesine neden olabileceği düşünülmektedir. SHS deneysel çalışmalarına yapılan fonksiyonel ilavelerden NaCl, TiB_2 tozlarının spesifik yüzey alanlarını aşırı şekilde arttırmış (%5,0 NaCl ilavesinde $11,78 \text{ m}^2/\text{g}$), buna karşılık $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ise aşırı derecede düşürmüştür (%5,0 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ilavesinde $3,72 \text{ m}^2/\text{g}$). NaCl ilaveli SHS deney ürünlerinin aşırı yüksek spesifik yüzey alanları, bu tip tozlar için çok önemli bir üstünlüktür. Ancak, NaCl ilaveli deneylerin liç keklerinde tespit edilen Mg ve TiO_2 bazlı empüriteler, bu ürünlerin kullanımını kısıtlamaktadır. Ayrıca, ticari kalite (karbotermik olarak sentezlenmiş) TiB_2 tozlarının da spesifik yüzey alanları $1,07 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak ölçülmüştür. Açıkça görülmektedir ki tüm SHS şartlarında üretilen TiB_2 tozlarının spesifik yüzey alanları, karbotermik olarak üretilenlere göre çok daha yüksektir. Bunun nedenin de SHS reaksiyonlarının, sentezlenen tanelerin büyümesine olanak bırakmayacak kadar kısa sürelerde gerçekleşip sonlanmasından kaynaklanmaktadır.

8.1.5 İlave liç işlemleri

Liç işlemine tabi tutulacak katı faz miktarını arttırmanın liç kekinde Mg bazlı empüriteleri arttırdığı da tespit edilmiştir. SHS ile sinterlenebilecek kalite TiB_2 tozu üretmek için, daha önceki SHS çalışmalarındaki gibi üretilen SHS ürünleri, 20 gram yerine 100 gramlık şarjlar halinde ve molarite hariç (9,25 M ve 5,0 M) aynı liç şartlarında 2 kademe liç edilmiş, ancak 2. liç kademesinden sonra liç kekinde %3,04 Mg miktarına düşülebilmıştır. Söz konusu liç keki de basınçsız sinterleme ve SPS deneylerinde kullanılmıştır.

8.2 SPS Çalışmalarının Sonuçlarının İrdelenmesi

8.2.1 Ticari kalite TiB₂ tozlarının monolitik olarak SPS ile sinterlenmesi

SPS çalışmalarında kullanılan ticari kalite (karbotermik olarak sentezlenmiş) TiB₂ tozlarının ortalama tane boyutu 6,240 µm olarak ölçülmüştür. SPS ile monolitik olarak ve vakum altında sinterlenen ticari kalite TiB₂ numunelerinin yoğunluk değerleri, her deney setinin en yüksek sinterleme sıcaklıklarında birbirlerine yakın ve bağıl olarak %80 civarındadır. Argon atmosferi altında monolitik olarak 1800 °C’de sinterlenen ticari kalite TiB₂ tozunun ise bağıl yoğunluk değeri %94,22 olarak ölçülmüştür ki bu değer ticari kalite tozların monolitik olarak sinterlenmesinde ulaşılan en yüksek değerdir.

SPS ile monolitik olarak sinterlenen ticari kalite TiB₂ numuneleri arasında en yüksek sertlik değeri 17,46 GPa ile 50 MPa sinterleme basıncının 1500 °C’den sonra uygulandığı ve vakum atmosferinde gerçekleştirilen deney setinin 1780 °C’de sinterlenen numunesinde elde edilmiştir. 70 MPa sinterleme basıncının başlangıçta uygulandığı ve vakum atmosferi altında gerçekleştirilen deney setinin 1780 °C’de sinterlenen numunesinde 16,59 GPa ile ikinci en yüksek sertlik değeri elde edilmiştir. 50 MPa sinterleme basıncının başlangıçta uygulandığı ve argon atmosferi altında deneysel çalışmaların yürütüldüğü deney setinin 1800 °C’de sinterlenen numunesinde ise sertlik değeri ise 14,01 GPa olarak ölçülmüştür. Özellikle deney setlerinde sinterleme sıcaklıkları arttıkça, sinterlenen numunelerde ölçülen sertlik değerlerinin ± standart sapma değerlerinin de arttığı gözlemlenilmiştir. Bunun sebebinin, özellikle deney setlerinin en yüksek sinterleme sıcaklıklarında lokal ergimelerin başlaması ve söz konusu bu bölgelerde tanelerin önemli derece kompaktlaşması olduğu düşünülmektedir.

Monolitik olarak SPS ile sinterlenen ticari kalite TiB₂ numunelerinde, deney setlerinin en yüksek sıcaklıklarında ortalama tane boyutları da dikkate değer biçimde artmıştır. En yüksek ortalama tane boyutu, 11,96 µm ile başlangıçta 70 MPa sinterleme basıncı uygulanan ve vakum altında deneysel çalışmaların yürütüldüğü deney setinde, 1780 °C sıcaklıkta sinterlenen numunede elde edilmiştir. Ancak, sinterlenen numunelerin ortalama tane boyutu değerleri, söz konusu numunelerin kırık yüzey SEM mikrograflarındaki tanelerin ölçeklenip ölçülmesi ile gerçekleştirilmektedir. Yani, bu tip bir ölçümün numunenin tamamını homojen

şekilde temsil etmeyen bir yönü de vardır. Bu tarz bir ölçüm ile sinterlenen numunelerin ortalama tane boyutlarının, kendi deney setleri içerisinde bağl olarak değerlendirilerek sinterlenmenin ne ölçüde gerçekleştiğinin anlaşılmasında kullanılması daha doğrudur.

Sonuç olarak, monolitik olarak SPS ile sinterlenen ticari kalite TiB_2 tozlarının sinterlenmesinde, sinterleme basıncının başlangıçta uygulanması yerine $1500\text{ }^{\circ}C$ 'nin üzerinde uygulanmasının (Böylece sinterlenmeyi zorlaştıracı taneler arası oksit filmleri kolayca kırılacaktır.), başlangıçta 50 MPa yerine 70 MPa sinterleme basıncının kullanılmasının, en azından 5 dakikalık sinterleme süreleri ile çalışılmasının ve vakum atmosferi yerine argon atmosferi altında deneylerin yürütülmesinin SPS ile sinterleme sonucu elde edilen numunelerdeki yoğunluk ve sertlik değerlerini arttırıcı etkisi olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca, bu tip tozlar için en uygun SPS sinterleme sıcaklıklarının $1780\text{ }^{\circ}C - 1800\text{ }^{\circ}C$ arasında olduğu gözlemlenmiştir. Daha yüksek sinterleme sıcaklıkları da denenmiştir, ancak bu sıcaklıklarda numunelerde karşılaşılan ergime kalıp sistemini bozmakta, uygulanan basıncın da etkisi ile kalıpların arasına ergimiş TiB_2 'nin sızmasına, kalıpların birbirlerine yapışmasına ve sonuç olarak da sinterlenen numunenin de hem şekil hem de morfoloji olarak bozulmasına sebep olmaktadır.

Literatürde bulunan SPS çalışmalarında Zhang ve arkadaşları, $1-2\text{ }\mu m$ ortalama tane boyutundaki TiB_2 tozlarını $1800\text{ }^{\circ}C$ sinterleme sıcaklığında ve 5 dakika süre ile monolitik olarak sinterlemişlerdir. Elde ettikleri sinterlenmiş ürünün $\%97,6$ bağl yoğunluk ve $29,6\text{ GPa}$ sertlik değerine sahip olduğu belirtilmiştir. Tez çalışmasında aynı SPS koşulları kullanılarak $6,240\text{ }\mu m$ ortalama tane boyutuna sahip TiB_2 tozları sinterlemiş ve $\%80,05$ bağl yoğunluk ve $11,54\text{ GPa}$ sertlik değerleri ölçülmüştür. Ortalama tane boyutunun artmasının sinterlemeyi zorlaştırdığı bilinen bir gerçektir. Ancak, SPS parametreleri değiştirilerek $6,240\text{ }\mu m$ ortalama tane boyutuna sahip TiB_2 tozlarının monolitik olarak sinterlenerek bağl yoğunluk değerlerini $\%94,22$ 'ye, sertlik değerlerini ise $17,46\text{ GPa}$ 'a kadar yükseltmek mümkün olmuştur.

8.2.2 Mekanik olarak aktive edilen ticari kalite TiB_2 tozlarının SPS ile sinterlenmesi

Ticari kalite TiB_2 tozlarına sinterleme öncesi iki farklı şekilde mekanik aktivasyon uygulanması da çalışılmıştır. İlk mekanik aktivasyon, Fe-Cr halkalı öğütücü

kullanılarak 300 saniyeye kadar artan sürelerde gerçekleştirilmiştir ve 300 saniye sonunda TiB_2 ortalama tane boyutu $6,240 \mu m$ 'den $4,681 \mu m$ 'ye inmiş, buna karşılık aynı TiB_2 numunesinin Fe içeriği %0,088'den %0,438'e yükselmiştir. İkinci mekanik aktivasyon işlemi ise WC-Co bilyalar kullanılarak yüksek enerjetik atritör vasıtası ile 60 dakikaya kadar varan işlem sürelerinde gerçekleşmiş, bu kez numune ortalama tane boyutu $6,240 \mu m$ 'den $5,842 \mu m$ 'ye düşürülmüştür. Ancak 60 dakika mekanik olarak aktive edilen TiB_2 tozları, %2,150 W, %0,443 C ve %0,260 Co içeriğine de sahiptir. SPS ile sinterleme çalışmalarında 60 dakika süre ile mekanik aktivasyona tabi tutulan TiB_2 tozlarının sinterlenme şartları incelenmiştir. TiB_2 tozlarının W, C ve Co içeriklerinden dolayı yapılan deneysel çalışmalar, WC-Co semente karbür katkılı TiB_2 tozlarının SPS ile sinterlenmesi olarak değerlendirilmiştir. Aslında Çizelge 2.5 incelendiğinde, ticari kalite TiB_2 tozlarının sentez sonrası öğütme sistemi kaynaklı olarak %0,15'e kadar Co veya %0,30'a kadar Fe içerebilecekleri belirtilmiştir. Yani uygulamada, öğütme ya da mekanik aktivasyon kaynaklı kontaminasyonlar normal sınırlarda kabul edilmektedir.

WC-Co katkılı ve mekanik olarak aktive edilen ticari kalite TiB_2 tozları $1600 ^\circ C$, $1700 ^\circ C$ ve $1800 ^\circ C$ sinterleme sıcaklıklarında, argon atmosferi altında ve başlangıçta 50 MPa sinterleme basıncı uygulanarak sinterlenmiştir. $1600 ^\circ C$ ve $1700 ^\circ C$ sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneysel çalışmalar 5 dakika sinterleme süreleri ile yürütülmüştür. $1800 ^\circ C$ 'de yapılan deneysel çalışma ise sinterlenen numunede ergime başlaması sebebi ile 3 dakika süre ile sinterlenebilmiştir. Deneysel çalışmalarda en yüksek bağıl yoğunluk değeri %99,57 olarak ve en yüksek sertlik değeri 20,73 GPa olarak $1700 ^\circ C$ 'de sinterlenen numunede ölçülmüştür. $1600 ^\circ C$ ve $1800 ^\circ C$ 'de sinterlenen numunelerde de bağıl yoğunluk değerleri %99'un sertlik değerleri ise 20 GPa'nın üzerinde ölçülmüştür. Numunelerin ortalama tane boyutları artan sinterleme sıcaklıkları ile sırası ile $7,82 \mu m$, $9,63 \mu m$ ve $14,52 \mu m$ olarak ölçülmüştür. Buna karşılık kırılma tokluğu değerleri ise artan sinterleme sıcaklıkları ile $5,20 MPa \cdot m^{1/2}$, $3,45 MPa \cdot m^{1/2}$ ve $3,42 MPa \cdot m^{1/2}$ olarak ölçülmüştür. Numunelerin kırılma tokluğu değerlerinin ortalama tane boyutları ile ters orantılı olması beklenen bir sonuçtur. Kabalaşan tanelerin çatlak ilerlemesine gösterdiği direnç düşmektedir. Ayrıca numunelerin SEM mikrograflarından çatlak ilerlemesinin, transgranüler tipte olduğu da tespit edilmiştir. Numunelerin SEM mikrografları göstermektedir ki tane içleri ağırlıklı TiB_2 yapısındayken, tane sınırları ağırlıklı olarak WC-Co içermektedir.

Sonuç olarak, mekanik olarak aktive edilmiş ve WC-Co katkılı ticari kalite TiB_2 tozlarının SPS ile sinterlenmesinde, daha yüksek sertlik ve yoğunluk değerlerinin, monolitik olarak sinterlenen formlarına göre aynı sinterleme sıcaklıklarında kolaylıkla elde edilebileceği belirlenmiştir.

8.2.3 SHS ile sentezlenen TiB_2 tozlarının monolitik olarak basınçsız sinterleme ile sinterlenmesi

SHS ile sentezlenen TiB_2 tozlarının ortalama tane boyutları, tane boyutu ölçüm cihazı ile çok düşük tane boyutlarından dolayı ölçülememiştir. Ancak, tozların SEM mikrograflarından 200 nm civarında olduğu gözlemlenmiştir. SHS ile sentezlenen ve ticari kalite TiB_2 tozlarının basınçsız sinterlemesi de SHS ile sentezlenen TiB_2 tozlarının SPS deneylerinde yol göstermesi açısından çalışılmıştır. TiB_2 tozları sinterleme işlemi öncesi, soğuk izostatik pres kullanılarak 300 MPa basınç altında kalıplanmıştır. Sinterleme tüp fırın içerisinde, 60 dakika sinterleme süresi ile ve argon atmosferi altında 1500 °C’de gerçekleştirilmiştir. Sinterleme sonrasında ticari kalite TiB_2 numunesinde neredeyse ağırlık değişimi gözlemlenmezken SHS ile sentezlenen numunede %13,44’lük bir ağırlık azalması gerçekleşmiştir. Bu ağırlık azalmasının sebebinin SHS ile sentezlenen TiB_2 numunesindeki uçucu B_xO_y bileşikler olduğu düşünülmektedir. SHS ve ticari kalite tozlardan sinterlenen numunelerde bağıl yoğunluk sonuçları sırası ile %69,67, %70,68 olarak, sertlik sonuçları ise sırası ile 7,26 GPa ve 10,01 GPa olarak ölçülmüştür.

8.2.4 SHS ile sentezlenen TiB_2 tozlarının monolitik olarak SPS ile sinterlenmesi

Son SPS deneyleri, SHS ile sentezlenen TiB_2 tozlarının ağırlıkça %25 ve %50 oranlarında ticari kalite TiB_2 tozlarına ilave edilip monolitik olarak SPS ile sinterlenmesine ilişkin gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar, başlangıçta uygulanan 50 MPa sinterleme basıncı ve argon atmosferi altında, 1600 °C’de gerçekleştirilmiştir. %50 SHS ile sentezlenen TiB_2 ilavesi ile yürütlen çalışmada, %96,34 bağıl yoğunluk ve 21,48 GPa sertlik ölçülmüştür. Bu değerler sadece ticari kalite tozların SPS ile sinterlenmesinde elde edilen sonuçlara göre daha yüksektir ve 1600 °C gibi nispeten düşük sinterleme sıcaklıklarında elde edilmiştir. Bu açıdan, SHS ile sentezlenen TiB_2 tozlarının, monolitik olarak SPS ile sinterlenmeye daha uygun olduğu anlaşılmaktadır.

8.3 PVD Çalışmalarının Sonuçlarının İrdelenmesi

Ticari kalite TiB_2 tozlarını SPS ile sinterleyerek, yüksek katma değerli bir son ürün olan PVD hedef malzemeleri de üretilmiştir. 150 mm çapında çeyrek daireler şeklinde sinterlenen numuneler, bakır bir destek plakası üzerinde iletken epoksi yardımı ile birleştirilerek 150 mm çapında dairesel tek bir hedef malzeme elde edilmiştir. Sinterleme çalışmaları, çeyrek daire şeklindeki kalıpların sinterlemedeki davranışları daha önce araştırılmadığı için düşük basınç ve sıcaklık şartlarında yürütülmüştür. 15 MPa sinterleme basıncı başlangıçta ve 15 MPa sinterleme basıncı da 1000 °C'den sonra uygulanarak toplamda 30 MPa'lık bir sinterleme basıncı elde edilmiştir. Deneysel çalışmalar, argon atmopsferi altında ve 1390 °C'de gerçekleştirilmiş, sonuçta sinterlenen TiB_2 hedef malzemelerde ortalama %73,0 bağıl yoğunluk değeri ölçülmüştür. TiB_2 hedef malzeme ile magnetron sıçratma cihazında silisyum, cam ve yüksek hız çeliği altlık malzemeler üzerine uygulama şartlarına bağlı olarak 80,6 nm'den 600,0 nm'ye kadar değişen kalınlıklarda TiB_2 ince filmler başarı ile kaplanmıştır.

9. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tez çalışması kapsamında, TiB_2 tozlarının TiO_2 , B_2O_3 ve Mg'den hareketle SHS prosesi ile sentezlenmesi, ticari kalite (karbotermik olarak sentezlenmiş) TiB_2 tozlarının SPS ile sinterlenme parametrelerinin araştırılması, ticari kalite tozların SPS deneylerinden edinilen bilgiler ışığında SHS ile sentezlenen TiB_2 tozlarının basınçsız sinterleme ve SPS ile sinterlenmesi ve ticari kalite TiB_2 tozlarının SPS ile PVD hedef malzemesi şeklinde sinterlenip PVD ile TiB_2 ince filmlerin üretilmesine yönelik deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Tez çalışmasının amacı, karbotermik olarak sentezlenen TiB_2 tozlarına, SHS metodu ile daha düşük maliyetli ve daha iyi özelliklere sahip TiB_2 tozları üreterek bir alternatif yaratmaktır. Ayrıca, TiB_2 'nin SHS prosesinde yerli kaynaklardan elde edilen B_2O_3 'ün kullanılabilirliğinin araştırılması, monolitik olarak hem ticari hem de SHS ile sentezlenen ve ticari tozların karışımlarının SPS şartlarının irdelenmesi ve ticari kalite TiB_2 tozları kullanılarak yüksek katma değerli bir son ürün olan TiB_2 esaslı PVD hedef malzemelerinin üretilmesi bu tez çalışmasının çıktıları arasındadır.

9.1 SHS Sonuçları

SHS deneylerinde TiO_2 , B_2O_3 ve Mg'den oluşan reaktan toz karışımı, öncelikle %90, %100 ve %110 Mg stokiyometrilere açık atmosfer ve argon atmosferi altında reaksiyona sokulmuştur. İlgili şartlarda reaksiyonların adyabatik sıcaklıkları FactSage 6.3 yazılımı kullanılarak 1964 °C olarak hesaplanmıştır ki bu değer reaksiyonların kendiliğinde ilerleme sınırı olan 1527 °C adyabatik sıcaklığının üzerindedir. Ayrıca aynı yazılım vasıtası ile %90 Mg stokiyometrisi için reaksiyon spesifik ısı değeri 3788,4 j/g, %100 Mg stokiyometrisi için 3949,2 j/g ve %110 Mg stokiyometrisi için 3779,9 j/g olarak hesaplanmıştır.

Tüm SHS ürünleri, 9,25 molar HCl çözeltisi ile 1/5 katı/sıvı oranında, 20 g katı faz (SHS ürünü) şarj ederek ve oda sıcaklığında liç edilmiştir. İlk SHS çalışmalarının sonuçlarından %100 Mg stokiyometrisi ve argon atmosferi kullanımı, TiB_2 'nin en uygun SHS parametreleri olarak belirlenmiştir. Söz konusu şartlar altındaki liç

kekinin ağırlığı 4,0 g, Mg içeriği %0,81 ve spesifik yüzey alanı 6,42 m²/g olarak ölçülmüştür. Sentezlenen TiB₂ tozlarının ortalama tane boyutlarının 200 nm civarında olduğu tozların SEM mikrograflarından görülmektedir.

%100 Mg stokiometrisindeki ve argon atmosferi altında yürütülen deneylerin reaktan toz karışımlarına fonksiyonel ilaveler olarak sırası ile ağırlıkça %2,5 ve %5,0 oranlarında NaCl ve MgSO₄·7H₂O'da katılmıştır. FactSage 6.3 yazılımı vasıtası ile fonksiyonel ilaveler ile reaksiyon adyabatik sıcaklıklarının düştüğü hesaplanmıştır. En düşük adyabatik sıcaklık %5,0 MgSO₄·7H₂O ilavesinde 1920 °C olarak tespit edilmiştir. En düşük olarak hesaplanan bu değer dahi SHS reaksiyonlarının kendiliğinden ilerleme sınırının (1527 °C) üstündedir. Ayrıca, artan oranlarda MgSO₄·7H₂O ilavesinin reaksiyon spesifik ısını yükselteceği (%5,0 ilave oranında 4071,0 j/g), NaCl ilavesinin ise düşüreceği ön görülmüştür (%5,0 ilave oranında 3761,2 j/g). NaCl katkılı deneysel çalışmaların liç keklerinin empürite olarak yüksek oranda Mg ve TiO₂ bazlı kirlilikler içerdiği, MgSO₄·7H₂O katkılı SHS çalışmalarının liç keklerinin ise yüksek oranda Mg bazlı empüriteler içerdiği tespit edilmiştir. NaCl ilavesi, sentezlenen TiB₂ tozlarının spesifik yüzey alanlarını arttırırken (%5,0 ilave oranında 11,78 m²/g), MgSO₄·7H₂O ilavesi düşürmektedir (%5,0 ilave oranında 3,72 m²/g). Ancak tüm SHS parametrelerinde sentezlenen TiB₂ tozlarının spesifik yüzey alanlarının, ticari kalite TiB₂ tozlarının spesifik yüzey alanından (1,07 m²/g) yüksek olduğu tespit edilmiştir.

SHS ile sinterlemeye uygun TiB₂ tozların üretilmesi için yapılan liç çalışmalarında, 20 g yerine 100 g katı fazın liç edildiği koşullarda, tek kademeli liç işlemi yerine SHS ürünlerine iki kademeli liç işlemi uygulanmıştır (1. liç 9,25 M, 2. liç 5,0 M). İkinci liç kademesi sonunda elde edilen liç kekinin %3,04 Mg içeriğine sahip olduğu tespit edilmiştir. SHS ile sentezlenip iki kademeli liç işlemi sonucu saflaştırılan TiB₂ tozları basınçsız sinterleme ve SPS ile de sinterlenmiştir.

9.2 SPS Sonuçları

SPS çalışmalarında ilk olarak ortalama tane boyutu 6,240 µm olan ticari kalite TiB₂ tozlarının SPS ile sinterlenme koşulları araştırılmıştır. SPS deneyleri, 1600 °C ile 1800 °C arasında değişen sinterleme sıcaklıklarında, 50 MPa ve 70 MPa sinterleme basınçları altında, 50 MPa sinterleme basıncının deney başlangıcında ve 1500 °C'den sonra uygulandığı koşullarda ve argon ve vakum atmosferleri altında ve 1 dakikadan

5 dakikaya kadar artan sinterleme sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Tüm SPS deneyleri için 150 °C/dk. ısıtma hızı kullanılmıştır. Ticari kalite TiB₂ tozlarının SPS deneylerinde, en yüksek yoğunluk değeri, başlangıçta 50 MPa sinterleme basıncının argon atmosferi altında uygulandığı deney setinin 1800 °C sinterleme sıcaklığında %94,22 olarak elde edilmiştir. En yüksek sertlik değeri ise 50 MPa sinterleme basıncının 1500 °C'den sonra uygulandığı deney setinin 1780 °C'de sinterlenen numunesinde 17,46 GPa olarak ölçülmüştür. Sonuçta, artan sinterleme sıcaklıkları, süreleri, basınçları, sinterleme basıncının başlangıçta değil 1500 °C'den sonra uygulanmasıyla ve deneylerin vakum yerine argon atmosferi altında yürütülmesi ile sinterlenen numunelerde ölçülen yoğunluk ve sertlik değerlerinin arttığı tespit edilmiştir.

Ticari kalite TiB₂ tozlarına, WC-Co bilyalı yüksek enerjilik atritör ile mekanik aktivasyon işlemi de uygulanmış ve tozların ortalama tane boyutu 60 dakikalık işlem sonucunda 6,240 µm'den 5,842 µm'ye indirilebilmiştir. Ayrıca, 60 dakika süre ile mekanik olarak aktive edilen TiB₂ tozlarında %2,15 W, %0,44 C ve %0,26 Co kontaminasyonu tespit edilmiştir. Bu yüzden mekanik olarak aktive edilen TiB₂ tozlarının SPS ile sinterleme deneyleri WC-Co katkılı çalışmalar olarak değerlendirilmiştir. Deneysel çalışmalar, başlangıçta uygulanan 50 MPa sinterleme basıncı, argon atmosferi ve 1600 °C, 1700 °C ve 1800 °C sinterleme sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir. 1600 °C'deki ve 1700 °C'deki deneysel çalışmalar 5 dakika sinterleme süresi ile 1800 °C'deki deneysel çalışma ise ergime başlangıcı sebebi ile 3 dakika sinterleme süresi ile yapılabilmektedir. Mekanik olarak aktive edilmiş ve WC-Co katkılı ticari kalite TiB₂ tozlarının SPS çalışmalarında, en yüksek bağıl yoğunluk değeri %99,57 olarak ve en yüksek sertlik değeri 20,73 GPa olarak 1700 °C'de sinterlenen numunede elde edilmiştir. Aynı numunenin kırılma tokluğu değeri de 3,45 MPa·m^{1/2} olarak ölçülmüştür. Mekanik aktivasyonun ve WC-Co katkısının, ticari kalite TiB₂ tozlarının SPS ile sinterlenmesinde sinterleme yoğunluklarını ve sertliklerini artırıcı bir etkisi olduğu anlaşılmıştır.

SHS ile sentezlenen ve ticari kalite TiB₂ numuneleri basınçsız sinterleme ile sinterlenmiştir. Sinterleme işlemi 60 dakika süre ile argon atmosferi altında ve 1500 °C'de gerçekleştirilmiştir. Sırası ile SHS ile sentezlenen ve ticari kalite TiB₂ tozlarında %69,67 ve %70,86 bağıl yoğunluk değerleri, 7,26 GPa ve 10,01 GPa sertlik değerleri ölçülmüştür. Ayrıca SHS ile sentezlenen TiB₂ numunelerinde,

%13,44 oranında bir ağırlık kaybı da gözlemlenmiştir. Bu ağırlık kaybının sebebinin, SHS ile sentezlenen TiB_2 tozlarında oluşabilecek uçucu B_xO_y bileşikleri olduğu düşünülmektedir.

Son olarak SHS ile sentezlenen TiB_2 tozları ticari kalite TiB_2 tozları ile karıştırılarak monolitik olarak SPS ile de sinterlenmiştir. SPS şartları, başlangıçta uygulanan 50 MPa sinterleme basıncı, argon atmosferi ve 1600 °C sinterleme sıcaklığı olarak seçilmiştir. Sinterleme işlemi sonucunda %50 SHS ile sentezlenen TiB_2 ilaveli numunede, %96,34 bağıl yoğunluk ve 21,48 GPa sertlik değeri ölçülmüştür ki bu değerler TiB_2 numunelerinin monolitik olarak sinterlenmesinde ulaşılan en yüksek değerlerdir. Söz konusu yoğunluk ve sertlik değerlerinden SHS ile sentezlenen TiB_2 tozlarının, ticari kalite ve karbotermik sentezlenmiş TiB_2 tozlarına göre SPS ile sinterlenmeye daha uygun olduğu anlaşılmaktadır.

9.3 PVD Sonuçları

Ticari kalite TiB_2 numunelerinin SPS ile sinterlenmesi ile 150 mm çapında bir TiB_2 PVD hedef malzeme de üretilmiştir. Üretilen TiB_2 hedef malzeme ile magnetron sıçratma cihazı kullanılarak silisyum, cam ve yüksek hız çeliği altlık malzemeler üzerine 80,6 nm'den 600,0 nm'ye kadar değişen kalınlıklarda TiB_2 ince filmler başarı ile kaplanmıştır.

9.4 Öneriler

TiB_2 'nin SHS prosesinde NaCl, sağladığı yüksek spesifik yüzey alanı ile üzerinde daha detaylı deneysel çalışılmaya aday bir fonksiyonel ilavedir. Özellikle NaCl ilaveli SHS deneylerinin liç koşullarının, NaCl'nin neden olduğu empüriteleri giderecek şekilde geliştirilmesi önerilmektedir.

Ticari kalite TiB_2 tozlarının monolitik olarak SPS ile sinterlenmesinde, daha düşük ortalama tane boyutuna sahip TiB_2 tozlarının da denenmesinin, sinterlenen numunelerde daha yüksek yoğunluk ve sertlik değerlerine neden olabileceği ön görülmektedir.

SHS ile sentezlenen TiB_2 numunelerinin SPS ile sinterlenmesine yönelik, basınç uygulama esnasında kalıptan toz kaçışlarını engelleyecek kalıp dizaynları ile çalışılması bir gerekliliktir. Ayrıca, SHS ile sentezlenen TiB_2 tozlarının farklı

sinterleme sıcaklık, basınç ve ticari kalite tozlar ile karışım oranlarında da sinterlenebilirliğinin araştırılması önerilmektedir.

Bu çalışmada, dışarıdan ilave enerji vermeksizin, SHS ile üretilmiş 200 nm boyutundaki TiB_2 tozlarının SPS ile yüksek yoğunluklarda sinterlenebileceği kanıtlanmıştır. Bu nedenle, endüstride kullanılan TiB_2 esaslı diğer seramik kompozitlerin (TiB_2 -AlN-BN v.b.) karbotermik yerine SHS ile sentezlenen tozlar ile üretilip endüstrinin kullanımına sunulması şiddetle önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü** (2014). Bor Sektör Raporu, Ankara.
- [2] **DPT: 2739 - ÖİK: 690** (2007). Dokuzuncu Kalkınma Planı 2007-2013, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, *T.C. Başbakanlık, Devlet Planlama Teşkilatı*, Ankara.
- [3] **DPT: 2776 – ÖİK: 705** (2007). Dokuzuncu Kalkınma Planı 2007-2013, Kimya Sanayii Özel İhtisas Komisyonu, Bor – Soda Külü – Krom – Kimyasalları Çalışma Grubu Raporu, *T.C. Başbakanlık, Devlet Planlama Teşkilatı*, Ankara.
- [4] **Rao, L., Gillan, E. G., ve Kaner, R. B.** (1995). Rapid synthesis of transition-metal borides by solid-state metathesis, *Journal of Materials Research*, **10**, sayı. 2, 353-361.
- [5] **Will, G.** (2004). Electron deformation density in titanium diboride chemical bonding in TiB₂, *Journal of Solid State Chemistry*, **177**, 628-631.
- [6] **Turan, A., Bugdayci, M. ve Yucel, O.** (baskıda). Self-propagating high temperature synthesis of TiB₂? *High Temperature Materials and Processes*.
- [7] **Riedel, R.** (2000). *Handbook of Ceramic Hard Materials*. Wiley-VCH, Weinheim, Almanya.
- [8] **Volonakis, G., Tsetseris, L. ve Logothetidis, S.** (2011). Electronic and structural properties of TiB₂: bulk, surface, and nanoscale effects, *Materials Science and Engineering B*, **176**, 484-489.
- [9] **Munro, R. G.** (2000). Material properties of titanium diboride, *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, **105**, 709-720.
- [10] **Weimer, A. W.** (1997). *Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing*. Chapman & Hall, Londra, Birleşik Krallık.
- [11] **Murray, J. L., Liao, P. K. ve Spear, K. E.** (1986). The B-Ti (boron-titanium) system, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, **7**, 550-554.
- [12] **Kurtoğlu, K.** (2007). *Titanyum diborürün karbotermik redüksiyon yöntemi ile üretimi*, (yüksek lisans tezi), İTÜ, İstanbul, Türkiye.
- [13] **Url-1** <<http://www.momentive.com>>, alındığı tarih: 04.10.2011.
- [14] **Url-2** <<http://www.hcstarck.com>>, alındığı tarih: 12.09.2013.
- [15] **Saito, T. ve ark.** (1997). Synthesis of ultrafine titanium diboride particles by rapid carbothermal reduction in a particulate transport reactor, *Journal of Materials Science*, **32**, 3933-3938.

- [16] **Koc, R. ve Hodge, D. B.** (2000). Production of TiB₂ from a precursor containing carbon coated TiO₂ and B₄C, *Journal of Materials Science Letters*, **19**, 667-669.
- [17] **Welham, N. J.** (2000). Mechanical enhancement of the carbothermic formation of TiB₂, *Metallurgical and Materials Transactions A*, **31A**, 283-289.
- [18] **Krishnarao, R. V. ve Subrahmanyam, J.** (2003). Studies on the formation of TiB₂ through carbothermal reduction of TiO₂ and B₂O₃, *Materials Science and Engineering A*, **362**, 145-151.
- [19] **Kang, S. H. ve Kim, D. J.** (2007). Synthesis of nano-titanium diboride powders by carbothermal reduction, *Journal of the European Ceramic Society*, **27**, 715-718.
- [20] **Subramanian, C., Murthy, T. S. R. Ch. ve Suri, A. K.** (2007). Synthesis and consolidation of titanium diboride, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, **25**, 345-350.
- [21] **Shahbahrami, B., Golestani Fard, F. ve Sedghi, A.** (2012). The effect of processing parameters in the carbothermal synthesis of titanium diboride powder, *Advanced Powder Technology*, **23**, 234-238.
- [22] **Hwang, Y. ve Lee, J. K.** (2002). Preparation of TiB₂ powders by mechanical alloying, *Materials Letters*, **54**, 1-7.
- [23] **Tang, W. ve ark.** (2006). Synthesis of TiB₂ nanocrystalline powder by mechanical alloying, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **16**, 613-617.
- [24] **Li, P., Wu, Y. ve Liu, X.** (2013). Controlled synthesis of different morphologies of TiB₂ microcrystals by aluminum melt reaction method, *Materials Research Bulletin*, **48**, 2044-2048.
- [25] **Ring, T. A.** (1996). *Fundamentals of Ceramic Powder Processing and Synthesis*. Academic Press, Waltham, MA, ABD.
- [26] **Turan, A. ve ark.** (baskıda). Spark plasma sintering of monolithic TiB₂ ceramics? *Journal of Ceramic Processing Research*.
- [27] **Murthy, T. S. R. Ch. ve ark.** (2006). Oxidation of monolithic TiB₂ and TiB₂-20 wt.%MoSi₂ composite at 850 °C, *Journal of the European Ceramic Society*, **26**, 187-192.
- [28] **Url-3** <<http://www.industrialheating.com>>, alındığı tarih: 15.04.2014.
- [29] **Park, J. ve ark.** (1999). Densification and mechanical properties of titanium diboride with silicon nitride as a sintering aid, *Journal of the American Ceramic Society*, **82**, sayı. 11, 3037-3042.
- [30] **Wang, W. ve ark.** (2002). Influence of hot pressing sintering temperature and time on microstructure and mechanical properties of TiB₂ ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, **22**, 1045-1049.
- [31] **Li, L. H., Kim, H. E. ve Kang, E. S.** (2002). Sintering and mechanical properties of titanium diboride with aluminum nitride as a sintering aid, *Journal of the European Ceramic Society*, **22**, 973-977.

- [32] **Königshofer, R. ve ark.** (2005). Solid-state properties of hot-pressed TiB₂ ceramics, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, **23**, 350-357.
- [33] **Murthy, T. S. R. Ch. ve ark.** (2006). Tribological properties of TiB₂ and TiB₂-MoSi₂ ceramic composites, *Journal of the European Ceramic Society*, **26**, 1293-1300.
- [34] **Peters, J. S. ve ark.** (2009). Microstructure and wear resistance of low temperature hot pressed TiB₂, *Wear*, **266**, 1171-1177.
- [35] **Einarsrud, M. A. ve ark.** (1997). Pressureless sintering of titanium diboride with nickel, nickel boride, and iron additives, *Journal of the American Ceramic Society*, **80**, 12, 3013-3020.
- [36] **Bhaumik, S. K. ve ark.** (2000). Synthesis and sintering of TiB₂ and TiB₂-TiC composite under high pressure, *Materials Science and Engineering A*, **279**, 275-281.
- [37] **Url-4** <<http://lamcos.insa-lyon.fr>>, alındığı tarih: 22.04.2014.
- [38] **Sulima, I. ve ark.** (2007). Sintering of TiB₂ ceramics, *Archives of Materials Science and Engineering*, **28**, sayı. 11, 687-690.
- [39] **Url-5** <<http://www.greensinoko.com>>, alındığı tarih: 22.04.2014.
- [40] **Url-6** <<http://www.glassinchina.com>>, alındığı tarih: 22.04.2014.
- [41] **Url-7** <<http://www.us-nano.com>>, alındığı tarih: 22.04.2014.
- [42] **Url-8** <<http://www.nanoamor-europe.com>>, alındığı tarih: 22.04.2014.
- [43] **Url-9** <<http://www.lesker.com>>, alındığı tarih: 22.04.2014.
- [44] **Varma, A. ve ark.** (1998). Combustion synthesis of advanced materials: principles and applications, *Advances in Chemical Engineering*, **24**, 79-226.
- [45] **Merzhanov, A. G.** (1995). History and recent developments in SHS, *Ceramics International*, **21**, 371-379.
- [46] **Makino, A.** (2001). Fundamental aspects of the heterogeneous flame in the self-propagating high-temperature synthesis (SHS) process, *Progress in Energy and Combustion Science*, **27**, 1-74.
- [47] **Bhaduri, S. B. ve Bhaduri S.** (1999). Combustion synthesis, in *Non-equilibrium Processing of Materials*, pp. 289-309, Ed. Suryanarayana, C., Pergamon, Oxford, Birleşik Krallık.
- [48] **Munir, Z. A. ve Anselmi-Tamburini, U.** (1989). Self-propagating Exothermic Reactions: The Synthesis of High Temperature Materials by Combustion, *Materials Science Reports*, **3**, 277-365.
- [49] **Xu, R. ve Su, Q.** (2011). High-temperature synthesis, in *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*, pp. 9-37, Eds. Xu, R., Pang, W. ve Huo, Q., Elsevier, Amsterdam, Hollanda.
- [50] **Moore, J. J. ve Feng, H. J.** (1995). Combustion synthesis of advanced materials: part I. Reaction parameters, *Progress in Materials Science*, **39**, 243-273.

- [51] **Clark, D. E., Ahmad, I. ve Dalton, R. C.** (1991). Microwave ignition and combustion synthesis of composites, *Materials Science and Engineering A*, **144**, 91-97.
- [52] **Url-10** <<http://www.metal-powder.net>>, alındığı tarih: 15.11.2013.
- [53] **Varma, A. ve Lebrat, J. P.** (1992). Combustion synthesis of advanced materials, *Chemical Engineering Science*, **47**, 9-11, 2179-2194.
- [54] **Castillo, M. ve ark.** (2003). Effects of gravity on combustion synthesis of functionally graded biomaterials, *Advances in Space Research*, **32**, 2, 265-270.
- [55] **Sanin, V.** (2009). SHS metallurgy of cast multi component alloys and composites, sunum, *Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, Russian Academy of Sciences*, Chernogolovka, Rusya.
- [56] **Liu, G. ve Li, J.** (2013). High-gravity combustion synthesis: a fast and furnace-free way for preparing bulk ceramic materials, *Journal of Asian Ceramic Societies*, **1**, 134-142.
- [57] **Information brochure.** Self-propagating high-temperature synthesis (shs), *Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, Russian Academy of Sciences*, Chernogolovka, Rusya.
- [58] **Massino, P.** (2004). Some aspects in self-propagating high-temperature synthesis, *Ceramics International*, **30**, 311-332.
- [59] **Volsky, A. ve Sergievskaya, E.** (1978). *Theory of Metallurgical Processes, Pyrometallurgical Processes*. MIR Publishers, Moskova, S.S.C.B.
- [60] **Wang, Y. ve ark.** (2012). Mechanical properties and fracture toughness of rail steels and thermite welds at low temperature, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, **19**, 5, 409-420.
- [61] **Tanıtım filmi** (2010). *Goldschmidt Thermit GmbH*.
- [62] **Merzhanov, A. G., Stolin, A. M. ve Podlesov, V. V.** (1997). SHS Extrusion of long sized articles from metalloceramic materials, *Journal of European Ceramic Society*, **17**, 447-451.
- [63] **Corrias, G. ve ark.** (2012). Self-propagating high-temperature reactions for the fabrication of Lunar and Martian physical assets, *Acta Astronautica*, **70**, 69-76.
- [64] **Grigoryan, E. H., Borovinskaya, I. P. ve Merzhanov, A. G.** (1998). SHS catalysts for purification of exhaust gases from internal combustion engines, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **116**, 477-483.
- [65] **Li, H. P.** (2003). The numerical simulation of the heterogeneous composition effect on the combustion synthesis of TiB_2 compound, *Acta Materialia*, **51**, 3213-3224.
- [66] **Demircan, U.** (2004). *Magnezyotermik yöntemle TiB_2 üretimi*, (yüksek lisans tezi), İTÜ, İstanbul, Türkiye.

- [67] **Demircan, U., Derin, B. ve Yücel, O.** (2007). Effect of HCl concentration on TiB_2 separation from a self-propagating high-temperature synthesis (SHS) product, *Materials Research Bulletin*, **42**, 312-318.
- [68] **Khanra, A. K. ve ark.** (2004). Effect of NaCl on the synthesis of TiB_2 powder by a self-propagating high-temperature synthesis technique, *Materials Letters*, **58**, 733-738.
- [69] **Bilgi, E. ve ark.** (2008). Formation of TiB_2 by volume combustion and mechanochemical process, *Materials Research Bulletin*, **43**, 873-881.
- [70] **Nekahi, A. ve Firoozi, S.** (2011). Effect of KCl, NaCl and $CaCl_2$ mixture on volume combustion synthesis of TiB_2 nanoparticles, *Materials Research Bulletin*, **46**, 1377-1383.
- [71] **Nozari, A., Ataie, A. ve Heshmati-Manesh, S.** (2012). Synthesis and characterization of nano-structured TiB_2 processed by milling assisted SHS route, *Materials Characterization*, **73**, 96-103.
- [72] **Tokita, M.** (1993). Trends in advanced spark plasma sintering systems and technology, *Journal of the Society of Powder Technology, Japan*, **30**, sayı. 11, 790-804.
- [73] **Tiwari, D., Basu, B. ve Biswas, K.** (2009). Simulation of thermal and electric field evolution during spark plasma sintering, *Ceramics International*, **35**, 699-708.
- [74] **Chen, W. ve ark.** (2005). Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process I. Effect of dc pulsing on reactivity, *Materials Science and Engineering A*, **394**, 132-138.
- [75] **Omori, M.** (2000). Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS), *Materials Science and Engineering A*, **287**, 183-188.
- [76] **Hulbert, D. M. ve ark.** (2009). A discussion on the absence of plasma in spark plasma sintering, *Scripta Materialia*, **60**, 835-838.
- [77] **Vanmeensel, K. ve ark.** (2005). Modelling of the temperature distribution during field assisted sintering, *Acta Materialia*, **53**, 4379-4388.
- [78] **Zhang, Z. H. ve ark.** (2010). Densification behavior and mechanical properties of the spark plasma sintered monolithic TiB_2 ceramics, *Materials Science and Engineering A*, **527**, 5947-5951.
- [79] **Mukhopadhyay, A., Venkateswaran, T. ve Basu, B.** (2013). Spark plasma sintering may lead to phase instability and inferior mechanical properties: a case study with TiB_2 , *Scripta Materialia*, **69**, 159-164.
- [80] **Salamon, D. ve ark.** (2007). Homogeneous TiB_2 ceramics achieved by electric current-assisted self-propagating reaction sintering, *Journal of the American Ceramic Society*, **90**, 10, 3303-3306.
- [81] **Schmidt, J. ve ark.** (2007). Preparation of titanium diboride TiB_2 by spark plasma sintering at slow heating rate, *Science and Technology of Advanced Materials*, **8**, 376-382.

- [82] **Ran, S. ve ark.** (2010). Pulsed electric current, in situ synthesis and sintering of textured TiB₂ ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, **30**, 1043-1047.
- [83] **Mattox, D. M.** (1998). *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. Noyes Publications, Westwood, New Jersey, ABD.
- [84] **Yücel, O.** (2014). The journey from macro to nano via SHS in metallurgical and materials engineering, *The International Advances in Applied Physics and Materials Science Congress & Exhibition (APMAS 2014)*, Ölüdeniz, Muğla, Türkiye, 24-27 Nisan.
- [85] **Url-11** <<http://www.innovactech.co.kr>>, alındığı tarih: 19.05.2014.
- [86] **Url-12** <<http://www.s-bond.com>>, alındığı tarih: 19.05.2014.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad : Ahmet TURAN

Doğum Yeri ve Tarihi: Hayrabolu – 18.11.1982

Adres : Yalova Üniversitesi, Yalova MYO, 77100, Yalova

E-Posta : aturan@yalova.edu.tr

Lisans : 2006, Sakarya Üniversitesi, Metalurji ve Malz. Müh.

Yüksek Lisans : 2009, İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malz. Müh.
Ana Bilim Dalı

Mesleki Deneyim ve Ödüller:

2006-2007: Mühendis, Akaray UK, Londra-Birleşik Krallık

2007-2009: Proje Bursiyeri, İTÜ, Metalurji ve Malz. Müh. Böl., İstanbul

2009-2010: Sözleşmeli Çalışan, İTÜ, Prof. Dr. A. Tekin Malz. Uyg.-Ar. Merkezi,
İstanbul

2010- ... : Öğretim Görevlisi, Yalova Üniversitesi, Yalova MYO

Yayın ve Patent Listesi:

Uluslararası Makaleler:

1. Turan A., Yucel O., The Effect of Iron and Oxidizing Flux Addition on the Fire Assay of Low Grade Pyritic Refractory Gold Ores. Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy, 47 (2) B (2011) 219 – 227.
2. Sahin F. C., Apak B., Akin İ., Kanbur H. E., Genckan D. H., Turan A., Goller G., Yucel O., Spark Plasma Sintering of B₄C-SiC Composites. Solid State Sciences, 14 (2012) 1660 – 1663.
3. Yucel O., Demirci F., Turan A., Alkan M., Determination of Direct Reduction Conditions of Mill Scale. High Temperature Materials and Processes, 32 (4) (2013) 405 – 412.

Uluslararası Bildiriler:

1. Turan A., Morcali H., Yucel O., The Role of Iron Addition on the Fire Assay of Pyritic Ores. TMS 2009, 138th Annual Meeting and Exhibition, 15-19 Şubat, 2009, San Francisco, Kaliforniya, ABD.
2. Turan A., Yucel O., Determination of Affecting Parameters on the Fire Assay of Pyritic Refractory Gold Ores. 42nd International October Conference on Mining and Metallurgy, 10-13 Ekim, 2010, Kladovo, Sırbistan.
3. Turan A., Yucel O., Piritik Refrakter Altın Cevherlerinin Ateş Analizi Optimizasyonu. 15. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, 11-13 Kasım, 2010, İstanbul, Türkiye.
4. Başaran H., Turan A., Yucel O., Altın Cevherlerinin Ateş Analizlerinde Kullanılan Curuflastırıcıların Etkilerinin İncelenmesi. 15. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, 11-13 Kasım, 2010, İstanbul, Türkiye.
5. Yucel O., Turan A., Yildirim H., Investigation of Pyrometallurgical Nickel Pig Iron (NPI) Production Process from Lateritic Nickel Ores. TMS 2012, 141th Annual Meeting and Exhibition, 11-15 Mart 2012, Orlando, Florida, ABD.
6. Demirci F., Turan A., Yücel O., An Investigation on the Direct Reduction of Mill Scale from Continuous Steel Casting. IISS 2012, International Iron & Steel Symposium, 02-04 Nisan 2012, Karabük, Türkiye.
7. Yıldırım H., Turan A., Yücel O., Nickel Pig Iron (NPI) Production from Domestic Lateritic Nickel Ores Using Induction Furnace. IISS 2012, International Iron & Steel Symposium, 02-04 Nisan 2012, Karabük, Türkiye.
8. Alkan M., Turan A., Yücel O., Production of Boron Containing Advanced Ceramic Powders Using in Refractory Industries by Metallothermic Process. EFRS4, 4th Industrial Furnaces & Refractory Symposium, 03-04 Mayıs 2012, İzmir, Türkiye.
9. Basaran H. O., Turan A., Yucel O., Effects of Flux Materials on the Fire Assay of Oxide Gold Ores. MOLTEN12, The Ninth International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts, 27-31 Mayıs 2012, Pekin, Çin.
10. Arslankara E., Turan A., Goller G., Yucel O., Sahin F. C., Improving of WC Based Hard Materials by Spark Plasma Sintering. ICC4, 4th International Congress on Ceramics, 15-19 Temmuz 2012, Chicago, Illinois, ABD.
11. Yapıcı C., Aydoğmuş E., Turan A., Yücel O., An Investigation on the Grain Refinement Mechanism of AlTi5B1 Master Alloy for the High Pressure Die Casting (HPDC) of ETIAL 160 (DIN 226) Aluminum Alloys. IMMC 2012, 16th International Metallurgy & Materials Congress, 13-15 Eylül 2012, İstanbul, Türkiye.

12. Arslankara E., Turan A., Goller G., Yucel O., Sahin F. C., Effect of VC as Grain Refiner on WC-Co Based Hard Materials Sintered by Spark Plasma Sintering Technique. IMMC 2012, 16th International Metallurgy & Materials Congress, 13-15 Eylül 2012, İstanbul, Türkiye.
13. Yildirim H., Morcali H., Turan A., Yucel O., Nickel Pig Iron Production from Lateritic Nickel Ores. INFACON XIII, 13th International Ferro Alloys Congress, 9-12 Haziran 2013, Almatı, Kazakistan.
14. Bugdayci M., Turan A., Alkan M., Derin B., Yucel O., Effects of Catalysts on the Self Propagating High Temperature Synthesis (SHS) of Zirconium Diboride. ECerS XIII, 13th Conference of the European Ceramic Society, 23-27 Haziran 2013, Limoges, Fransa.
15. Özer H., Alkan M., Turan A., Yucel O., Effects of Catalyst Addition on B₄C Production via SHS. ECerS XIII, 13th Conference of the European Ceramic Society, 23-27 Haziran 2013, Limoges, Fransa.
16. Yapıcı C., Turan A., Yucel O., Grain Refinement Mechanism of AlTi5B1 Master Alloy on the High Pressure Die Casting of DIN 226 (AlSi8Cu3Fe) Aluminum Alloys. 6. Alüminyum Sempozyumu, 03-04 Ekim 2013, İstanbul, Türkiye.
17. Bugdayci M., Turan A., Alkan M., Demirci F. C., Yucel O., A Comparative Study on the Reduction of Mill Scale from Continuous Casting Processes. TMS 2014, 143rd Annual Meeting and Exhibition, 16-20 Şubat 2014, San Diego, Kaliforniya, ABD.
18. Yucel O., Yapıcı C., Turan A., AlTi5B1 Grain Refiners on the Casting of DIN 226 Aluminum Alloys. TMS 2014, 143rd Annual Meeting and Exhibition, 16-20 Şubat 2014, San Diego, Kaliforniya, ABD.
19. Buğdaycı M., Turan A., Alkan M., Demirci F. C., Yücel O., Çelik Sürekli Döküm Tufallerinin Metalotermik ve Direkt Redüksiyon Yöntemleri ile Değerlendirilmesinin Karşılaştırılması. EFRS5-DÇ, 5th Industrial Furnaces & Refractory Symposium and Iron & Steel Symposium, 22-23 Mayıs 2014, İzmir, Türkiye.
20. Buğdaycı M., Turan A., Alkan M., Yücel O., Sürekli Döküm Tufallerinden ve Fe₂O₃'ten Metalotermik Redüksiyon Yöntemi ile Krom, Nikel ve Molibden İçeren Demir Esaslı Alaşımların Üretimi. EFRS5-DÇ, 5th Industrial Furnaces & Refractory Symposium and Iron & Steel Symposium, 22-23 Mayıs 2014, İzmir, Türkiye.
21. Çopur M., Turan A., Eruslu N., Solidification Modeling of an Axial Steel Cast Impeller by Using Finite Volume Method. IMMC 2014, 17th International Metallurgy & Materials Congress, 11-13 Eylül 2014, İstanbul, Türkiye. *Yayın aşamasında.*

Uluslararası Genişletilmiş Özetler:

1. Turan A., Yucel O., Kalleci S., Optimization of the Nail Method for the Fire Assay of Low Grade Pyritic Gold Ores. GOLD 2009, The 5th International Conference on Gold Science, Technology and Its Applications, 26-29 Temmuz, 2009, Heidelberg, Almanya.
2. Yapıcı C., Yıldırım M., Turan A., Aydoğmuş E., Yücel O., The Effect of AlTiB Based Master Alloys Addition on the Grain Size and Mechanical Properties of Aluminum Die Casting Products. ISBB 2011, International Symposium on Boron, Borides and Related Materials, 11-17 Eylül, 2011, İstanbul, Türkiye.
3. Apak B., Kanbur H. E., Uygun B., Çelik Y., Gençkan D., Akın İ., Turan A., Göller G., Yücel O., Şahin F. Ç., A General Investigation of Boron Compounds Densified by Spark Plasma Sintering. ISBB 2011, International Symposium on Boron, Borides and Related Materials, 11-17 Eylül, 2011, İstanbul, Türkiye.
4. Bilen I., Turan A., Jönsson P., Yucel O., Direct Reduced Iron Production from EAF Slags in Fixed Bed Furnace. JSI 2012, The 30th International Steel Industry Conference, 18-19 Aralık 2012, Paris, Fransa.
5. Turan A., Alkan M., Tavsanoglu T., Sahin F. C., Goller G., Yucel O., The Journey from Macro to Nano via SHS. SHS 2013, XII. International Symposium on Self-Propagating High Temperature Synthesis, 21-24 Ekim 2013, South Padre Island, Teksas, ABD.
6. Buğdayci M., Turan A., Alkan M., Yucel O., Effect of Mill Scale Usage on the Production Rates of Iron Based Alloys via SHS. SHS 2013, XII. International Symposium on Self-Propagating High Temperature Synthesis, 21-24 Ekim 2013, South Padre Island, Teksas, ABD.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

Uluslararası Makaleler:

1. Turan A., Bugdayci M., Yucel O., Self-propagating High Temperature Synthesis of TiB₂. High Temperature Materials and Processes, DOI: 10.1515/htmp-2014-0021.
2. Turan A., Sahin F. C., Goller G., Yucel O., Spark Plasma Sintering of Monolithic TiB₂ Ceramics. Journal of Ceramic Processing Research. *Yayın aşamasında.*

Uluslararası Bildiriler:

1. Turan A., Sahin F. C., Goller G., Yucel O., Spark Plasma Sintering of TiB₂ Ceramics. ECerS XIII, 13th Conference of the European Ceramic Society, 23-27 Haziran 2013, Limoges, Fransa.

2. Yucel O., Bugdayci M., Turan A., An Investigation on the Self-propagating High Temperature Synthesis of TiB₂. TMS 2014, 143rd Annual Meeting and Exhibition, 16-20 Şubat 2014, San Diego, Kaliforniya, ABD.
3. Turan A., Sahin F. C., Goller G., Yucel O, Consolidation of TiB₂ Ceramics by using Spark Plasma Sintering. TMS 2014, 143rd Annual Meeting and Exhibition, 16-20 Şubat 2014, San Diego, Kaliforniya, ABD.
4. Turan A., Şahin F. Ç., Göller G., Yücel O., Synthesis and Sintering of TiB₂. IMMC 2014, 17th International Metallurgy & Materials Congress, 11-13 Eylül 2014, İstanbul, Türkiye. *Yayın aşamasında.*

Uluslararası Genişletilmiş Özetler:

1. Turan A., Bugdayci M., Yucel O., Production of TiB₂ by Self-propagating High Temperature Synthesis. SHS 2013, XII. International Symposium on Self-Propagating High Temperature Synthesis, 21-24 Ekim 2013, South Padre Island, Teksas, ABD.
2. Turan A., Şahin F. Ç., Göller G. Yücel O., Self-propagating High Temperature Synthesis and Sintering of TiB₂. ISBB 2014, The 18th International Symposium on Boron, Borides and Related Materials, 31 Ağustos-5 Eylül 2014, Honolulu, Hawai'i, ABD. *Yayın aşamasında.*

