

ÇEŞİTLİ METAL BORÜRLERİN MEKANOKİMYASAL SENTEZLEME VE MEKANİK ALAŞIMLAMA YÖNTEMLERİ İLE ÜRETİMİ

Özge BALCI

Metalurji ve Malzeme Yüksek Mühendisi

Duygu AĞAOĞULLARI

Metalurji ve Malzeme Yüksek Mühendisi

ÖZET

Bu çalışmada IVB grubu bazı metal borürlerin (TiB₂, ZrB₂ ve HfB₂) üretim koşullarının araştırılması amaçlanmıştır. Metal borür tozları TiO₂ / ZrO₂ / HfO₂ - B₂O₃ - Mg toz karışımlarının mekanokimyasal reaksiyon ortamında sentezlenmesi ile elde edilebilmektedir. Bunun yanında Ti, Zr ve Hf elementer tozlarının, elementer B tozu ile mekanik olarak alaşımlandırılması ile de borürlerin elde edilebilmesi mümkün olmaktadır.

IVB grubu metal borürler, genel olarak, yüksek sertlik, yüksek ergime noktası, yüksek termal iletkenlik, yüksek elektriksel iletkenlik, düşük yoğunluk ve yüksek kimyasal kararlılık gibi özelliklere sahiptirler. Bu özellikler, ileri teknoloji alanlarında kullanım yeri bulmalarına neden olmaktadır. Metalurjiden elektronik sektörüne kadar çok geniş bir alanda kullanım yerleri bulunmaktadır.

IVB grubu metal borürler, karbotermik redüksiyon, metalotermik redüksiyon, ergimiş tuz elektrolizi, toz metalurjisi yöntemleri ve halojen metalurjisi ile üretilebilmektedir. Bu çalışmada, metal borürlerin üretimi için toz metalurjisi yöntemlerinden olan mekanokimyasal sentezleme ve mekanik alaşımlama prosesleri incelenmiştir.

Anahtar kelimeler

Metal borür, metal oksit, bor oksit, magnezyum, öğütme, asit liçi

1. GİRİŞ

IVB grubu metal borürler, IVB grubu metallerinin (Ti, Zr, Hf) bor ile yaptığı geçiş metal borürlerindedir. Dünya bor rezervinin %80'ninin Türkiye'de bulunduğu düşünüldüğünde, bu minerallerinin ileri teknoloji bor ürünlerine dönüştürülmesinin büyük önem taşıdığı ortaya çıkmaktadır. Bu açıdan, metal oksitlerin ve yerli bor kaynaklarından üretilen bor oksitinin kullanılması ile sentezlenen metal borürlerin üretim koşullarının araştırılması önem taşımaktadır.

Titanyum diborür (TiB₂) aşınma ve yüksek sıcaklık içeren uygulamalar için önem arz eden bir borürdür. TiB₂, 3225°C gibi yüksek bir ergime noktasına ve 4,52 g/cm³ düşük yoğunluğa sahiptir. Kesici takımlarda, aşınma direnci ekipmanlarında, zırh yapımında ve elektrolitik alüminyum üretiminde katot malzemesi olarak kullanılır. Nötron absorblama özelliği bulunduğundan, yüksek sıcaklık nükleer reaktörlerde kontrol çubuk malzemesi olarak kullanılmaktadır [1].

Zirkonyum diborür (ZrB₂) sahip olduğu üstün özellikler (yüksek ergime noktası=3246°C, yüksek sertlik=2100 kg/mm², yüksek termal iletkenlik=23-24 W/mK) sayesinde alüminyumun elektrokimyasal üretiminde katot olarak, aşındırma parçalarında, kesme takımlarında, nozullarda ve bazı zırh uygulamalarında kullanılır. Ayrıca yüksek oksidasyon direncine sahip olduğundan, geniş bir alanda kullanım yeri bulmaktadır. Bilinen en fazla kullanım alanı pota ve termokupl astarı yapımıdır [2].

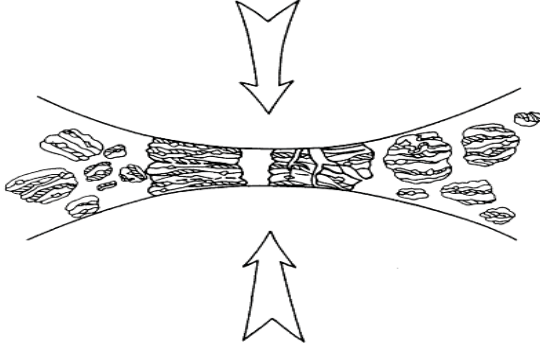
Hafniyum diborür (HfB₂) sahip olduğu mukavemet ve termal özelliklerinden ötürü yüksek hızlı araçlarında ICBM ısı kalkanı veya aerodinamik ana kenarlık olarak kullanılmaktadır. Ayrıca günümüzde bu borür nükleer reaktör kontrol çubuklarında yeni bir malzeme olarak kullanılmaktadır [1-2].

Bu çalışmada, metal borürlerin üretimi için toz metalurjisi yöntemlerinden olan mekanokimyasal sentezleme ve mekanik alaşımlama prosesleri incelenmiştir.

2. MEKANOKİMYASAL SENTEZLEME / MEKANİK ALAŞIMLAMA İLE ÜRETİM

Mekanokimyasal sentezleme, yüksek enerjili bir bilyalı öğütücü içinde, tekrarlanan soğuk kaynaklanma, kopma ve yeniden kaynaklanma sonucu kontrollü ve ince bir yapıya sahip kompozit tozlarının üretilebildiği bir toz metalurjisi yöntemidir.

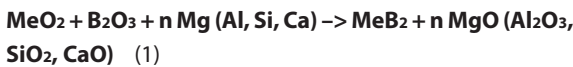
Bu prosesin ilk adımını oluşturan mekanik alaşımlama, bir değirmen veya öğütücü yardımıyla hammaddenin öğütücü ortam (inert veya hava) ve bilya varlığında mekanik bir etki sonucunda istenilen mikroyapı, tane boyutu ve içeriğe dönüşmesi işlemidir. Değirmen içerisindeki bilya hareketinin şematik gösterimi Şekil 1’de verilmiştir [3].



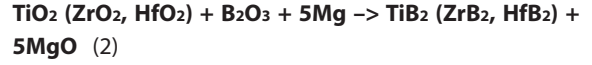
Şekil 1: Değirmen içerisindeki bilya hareketinin şematik gösterimleri

Bu prosesin ikinci adımını ise kimyasal çözümlendirme oluşturur. Mekanik işlem sonrası oluşabilecek kirlilik ve yan ürünlerin giderilmesini sağlayan bu saflaştırma işlemi mekanik etki ile üretilen maddenin asit liçine maruz bırakılmasıdır. Genel tanımıyla liç işlemi, bir çözücü yardımıyla bir karışım içerisindeki hedef metalin geri kazanılması veya hedef metali saflaştırmak için yan ürünlerin çözeltiye alınması prosesidir.

Reaksiyon 1’de metal borürlerin üretiminde kullanılan reaksiyon adımı gösterilmiştir. Metal oksit ve bor oksit karışımının bir redükleyici yardımıyla sentezlenmesi bu reaksiyona göre gerçekleşmektedir. Redükleyici ajan olarak genellikle magnezyum kullanılmasına rağmen, alüminyum, silisyum gibi metallerin kullanıldığı çalışmalar da mevcuttur. Bu metot ile üretilen borürler genellikle metal oksitleri ile kirlenirler ve ürünün safiyeti fazlasıyla azalmış olur. Bu nedenle ürünün, liç gibi saflaştırma proseslerine tabi tutulması gerekmektedir. Liç işlemleri sonrası bu istenmeyen yan ürünler kolaylıkla giderilmekte ve yüksek safiyette tozlar elde edilebilmektedir [3].



IVB grubu metal borürlerin magnezyumun redükleyici ajan olarak kullanılması durumunda verdiği reaksiyon, Reaksiyon 2’de gösterilmiştir [4-7].

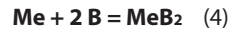


Oluşan MgO yan ürünü liç prosesleri ile kolaylıkla giderilmekte ve yüksek safiyette metal borür tozları elde edilmektedir. Hidro klorik asit ile uygulanan liç işlemleri için reaksiyon aşaması Reaksiyon 3’de verilmiştir [8].



Liç işlemi için önemli parametreler şunlardır: Asit çeşidi, liç süresi, liç sıcaklığı, liç konsantrasyonu ve katı-sıvı oranı. Bu parametrelerin optimize edilmesi ile daha yüksek verimle saf tozların elde edilmesi mümkün olmaktadır [9].

Mekanik alaşımlama yöntemi ise harmanlanmış elementer tozlardan hareketle homojen malzeme üretimine izin veren bir toz üretim tekniğidir. Toz karışımları mekanik olarak kimyasal reaksiyona teşvik etmek için aktive edilebilirler. Örneğin; oda sıcaklığında mekanokimyasal reaksiyonlar, saf metalleri, nano kompozitleri ve ticari olarak kullanılabilir birçok malzemenin üretimine olanak sağlar. Bu özel niteliklerinden ötürü, basit fakat efektif olarak kullanılabilen proses tekniği metal, polimer ve kompozit malzemelerde uygulanır. Metal borürlerin mekanik alaşımlama yöntemi ile üretilmesinde kullanılan genel reaksiyon Reaksiyon 4’de verilmiştir [9].



IVB grubu metal borürlerin üretimi için IVB grubu metallerin elementer tozları ile elementer bor tozu yüksek enerjili bilyalı öğütücü içinde oda sıcaklığında mekanik olarak alaşımlandırılır. Öğütme sırasında gerçekleşen reaksiyon, Reaksiyon 5’te verilmiştir.



Mekanokimyasal sentezleme ve mekanik alaşımlama proseslerini etkileyen parametreler genel olarak üç ana başlık altında incelenebilir. Bunlar; hammadde, öğütme cihazı türleri, proses değişkenleridir. Hammadde seçimi açısından bakıldığında, toz tane boyutunun öğütücü bilyadan küçük olması gereklidir. Öğütme işlemi kuru ve sıvı ortam içerisinde yapılabileceği için hammadde seçiminde ortamın türü de önemli bir rol oynar.

Öğütme işleminin en önemli adımlarından biri hangi tip değirmen kullanılacağıdır. Bu cihazlar kapasitelerine, alaşımlama veya reaksiyon verimlerine göre ve soğuma-ısınma oranlarına göre sınıflandırılırlar. Bunlar, Spex değirmen, gezegen tipi değirmen ve atritör değirmenlerdir. Şekil 2’de Spex değirmen, paslanmaz çelik öğütücü kavanozu ve bilyalar gösterilmiştir. Bu cihaz 1200 devir/dk salınım hızı ile çalışmaktadır ve yüksek enerjili

değirmen olarak adlandırılır. Bu tarz değirmenler için kavanoz ve öğütücü bilya türleri çeşitlilik gösterir. Bunlar sertleştirilmiş çelik, alümina, tungsten karbür, zirkonyum, paslanmaz çelik, silisyum nitrür ve plastiktir. Şekil 2'de gösterilen kavanoz ve öğütücü bilyalar paslanmaz çelik malzemedendir.



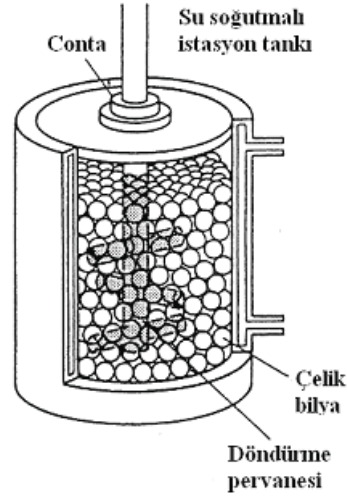
Şekil 2: Spex 8000 D Mikser değirmen, paslanmaz çelik öğütücü kavanozu ve bilyalar

Bir diğer değirmen türü de gezegen tipindeki bilyalı değirmendir. Bu değirmen Spex değirmene göre çok daha düşük bir hızla, 400 devir/dk ile çalışır. Spex ile kıyaslandığında gezegen değirmen düşük enerjili değirmen olarak ifade edilebilir. Ancak bu tip değirmenlerde çok daha fazla tozu aynı anda alaşımlandırmak mümkün olmaktadır. Bu cihazda kavanoz hem kendi ekseninde döner hem de altındaki büyük disk yardımıyla daha büyük çapta bir dönüş hareketi yapar [3]. Şekil 3'de gezegen tipindeki bilyalı değirmen, alumina öğütücü kavanozu ve alumina bilyalar gösterilmiştir.



Şekil 3: Fritsch Pulveritte 4 hazneli bilyalı değirmen, öğütücü kavanozu ve bilyalar

Öğütücü hızı Spex ve gezegen değirmene göre daha yavaş olan bir başka öğütücü türü de atritör değirmendir. Şekil 4'de Atritör değirmende shaft üzerindeki dönme kollarının dizilişinin şematik gösterimi verilmiştir [3].

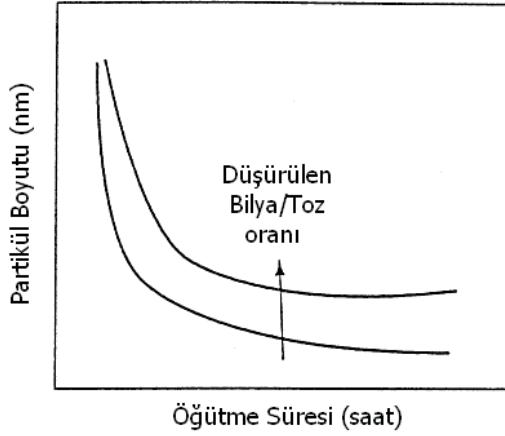


Şekil 4: Atritör değirmende shaft üzerindeki dönme kollarının dizilişi

Mekanik alaşımlama prosesini etkileyen parametreler, öğütme süresi, öğütme hızı, bilya/toz ağırlık oranı, öğütme ortamı, öğütme cihazı, öğütme kabı ve elemanlarıdır.

Mekanik alaşımlama prosesinde öğütme süresi en önemli parametredir. Normal şartlarda; süre, tozun kırılma ve soğuk kaynaklanma adımları arasında düzenli bir periyodun yakalandığı zaman aralığı olarak seçilir. Ayrıca bu süre kullanılan öğütücü tipine, öğütücünün devrine, bilya/toz oranına ve öğütücü sıcaklığına bağlıdır. Sürenin seçilmesi yukarıdaki parametrelerin kombinasyonlarına ve toz sistemine bağlıdır. Eğer toz gereğinden fazla öğütülürse kirlenme miktarında artış ve istenmeyen fazların oluşumları gözlemlenir. Bu nedenle süre gereği kadar seçilmelidir ki; bu işlem için gerekli optimizasyon çalışmaları yapılmalıdır.

Bilya/Toz oranı öğütme prosesi için çok önemli bir değişkendir. Birçok araştırmada 1:1'den 220:1'e kadar bu oran denenerek çalışılmıştır. Genellikle Spex tipindeki değirmenlerde bu oran 10:1 olarak kullanılır. Eğer Atritör gibi daha fazla kapasiteli çalışmalar yapılacaksa bu oran 50:1 hatta 100:1 olarak bile kullanılır. Şekil 5'de bilya-toz oranının partikül boyutuna etkisi görülmektedir [3]. Bilya miktarı artırıldıkça, daha küçük boyutlarda toz elde edilmektedir. Ancak istenmeyen kirlenmelerden dolayı, bu oranın optimize edilmesi gerekir.



Şekil 5: Öğütme süresi-partikül boyutu değişimi grafiği

Bu yöntemlerin en büyük avantajı, mikro ve nano boyutta toz elde edilebilmesidir. Bir çok geleneksel yöntemle ulaşılamayan tane boyutları bu yöntemler ile elde edilebilmektedir. Bunun yanında, reaksiyon sonunda istenmeyen ara bileşik oluşumunun olmayışı, hedef fazların elde edilebilmesi açısından başarıyla sonuçlanmaktadır. Oda sıcaklığında ve kısa sürelerde istenen tozların sentezlenmesi mümkün olmaktadır. Sonuç olarak, yüksek safiyette çok ince tozlar homojen bileşimde üretilmektedir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Laboratuarlarımızda Spex ve gezegen tipi değirmenlerde yapılan öğütme işlemlerinde uygulanan proses şu şekildedir;

1. Tozların hazırlanması
2. Tozların kurutulması (Etüvde 110°C'de)
3. Bilya ve tozun şarjı, öğütme kabının kapatılması (Kapalı Ortam Kutusunda)
4. Öğütme işlemi (Spex değirmen ve gezegen tipi değirmende)
5. Asit liçi (ultrasonik banyoda)
6. Katı-sıvı ayrımı (Santrifüj cihazında)
7. Kurutma
8. Analiz işlemleri (XRD, SEM, TEM, AAS)

Toz karakterizasyon çalışmalarında, faz tayini için XRD (X ışını difraktometresi) cihazı kullanılmaktadır. Tozların mikroyapı görüntüsü ve partikül boyut tayini için SEM (taramalı elektron mikroskopu) ve TEM (geçirimli elektron mikroskopu) kullanılmaktadır. Liç çözeltilerinden empürite tayini AAS (atomik absorpsiyon spektrometresi) analizi ile yapılmaktadır.

Mikro ve nano yapıda borürlerin tane boyutu ölçümleri için en verimli sonuçlar TEM cihazı ile elde edilmektedir. Partikül boyut ölçüm cihazı ile de boyut analizi yapılmaktadır ancak buradan aglomerasyondan kaynaklı doğru sonuç alınamamaktadır.

Mekanokimyasal sentezleme ve mekanik alaşımlama sonucu elde edilen saf ve ince taneli tozlara tavlama ve sinterleme gibi yüksek sıcaklık işlemleri uygulanarak çeşitli kompozitlerin üretilmesi mümkün olmaktadır. Laboratuarlarımızda yapılan çeşitli çalışmalarda, metal borür tozların sentezlenmesinin yanı sıra, çeşitli kompozit malzemelerin üretimi de gerçekleştirilmiştir. IVB grubu metal borür tozları mekanokimyasal sentezleme ve mekanik alaşımlama yöntemleri ile hem oksitlerinden hem de elementer tozlarından üretilmiş ve bu tozlardan çeşitli kompozit malzemeler geliştirilmiştir [9-13].

4. SONUÇ

- Çeşitli metal borür (TiB₂, ZrB₂ ve HfB₂ vb.) tozların mekanokimyasal sentezleme / mekanik alaşımla yöntemleri ile üretimi mümkündür. Tozlar, yüksek safiyette, mikro ve nano boyutlarda elde edilebilmektedir.
- Öğütme süresi, bilya/toz ağırlık oranı, öğütme hızı gibi parametrelerin optimizasyonu ile küresel taneli ince partiküller elde edilebilmektedir.
- Öğütme sonrası uygulanan asit liç prosesleri ile ürün empüritelere tamamen uzaklaştırılarak, yüksek safiyette toz elde edilmektedir.
- Mekanik alaşımlama, tavlama ve sinterleme prosesleri öncesi ince toz elde etmek amacıyla da kullanılmaktadır.

Teşekkürler

Çalışmalarımızın her aşamasında emeği geçen ve bize yol gösteren Prof. Dr. İsmail Duman ve Prof. Dr. M. Lütfi Öveçoğlu'na sonsuz teşekkürlerimizi sunarız.

REFERANSLAR

- [1] Mark, H.F. & Otmer, F.D., 1970, Kirk-Otmer Encyclopedia of Chemical Technology, Volume 22, New York, U.S.A.
- [2] Riedel, R., 2000, Handbook of Ceramic Hard Materials, Vol. 1, sf. 875-876, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim.

- [3] **Suryanarayana, C.**, 2001, Progress in Materials Science, 46 (1-184), Mechanical alloying and milling, U.S.A.
- [4] **Kim, W.J., Shim, J.H., Ahn, J.P., Cho, Y.W., Kim, J.H. & Oh, K.H.**, 2008, Materials Letters, 62 (2461-2464), Mechanochemical synthesis and characterization of TiB₂ and VB₂ nanopowders, dated 13.11.2007.
- [5] **Matterazzi, P. & Ricceri, R.**, 2004, Materials Science and Engineering A, A 379 (341-346), A fast and low-cost room temperature process for TiB₂ formation by mechanosynthesis, Italy, dated 24.2.2004.
- [6] **Millet, P. & Willams, J.**, 1996, The Patent Cooperation Treaty, WO 96/14268, Producing of metal boride powders, dated 17.5.1996.
- [7] **Mausteller, J.W. & Tepper, F.**, 1966, United State Patent Office, No: 3258216, Preparation of metal borides, dated 28.6.1966.
- [8] **Gupta, C.K. & Mukherjee, T.K.**, 2000, Hydrometallurgy in extraction processes, Volume I, Florida, U.S.A.
- [9] **Aynibal F.**, IVB grubu metal borürlerin ve lantan heksaborürün mekanokimyasal reaksiyon ortamında sentezlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Haziran 2009, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [10] **Ağaoğulları D., Aynibal F., Demirhan O. C., Duman İ.**, Mechanochemical Synthesis and Characterization of Titanium Diboride Powder, TMS 2009 138th Annual Meeting and Exhibition, February 16-18, 2009, San Francisco, California, USA. Abstract book: 370.
- [11] **Balcı Ö., Ağaoğulları D., Aynibal F., Demirhan O.C., and Duman İ.**, Thermogravimetry - Differential Thermal Analyses and X-Ray Diffraction Studies on the Mechanochemical Reaction Mechanism of TiO₂-B₂O₃-Mg and Ti-B₂O₃-Mg Systems. Romanian Conference on Advanced Materials ROCAM 2009, August 25-28, 2009, Brasov, Romania. Abstract book p.118.
- [12] **Balcı Ö., Ağaoğulları D., Duman İ.**, Carbothermal production of ZrB₂-ZrO₂ ceramic powders from ZrO₂-B₂O₃/B system by high-energy ball milling and annealing, Advanced Research Workshop Engineering Ceramics 2011, May 8-12, 2011, Smolenice, Slovakia. Abstract book p. 44.
- [13] **Balcı Ö., Ağaoğulları D., Duman İ.**, The Production of HfO₂-HfB₂ Composite Powder From HfO₂, B₂O₃ and Mg by Solid State Reaction and Subsequent Annealing. Solid State Science and Technology, Vol.18, No.2 (2010) 91-98.