

T.C.  
KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SAVUNMA TEKNOLOJİLERİ ANABİLİM DALI  
YÜKSEK LİSANS TEZİ

MEKANOKİMYASAL YÖNTEM İLE ENERJİK MADDE OLARAK  
KULLANILABİLEN MAGNEZYUM DİBORÜR ( $MgB_2$ ) SENTEZİ

Bilal CANÖZ

Mayıs 2017

## ONAY SAYFASI

**Savunma Teknolojileri Anabilim Dalında** Bilal CANÖZ tarafından hazırlanan Mekanokimyasal Yöntem ile Enerjik Madde Olarak Kullanılabilen Magnezyum Diborür ( $MgB_2$ ) Sentezi adlı Yüksek Lisans Tezinin Anabilim Dalı standartlarına uygun olduğunu onaylarım.

Anabilim Dalı Başkanı

Prof. Dr. Recep ÇALIN

Bu tezi okuduğumu ve tezin **Yüksek Lisans Tezi** olarak bütün gereklilikleri yerine getirdiğini onaylarım.

Ortak Danışman

Prof. Dr. Metin GÜRÜ

Danışman

Doç. Dr. Ayşegül Ülkü METİN

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Metin GÜRÜ \_\_\_\_\_

Üye (Danışman) : Doç. Dr. Ayşegül Ülkü METİN \_\_\_\_\_

Üye : Prof. Dr. Recep ÇALIN \_\_\_\_\_

Üye : Prof. Dr. Bülent BOSTAN \_\_\_\_\_

Üye : Yrd. Doç. Dr. Şule OCAK ARAZ \_\_\_\_\_

...../...../.....

Bu tez ile Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onaylamıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Mustafa YİĞİTOĞLU

## ÖZET

### MEKANOKİMYASAL YÖNTEM İLE ENERJİK MADDE OLARAK KULLANILABİLEN MAGNEZYUM DİBORÜR (MgB<sub>2</sub>)

#### SENTEZİ

CANÖZ, Bilal

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Savunma Teknolojileri Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Ayşegül Ülkü METİN

Ortak Danışman: Prof. Dr. Metin GÜRÜ

Mayıs 2017, 67 sayfa

Bu çalışmanın amacı, mekanokimyasal yöntem ile Magnezyum diborür (MgB<sub>2</sub>) sentezinin araştırılmasıdır. Magnezyum diborür, roket yakıtlarında başlatıcı ve hızlandırıcı olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle, yüksek verimlilikte veya saflıkta sentezlenmesi savunma sanayinde önemli bir yer tutmaktadır. Bu çalışmada, Magnezyum diborür sentezi, elementel magnezyum (Mg) ve elementel Bor (B) kullanılarak gerçekleştirildi. Mekanokimyasal yöntem ile yapılan deneyler, bilyeli öğütücü kullanılarak Argon gazı atmosferinde gerçekleştirildi. İşlem sonunda elde edilen ürün, X-Işını Kırınım yöntemi (XRD), Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM-EDS) kullanılarak analiz edildi. Öğütücüden elde edilen numunelerin X-ışını kırınımı desenlerinde MgB<sub>2</sub>'e ait pik gözlemlendi. Öğütücüden alınan numune, 700°C sıcaklığında Argon atmosferinde sinterlendi. Sinterleme işlemi sonunda safsızlık oluşturan diğer fazların uzaklaştırılması için farklı derişimlerde HCl çözeltileri ile 30 dakika liç işlemi uygulandı ve 0,1 M HCl çözeltisinin saflaştırma için yeterli olduğu belirlendi.

Ayrıca, bilya-toz oranı, öğütme süresi gibi parametrelerin etkisi incelenerek, reaksiyon girdilerinin stokiyometrik oranda bulunduğu, 8:1 bilye/toz oranı ve 7 saat öğütme süresi optimum koşullar olarak belirlendi.

**Anahtar Kelimeler:** Magnezyum Diborür (MgB<sub>2</sub>), Mekanokimyasal yöntem, Saflaştırma

## ABSTRACT

### SYNTHESIS OF MAGNESIUM DIBORIDE ( $MgB_2$ ) THAT WILL BE USED AS AN ENERGETIC MATERIAL BY MECHANOCHEMICAL METHOD

CANÖZ, BİLAL

Kırıkkale University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Defense Technology, Master's Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ayşegül Ülkü METİN

Co-Supervisor: Prof. Dr. Metin GÜRÜ

May 2017, 67 pages

The purpose of this study is to investigate magnesium diboride synthesis by mechanochemical method. Magnesium diboride is used as an initiator and accelerator in rocket fuels, and has an important place in high-yielding or purity-based defense industry. Magnesium diboride synthesis was carried out using elementary magnesium (Mg), elementary boron (B). The experiments carried out by mechanochemical method were carried out using Argon gas using a ball mill. The product obtained at the end of the process was analyzed by X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM-EDS).  $MgB_2$  peaks were observed in the product diagrams as a result of X-ray diffraction analysis. The product was then sintered in an Argon atmosphere at a temperature of 700 °C. In order to remove impurities leaching was carried out with HCl solutions at different concentrations for 30 min at the end of the sintering process and 0,1 M HCl solution was found to be sufficient for purification.

The effect of milling parameters such as the ball-to-powder ratio and the grinding time was also investigated, and the 8:1 ball-to-powder ratio and 7-hour grinding time were determined as optimum conditions.

**Key words:** Magnesium diboride ( $MgB_2$ ), Mechanochemical method, Purification

## TEŞEKKÜR

Tezimin hazırlanması esnasında hiçbir yardımı esirgemeyen, bilimsel deney imkânlarını sonuna kadar bizlerin hizmetine veren, tez yöneticisi hocam, Sayın Doç. Dr. Ayşegül Ülkü METİN 'e ve tezimin deneysel çalışmaları boyunca, değerli öngörülerini ve yönlendirmeleriyle daima yanımızda olan hocam Sayın Prof. Dr. Metin GÜRÜ 'ye teşekkür ederim.

Tezimin büyük bir bölümünü oluşturan XRD analizlerinin yapılmasında büyük destek olan Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğü'ne (MTA) ve özellikle Sayın Dr. Ali Murat AY'a teşekkür ederim. Ayrıca, SEM analizleri yapılmasında göstermiş oldukları ilgiden dolayı Mühimmat Islah, Geliştirme ve Yenileştirme Merkezi (MİGYEM) çalışanlarına teşekkür borç bilirim.

Ayrıca, tezimin birçok aşamasında bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım Savunma Teknolojileri Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. Recep ÇALIN'a destekleri için teşekkürü borç bilirim.

Her zaman büyük fedakârlıklarla bana destek olan Gizem DARKAYA'ya ve bugüne kadar maddi ve manevi her konuda benimle birlikte olan değerli anneme sonsuz teşekkür ederim.

Bilal Canöz

Mayıs, 2017

# İÇİNDEKİLER

## Sayfa

<b>ÖZET</b> .....	<b>ii</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>iii</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>iv</b>
<b>İÇİNDEKİLER DİZİNİ</b> .....	<b>v</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>vi</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>viii</b>
<b>SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	<b>ix</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1. Bor ve Bor Bileşikleri .....	<b>3</b>
1.1.1. Elementel Bor ve Üretimi.....	<b>3</b>
1.1.2. Borun Kullanım Alanları .....	<b>5</b>
1.2. Metal Borürler.....	<b>6</b>
1.2.1. Metal Borürlerin Yapısı ve Özellikleri.....	<b>8</b>
1.2.2. Metal Borürlerin Üretim Yöntemleri .....	<b>10</b>
1.3. Magnezyum Diborür (MgB <sub>2</sub> ) .....	<b>12</b>
1.3.1. MgB <sub>2</sub> 'nin Kristal Yapısı.....	<b>12</b>
1.3.2. MgB <sub>2</sub> 'nin Özellikleri Ve Kullanım Alanları .....	<b>13</b>
1.4. Mekanokimyasal Yöntem .....	<b>14</b>
1.5. Literatür Özeti.....	<b>23</b>
<b>2. MATERYAL VE YÖNTEM</b> .....	<b>26</b>
2.1. Kullanılan Kimyasallar ve Özellikleri .....	<b>26</b>
2.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar .....	<b>26</b>
2.2.1. Bilyeli Öğütücü .....	<b>26</b>
2.2.2. Öğütme Atmosfer Ortamı ve Glove Box .....	<b>27</b>
2.2.3. Sinterleme Fırını .....	<b>28</b>
2.2.4. X-ışınları difraktometresi (XRD) .....	<b>29</b>
2.2.5. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM-EDS).....	<b>29</b>
2.3. Mekanokimyasal Yöntem ile MgB <sub>2</sub> Sentezi Çalışmaları .....	<b>29</b>
2.3.1. Öğütme Prosesi Parametrelerinin Etkisi.....	<b>31</b>
2.4. Liç işlemi .....	<b>32</b>
<b>3. ARAŞTIRMA BULGULARI</b> .....	<b>33</b>
3.1. Mekanokimyasal Yöntem ile MgB <sub>2</sub> sentezi .....	<b>33</b>
3.2. Öğütme Süresinin Etkisi .....	<b>33</b>
3.3. Bilye/Toz Kütleli Oranının Etkisi.....	<b>36</b>
3.4. Sinter Sıcaklığının Etkisi .....	<b>39</b>
3.7. Liç proses parametrelerinin etkisi.....	<b>43</b>
<b>4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER</b> .....	<b>47</b>
<b>KAYNAKLAR</b> .....	<b>48</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>ŞEKİL</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Borlu Katı Yakıtların Kullanıldığı Roket Motor Borularının Görüntüsü.....	5
1.2. MgB <sub>2</sub> 'ün Kristal Yapısı.....	12
1.3. Yüksek enerji çarpımlı Öğütücü, Bilye Ve Kapları.....	19
1.4. Gezegen Tipi Bilyeli Değirmen, Kap Ve Öğütücü Bilyeleri.....	19
1.5. Atritör Öğütücü Ve Hazne İçi Kesiti.....	20
1.6. Mekanokimyasal Yöntemin Mekanizması.....	22
2.1. Spex Tip Yüksek Enerjili Öğütücü, Pota Ve Bilyeler.....	27
2.2. Glove Box (Eldivenli kabin).....	27
2.3. Sinterleme İşlem Düzeneği.....	28
2.4. MgB <sub>2</sub> Üretim Akış Şeması.....	30
2.5. Saflaştırma deney düzeneğinin şematik gösterimi (1.Termometre,2. Manyetik karıştırıcı, 3. Magnet, 4. Cam beher, 5. Deney çözeltisi).....	32
3.1. Farklı öğütme sürelerinde değirmen çıkışı numunelerin XRD grafikleri (Reaktif oranları: stokiometrik, bilye/toz kütleli oranı: 8:1) a) 4 saat b) 7 saat c) 10 saat d) 13 saat.....	34
3.2. Farklı öğütme sürelerinde, değirmen çıkışı numune ve pota görüntüleri a) 7 saat b)10 saat c)13 saat.....	35
3.3. Farklı öğütme sürelerinde sinterleme işlemi sonrasında numunelerin XRD grafikleri (Reaktif oranları: stokiometrik, bilye/toz kütleli oranı: 8:1, Sinterleme sıcaklığı :900 °C) a)4 saat b) 7 saat c) 10 saat d) 13 saat.....	36
3.4. Farklı bilye/toz kütleli oranlarında değirmen çıkışında numunelerin XRD grafikleri (Reaktif oranları: stokiometrik, öğütme süresi: 7 saat) a)6:1 b) 10:1c) 12:1.....	37
3.5. Farklı bilye/toz kütleli oranında sinterleme işlemi sonrasında numunelerin XRD grafikleri (Reaktif oranları: stokiometrik, öğütme süresi: 7 saat, Sinterleme sıcaklığı: 900 °C) a)6:1 b) 10:1 c) 12:1.....	38
3.6. Sinterleme sıcaklığının etkisi (Öğütme süresi: 7 saat; bilye/toz kütleli oranı: 6:1) a)600°C b) 650°C c) 700°C d) 750°C e) 800°C.....	40

<b>3.7.</b> Sinterleme sıcaklığının etkisi (Öğütme süresi: 7 saat; bilye/toz kütleli oranı: 8:1) a) 600°C b) 650°C c) 700°C d) 750°C e) 800°C.....	42
<b>3.8.</b> Farklı derişimlerdeki HCl/su sistemlerinin MgB <sub>2</sub> saflığına etkisi; a)Sinter işleminin sonrası b) 0.1 M c) 0.5 M d) 1.0 M.....	44
<b>3.9.</b> Morfolojik ve Yapısal Karakterizasyon: a)Öğütme sonrası numunenin SEM görüntüsü 250x b)Öğütme sonrası numunenin EDS haritası c) Liç işleminin sonrası numunenin SEM görüntüsü 5000x d) Öğütme e)Sinter f) Liç işleminin sonrası numunenin FTIR spektrumları.....	45





## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>ÇİZELGE</u>	<u>Sayfa</u>
<b>1.1.</b> Bor Elementinin Yaptığı İkili Bileşikler.....	7
<b>1.2.</b> Kiesling'e Göre Borürlerin Sınıflandırılması.....	9
<b>1.3.</b> Enerjik Borürlerin Yanma Isıları.....	15



## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AlB <sub>2</sub>	Alüminyum Diborür
LiB <sub>2</sub>	Lityum Borür
MgO	Magnezyum Oksit
B	Bor
XRD	X-ışınları Difraktometresi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TiB <sub>2</sub>	Titanyum Diborür
ZrB <sub>2</sub>	Zirkonyum Diborür
SHS	İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi
Ar	Argon Gazı
İKK	İşlem Kontrol Kimyasalı
HCl	Hidroklorik Asit
Mg	Magnezyum
MgB <sub>2</sub>	Magnezyum Diborür
$\Delta_f H_m$	Standart Oluşum Entalpisi
C <sub>p</sub>	Özgül Isı Kapasitesi
MA	Mekanik Aktivasyon
$\mu\text{m}$	Mikrometre
$\theta$	XRD Tarama Aralığı

## 1. GİRİŞ

Borun farklı özellikleri ve uygulamaları pek çok araştırmacının ilgisini çekmekte ve bor kimyası araştırmacıların ilgi odağı olan konuların başında gelmektedir. Bor bileşikleri, temizleme ürünleri, cam elyaf üretimi, uzay endüstrisi ve cam gibi endüstrinin çeşitli alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Önder, 2009; Anonim1). Bor ve bor bileşikleri savunma sanayi alanında da büyük öneme sahiptir. Yüksek sertliğe sahip olan bor bileşikleri, tankların yapımında, helikopter ve taşıyıcı sistemlerde, yüksek sertliği ve hafifliği nedeni ile zırh malzemesi olarak, kurşun geçirmez yeleklerde, yanmayı geciktirici özelliği sayesinde plastik, kağıt ve elbise gibi askeri ekipmanların üretiminde ve yüksek volumetrik ve gravimetrik yanma ısısı nedeniyle de roket yakıtlarında kullanılmaktadır (Arslan ve Gürü, 2013). Bu özelliği sayesinde Bor, yüksek yanma ısısı ve hızına sahip olan metallere alternatif olabilecek, hava emişli tahrik sistemlerinde, katı yakıt ramjet motorlarında ve özellikle kanallı roketlerde kullanılabilme potansiyeli nedeniyle de en ilgi çeken elementlerden biridir (Gany, 1993; Yeh ve Kuo, 1996; Whittaker, 2012; Rosenband ve Gany, 2014). Bu olumlu özelliklerinin yanı sıra, borun sahip olduğu bu potansiyelin uygulamaya dönüştürülmesi, yanma sırasında partikülün çevresinde bir oksit tabakasının oluşması yüzünden çok zordur. Çünkü oksit tabası, metallerin aksine yavaş yanma kinetiğine ve düşük yanma verimliliğine sebep olmaktadır (King, 1974; Whittaker, 2012; Yeh ve Kuo, 1996). Ram jet motorlarda, bor içeren enerjik malzemelerin uygulanması, borun çeşitli elementler ile bileşik oluşturarak yanma verimliliğinin artırılması ile mümkün olabileceği belirtilmiştir (Leibu vd., 1995; Rosenband vd., 1995; Rosenband ve Gany, 2007).

Bor, hemen hemen periyodik tablodaki tüm elementler ile birleşerek, borürleri oluşturur (Önder, 2009). Metal borürler, yüksek erime noktası, yüksek elektriksel iletkenlik gibi sergiledikleri üstün özellikler ile son dönemlerde dikkat çeken, elementel bor ya da metal yakıtlara bir alternatif olarak ortaya çıkan önemli bileşiklerdir.  $AlB_2$ ,  $AlB_{12}$ ,  $MgB_2$  ve  $LiB_2$  gibi borürlerin roket yakıtı olarak kullanılabilme özellikleri, araştırmacılar tarafından test edilmiş ve metal borürlerin elementel bora göre daha iyi yanma özellikleri gösterdiği belirlenmiştir. Magnezyum diborürün ( $MgB_2$ ), teorik yanma ısısı 9.2 kcal/g ve yoğunluğu  $2.69 \text{ g/cm}^3$ 'dür. Bu

değer elementel magnezyumun (Mg) yanma ısısından (5.9 kcal/g) oldukça yüksektir (Gany ve Netzer, 1985).

Yanma reaksiyonu oksijen difüzyonunu engelleyen camsı oksit tabakası nedeni ile eksik olan elementel borun aksine,  $MgB_2$  oksijen veya oksitleyici maddelerle karışımlarda tutuştuğunda tamamen yanar (Koch vd., 2011). Bu nedenle,  $MgB_2$ 'ün ram jetlerde yakıt olarak kullanımı önerilmiştir (Ward, 1981). Yapılan çalışmalarda  $MgB_2$ 'ün roket yakıtlarında, yanma esnasında Bor'un sergilediği dezavantajları gidererek, onun yanmasını güçlendirici bir etkiye sahip olduğu belirtilmiştir (Larbalestier vd., 2001). Bununla birlikte,  $MgB_2$ 'ün madenler için geliştirilmiş patlayıcılarda da kullanımı da önerilmiştir (Wood, 2005).

Yüksek saflıkta  $MgB_2$  sentezi genellikle Magnezyum ve Bor elementlerinin  $1000^\circ C$  veya daha yüksek sıcaklıkta uzun süren kimyasal reaksiyonu sonucu sentezlenir (Kayıkcı vd., 2009).

Bu çalışmada, yüksek saflıkta Magnezyum diborürün mekanokimyasal yöntem kullanılarak sentezlenmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda,  $MgB_2$  sentezi Mg ve Bor elementlerinden, Spex tipi bilyeli değirmende, Argon atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Öğütme süresi, bilye/toz oranı gibi çeşitli mekanokimyasal proses paramatelerinin etkisi araştırılmıştır. Mekanokimyasal sentez deneylerinin  $MgB_2$  dışındaki diğer ürünleri Mg ve MgO olarak gözlenmiş, bu fazların uzaklaştırılması için, tozlar seyreltik HCl/su sistemi kullanılmıştır. Optimum sentez koşulları X-ışınları difraktometresi (XRD) ve Taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDS) teknikleri kullanılarak belirlenmiştir.

## 1.1. Bor ve Bor Bileşikleri

Yer kabuğunda yaygın olarak bulunan 51. element olma özelliğini taşıyan bor elementi ilk kez, 1808 yılında Fransız kimyager J.L. Gay-Lussac ve Baron L.J. Thenard ile İngiliz kimyager H. Davy tarafından keşfedilmiştir (Özder, 2013). Saf bor elementinin üretimi, ilk kez Amerikalı kimyacı W. Weintraub tarafından 1909 yılında elde edilmiştir (Balbağ, 2009).

Atom numarası 5 atom kütlesi 10.81g/mol ve ergime sıcaklığı 2010-2300°C olan bor, bir yarı metal olup 3A grubu elementleri içinde de en hafif olanıdır. Kaynama sıcaklığı yaklaşık 4000°C olup sulu ortamda çözünmez ve kaynatıldığında ise çok düşük oranda oksitlerine dönüşerek yavaş halde çözünür. Bor yanıcı, tutuşma sıcaklığı yüksek bir elementtir (Habashi, 1997; Garrett, 1998; Yenialaca, 2009). Bununla birlikte, Bor elementi, sert ve kırılğan özelliktedir (Önder, 2009). Saf hali amorf yapıda siyah renkli toz halde bulunur ve metaller gibi elektriği iletmez. Güneş Sistemi'nde ve dünya'nın kabuğunda çok düşük miktarda bulunmasına rağmen borat mineralleri gibi doğada bulunan bileşiklerinin suda çözünürlüğü nedeniyle bazı yerlerde yüksek oranda bulunabilir (Akgün, 2008).

Bor rezervi açısından, Türkiye dünya bor rezervlerinin % 72'sine sahip olup, birinci sırada yer almaktadır. Bu sırayı % 8,5 ile Rusya ve % 6,8 rezerv oranıyla Amerika Birleşik Devletleri takip etmektedir. Bor minerallerinin insanlık tarihi boyunca pek çok sektör ve teknoloji alanında kullanıldığı bilinmektedir, (Demir 2006; Önder, 2009; Anonim 2).

### 1.1.1. Elementel Bor ve Üretimi

Bor elementel halde doğada bulunmaz. Bu nedenle, yüksek saflıkta elementel bor endüstriyel olarak üretilir. Elementel borun kristalleri elmas kadar serttir ve elektrik iletkenliği 20°C'den 600°C'ye çıkıldığında yaklaşık 100 kat artar. Bu durum borun yüksek sıcaklıkta elektriği çok iyi ilettiğini gösterir (Ediz ve Özday, 2001). Elementel bor, oda koşullarında kararlı yapıda iken 800°C ve üstü sıcaklıklarda yükseltgenerek farklı oksitler oluşturur. Buna ilaveten yanma sonucunda daha

homojen yapıda ürün vermesi ve çevreyi kirletecek emisyonların oluşmaması gibi özellikleri borun katı yakıt hücresi olarak kullanılmasını sağlamıştır. Elementel bor sahip olduğu termoelektrik özellik, yüksek kimyasal direnç ve ergime sıcaklığı, hafiflik, yüksek sertlik, mukavemet ve yarı iletken özelliklerinin etkisiyle teknoloji ve endüstri alanında aranan hammadde konumundadır (Habashi, 1997; Garrett, 1998; Yenialaca, 2009).

Kristal yapıdaki bor, genel olarak kimyasal reaksiyona girmez. Ancak, sıcak derişik sülfat asidi, nitrat asidi ve sodyum hidroksit ile çok yavaş tepkime verir. Fakat amorf bor, tüm kimyasal etkilere açıktır ve kolayca tepkime verir. Amorf bor, özellikle bakır üzerinde oluşan oksitlerin giderilmesinde, alüminyumun iletkenliğinin arttırılmasında ve çeliğin sertleştirilmesinde de kullanılır (DPT, 2001; Gökdaı vd., 2016).

Bor bileşikleri örneğin, boraks, borik asit ve bor oksit gibi, çeşitli yollar izlenerek bor minerallerinden elde edilirken, diğer bor bileşikleri ve elementel bor ise bunlardan yola çıkılarak elde edilirler. Örneğin, kolemanit mineralinden elementel borun elde edilmesine ait reaksiyon basamakları aşağıdaki gibidir (Bay, 2002);

Reaksiyonun birinci basamağında, kolemanit sülfürik asit ile borik asite dönüşür.

(1)

Kolemanit

Borik asit

Daha sonra borik asit ısıtılarak, bor trioksite dönüştürülür.

(2)

Son olarak,

Mg ile indirgenerek amorf bor elde edilir.

(3)

Elementel borun yapmış olduğu bileşiklerin üretim tekniklerinden en dikkat çekici olan ve henüz çokça çalışılmamış ve geliştirilmesi beklenen yöntem mekanokimyasal yöntemdir (Gökdaı vd., 2016).

### 1.1.2. Borun Kullanım Alanları

Bor, cam, seramik ve inşaat sanayinde, yanmayı önleyici/geciktirici madde olarak, nükleer reaktörlerde nötron absorplayıcı olarak kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra, çeliğin sertleştirilmesinde, hava ve uzay araçlarının yapı malzemesinde ve fişek ve roket yakıtı olarak da kullanılmaktadır (Erdem ve Öztürk, 2011).

Elementel bor, Kütle/Hacim başına çok yüksek değerlerde yanma ısısına sahiptir. Birim kütle başına oluşan yanma ısısı, alüminyumun yanma ısısının yaklaşık 2, magnezyumun yanma ısısının yaklaşık 2,5 katı kadardır (Erdem ve Öztürk, 2011). Yanma ürünleri güvenli olup yüksek kararlılığa sahip (yüksek aktivasyon enerjisi ile harekete geçerler) bileşikler oluştururlar.

Ancak, 1950 K üzerindeki sıcaklıklarda, oluşan oksit tabakalarının yanma hızında düzensizlikler meydana getirmesi yakıt olarak kullanımını sınırlayan önemli bir etkidir. Bununla birlikte, yüksek sıcaklık şartları ve korozif etki, lüle, enjektör ve akış vanası gibi roket motor elemanlarının malzeme dayanımını azaltmakta ve yanma ürünleri roket motorunda önemli miktarda katı atık bırakmaktadır (Şekil 1.1) (Erdem ve Öztürk, 2011).



Düşük Basınç



Yüksek Basınç

**Şekil 1.1.** Borlu Katı Yakıtların Kullanıldığı Roket Motor Borularının Görüntüsü (Erdem ve Öztürk, 2011)

## 1.2. Metal Borürler

Alkali metal borürler ilk olarak on dokuzuncu yüzyılın başlarında fark edilmiştir (Matkovich, 1977). Metal borür bileşiklerinin önemi ise, II. Dünya Savaşı sırasında, yüksek sıcaklıkta dayanıklılığa sahip malzemelere olan ihtiyacın oluşması ile artmıştır. Keşfedilen birçok metal borürün yüksek sıcaklıkta kararlı ve kimyasal olarak inert olması, bu bileşiklerin daha çekici hale gelmesine yol açmıştır (Post, 1964; Thompson, 1970; Önder, 2009).

Yarı metal bir element olan borun ametalik yönü, metaller gibi kendisinden daha elektropozitif elementlerle birçok ikili bileşik oluşturması anlamına gelmektedir. Bazılarının yapısında As gibi yarı metal olan elementler de bulunan bu bileşiklerin tamamı borür (Barış, 2014), yapısında metal olan bileşikler ise metal borür olarak adlandırılmaktadır. Metal borürlerin tamamı metalik özelliklere sahip sert, yüksek ergime sıcaklığı, çok iyi elektrik ve termal iletkenliği, korozyon ve aşınma direnci olan bileşiklerdir (Habashi, 1997; Barış, 2014). Ayrıca, çeşitli stokiometri ve yapıya sahip sayıları 200'ü aşan ikili bileşikleri bulunmaktadır (Çizelge 1.1).



**Çizelge 1.1.** Bor elementinin yaptığı ikili bileşikler (Lundstrom, 1985; Habashi, 1997).

Lantanitler ve Aktinitler	Geçiş elementleri	Ana grup elementleri
LaB <sub>4</sub> LaB <sub>6</sub> LaB <sub>9</sub>	LaB <sub>4</sub> CeB <sub>4</sub> CeB <sub>6</sub> PrB <sub>5</sub> PrB <sub>4</sub> PrB <sub>6</sub> Nd <sub>2</sub> B <sub>3</sub> Nd <sub>2</sub> B <sub>4</sub> Nd <sub>2</sub> B <sub>6</sub> Nd <sub>2</sub> B <sub>8</sub>	HfB <sub>2</sub> LaB <sub>4</sub> LaB <sub>6</sub> LaB <sub>9</sub> MgB <sub>2</sub> MgB <sub>4</sub> (MgB <sub>6</sub> ) BeB <sub>2</sub> BeB <sub>4</sub> BeB <sub>6</sub> (BeB <sub>8</sub> ) AlB <sub>2</sub> AlB <sub>4</sub> AlB <sub>6</sub> (AlB <sub>8</sub> ) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>9</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>10</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>11</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>12</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>13</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>14</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>15</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>16</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>17</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>18</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>19</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>20</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>21</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>22</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>23</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>24</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>25</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>26</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>27</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>28</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>29</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>30</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>31</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>32</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>33</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>34</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>35</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>36</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>37</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>38</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>39</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>40</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>41</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>42</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>43</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>44</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>45</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>46</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>47</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>48</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>49</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>50</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>51</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>52</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>53</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>54</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>55</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>56</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>57</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>58</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>59</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>60</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>61</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>62</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>63</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>64</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>65</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>66</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>67</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>68</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>69</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>70</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>71</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>72</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>73</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>74</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>75</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>76</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>77</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>78</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>79</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>80</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>81</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>82</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>83</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>84</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>85</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>86</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>87</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>88</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>89</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>90</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>91</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>92</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>93</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>94</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>95</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>96</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>97</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>98</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>99</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>100</sub>
TiB <sub>4</sub> TiB <sub>6</sub> TiB <sub>8</sub>	TiB <sub>4</sub> CeB <sub>4</sub> CeB <sub>6</sub> PrB <sub>5</sub> PrB <sub>4</sub> PrB <sub>6</sub> Nd <sub>2</sub> B <sub>3</sub> Nd <sub>2</sub> B <sub>4</sub> Nd <sub>2</sub> B <sub>6</sub> Nd <sub>2</sub> B <sub>8</sub>	CaB <sub>2</sub> CaB <sub>4</sub> CaB <sub>6</sub> CaB <sub>8</sub> CaB <sub>10</sub> CaB <sub>12</sub> CaB <sub>14</sub> CaB <sub>16</sub> CaB <sub>18</sub> CaB <sub>20</sub> CaB <sub>22</sub> CaB <sub>24</sub> CaB <sub>26</sub> CaB <sub>28</sub> CaB <sub>30</sub> CaB <sub>32</sub> CaB <sub>34</sub> CaB <sub>36</sub> CaB <sub>38</sub> CaB <sub>40</sub> CaB <sub>42</sub> CaB <sub>44</sub> CaB <sub>46</sub> CaB <sub>48</sub> CaB <sub>50</sub> CaB <sub>52</sub> CaB <sub>54</sub> CaB <sub>56</sub> CaB <sub>58</sub> CaB <sub>60</sub> CaB <sub>62</sub> CaB <sub>64</sub> CaB <sub>66</sub> CaB <sub>68</sub> CaB <sub>70</sub> CaB <sub>72</sub> CaB <sub>74</sub> CaB <sub>76</sub> CaB <sub>78</sub> CaB <sub>80</sub> CaB <sub>82</sub> CaB <sub>84</sub> CaB <sub>86</sub> CaB <sub>88</sub> CaB <sub>90</sub> CaB <sub>92</sub> CaB <sub>94</sub> CaB <sub>96</sub> CaB <sub>98</sub> CaB <sub>100</sub>
ZrB <sub>2</sub> ZrB <sub>4</sub> ZrB <sub>6</sub> ZrB <sub>8</sub> ZrB <sub>10</sub> ZrB <sub>12</sub> ZrB <sub>14</sub> ZrB <sub>16</sub> ZrB <sub>18</sub> ZrB <sub>20</sub> ZrB <sub>22</sub> ZrB <sub>24</sub> ZrB <sub>26</sub> ZrB <sub>28</sub> ZrB <sub>30</sub> ZrB <sub>32</sub> ZrB <sub>34</sub> ZrB <sub>36</sub> ZrB <sub>38</sub> ZrB <sub>40</sub> ZrB <sub>42</sub> ZrB <sub>44</sub> ZrB <sub>46</sub> ZrB <sub>48</sub> ZrB <sub>50</sub> ZrB <sub>52</sub> ZrB <sub>54</sub> ZrB <sub>56</sub> ZrB <sub>58</sub> ZrB <sub>60</sub> ZrB <sub>62</sub> ZrB <sub>64</sub> ZrB <sub>66</sub> ZrB <sub>68</sub> ZrB <sub>70</sub> ZrB <sub>72</sub> ZrB <sub>74</sub> ZrB <sub>76</sub> ZrB <sub>78</sub> ZrB <sub>80</sub> ZrB <sub>82</sub> ZrB <sub>84</sub> ZrB <sub>86</sub> ZrB <sub>88</sub> ZrB <sub>90</sub> ZrB <sub>92</sub> ZrB <sub>94</sub> ZrB <sub>96</sub> ZrB <sub>98</sub> ZrB <sub>100</sub>	ScB <sub>2</sub> ScB <sub>4</sub> ScB <sub>6</sub> ScB <sub>8</sub> ScB <sub>10</sub> ScB <sub>12</sub> ScB <sub>14</sub> ScB <sub>16</sub> ScB <sub>18</sub> ScB <sub>20</sub> ScB <sub>22</sub> ScB <sub>24</sub> ScB <sub>26</sub> ScB <sub>28</sub> ScB <sub>30</sub> ScB <sub>32</sub> ScB <sub>34</sub> ScB <sub>36</sub> ScB <sub>38</sub> ScB <sub>40</sub> ScB <sub>42</sub> ScB <sub>44</sub> ScB <sub>46</sub> ScB <sub>48</sub> ScB <sub>50</sub> ScB <sub>52</sub> ScB <sub>54</sub> ScB <sub>56</sub> ScB <sub>58</sub> ScB <sub>60</sub> ScB <sub>62</sub> ScB <sub>64</sub> ScB <sub>66</sub> ScB <sub>68</sub> ScB <sub>70</sub> ScB <sub>72</sub> ScB <sub>74</sub> ScB <sub>76</sub> ScB <sub>78</sub> ScB <sub>80</sub> ScB <sub>82</sub> ScB <sub>84</sub> ScB <sub>86</sub> ScB <sub>88</sub> ScB <sub>90</sub> ScB <sub>92</sub> ScB <sub>94</sub> ScB <sub>96</sub> ScB <sub>98</sub> ScB <sub>100</sub>	
YB <sub>2</sub> YB <sub>4</sub> YB <sub>6</sub> YB <sub>8</sub> YB <sub>10</sub> YB <sub>12</sub> YB <sub>14</sub> YB <sub>16</sub> YB <sub>18</sub> YB <sub>20</sub> YB <sub>22</sub> YB <sub>24</sub> YB <sub>26</sub> YB <sub>28</sub> YB <sub>30</sub> YB <sub>32</sub> YB <sub>34</sub> YB <sub>36</sub> YB <sub>38</sub> YB <sub>40</sub> YB <sub>42</sub> YB <sub>44</sub> YB <sub>46</sub> YB <sub>48</sub> YB <sub>50</sub> YB <sub>52</sub> YB <sub>54</sub> YB <sub>56</sub> YB <sub>58</sub> YB <sub>60</sub> YB <sub>62</sub> YB <sub>64</sub> YB <sub>66</sub> YB <sub>68</sub> YB <sub>70</sub> YB <sub>72</sub> YB <sub>74</sub> YB <sub>76</sub> YB <sub>78</sub> YB <sub>80</sub> YB <sub>82</sub> YB <sub>84</sub> YB <sub>86</sub> YB <sub>88</sub> YB <sub>90</sub> YB <sub>92</sub> YB <sub>94</sub> YB <sub>96</sub> YB <sub>98</sub> YB <sub>100</sub>	YB <sub>2</sub> YB <sub>4</sub> YB <sub>6</sub> YB <sub>8</sub> YB <sub>10</sub> YB <sub>12</sub> YB <sub>14</sub> YB <sub>16</sub> YB <sub>18</sub> YB <sub>20</sub> YB <sub>22</sub> YB <sub>24</sub> YB <sub>26</sub> YB <sub>28</sub> YB <sub>30</sub> YB <sub>32</sub> YB <sub>34</sub> YB <sub>36</sub> YB <sub>38</sub> YB <sub>40</sub> YB <sub>42</sub> YB <sub>44</sub> YB <sub>46</sub> YB <sub>48</sub> YB <sub>50</sub> YB <sub>52</sub> YB <sub>54</sub> YB <sub>56</sub> YB <sub>58</sub> YB <sub>60</sub> YB <sub>62</sub> YB <sub>64</sub> YB <sub>66</sub> YB <sub>68</sub> YB <sub>70</sub> YB <sub>72</sub> YB <sub>74</sub> YB <sub>76</sub> YB <sub>78</sub> YB <sub>80</sub> YB <sub>82</sub> YB <sub>84</sub> YB <sub>86</sub> YB <sub>88</sub> YB <sub>90</sub> YB <sub>92</sub> YB <sub>94</sub> YB <sub>96</sub> YB <sub>98</sub> YB <sub>100</sub>	
LuB <sub>2</sub> LuB <sub>4</sub> LuB <sub>6</sub>	LuB <sub>2</sub> LuB <sub>4</sub> LuB <sub>6</sub>	LuB <sub>2</sub> LuB <sub>4</sub> LuB <sub>6</sub>

Yüksek sıcaklık uygulamaları için uygun olan metal borürler aynı zamanda alışılmamış kimyasal, elektriksel ve ısıl özelliklere de sahiptir. Örneğin Zirkonyum diborür (ZrB<sub>2</sub>) ve Titanyum diborür (TiB<sub>2</sub>)'ün elektriksel ve ısıl iletkenliği, metallerininkinden birkaç kat yüksektir ve erime noktaları da metallerin erime noktalarından yaklaşık 1000 °C daha yüksektir. Nadir toprak hekzaborürleri bilinen en iyi "termoionik yayıcı" lardir. Arsenik ve fosforun monoborürleri ise iyi birer yüksek sıcaklık yarı iletkeni olup, kimyasal etkilere oldukça dayanıklıdırlar (Koyuncu, 2009).

### 1.2.1. Metal Borürlerin Yapısı ve Özellikleri


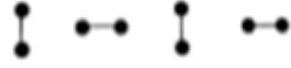

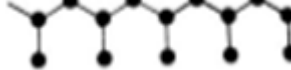

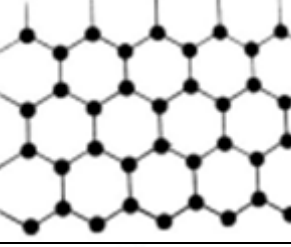
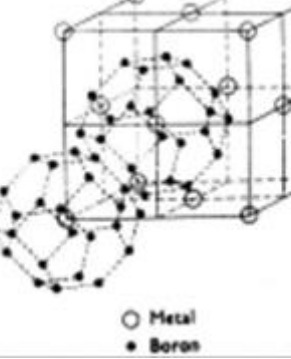
Metal ve yarı metaller ile oluşturulan bor bileşikleri metal borür olarak adlandırılmaktadır (Thompson, 1970; Önder, 2009). Metal borürlerin özelliklerini ve elektronik yapısını belirleyen en önemli parametrelerden biri borun metale (B:M) oranıdır (Çizelge 1.2). Bor ve metal arasındaki stokiometrik oranın değişmesi, borun elektronik yapısını etkiler ve borun bir, iki ya da üç boyutlu yapılarının oluşumuna neden olur (Fahrenheit vd., 2007; Akgün, 2008).

Metal Borür yapılarını dört grupta incelemek mümkündür: (Post, 1964; Akgün, 2008)

- 1) İzole bor atomlarından oluşan borürler:  $M_4B$  (B:M = 1:4),  $M_2B$  (B:M = 1:2),  $M_3B_2$  (B:M = 2:3),  $M_5B_3$  (B:M = 3:5). Bileşikteki bor yüzdesi arttığında izole çift oluşumu artar (Kiessling, 1950; Önder, 2009).
- 2) Bor zincirlerinden oluşan borürler:  $MB$  (B:M = 1:1),  $M_3B_4$  (B:M = 4:3)
- 3) Bor atomlarının iki boyutlu ağlarından oluşan borürler:  $MB_2$  (B:M = 2:1),  $M_2B_5$  (B:M = 5:2)
- 4) Bor atomlarının üç boyutlu ağlarından oluşan borürler:  $MB_4$  (B:M = 4:1),  $MB_6$  (B:M = 6:1),  $MB_{12}$  (B:M = 12:1),  $MB_{70}$  (B:M = 70:1).

Yukarıda belirtilen sınıflandırmanın dışında, metalin periyodik tablodaki yerine (Post, 1964) ve bileşikteki bor içeriğine göre sınıflandırma gibi yöntemler de vardır.

**Çizelge 1.2.** Kiessling'e göre borürlerin sınıflandırılması (Thompson, 1970)

<b>Kiessling Grup</b>	<b>Atomik Oran</b>	<b>Örnekler</b>	<b>Yapı</b>
Yalıtılmış B Atomları	$M_4B$ , $M_3B$ , $M_2B$	$MnB_4$ , $Be_2B$ , $Ni_3B$	
B Atom Çiftleri	$M_3B_2$	$V_3B_2$	
Tek Zincirler	$MB$	$FeB$ , $NiB$	
Dallanmış Zincirler	$M_{11}B_8$	$Ru_{11}B_8$	
Çift Zincirler	$M_3B_4$	$Ta_3B_4$ , $Cr_3B_4$	
Tabakalı ağ yapı	$MB_2$	$TiB_2$ , $MgB_2$ , $YB_2$ , $ReB_2$	
3D İskeleti	$MB_4$ , $MB_6$ , $MB_{12}$	$CaB_6$ , $ZrB_{12}$ , $YB_{12}$	

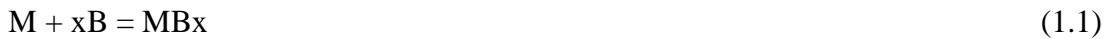
### 1.2.2. Metal Borürlerin Üretim Yöntemleri

Metal borürleri farklı yöntemler kullanarak üretmek mümkündür. Bu yöntemler, kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS), kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD), karbotermik yöntem, ergitme, sinterleme ve sıcak presleme ile elementlerden sentezleme ve elektroliz yöntemi olarak sıralanabilir. Örneğin, SHS yöntemi ile metal borür sentezi, borürü oluşturan elementlerin 600-2000°C sıcaklıklardaki kimyasal reaksiyonları ile gerçekleşmektedir. Bahsedilen yöntemler, endüstriyel uygulamalar açısından genellikle hem maliyetinin yüksek hem de zaman alıcı olması sebebiyle günümüzde endüstriyel uygulaması bulunmamaktadır. Bununla birlikte, yüksek sıcaklıkta indirgenme reaksiyonları, bu yöntemler içerisinde endüstriyel açıdan yaygın olarak uygulanan metal borür üretim yöntemidir.

İkili metal borürleri üretmek için uygulanacak sentez yöntemi son ürünün nerede kullanılacağına göre belirlenir. Genellikle, borürler araştırma amaçlı olarak, elementlerinden yola çıkılarak sentezlenir. Endüstriyel uygulamalar için, tepkenlerin oksitleri veya hidrürleri kullanılır ve bunların üretimi ancak bir indirgeme reaksiyonu ile sağlanır (Post, 1964; Thompson, 1970).

Metal borürleri hazırlamak için kullanılan yöntemler şunlardır:

1) Metal ve borun katı hal reaksiyonu ile: (Campbell ve Sherwood, 1967; Thompson, 1970; Akgün, 2008).



2) Metal oksitin elementel Bor tarafından indirgenmesi ile: (Campbell ve Sherwood, 1967; Thompson, 1970).



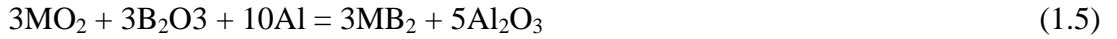
3) 1000 °C ve 1300 °C arasındaki sıcaklıklarda (doğrudan buhar birikimi) bor halojenür ve metal halojenürün hidrojen ile indirgenmesi ile: (Campbell ve Sherwood, 1967; Thompson, 1970).



4) Bor halojenür, metal veya metal oksit ile hidrojenin reaksiyonu ile (Campbell ve Sherwood, 1967; Thompson, 1970).

5) Bir elektrolit içinde metal oksit ve bor oksit karışımlarının erimiş tuz elektrolizi yolu ile (Campbell ve Sherwood, 1967; Thompson, 1970).

6) Yüksek sıcaklıklarda alüminyum (alümotermik indirgeme, Reaksiyon 1.5) veya magnezyum (magnezyotermik indirgeme, Reaksiyon 1.6); Metal oksit ve bor oksit karışımlarının karbon ile indirgenmesi ile (karbotermik indirgeme, reaksiyon 1.4) (Campbell ve Sherwood, 1967; Thompson, 1970).



7) Bor karbür ile metal oksidin indirgenmesi yoluyla: (Campbell ve Sherwood, 1967; Thompson, 1970).



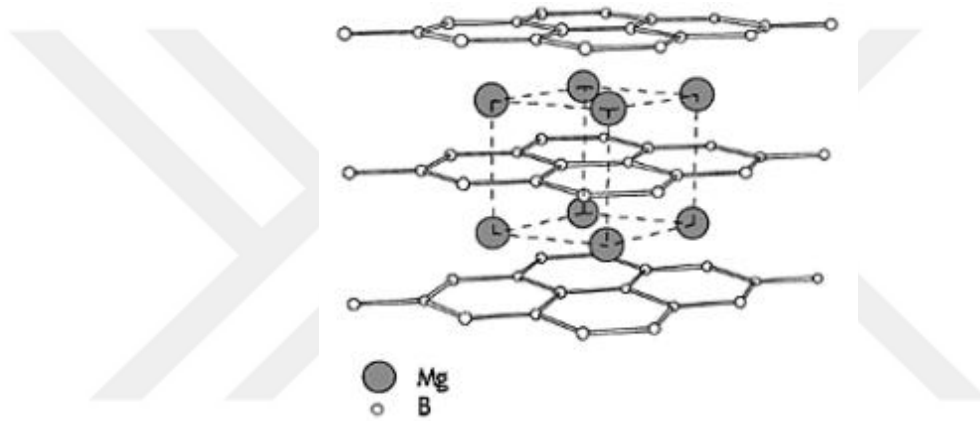
Metal borürler başlı başına bir ticari ürün olarak kullanılmakla birlikte farklı ürünlerin elde edilmesinde başlangıç malzemesi olarak da kullanılırlar. Hammaddeler genellikle toz veya granül haldedir. Çeşitli bağlayıcı bileşiklerin kullanıldığı sıcak presleme veya toz metalürjisi teknikleri, borür tozlarından istenilen

ürünleri imal etmek için kullanılan en yaygın yöntemlerdir (Campbell ve Sherwood, 1967).

### 1.3. Magnezyum Diborür ( $MgB_2$ )

#### 1.3.1. $MgB_2$ 'nin Kristal Yapısı

$MgB_2$ , basit altıgen yapıda bir bileşiktir (Şekil 1.2). Örgü sabitleri ise  $a = 3,086 \text{ \AA}$  ve  $c = 3,524 \text{ \AA}$  olarak belirlenmiştir (Durmuş, 2011).  $MgB_2$ , oksit-bazlı süper iletkenler gibi katmanlı yapıya sahip olup grafitte benzer şekilde Bor tabakalarının Magnezyum tabakaları tarafından ayrılmasıyla meydana gelir.



Şekil 1.2.  $MgB_2$ 'ün kristal yapısı (Alexandrov, 1994; Durmuş, 2011)

Magnezyum atomları, yaklaşık  $2,5 \text{ \AA}$  uzaklıktaki bor atomları tarafından oluşturulan altıgen yapının merkezinde bulunurlar ve böylece elektronlarını bor katmanına verirler. Bor atomlarından her biri komşu üç bor atomundan yaklaşık  $1,78 \text{ \AA}$  mesafede eşkenar üçgen oluşturarak konumlanmış olup magnezyum atomları arasındaki uzaklık ise  $a$  örgü parametresine eşittir (Muranaka ve diğer., 2005; Durmuş, 2011).  $MgB_2$  grafitte benzeyen yapısı itibari ile güçlü bir anizotropi sergiler. Bu nedenle metalik bor tabakaları, bileşiğin süper iletkenlik özellik göstermesinde etkin rol oynar (Buzea ve diğer., 2001; Durmuş, 2011).

$MgB_2$ 'nin altıgen yapısı, X ışını kırınımı ve yüksek çözünürlüklü nötron toz kırınımı gibi teknikler kullanılarak incelendiği zaman, çok düşük sıcaklıkta ( $2 \text{ K}$  kadar) veya

yüksek basınçta (40 GPa kadar) bozulmadığı gözlenmiştir (Muranaka ve diğer., 2005). Bunun yanı sıra,  $MgB_2$ , bor atomlarının düşük kütleli ve yüksek titreşime sahip olması nedeniyle metalik bileşikler arasında en yüksek kritik sıcaklık,  $T_c$ , değerine sahiptir (Durmuş, 2011).

### 1.3.2. $MgB_2$ 'nin Özellikleri Ve Kullanım Alanları

Yüksek saflıktaki elementel bor bir süperiletken olan  $MgB_2$  teknolojisinin en önemli girdisidir. 2001 yılında magnezyum diborürün ( $MgB_2$ ) ve süper iletken özelliğinin keşfedilmesinden sonra (Schmidt vd., 2003), kristal yapısının geliştirilmesi, spektral (Prikhna vd., 2007) ve süper iletken özellikleri (Ribeiro vd., 2003), ile vakum altında sentez reaksiyon mekanizması son dönemde üzerinde çalışılan konular arasındadır (Bruttia, 2006; Zhao vd., 2011).

Süper iletken davranışı ile birlikte, Mg katkılı bor bileşiklerinin katı roket yakıtlarında itici olarak kullanımı da oldukça önemlidir. Özellikle, ramjet motor için yapılan çalışmalar, yakıt teknolojisi açısından en popüler konulardan biri haline gelmiştir (Zhao vd., 2011). Roketlerde istenilen yüksek yakıt performansı ancak yakıtın yanma sıcaklığının yüksek olması ile sağlanır (Lorrey, 2006). Sıvı ya da katı yakıtlara katkı maddesi olarak metalik toz halinde kullanılan bor, katı roket yakıtlarının yanma sıcaklığını artırarak, yanma için gerekli homojenliği sağlar. Bor bazlı yakıtlar 1950'li yıllardan itibaren araştırılmakta olup askeri amaçlı ve ramjet itkili füzelerde kullanılmıştır. Özellikle ramjet füzeler üzerine yoğunlaşan çalışmalar, bor karışumlu yakıtların, bu füzelerde kullanılan yüksek performansa sahip kerosen (gazyağı) yakıtı göre daha fazla özgül darbe ( $I_{sp}$ =Specipic Impulse) kazandırdığını göstermiştir (Lorrey, 2006; Yenialaca, 2009).

Yakıt bakımından zengin ve roket yakıtlarında itici olarak önemli bir bileşen olmasına rağmen, borun kolay oksitlenmesi nedeniyle ateşleme ve yanma sürekliliği gibi zorlukları vardır. Yüzeyinde oluşan oksit tabakası nedeniyle, oksijen difüzyonunu engelleyerek, yanma davranışını zayıflatır. Bu nedenle, son zamanlarda borun magnezyum gibi metaller ile katkılanarak kullanıldığı borlu bileşikler, jet katı yakıtlarının itme davranışını geliştirilmesi yönünde çalışılmaktadır. Bu bileşikler,

ortam sıcaklığı ve basıncında depolanarak taşınması kolay ve motor için yanma performansı oldukça yüksek malzemelerdir (Muralidharan vd., 2006).

Borlu bileşikler arasında yer alan, Metal borürler, yüksek erime noktası, yüksek elektriksel iletkenlik gibi sergiledikleri üstün özellikler ile son dönemlerde dikkat çeken, elementel bor ya da metal yakıtlara bir alternatif olarak ortaya çıkan önemli bileşiklerdir.  $AlB_2$ ,  $AlB_{12}$ ,  $MgB_2$  ve  $LiB_2$  gibi borürlerin roket yakıtı olarak kullanılabilme özellikleri, araştırmacılar tarafından test edilmiş ve metal borürlerin Bor elementine göre daha iyi yanma özellikleri gösterdiği belirlenmiştir. Magnezyum diborürün ( $MgB_2$ ), teorik yanma ısısı 9.2 kcal/g ve yoğunluğu  $2.57 \text{ g/cm}^3$ 'dür (Çizelge 1.3). Bu değer elementel magnezyumun (Mg) yanma ısısından (5.9 kcal/g) oldukça yüksektir (Gany ve Netzer, 1985).

**Çizelge 1.3.** Enerjik borürlerin yanma ısıları (Navikov vd., 1975)

Borürler	Yanma ısıları, kcal/g
$AlB_2$	9.430
$AlB_{12}$	12.160
$MgB_2$	9.050
$TiB_2$	5.700
$ZrB_2$	4.230

Bir metal borür olan Mg yukarıda bahsedilen, metal borür sentez yöntemleri ile sentezlenmektedir. Bu proseslerde, ürünün maliyetini ve saflığını etkileyen çeşitli faktörler vardır. Bunların başında Mg ve B elementlerinin saflığı gelmektedir. Bu yöntemlere alternatif olarak, mekanokimyasal yöntem ile de farklı amaç ve uygulamalar için  $MgB_2$  sentezi gerçekleştirilmiştir.

#### 1.4. Mekanokimyasal Yöntem

Farklı özellikteki malzemeler uzun yıllardır geliştirilmeye çalışılmaktadır. Malzemelerin, fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerinde sağlanmaya çalışılan değişimler genellikle, çeşitli kimyasal modifikasyonlar, termal işlemler, mekanik ve



termo-mekanik yöntemler ile sağlanmaktadır (Suryanarayana, 2001; Yumakgil, 2009).

Yapıları kontrol edilebilir bu tür ileri malzemelerin üretimi için tasarlanmış yöntemlerden biri de mekanik alaşımlama olarak da ifade edilen mekanokimyasal yöntemdir. Ticari olarak uygulama alanına sahip malzemeler arasında yer alan Fe, Ni, Al esaslı malzemeler (Yumakgil, 2009), amorf malzemeler (Koch vd., 1983; Koboyashi vd., 1993) ve inter-metalik bileşiklerin sentezi (Fair ve Wood, 1993) bu yöntem kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Mekanokimyasal yöntem, mekanik enerjiden yararlanarak, elementel tozların reaksiyonu temeline dayanan bir homojen malzeme üretme yöntemidir. Yöntemin en önemli özelliği işlem sırasında plastik deformasyon ve kimyasal reaksiyonun eş zamanlı olarak yürümesidir (Suryanarayana, 2004; Bensebaa, 2013).

Mekanokimyasal yöntemin diğer metotlara göre en önemli özelliği geleneksel yöntemlerle üretilmesi zor olan malzemelerin oda sıcaklığında üretilebilmesidir. Mekanokimyasal reaksiyonlar ile oda sıcaklığında, saf metalleri, nanokompozitleri ve ticari olarak kullanılacak birçok malzemeyi üretmek mümkündür. Yüksek sıcaklıkta üretilen ürünlerde karşılaşılan farklı faz yapılarının oluşmaması yöntemin önemli bir diğer avantajıdır (Casati ve Vedani, 2014). Bununla birlikte, klasik yöntemler sırasında karşılaşılan ergime problemleri, heterojenlik ve yan reaksiyonlar gibi etkiler mekaniksel öğütme ile ortadan kaldırılabılır.

Katı hal reaksiyonları çoğunlukla yavaş ve karmaşıktır. Bunlar, yüksek sıcaklıklarda yeterli sürelerde gerçekleşebilen reaksiyonlardır. Katı hal reaksiyonları mekanokimyasal yöntem gibi, termal olmayan yollar ile de gerçekleştirilebilir. Termal sentez reaksiyonlarında, tepkenlerin ara yüzeyinde katı halde tepkime ürünleri oluşur ve reaksiyon ilerledikçe artan ürün oluşumu, reaktantların difüzyonunu engelleyerek reaksiyonunun ilerlemesine engel olabilir. Bu nedenle, reaksiyon ortamını ısıtılarak difüzyonu hızlandırmak suretiyle oluşan bu dezavantaj giderilmeye çalışılır. Mekanokimyasal sentez ise, reaktantların etkileşimi için uygun

temas alanını oluşturarak, reaksiyonun oda sıcaklığında gerçekleşebilmesini sağlar (Suryanarayana, 2001).

Yöntemin ekonomik ve uygulama alanının geniş olması ayrıca avantaj sağlamaktadır. Mikro yada nano boyut gibi istenilen partikül boyutunda ürün elde edilebilmesi yöntemin öne çıkan özelliklerinden biridir (Ağaoğulları vd., 2009; Balcı vd., 2009). Bu yöntemle, Ni-esaslı süper alaşımlardan, yarı-kararlı nanokristallere, amorf alaşımlara kadar birçok önemli malzemeyi üretmek mümkündür (Avar, 2007). Bunun yanı sıra, yarı metaller, katı karışımlar, hidritler ve organik bileşiklerin reaksiyonları ile nano boyutta, değişik fazlara, şekillere ve tane boyut dağılımına sahip çok sayıda ürün elde edilebilmektedir (Suryanarayana, 2004; Bensebaa, 2013).

Mekanokimyasal üretim yönteminde genellikle ticari olarak satılan 1-200 µm tane boyutunda saf tozlar kullanılmaktadır. Katı-katı reaksiyonlarda en basit ve kolay yol elementlerinden başlayarak üretim gerçekleştirmektir (Suryanarayana, 2001 ve 2004; Barış, 2014). Bu sayede, yüksek saflıkta ürün elde edilmekle birlikte, başlangıç malzemelerinin maliyetinin yüksek olması da bir dezavantajdır. Bununla birlikte, malzemelerinin oksitlerinden yola çıkarak gerçekleştirilen üretim düşük maliyet açısından daha ekonomiktir (Barış, 2014).

Mekanokimyasal yöntem, elde edilecek ürünün başlangıç tozlarının, paslanmaz çelik veya tungsten bilyeler ile istenilen sürelerde öğütülmesi veya karıştırılmasına dayanır. İşlem, genellikle oksitlenmeye karşı Argon atmosferi altında gerçekleştirilir (Avar, 2007). Öğütme sırasında başlangıç tozların tane boyutu hızlı bir şekilde küçülerek bir faz karışımı meydana gelir. Zamanla daha homojen hale gelen karışımda reaksiyon, bilyelerin kendi aralarında ve pota çeperi ile çarpışmasından açığa çıkan enerji ile gerçekleşmektedir (Suryanarayana, 2001 ve 2004; Bensebaa, 2013).

Mekanokimyasal yöntem kompleks bir işlemdir ve bu yöntemle istenilen ürünün sentezi için önemli ve optimize edilmesi gerekli deneysel parametreler vardır. Bu parametreler reaksiyon işlem basamağını ve verimini etkilemektedir. Mekanokimyasal sentezde tepkimeye giren başlangıç maddesinin türü, boyutu ve

tane boyut dağılımı, öğütme tipi, hızı ve süresi, öğütme sıcaklığı, bilye çapı, bilye/toz kütleli oranı, işlem kontrol kimyasalı ve reaktanların oranları, proses sıcaklığı ve reaksiyon ortamının atmosferi gibi deneysel parametreler reaksiyonun nasıl gerçekleştiğini ve sürecin verimliliğini etkileyen parametreler arasındadır (Suryanarayana, 2001 ve 2004; Barış, 2014, Balcı vd., 2009).

Mekaniksel öğütme prosesinde en önemli parametrelerden biri öğütme süresidir. Öğütme süresi, öğütücü tipine ve hızına, sıcaklık ve bilye/toz ağırlık oranına bağlıdır. Optimum sürenin belirlenmesi bahsedilen tüm parametrelere ve başlangıç malzemesinin tane boyutuna bağlıdır. Öğütme süresi çok uzun olduğunda, istenmeyen fazlar oluşarak, ürünün kirlenme olasılığını arttırabilmektedir. Bu nedenle optimum öğütme süresinin belirlenmesi önemlidir (Ağaoğulları vd., 2009; Balcı vd., 2009).

Öğütme süreci, reaksiyon kinetiğine bağlıdır ve reaksiyon entalpisi yeterince yüksek olduğu zaman başlar. Kap yüzeyine çarpan bilyelerin kinetik enerjisinin artması ile ortam sıcaklığı artar. Bu sıcaklık artışının bir kısmı toz numuneye ısı olarak aktarılır. Öğütme sırasında, ortam sıcaklığının arttırılması da reaksiyon kinetiğini arttırır ve proste bir faz değişikliği olmadıkça işlem süresi kısalmır (Suryanarayana, 2001). Kimyasal reaksiyon hızının ayrıca, artan bilye/toz kütleli oranı ile arttığı belirlenmiştir. Yapılan farklı çalışmalar sonucunda, öğütme işleminde, bilye/toz kütleli oranlarının 1/1-220/1 arasında değiştirilebileceği (Varga ve Beke, 1996), artan bilye çapları ile çarpışma enerjisi artacağından işlem süresi kısalmacağı rapor edilmiştir (Forreser ve Schaffer, 1995). Bununla birlikte, artan bilye çapı ile daha küçük boyutlarda toz elde edilebilmesinin yanı sıra, yan ürünlerin de oluşumu artabilir. Bu nedenle, bu parametrenin her bir çalışma için optimize edilmesi gerekmektedir (Balcı vd., 2009; Aynibal, 2009). Öğütme süresi üzerine, hammaddelerin tane büyüklüğü de etki etmektedir. Tanecik boyutu küçüldükçe yüzey alanı artar ve etki süresi kısalmır (Önder, 2009).

Öğütme ortamının atmosferi, elementel haldeki reaktiflerin oksitlenmemesi açısından önemlidir. Bu amaçla, öğütme işlemi genellikle vakum altında ya da Argon ve Helyum gibi inert gaz atmosferinde gerçekleştirilmektedir. Azot gazı azda olsa

elementel tozlar ile reaksiyona girerek, ya da içerisindeki düşük oksijen varlığı nedeniyle oksitler oluşturarak ürünün kirlenmesine sebep olabileceğinden, mekanokimyasal yöntemde, öğütme ortam atmosferi olarak pek tercih edilmez (Suryanarayana, 2001). Bununla birlikte, öğütme ortam atmosferinin elde edilen ürünün yapısına da etki ettiği belirlenmiştir. Örneğin, Argon atmosferinde gerçekleşen öğütme işlemlerinde elde edilen ürünün amorf yapıda olmadığı, hava veya azot gazı ortamında ise yapı oksitlenmiş ya da kirlenmiş olarak amorf halde olduğu rapor edilmiştir (Orgino ve ark., 1990).

Pota doluluk oranı, mekanokimyasal reaksiyonun gerçekleştiği pota içerisinde tozların kapladığı hacim olarak tanımlanmaktadır. Bu oran, bilyelerin metal tozlara çarpma kuvvetinin oluşması ve gerekli etkileşimin sağlanması için önemlidir. Reaksiyon için, öğütücü hazne içerisinde yeterli bir boşluğa ihtiyaç vardır. Yeterli alanın sağlanamaması durumunda çarpma kuvveti düşük olacaktır. Bu nedenle, öğütme haznesinin en az % 50' sinin boş bırakılması gerekmektedir. Bilye ve toz miktarı küçüldükçe üretilen alaşım miktarı azalır, miktar arttıkça ise üretim hızı çok yavaşlar (Suryanarayana, 2001).

Öğütme işlemi için önemli adımlardan biri de yukarıda bahsedildiği gibi, öğütme işleminin yapılacağı değirmenin türüdür (Ağaoğulları vd., 2009). Mekanokimyasal üretim yönteminde, farklı hacimlerde öğütme ortamına ve farklı çalışma prensiplerine sahip olan birçok öğütücü kullanmak mümkündür. Bu cihazlar birbirlerinden bilyelerin çarpışmasını sağlayan hareket rotorlarının farklılıklarına göre ayrılmaktadırlar. Bunun yanı sıra, reaksiyon verimliliklerine, kapasitelerine, alaşımlama ve soğutma/ısıtma oranlarına göre de sınıflandırılabilirler. Mekanokimyasal üretim yönteminde yaygın olarak Spex (Bilyalı Değirmen), Uydu (Gezegen) ve Atritör olmak üzere üç farklı türde öğütücü kullanılmaktadır (Suryanarayana, 2001 ve 2004; Barış, 2014).

Spex tipi öğütücü, yüksek enerji çarpımlı öğütücü değirmen türü olarak bilinmekle birlikte geleneksel yöntemlerle küçük boyutlara indirilmesi mümkün olmayan maddeleri, ileri-geri salınım hareketi yaparak öğütmeyi sağlamaktadır. Bu tür değirmende, sertleştirilmiş çelik, alümina, tungsten karbür, zirkonyum, paslanmaz

çelik, silisyum nitrür malzemeden yapılmış öğütücü bilyeler kullanılmaktadır (Şekil 1.3) (Suryanarayana, 2001).



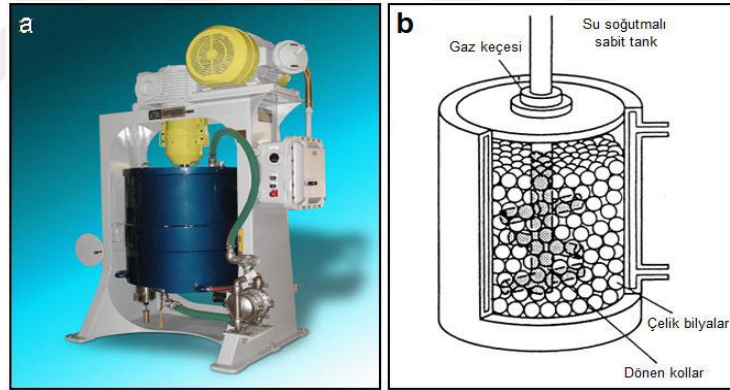
Şekil 1.3. Yüksek Enerji Çarpımlı Öğütücü, bilye ve kapları (Anonim 3)

Değirmen türlerinden bir diğeri de Gezegen tipindeki bilyeli değirmendir. Bu değirmen düşük çarpışma frekansı nedeniyle, yüksek enerji çarpımlı öğütücüden daha düşük enerjilidir. Bununla birlikte, daha fazla toz numuneyi aynı anda alaşımlandırmak mümkündür. Gezegen tipi değirmende, kavanoz hem kendi ekseninde, hem de altındaki büyük disk yardımıyla kendi merkezleri etrafında tablaya zıt yönde dönmektedir. Öğütme kabı ve bilye genellikle, paslanmaz çelik, zirkonya, tungsten karbür ve polimer esaslı malzemelerden üretilmektedir (Şekil 1.4) (Suryanarayana, 2001).



**Şekil 1.4.** Gezegegen tipi bilyeli değirmen, kap ve öğütücü bilyeleri (İlhan, 2013)

Yüksek enerjili öğütücülerden Atritör ise, öğütme hızı ve çarpışma enerjisi açısından diğer öğütücülerden daha düşüktür. Kapasite olarak yüksek miktarlarda toz numune işleme, işlem sırasında gaz beslemesi ve soğutma uygulanabilmektedir. Atritör, içerisine bilye doldurulan bir hazne ve kendi eksenini etrafında dönebilen bir seri karıştırıcının bulunduğu bir cihazdır (Şekil 1.5). Karıştırıcı kollar yardımı ile bilyeler ve metal tozları öğütme haznesinin iç duvarlarına çarpması ile öğütme işlemi gerçekleşir. Hazne içerisindeki milin dönme hızı arttıkça öğütme hızı da artar ve metal toz boyutlarının küçülmesi sağlanır. Paslanmaz çelik, alümina, silisyum nitrür, silisyum karbür vb. malzemeden yapılan öğütme hazneleri kullanılmaktadır (Suryanarayana, 2001; İlhan, 2013).



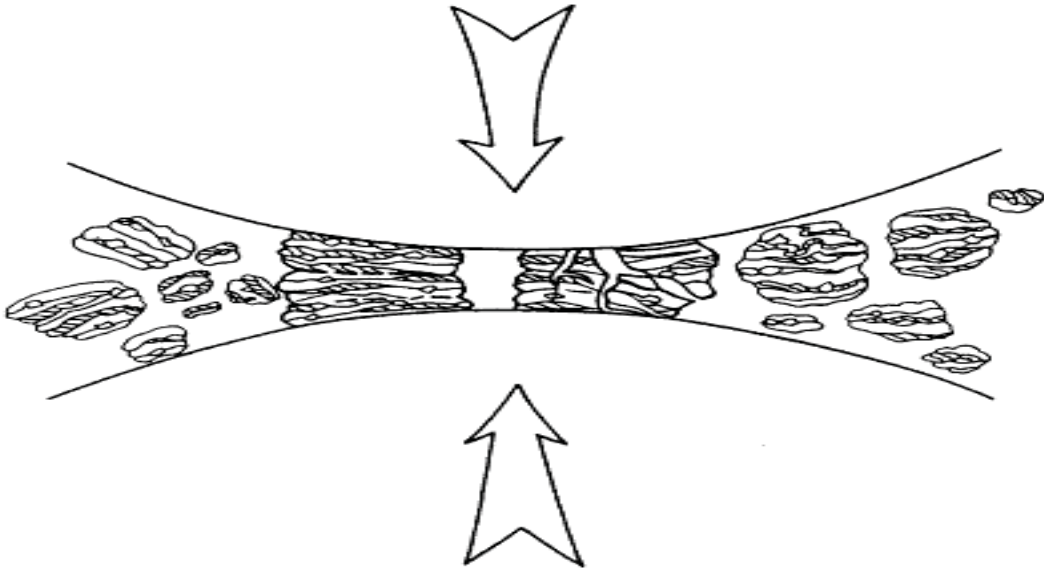
**Şekil 1.5.** Atritör öğütücü ve hazne içi kesiti (Suryanarayana, 2001)

Mekanokimyasal öğütme sırasında, başlangıç maddelerinin öğütücü hazneye yapışmasını önlemek ve reaktanlar arasındaki yanma reaksiyonunu geciktirmek için işlem kontrol kimyasalı (İKK) olarak ifade edilen düşük erime ve kaynama noktasına sahip olan bileşikler kullanılmaktadır. Stearik asit, tolüen, metanol gibi organik moleküller bu amaçla yaygın olarak kullanılmaktadır (Fair ve Wood, 1993; Tying ve Ma, 2000; Bostan,2003). Diğer taraftan, son yıllarda NaCl yada KCl gibi tuzlar da İKK olarak kullanılmıştır (Huot vd., 2013).

İşlem kontrol kimyasalı kullanıldığında reaksiyon, kontrollü bir şekilde ilerler, parçacık boyutunu küçültüp parçacıklar arası kaynağı engelleyerek istenmeyen yapıları azaltır (Urakev ve Boldyrev, 2000). Bu bileşikler genellikle öğütme ortamında, başlangıç malzemesinin ağırlıkça %1–2 oranında sisteme eklenirler (Suryanarayana, 2001).

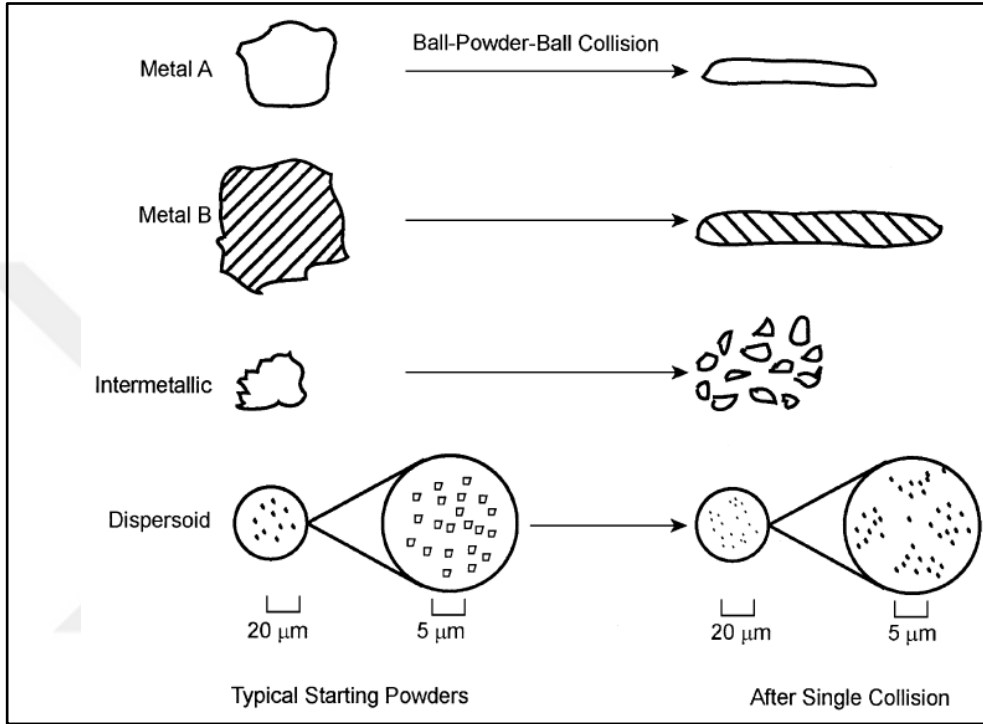
Mekaniksel öğütme işlemi esnasında öğütücü hazne içerisine bilyelerle birlikte konan elementel toz karışımının bir kısmı, iki bilyenin çarpması sırasında bilyeler arasında kalır. İstenen ürün oluşumunun temeli, bilye toz çarpışmalarına dayanmaktadır (Fecht, 2002) (Şekil 1.6).

Her çarpışmada toz parçacıkları ezilir ve bu çarpışmalar esnasında toza bir miktar darbe enerjisi aktarılmış olur. Bu enerji sebebiyle elementel toz parçacıkları levha şeklini alarak birbiriyle kaynaklanır, sonra kırılır ve tekrar kaynaklanır. Bilyelerin uyguladığı darbe etkisiyle toz parçacıkların boyutunda azalma görülebilir ve bir süre sonra kaynaklanma hızı ile kırılma hızının dengeye ulaşmasıyla parçacıkların homojen ve kararlı bir yapıya dönüşmesini sağlar (Suryanarayana, 2001).



**Şekil 1.6.** Değirmen içerisindeki bilye hareketi (Suryanarayana, 2001)

Mekanokimyasal proste, ilk olarak başlangıç maddeleri genellikle stokiometrik oranda karıştırılır ve belirlenen toz/bilye ağırlık oranında bilye ilavesiyle öğütülür (Goff, 2003). İşlem süresince mikroyapı sürekli tekrarlar halinde yassılaşıma, soğuk kaynak, kırılma ve yeniden kaynak (Şekil 1.7) işlemlerini görerek yenilenmektedir (Barış, 2014).



**Şekil 1.7.** Mekanokimyasal yöntemin mekanizması (Suryanarayana 2001 ve 2004)

Mekanokimyasal yöntemin ikinci adımı ise, proses sonrasında oluşabilecek istenmeyen yan ürünlerin ve kirliliklerin uzaklaştırılmasıdır. Liç olarak tanımlanan bu süreçte, ürün genellikle asit ile işleme tabi tutulur. Liç işlemi, bir karışım içerisindeki hedef metalin bir çözücü yardımıyla geri kazanılması ve istenmeyen yan ürünlerin çözeltiye alınması prosesi olarak tanımlanmaktadır (Balcı, 2010). Mekanokimyasal yöntem ile üretilen borürler genellikle metal oksitleri ile kirlenirler ve ürünün saflığı azalmış olur. İstenilen ürün, liç proseslerine tabi tutularak istenmeyen yan ürünler kolaylıkla giderilmektedir. Bu sayede, yüksek verimde ve saflıkta ürün elde edilebilmektedir (Suryanarayana, 2001).



Liç prosesini etkileyen parametreler liç işlem süresi, kullanılan asidin cinsi ve derişimi, ortam sıcaklığı ve katı/sıvı ağırlık oranıdır (Aynibal, 2009; Suryanarayana, 2001). Bu parametrelerin optimize edilmesi ile daha yüksek verimle saf tozların elde edilmesi mümkün olmaktadır (Durmuş, 2011).

### 1.5. Literatür Özeti

Mekanokimyasal yöntem kullanılarak çeşitli metal borülerin üretimi gerçekleştirilmiş ve optimum proses parametreleri rapor edilmiştir. Bu çalışmalardan bazıları aşağıda özetlenmiştir:

Hwang ve Lee, elementel Titanyum, Bor ve Magnezyum tozlarının da kullanıldığı bir sistemde, Argon atmosferi altında mekanokimyasal yöntem kullanarak  $TiB_2$  sentezlemişlerdir. Bilye/toz ağırlık oranı 10:1 olduğu bu çalışmada, 70, 140, 180 ve 280 saat öğütme süreleri çalışılmış, 140 saatten sonra  $TiB_2$  piki görülmeye başlamıştır. Sonuç olarak öğütme süresinin artması ile küçük tane boyutuna sahip  $TiB_2$  elde edildiği rapor edilmiştir (Hwang and Lee, 2002).

Başka bir mekanokimyasal yöntemin kullanıldığı  $TiB_2$  üretiminde,  $TiO_2$ , Mg ve  $B_2O_3$  tozları bilyeli değirmende öğütülerek  $TiB_2$  sentezlenmiştir (Welham, 1999). Öğütme işleminde bilye/toz kütleli oranı 43:1 olarak seçilmiş ve öğütme işlemleri vakum altında 1, 10, 15 ve 100 saatlik sürelerde gerçekleştirilmiştir. Yan ürün olan MgO'ü uzaklaştırmak için, numune oda sıcaklığında 1M HCl asit liçine tabii tutulmuştur. Saflaştırma işlemlerinden sonra X-ışını analizlerinde 15 ve 100 saatlik öğütmelerde reaksiyonun gerçekleştiği ve  $TiB_2$ 'nin yanında MgO'ünde oluştuğunu belirlenerek, 500 nm' den daha küçük toz halinde  $TiB_2$  elde edildiği rapor edilmiştir.

Akgün, mekanokimyasal yöntemi kullanarak  $ZrB_2$  üretmeye çalışmış,  $B_2O_3$  ve kütlece %10 Mg fazlasının bulunduğu toz numune, 48:1 bilye/toz oranında 30 saat süre ile öğütülmüştür. Ürün, 1 M HCl asit çözeltisi ile 30 dakika liç edilmiş, Zr'un kararlı yapısından dolayı  $ZrB_2$  ile birlikte  $ZrO_2$  oluştuğunu belirlemiştir (Akgün, 2008).

Aynı çalışmada Lantan hekzaborür ( $\text{LaB}_6$ ) ve Seryum hekzaborür ( $\text{CeB}_6$ ) gibi metal borürler de mekanokimyasal yöntem uygulanarak 30 saatlik öğütme işleminin ardından 1 M HCl çözeltisi içinde 30 dakika liç ederek safsızlıklar giderilmiş ve saf  $\text{LaB}_6$  veya  $\text{CeB}_6$  elde edildiği belirtilmiştir (Akgün, 2008).

Başka bir çalışmada, Önder, başlangıç malzemesi olarak lityum oksit ( $\text{Li}_2\text{O}$ ), Mg ve bor oksit ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) kullanarak  $\text{LiB}_2$  sentezlemiştir. Mekanokimyasal yöntem ile yapılan üretimde, bilyeli öğütücüde 300 devir/dakika hızında ve 30:1 bilye/toz oranıyla, 20 saat süre ile öğütme yapılmış ve bu işlem sırasında oluşan demir (Fe) ve magnezyum oksitin giderilmesi için 0.5M HCl çözeltisi ile istenmeyen fazların giderildiği görülmüştür (Önder, 2009).

Barış ve arkadaşları, mekanokimyasal yöntemle Tungsten Borür ( $\text{WB}_2$ ) sentezinde başlangıç malzemesi olarak  $\text{B}_2\text{O}_3$ , Mg ve  $\text{WO}_3$  (4:1:18 ve 4:2:18) kullanmışlardır. Argon gazı ihtivasında gerçekleşen deneyde öğütme işlemleri planetery tipli bilyeli değirmende gerçekleştirilmiştir. İndirgenme reaksiyonları için ağırlıkça %20 Mg kullanılmış ve 30:1 bilye oranında 5, 10, 20 ve 30 saatlik sürelerde çalışılmıştır. 30 saatlik öğütme süresi ile en yüksek verime ulaştığı belirtilen deneyde toz numunelere 2M HCl asit liçi uygulanmış ve farklı tungsten bileşikleri olmadan başarılı bir şekilde elde edilmiştir (Barış vd., 2014).

Geçiş metal borürlerinden olan  $\text{Co}_2\text{B}$ , mekanokimyasal yöntem kullanarak uydu tip yüksek enerji çarpımlı bilyeli öğütücüde 250, 300, 350 rpm dönme hızlarında ve 20:1, 30:1, 40:1 bilye toz oranlarını deneyerek nano boyutta üretimi gerçekleştirilmiştir. Argon gazı ihtivasında gerçekleştirilen üretim deneylerinde reaktant olarak Co,  $\text{B}_2\text{O}_3$  ve Mg kullanılmıştır. Reaksiyon sonrası üretilen  $\text{Co}_2\text{B}$  ile beraberinde oluşan MgO, asetik asit liçine maruz bırakılarak MgO'nun çözeltiliye geçmesi sağlanmıştır. Üretimi sağlanan  $\text{Co}_2\text{B}$  tozu katı formda elde edilerek farklı güçlerde  $\text{CO}_2$  lazeri ile kaplama yapılarak kaplama tabakalarının aşınma davranışları incelenmiştir (Barış, 2014).

Mekanokimyasal yöntemle süperiletken olarak  $\text{MgB}_2$  sentezinde, 48:1 ve 84:1 bilye/toz ağırlık oranında Mg ve B tozlarını 50 saat öğüttükten sonra 1 saat süre ile

630°C'de sinterlemiştir. Bu esnada yapıda oluşan  $B_2O_3$ 'i uzaklaştırmak için helyum gazı eşliğinde 450°C'de 20 saat tavlamaıştır. Sonraki aşamada (50+50 saat) öğüttükten sonra 650°C'de 4 saat sinterlemiş, bu işlemlerin ardından XRD analizi sonuçlarında güçlü piklerin oluştuğunu rapor etmiştir (Varin ve Chiu, 2006).

Horzum, tel halinde  $MgB_2$  sentezlemiş ve süperiletken davranışını incelemiştir. Hammadde olarak ticari magnezyum ve bor (95-97% saflıkta) kullanarak, kütlece stokiyometrik oranda, %5, %10 ve %15 Mg fazlası oranlarda çalışmıştır. Ayrıca sinterleme sıcaklıkları da incelenerek, %10 Mg fazlası oranının ve sinterleme sıcaklığının 750°C optimum koşullar olarak rapor etmiştir (Horzum, 2008).

Lomovsky ve arkadaşlarının, mekanokimyasal yöntem ile amorf ve kristal  $MgB_2$  sentezi çalışmalarında Mg:B, 1:2 atomik oranda su soğutmalı gezegen tip öğütücü değirmen kullanmışlardır. 5 mm çaplı ve toplam 180 g ağırlığına sahip bilyelerin kullanıldığı deneyde, 3 dakikalık öğütmenin ardından 430°C tavlama sıcaklığında  $MgB_2$  oluşumu için yeterli olduğunu rapor etmiştir (Lomovsky vd., 2010).

Sonuç olarak; mekanokimyasal proses, bilinen diğer yöntemlere göre kıyaslandığında mikro yapıda, küçük tane boyutu ve homojen bileşimde yüksek saflıkta tozların istenilen özelliklere göre üretimine yönelik önemli bir tekniktir (German, 1994; Çiftçi, 2003).

Bu tez çalışmasında,  $MgB_2$  elementel bor ve magnezyumdan yüksek enerji çarpımlı öğütücü kullanılarak sentezlenmesine çalışılmıştır. Bu amaçla öğütme süresi, bilya/toz ağırlık oranı gibi çeşitli mekanokimyasal proses parametrelerinin,  $MgB_2$  üretimine etkisi incelenmiştir.

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada, bir metal borür olan,  $MgB_2$ 'ün, Spex tipi yüksek enerji çarpımlı öğütücüde mekanokimyasal olarak üretimi araştırılmıştır. Elde edilen ürünün karakterizasyonu yapılarak katı roket yakıtlarında kullanılabilirliği araştırılmıştır. Mekanokimyasal olarak  $MgB_2$  üretimine, öğütme süresi, bilya/toz oranı, sinter sıcaklığı gibi parametrelerin etkisi çalışılarak optimum üretim koşulları belirlenmiştir.

### 2.1. Kullanılan Kimyasallar ve Özellikleri

Mekanokimyasal sentez yöntemi ile yüksek enerji çarpımlı öğütücüde gerçekleştirilen  $MgB_2$  üretim sürecinde başlangıç malzemesi olarak Merck & Co. Inc. Firmasından temin edilen Magnezyum (Mg) ve Bor (B) elementleri kullanılmıştır. Bu hammaddelerden Bor (Merck, yaklaşık 2.0  $\mu m$  tanecik boyutunda, min %98 saflıkta) ve Magnezyum (Merck, yaklaşık 44  $\mu m$  tanecik boyutunda, %95,0 saflıkta) kullanılmıştır. Sinterleme işleminin yapıldığı tüp reaktör içerisindeki ortamın oksijenden arındırılması için Oksan Tıbbi Gazlar firmasından temin edilen % 99,99 saflıkta Argon gazı ve reaksiyon sonunda ürün saflaştırma işlemlerinde Merck & Co. Inc. Firmasından temin edilen hidroklorik asit (HCl) kullanılmıştır.

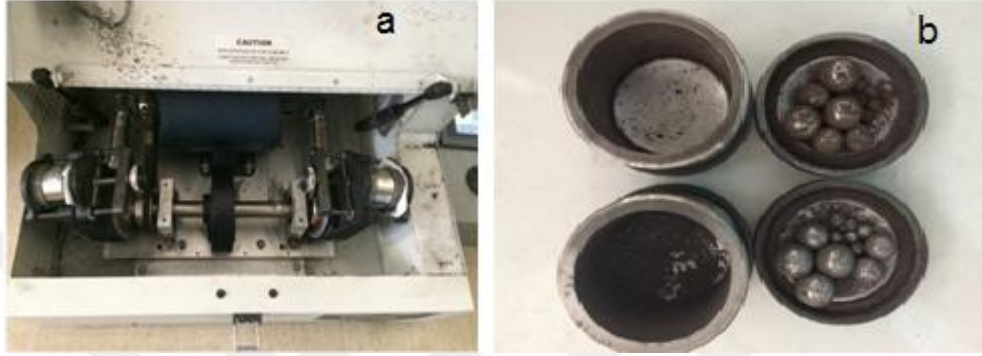
### 2.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar

#### 2.2.1. Bilyeli Öğütücü

Magnezyum ve bor elementleri arasında katı hal reaksiyonu ile elde edilen  $MgB_2$  üretimi için, yüksek enerji çarpımlı Spex marka Mixer/Mill 8000D model öğütücüde gerçekleştirilmiştir. Spex öğütücü 2 adet 50 ml hacimli potaya sahip olup dönme hızı

1200 devir/dk 'dır. Cihazda, atmosfer ortamı ve inert ortamda öğütme veya katı-katı reaksiyon işlemlerini gerçekleştirmek mümkündür.

Çalışılacak tozlar bilyelerle birlikte potaya konularak, ağzı kapatılan pota cihaza yerleştirilmektedir.  $MgB_2$  üretiminde, 7-10-13 mm çapa sahip, paslanmaz çelik malzemeden yapılmış bilyeler kullanılmıştır. Kullanılan öğütücü, pota ve bilyelerin resimleri Şekil 2.1'de verilmektedir.



**Şekil 2.1.** Spex tip yüksek enerji çarpımlı öğütücü (a), pota ve bilyeler (b)

Spex tipi öğütücüde, bilyelerin ileri geri salınım hareketi ile tozlara aktardığı enerji sayesinde reaksiyon gerçekleşir.

### **2.2.2. Öğütme Atmosfer Ortamı ve Glove Box**

Mg-B bileşimini oluşturan elementel tozların açık havada kolaylıkla oksitlenmesi ve ayrıca Mg'un yanıcı bir element olması nedeniyle, başlangıç tozlar Ar (Argon) atmosferinde Mbraun marka Labstar model Glove Box (Eldivenli kabin) içerisinde tartılarak hazırlandı (Şekil 2.2).



**Şekil 2.2.** Glove Box (Eldivenli kabin)

### **2.2.3. Sinterleme Fırını**

Mekaniksel Öğütme tekniği ile üretilen mikro yapıdaki  $MgB_2$ 'nin kristal halinin büyütülmesi için, öğütücüden alınan numuneler belirli bir sıcaklıkta ısı işleme tabi tutuldu. Bu işlem için Protherm marka PLF 140/9 model 1400 °C'ye kadar çalışabilen kutu tipi fırın kullanıldı (Şekil 2.3).



**Şekil 2.3.** Sinterleme İşlemi Düzenegi

Sinterleme işleminin gerçekleştiği tüp reaktörün fırın içine yerleştirilebilmesi için, fırının ön kapağı çıkarılarak yerine yüksek ısıya dayanıklı, reaktöre Argon gaz girişi ve çıkışına imkan sağlayan özel bir malzemenen üretilmiş kapak kullanıldı.

#### 2.2.4. X-ışınları difraktometresi (XRD)

Mekanokimyasal öğütme, sinterleme ve liç işlemi sonrasında elde edilen tüm numunelerin yapısal karakterizasyonu XRD analizi ile gerçekleştirildi. Bu amaçla, Philips X'Pert Powder marka XRD cihazı kullanılarak, 0.5°/ dakikalık tarama hızı,  $\theta = 0^\circ - 80^\circ$  arasında ve  $\text{CuK}\alpha$  ışın kaynağı ile tüm numuneler için oda sıcaklığında ölçümler alındı. Elde edilen veriler ASTM standartlarına göre yorumlandı.

#### 2.2.5. Taramalı Elektron Mikoskobu (SEM-EDS)

Deneysel çalışmalar sonucu elde edilen ürünün morfolojik yapısı ve elementlerin yüzeyde dağılımı FEI Quanta 400 MK2 SEM cihazı kullanılarak belirlendi.

### 2.3. Mekanokimyasal Yöntem ile $\text{MgB}_2$ Sentezi Çalışmaları

Mekanokimyasal yöntem ile  $\text{MgB}_2$  sentezi için, başlangıç toz karışımı hazırlanarak öğütülmesi, sinterleme ve son olarak saflaştırma işlemi (liç) uygulanarak üç temel basamakta proses tamamlandı (Şekil 2.4).

Birinci aşama: Üretim aşamasında kullanılan hammaddeler, her bir deney için glove box içerisinde hassas terazide tartılarak potalara yerleştirilmiştir. Toz karışım ile birlikte belirli bilye/toz kütle oranına göre bilyeler de pota içerisine konularak potanın ağzı sıkıca kapatılmış, izolasyon bandı ile bağlantı yeri bantlanarak kapağın hareket etmesi engellenmiştir. Daha sonra Ar gazı atmosferinde, potalar yüksek enerji çarpımlı öğütücüye bağlanarak belirlenen sürelerde öğütme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Yüksek enerji çarpımlı öğütücüde öğütme sırasında oluşabilecek reaksiyon eşitlik (2.1)'de verilmiştir.



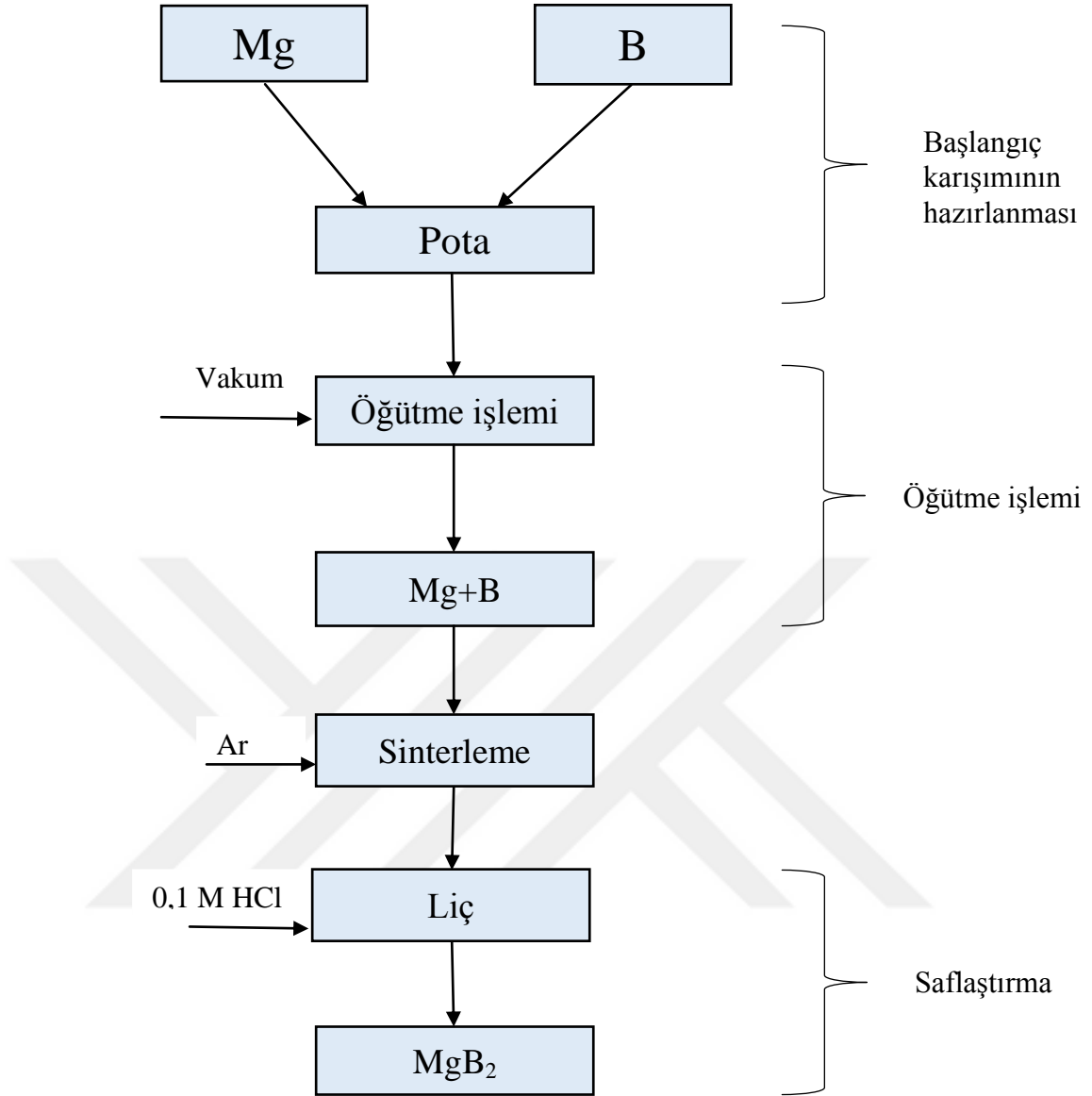
Öğütme işlemi sonrası numune, glove box kabini içinde Ar atmosferinde açılarak, Argon gazı ile doyurulmuş numune kaplarına konulup ağızları sıkı bir şekilde kapatılarak, sinterleme işlemine kadar  $-18^{\circ}\text{C}$ 'de saklanmıştır.

İkinci Aşama: Öğütme sonrasında elde edilen toz, Argon atmosferinde  $900^{\circ}\text{C}$  'de 2 saat süre ile sinterleme işlemine tabi tutuldu. Sinterleme işleminin sonunda, ısıtma işlemi durdurularak tüp fırın yavaş yavaş soğumaya bırakıldı.

Üçüncü Aşama: Sinterleme işleminin ardından tüp fırından alınan toz karışımından, reaksiyona girmemiş olan elementel Mg ve B ya da oluşabilecek MgO gibi yan ürünleri uzaklaştırmak ve yüksek saflıkta  $\text{MgB}_2$  elde edebilmek amacıyla liç işlemi uygulandı. Bu amaçla, farklı konsantrasyonlardaki Hidroklorik asit ( $\text{HCl}$ ; 0.1, 0.5, 1.0 M) çözeltileri kullanıldı.

Öğütme, sinterleme ve saflaştırma işlemlerinden elde edilen tüm ürünlerin karakterizasyonu XRD cihazı ile yapılmıştır. Optimum proses koşullarının belirlenmesi için, bilya/toz oranı ve öğütme süresi değişken olarak seçilmiş, bilye çapı ve dönme hızı sabit tutulmuştur.





Şekil 2.4. MgB<sub>2</sub> Üretim Akış Şeması

### 2.3.1. Öğütme Prosesi Parametrelerinin Etkisi

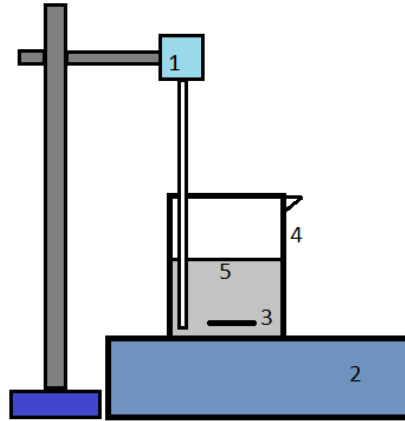
Öğütme süresinin MgB<sub>2</sub> üretimine etkisini belirlemek amacıyla, bilye/toz kütleli oranı 8:1 belirlenerek, stokiometrik oranda potaya konulan elementel B ile Mg'un yüksek enerji çarpımlı bilyeli değirmende 4,0; 7,0; 10,0 ve 13,0 saat olarak öğütülmüştür.

MgB<sub>2</sub> üretimine bilye/toz oranının etkisini belirleyebilmek amacıyla, stokiometrik oranda B ve Mg reaktifleri kullanılarak 7.0 saatlik öğütme süresinde bilye/toz kütleli oranı 6:1, 8:1, 10:1, 12:1 olarak çalışılmıştır.

Değirmen çıkışında elde edilen toz numuneden,  $MgB_2$  kristal faza dönüşümünde, sinterleme sıcaklığının etkisini araştırmak amacıyla, numuneler 600-900 °C aralığında, 6:1 ve 8:1 bilye/toz kütleli oranlarında, 2 saat Argon atmosferinde muamele edilmiştir.

#### 2.4. Liç işlemi

Başlangıç malzemeleri, elementel formda kullanıldığı zaman liç işlemi uygulamasına gerek olmasa da magnezyum elementinin hızlı bir şekilde oksijen ile temas sağlaması sebebi ile yan ürün açığa çıkmakta ve bu yan ürünün ana üründen ayrılması gerekmektedir. Bu ayrımı yapabilmeyen en iyi ve kolay yolu, elde edilmek istenen tozu liç işlemine tabi tutarak yan ürünün ya da ürünün çözeltiliye geçmesini sağlamaktır.



**Şekil 2.5.** Saflaştırma deney düzeneğinin şematik gösterimi (1. Termometre, 2. Manyetik karıştırıcı, 3. Magnet, 4. Cam beher, 5. Deney çözeltisi).

Deneysel süreçte öğütme ve sinterleme işlemleri sonrası reaktörden alınan ürün, farklı derişimlerdeki hidroklorik asit çözeltileri ile 1/100 katı: sıvı oranında olacak şekilde 30 dakika süreyle asit liçine tabi tutuldu (Şekil 2.5).

Asit liçi uygulamasından sonra, asit çözeltisi sonrası katı ortamdan süzülerek ayrıldı, birkaç kez saf su ile yıkandı. Ürünün saflığı ise XRD analizi ile kontrol edildi.

### 3. ARAŞTIRMA BULGULARI

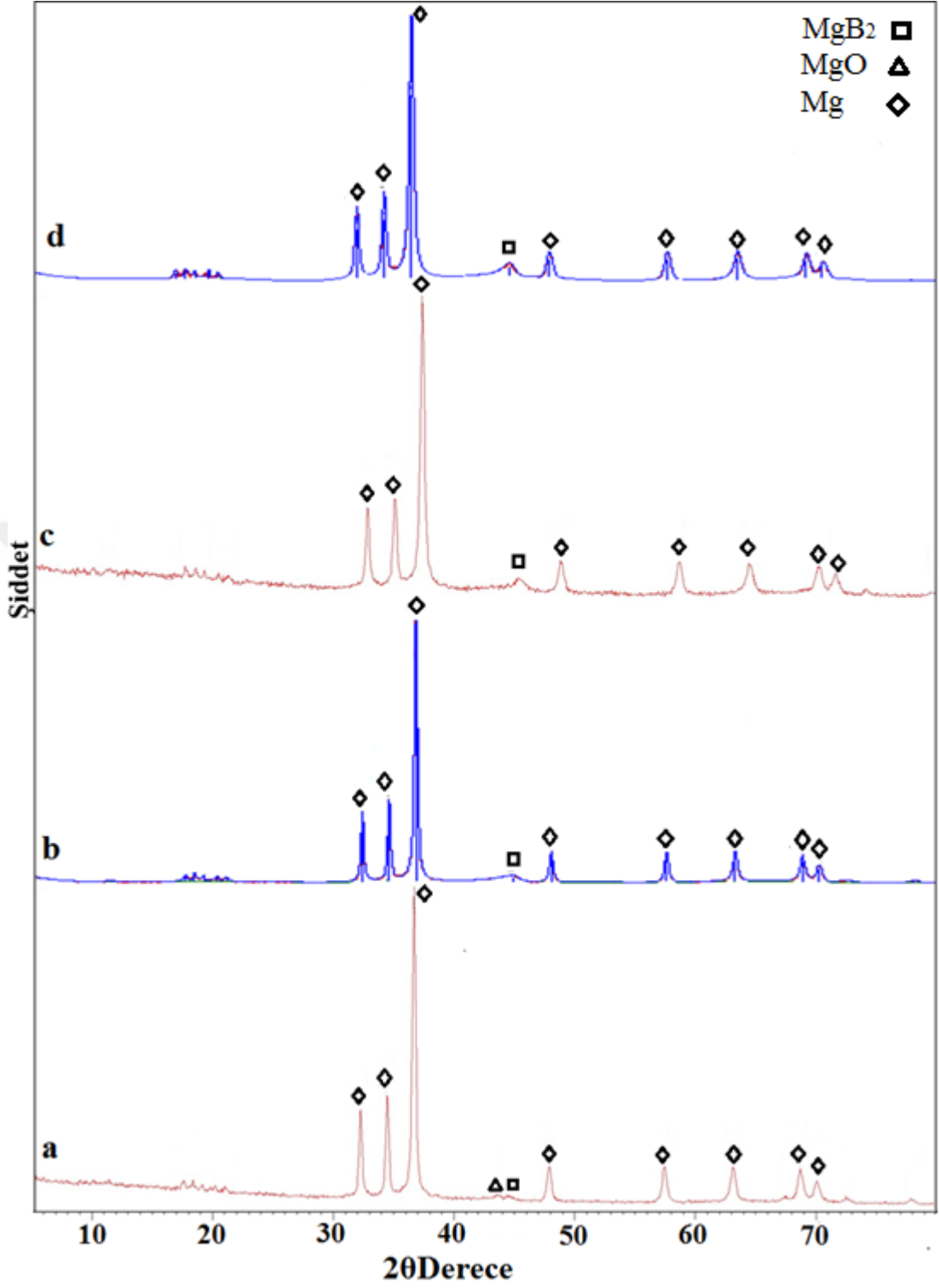
#### 3.1. Mekanokimyasal Yöntem ile MgB<sub>2</sub> sentezi

Bu çalışmada, Mg ve B elementlerinden yola çıkılarak mekanokimyasal yöntem ile MgB<sub>2</sub> üretiminin araştırılmıştır. Öğütme işlemleri spex tipi öğütücüde gerçekleştirilmiş ve tüm öğütme işlemlerinde pota doluluk oranı ve karıştırma hızı sabit tutularak, MgB<sub>2</sub> üretim prosesine, öğütme süresi, bilye/toz kütle oranı gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir.

#### 3.2. Öğütme Süresinin Etkisi

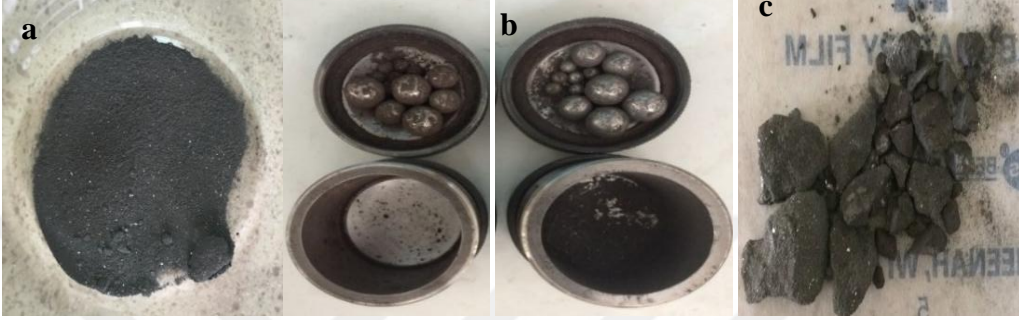
Mekanokimyasal yöntem ile MgB<sub>2</sub> üretiminde, öğütme süresinin ürün verimliliği üzerine etkisini araştırmak amacıyla, 4 ile 13 saat aralığında farklı öğütme sürelerinde çalışılarak, öğütücüden alınan toz numunelerin XRD analizleri yapılmıştır (Şekil 3.1). XRD analizlerinin kalitatif değerlendirilmesi, analizin yapıldığı cihazın kütüphanesi ve literatürde daha önce rapor edilmiş çalışmalardan yararlanılarak gerçekleştirilmiştir.

X-ışınları kırınım desenlerine bakıldığında, çalışılan tüm öğütme sürelerinde elde edilmek istenen çekirdek MgB<sub>2</sub>'e ait pikin ( $2\theta = 44.3^\circ$ ) olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte, öğütme süresi 4 saat olduğunda, X-ışınları kırınım desenlerinden, MgB<sub>2</sub>'ye ait pik ile birlikte ( $2\theta = 44.3^\circ$ ), dönüştürülemeyen elementel Mg'a ait piklerin de şiddetlerinin ( $2\theta = 32.3^\circ, 34.6^\circ, 36.7^\circ, 47.8^\circ, 57.5^\circ, 63.2^\circ, 68.8^\circ$  ve  $70.2^\circ$ ) yüksek olduğu gözlenmiştir (Shiraia ve ark., 2012). Öğütme süresi 4 saat olduğunda, Mg'un bir kısmının MgB<sub>2</sub> dönüşemeyerek, daha çok Mg olarak bulunması nedeniyle, 4 saatlik öğütmenin yeterli olmadığı düşünülmüştür (Şekil 3.1a).



**Şekil 3.1.** Farklı öğütme sürelerinde değirmen çıkışı numunelerin XRD grafikleri (Reaktif oranları: stokiometrik, bilye/toz kütleli oranı: 8:1) a) 4 saat b) 7 saat c) 10 saat d) 13 saat

Öğütme süresinin arttırılması ile birlikte, Mg'a ait piklerin şiddetinde azalma olduğu belirlendi. Ancak, 7 saatin üzerindeki öğütme sürelerinde, öğütücüden alınan numunede çok fazla topaklanma olduğu, numunenin fiziksel yapısının toz halden uzaklaşarak daha çok parçacık hale geldiği gözlemlendi. Ayrıca, öğütme süresinin arttırılması ile numunenin öğütme haznesinden kolay bir şekilde ayrılamayarak, büyük bir bölümünün de haznede kaldığı belirlendi (Şekil 3.2b).

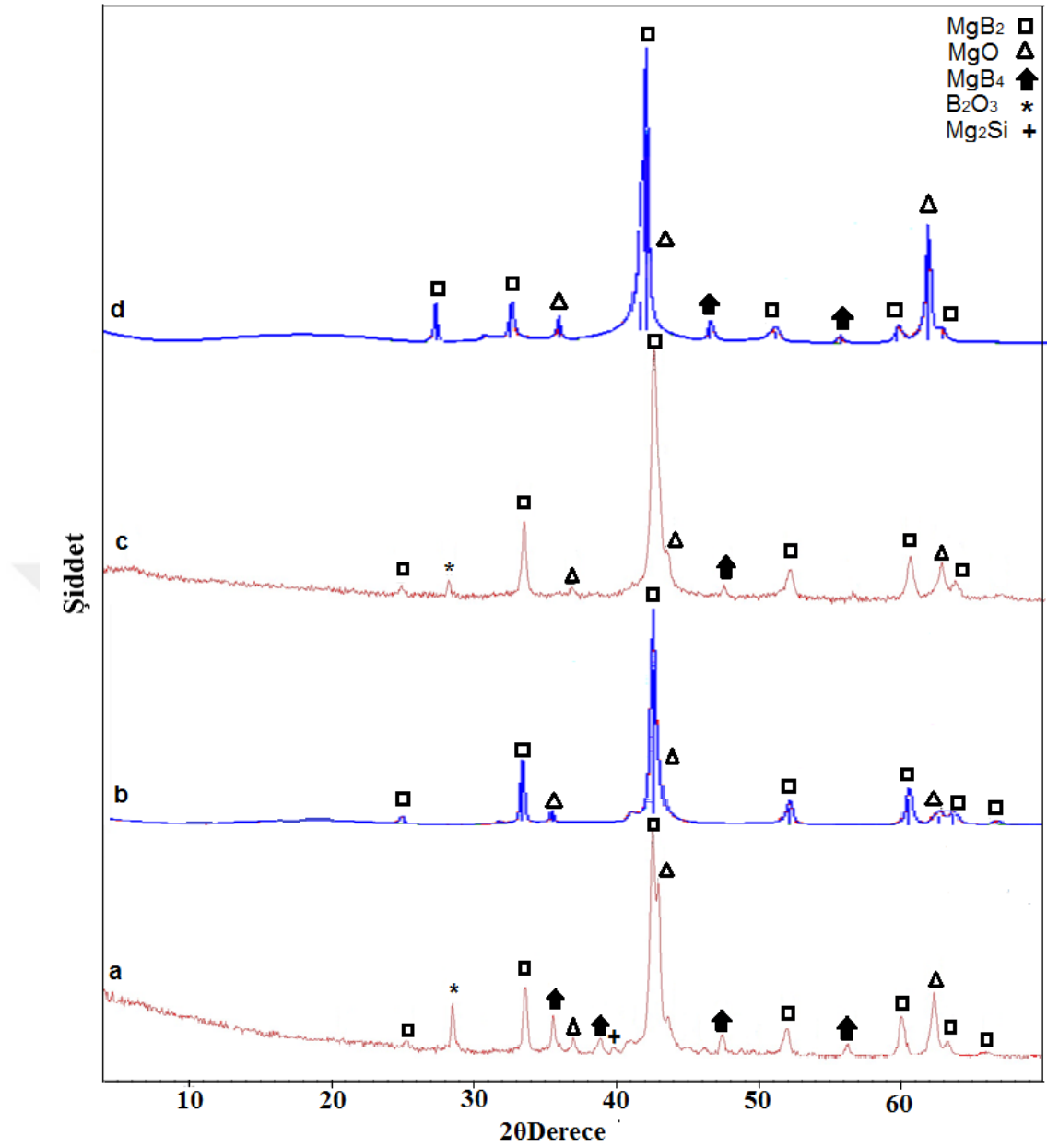


**Şekil 3.2.** Farklı öğütme sürelerinde, değirmen çıkışı numune ve pota görüntüleri  
a) 7 saat b)10 saat c)13 saat

Öğütme süresi 13 saat olduğunda ise, çekirdek  $MgB_2$  yapısına ait olduğu düşünülen  $2\theta = 44.3^\circ$  de daha net ve yüksek bir pik izlenmiş, bununla birlikte, numunede çok büyük oranda kekleşme olduğu görülmüştür (Şekil 3.2c).

Aynı numunelerin,  $900^\circ C$  de Argon atmosferinde 2 saat sinterlenmesinden sonra elde edilen X-ışınları kırınım desenleri Şekil 3.3'de verildi. Tüm kırınım desenlerinde,  $2\theta = 25.2^\circ, 33.5^\circ, 42.3^\circ, 51.7^\circ, 60.2^\circ, 63.3^\circ$  ve  $66.1^\circ$  gözlenen piklerin  $MgB_2$ 'e ait olduğu analizin yapıldığı cihazın kütüphanesinden yararlanarak işaretlenmiş ve litaretürde yer alan çalışmalar ile desteklenmiştir (Li ve Dou, 2015).  $2\theta = 42.3^\circ$  deki  $MgB_2$ 'e ait ana pik ile birlikte, başta MgO ( $2\theta = 7.1^\circ, 43.5^\circ$  ve  $62.7^\circ$ ) olmak üzere farklı fazların da  $MgB_2$  ile birlikte olduğu belirlendi (Güneş vd., 2015).

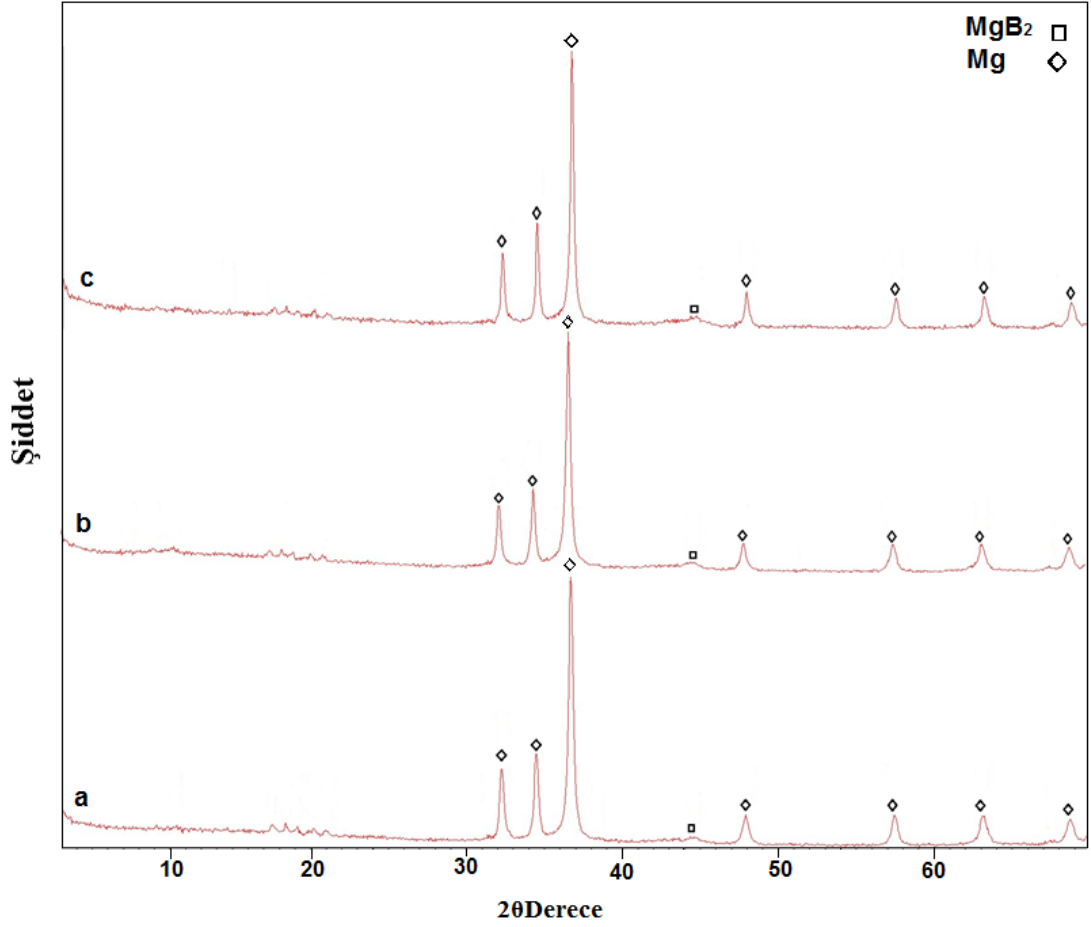
Deneysel çalışmalar sırasındaki gözlemler ile XRD analizi sonucu birlikte değerlendirildiğinde, numunenin 7 saat süre ile öğütülmesi çekirdek  $MgB_2$  oluşması için uygun olduğu düşünülmüştür.



**Şekil 3.3.** Farklı öğütme sürelerinde sinterleme işlemi sonrasında numunelerin XRD grafikleri (Reaktif oranları: stokiometrik, bilye/toz kütleli oranı: 8:1, Sinterleme Sıcaklığı: 900 °C) a)4 saat b) 7 saat c) 10 saat d) 13 saat

### 3.3. Bilye/Toz Kütleli Oranının Etkisi

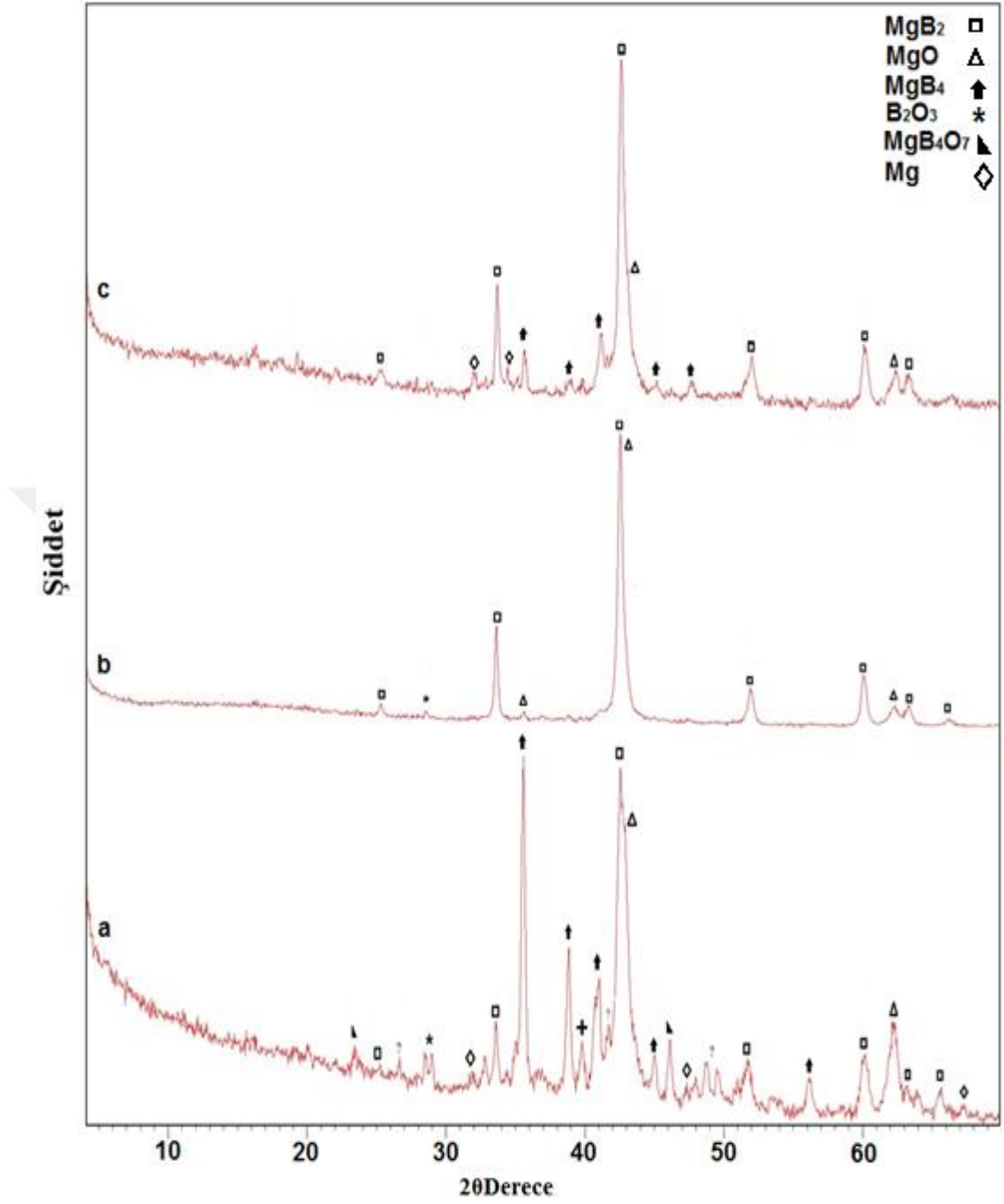
Mekanokimyasal öğütme ile MgB<sub>2</sub> üretimine, Bilye/toz kütleli oranının etkisi, 6/1 ile 12/1 bilye/toz aralığında çalışılarak belirlendi. Öğütücüden elde edilen tozların X-ışını kırınım desenleri Şekil 3.4’de verildi.



**Şekil 3.4.** Farklı bilye/toz kütleli oranlarında değirmen çıkışında numunelerin XRD grafikleri (Reaktif oranları: stokiometrik, öğütme süresi: 7 saat) a)6:1 b) 10:1c) 12:1

Bilye/toz kütleli oranı olan 6:1 olduğunda, öğütücüden alınan numunenin X-ışını kırınım deseninde  $2\theta = 45.7^\circ$  gözlenen pikin çekirdek  $MgB_2$  ait olduğu,  $2\theta = 32.1^\circ$ ,  $34.3^\circ$ ,  $36.8^\circ$ ,  $48.8^\circ$ ,  $57.3^\circ$ ,  $63.1^\circ$ ,  $68.7^\circ$  izlenen diğer piklerin ise dönüşmeden kalan Mg elementi ile eşleştiği belirlendi (Şekil 3.4a).

Daha yüksek bilye/toz oranlarında çalışıldığında da,  $MgB_2$ 'nin ana piki ( $2\theta=45.7^\circ$ ) görüldü. Ancak, bilye oranının artması ile toz yapısı içinde oluşan kekleşme oranının da giderek arttığı, sadece 6:1 bilye/toz oranında numunenin tamamen toz olarak kaldığı gözlemlendi. Bu nedenle, 6:1 bilye/toz kütleli oranı ile pota içerisinde yeterli çarpışma frekansının yakalanarak reaksiyon için gerekli enerjinin sağlanabildiği düşünüldü.



**Şekil 3.5.** Farklı bilye/toz kütle oranında sinterleme işlemi sonrasında numunelerin XRD grafikleri (Reaktif oranları: stokiometrik, öğütme süresi: 7 saat, Sinterleme Sıcaklığı: 900 °C ) a)6:1 b) 10:1 c) 12:1



Ancak, çalışılan bilye/toz kütleli oranında elde edilen numuneler 900°C de sinterlendiğinde, X-ışını kırınım desenlerinde  $MgB_2$  fazına ait piklerin yanı sıra,  $MgO$  ve farklı  $Mg: B$  bileşiklerine ait piklerin de varlığı izlendi. 6:1 bilye/toz oranın sinter işlemi sonucu elde edilen X-ışını kırınım desenlerinde,  $2\theta = 25.2^\circ, 33.5^\circ, 51.7^\circ, 60.2^\circ, 63.3^\circ$  ve  $2\theta = 42.7^\circ$  deki piklerin  $MgB_2$  fazına ait olduğu,  $MgO$ 'in de  $MgB_2$  ile beraber bulunduğu belirlendi (Şekil 3.5a). Bu bileşiklerin yanı sıra,  $2\theta = 33.7^\circ$  ve  $46.1^\circ$  de gözlenen piklerin  $MgB_4O_7$  (Souza vd., 2014),  $2\theta = 35.7^\circ, 38.9^\circ, 41.2^\circ, 45^\circ$  ve  $56^\circ$  de gözlenen piklerin  $MgB_4$  (Sun ve Yu, 2008) ve  $2\theta = 28^\circ$  ve  $29^\circ$  piklerin ise,  $B_2O_3$  ait olduğu düşünüldü (Liu vd., 2016).

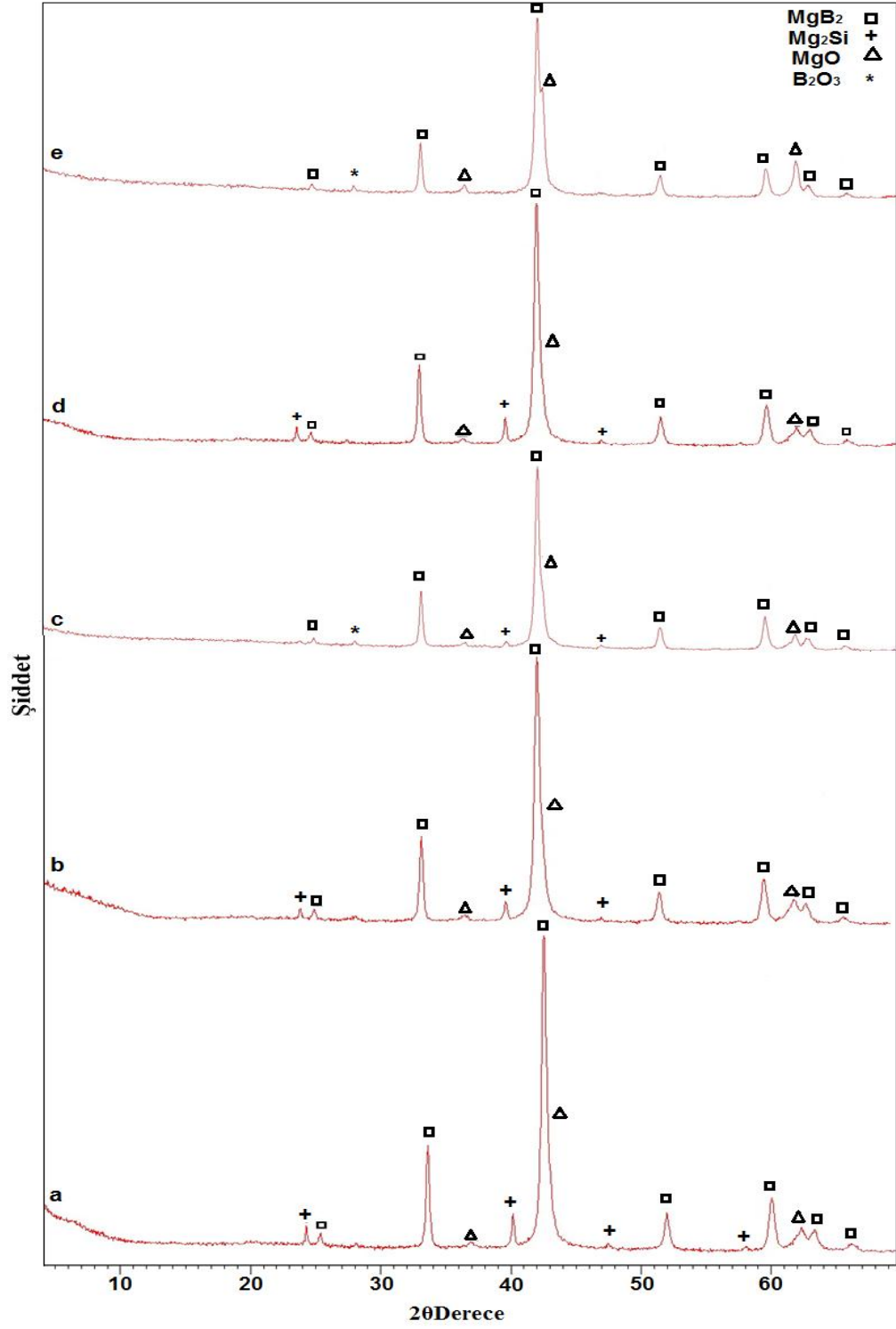
900 °C sıcaklıkta yapılan sinterleme işlemi sonrası, 8:1 ve 10:1 bilye/toz oranı çalışmalarına ait X-ışını kırınım desenlerinin birbirine benzer olduğu, bilye/toz oranı 12:1 olduğunda ise  $MgB_2$ 'nin yanında diğer  $Mg: B$  yapılarını işaret eden piklerin varlığı belirlenmiştir. Öğütme işlemi sonrasında X-ışını kırınım desenlerinde görünmeyen, sinter işlemi ile gözlenen farklı fazların, sinterleme işlem sıcaklığının farklı faz yapılarının oluşmasında etkili olabileceği düşündürmüştü bu nedenle sinter sıcaklığının etkisi araştırılmıştır.

### 3.4.Sinter Sıcaklığının Etkisi

Yapılan öğütme işlemleri sonrasında elde edilen verilerden, 6:1 bilye/toz kütleli oranın değirmen çıkışı XRD analiz sonucundan bu parametrenin uygun olabileceği düşünülmüştü ancak 900 °C de yapılan sinterleme işlemin X-ışını kırınım desenlerinde  $MgB_2$  ile birlikte farklı yapıların da olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle, 6:1 ve 8:1 bilye/toz oranlarının sinterleme işlemi farklı sıcaklıklarda yapılarak, Şekil 3.6 ve 3.7 de verilmiştir.

Şekil 3.6a incelendiğinde, 600°C sıcaklıkta  $MgB_2$  ve  $MgO$ 'in yanında  $2\theta = 24.2^\circ, 40.1^\circ, 47.7^\circ$  ve  $58^\circ$  gözlenen piklerin  $Mg_2Si$ 'e ait olduğu düşünülmüştü (Malekan ve ark., 2012). Sıcaklık 650°C'ye arttırıldığında ise,  $Mg_2Si$ 'e ait olan piklerin şiddetinin azalarak,  $MgB_2$  ana pikinin şiddetinin de arttığı görüldü. Sinter sıcaklığı 700°C'ye ulaştığında ise,  $Mg_2Si$  açısından kirlenmelerin iyice azaldığı görülmüştü (Şekil

3.6a). 800 °C'nin üzerinde ise, farklı kristal fazların oluştuğu gözlenmiştir (Şekil 3.5a).

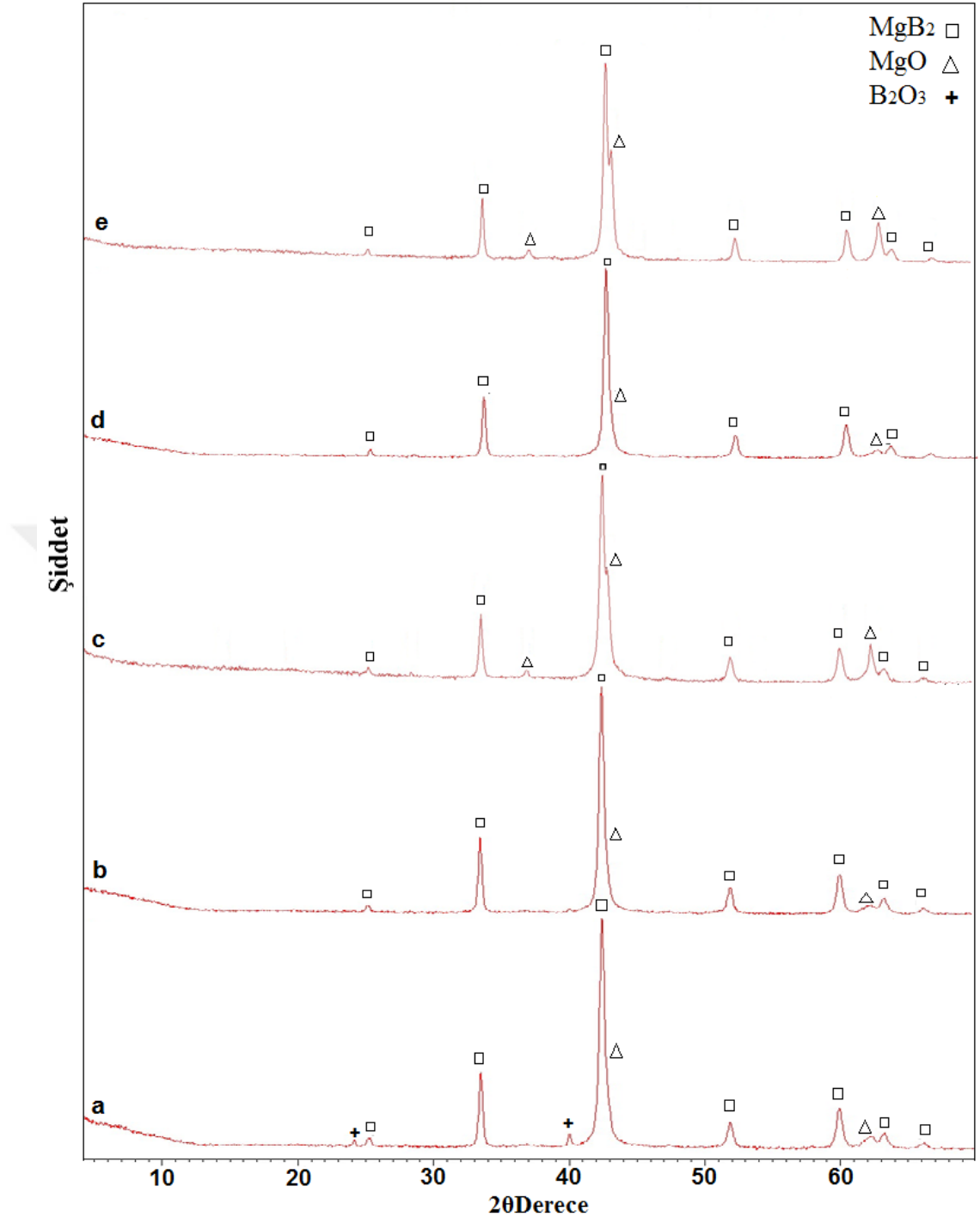


Şekil 3.6. Sinterleme işlem sıcaklığının etkisi (Öğütme süresi: 7 saat; bilye/toz kütle oranı: 6:1) a) 600°C b) 650°C c) 700°C d) 750°C e) 800°C

8:1 bilye/toz oranında öğütülmüş numuneler, 600°C-800°C aralığında farklı sıcaklıklarda sinterlenerek MgB<sub>2</sub> oluşumu X-ışını kırınım desenlerinden izlendi (Şekil 3.7). Belirtilen koşullarda yapılan öğütme sonrası çalışılan tüm sinter sıcaklıklarında MgB<sub>2</sub>'in yanında MgO'in de eşlik ettiği görülmektedir.

Bu nedenle, 8:1 bilye/toz kütleli oranında çalışıldığında, 650°C'de yapılacak sinterleme işleminin hem ekonomik yönden uygun olacağı hem de oluşan yan ürünlerin uygun saflaştırma işlemleri ile kolaylıkla uzaklaştırılabilecek türden olması sebebiyle, bundan sonraki çalışmalarda 8:1 bilye/ toz kütleli oranında öğütülen, 650 °C'de sinterlenen MgB<sub>2</sub>'nin saflaştırılmasına çalışılmıştır.





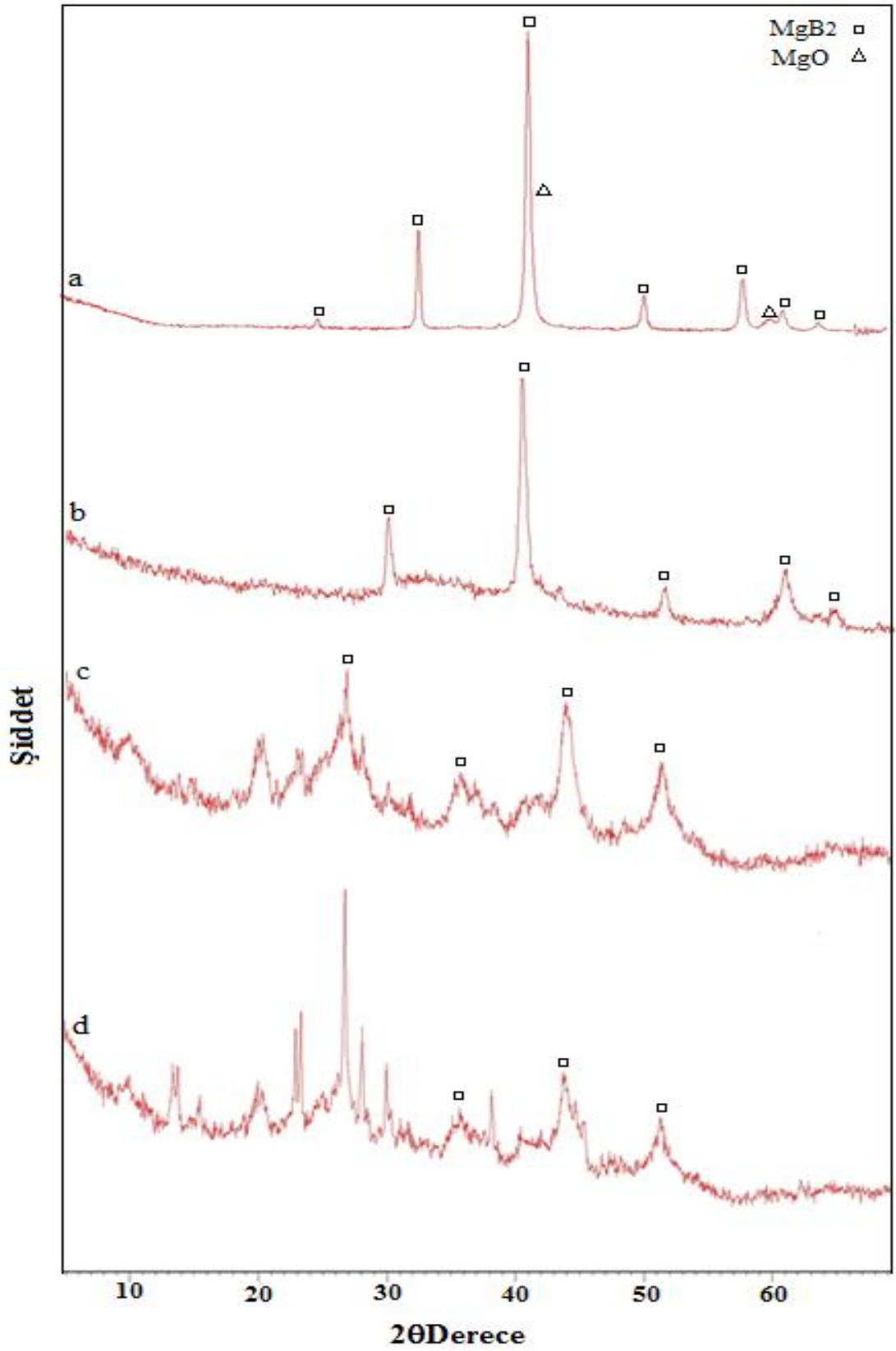
**Şekil 3.7.** Sinterleme işlem sıcaklığının etkisi (Öğütme süresi: 7 saat; bilye/toz kütleli oranı: 8:1) a) 600°C b) 650°C c) 700°C d) 750°C e) 800°C

### 3.7. Liç proses parametrelerinin etkisi

Optimum koşullarda gerçekleştirilen mekanokimyasal öğütme ve sinterleme işlemleri sonrasında,  $MgB_2$ 'nin yanında  $MgO$ 'in safsızlık olarak bulunduğu XRD analizi sonucunda belirlendi.  $MgO$  yapıdan uzaklaştırılması için liç işlemi uygulandı.  $MgO$ 'in Hidroklorik asit çözeltisinde çözünür olduğu bilinmektedir (Davy, 1997 ve Akgün, 2008). Literatürde, çeşitli metal borürlerin saflaştırılmasında da farklı derişimlerde HCl/su sistemleri kullanılmıştır (Akgün, 2008 ve Önder, 2009). Bu nedenle, numuneler sinter işleminden sonra farklı derişimlerde HCl/Su sisteminde, oda sıcaklığında 30 dakika bekletildi, daha sonra süzülerek alınan toz, asit tamamen uzaklaştırılıncaya kadar saf su ile yıkandı. Örnekler kurutulularak, X-ışını kırınım desenleri elde edildi (Şekil 3.8).

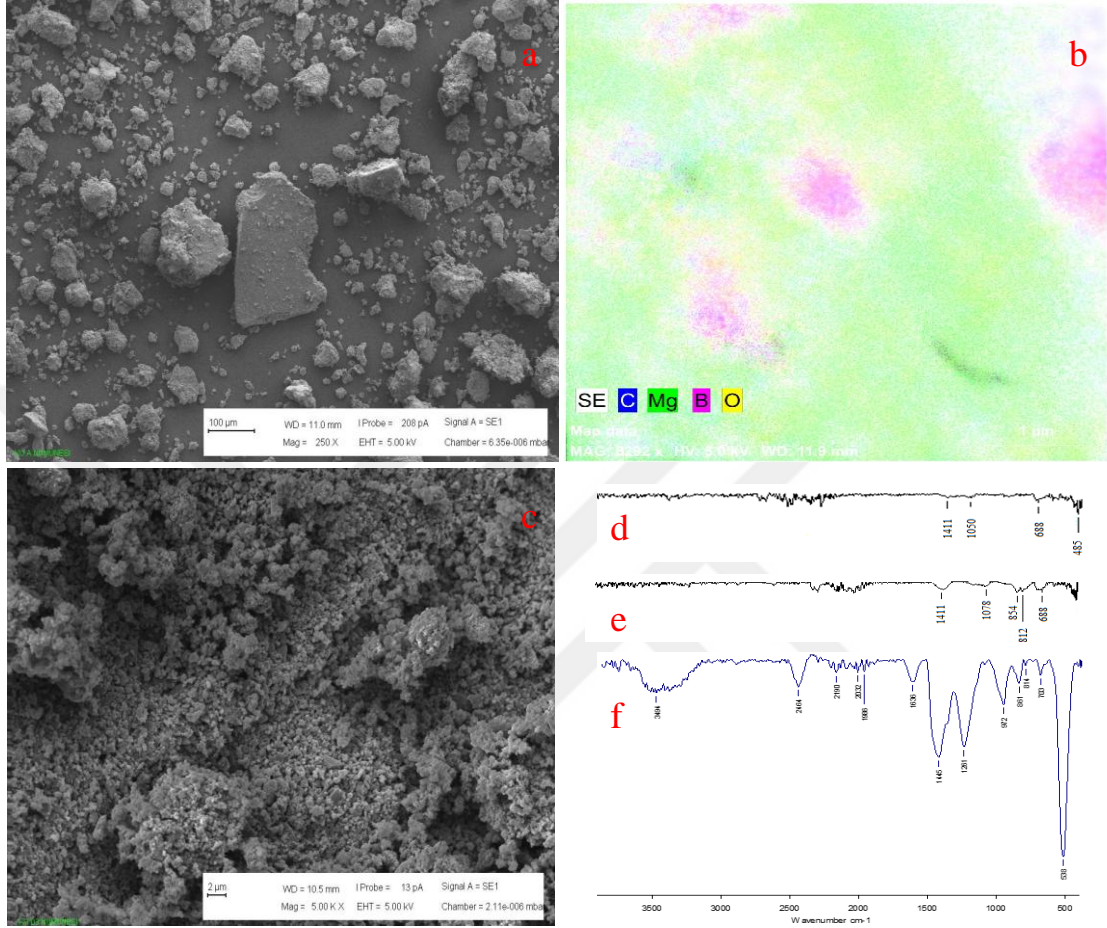
XRD grafiklerinden, sadece  $MgO$  ile kirlenmiş olan  $MgB_2$ 'nin saflaştırılmasında 0,1 M HCl çözeltisinin kullanılmasının yeterli olduğu (Şekil 3.8a), asit derişimi arttıkça  $MgO$ 'ya ait pikin giderek kaybolduğu belirlendi (Şekil 3.8c). Ancak, yüksek derişimli asit çözeltileri ile yapılan liç işlemi sonunda numunelerin yapısının değiştiği ve süzgeç kağıdına yapışmaya başlayan numunelerin geri kazanımının zor olduğu gözlemlendi. Benzer gözlemler, Lityum borürü saflaştırmak amacıyla yüksek derişimlerde HCl çözeltisinin kullanıldığı çalışmada da kaydedilmiştir (Önder, 2009).

Bu nedenle, 0,1 M'lık derişimin, numune kaybını en aza indirerek saflaştırmaya izin verdiği için uygun olduğu düşünöldü.



Şekil 3.8. Farklı derişimlerdeki HCl/su sistemlerinin MgB<sub>2</sub> saflığına etkisi; a)Sinter işleminin sonrası b) 0.1 M c) 0.5 M d) 1.0 M

MgB<sub>2</sub> üretim aşamalarında optimum koşullarda elde edilen numunelerin Taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDS) kullanılarak morfolojik görüntüleri ile Infrared Spektroskopisi kullanılarak MgB<sub>2</sub> oluşumu izlendi (Şekil 3.9).



**Şekil 3.9.** Morfolojik ve Yapısal Karakterizasyon: a)Öğütme sonrası numunenin SEM görüntüsü 250x b) 7 saat öğütme sonrası numunenin EDS haritası c) 0,1 M HCl liç işlemi sonrası numunenin SEM görüntüsü 5000x d) Öğütme e)Sinter f) Liç işlemi sonrası numunenin FTIR spektrumları

Öğütücüden alınan numunenin SEM fotoğrafına bakıldığında, toz yapısında elde edilen numunenin yapısında aglomerasyonlar ile birlikte, MgO olduğu düşünülen beyaz partiküllerin olduğu (Şekil 3.9a), liç işlemi ile bu aglomerasyonun giderildiği ve aynı zamanda partikül boyutunun da küçüldüğü görülmektedir (Şekil 3.9c). SEM ile birlikte, numunelerin kimyasal karakterizasyonunu ve elementel analizini yapmak için analitik bir teknik olan EDS kullanıldı. Numunenin EDS haritasına bakıldığında,

Mg, B ve O elementlerinin varlığı görülmektedir. Bununla birlikte, Mg ve B'un yapıda bir bölgeye kümelenmeyip homojene yakın bir dağılım oluşturduğu görülmüştür (Şekil 3.9b). Yine, harita da görünen O'nin varlığı, hemen hemen tüm numunelerde MgB<sub>2</sub> ile beraber bulunan MgO varlığının bir göstergesidir.

Öğütücü çıkışı, sinter ve liç işlemleri sonrasında elde edilen numunelerin FTIR spektrumları alındı (Şekil 3.9d-f). FTIR spektrumundan, öğütücüden alınan ve sinter işleminden sonra 485 cm<sup>-1</sup> de gözlenen omuzlu piklerin MgB<sub>2</sub>'e ait olduğu (Sundar vd., 2001), liç işlemi ile birlikte 540 cm<sup>-1</sup>'e kayan bu bandın şiddetinin de arttığı görülmüştür.

Sinterleme ve liç işlem ile birlikte Mg-B bağına ait olan ~ 813 cm<sup>-1</sup> ve ~1400 cm<sup>-1</sup>'de (Rodriguez vd, 2004; Sainsbury vd., 2012; Frost vd., 2013;) zayıf olan bu piklerin şiddetinin arttığı görüldü. Bununla birlikte, liç işlemi sonunda oldukça keskin olan ~864 cm<sup>-1</sup> ve ~973 cm<sup>-1</sup> deki piklerin, B-O-H bağının simetrik ve asimetric gerilimi (Bellamy vd., 1958; Peak vd., 2003) olarak da ifade edilebilen düzlem içi ve düzlem dışı B-O-H bağına (Frost vd., 2013) ait olduğu söylenebilir. Yaklaşık 1460 cm<sup>-1</sup> ve ~ 1382 cm<sup>-1</sup> de birbiri üstüne binmiş olan bantların Mg-B ve Mg-B-O'ya ait olduğu (Rodriguez vd, 2004; Sainsbury vd., 2012; Frost vd., 2013), yine tüm spektrumlarda ~ 680-710 cm<sup>-1</sup> aralığında gözlenen bandın B-B bağının düzlem içi (Tsou ve Kowbel, 1996) gerilmesine ait olduğu düşünülmektedir. Das ve arkadaşları da, kimyasal olarak modifiye ettikleri MgB<sub>2</sub> nanoyapılarının FTIR spektrumunda benzer sonuçları kaydetmişlerdir (Das vd., 2015).

Ayrıca, yaklaşık 3400 cm<sup>-1</sup> ve 1640 cm<sup>-1</sup> de gözlenen piklerin metal borürün metal atomu tarafından bağlanan -OH grubuna ait olduğu söylenebilir (Nyquist ve Kagel, 1971; Sainsbury vd., 2012; Frost vd., 2013).



#### 4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

- 1- Mekanokimyasal proses ile spex tipi öğütücüde gerçekleştirilen çalışmalarda, X-ışını kırınım desenlerinde, çekirdek  $MgB_2$  pikleri elde edilmiştir.
- 2- Sinterleme işlemi ile birlikte  $MgB_2$  ürününün arttırılması sağlanmıştır.
- 3- Öğütme süresi 7 saat olduğunda, istenilen toz yapıda numunenin elde edildiği, süre arttırıldıkça numune yapısında kekleşmelerin oluştuğu görülmüştür.
- 4- Öğütücüden alınan toz numuneler, farklı sıcaklıklarında sinterlendiğinde  $650\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklığın optimum olduğu belirlenmiştir.
- 5- Optimum koşullarda elde edilen  $MgB_2$  tozunun X-ışını kırınım desenlerinden,  $MgO$ ,  $Mg_2Si$  ve  $B_2O_3$ 'ün safsızlık olarak bulunduğu belirlenmiştir.  $MgB_2$  saflığını arttırmak amacıyla, tozlar farklı derişimlerde HCl çözeltisi ile muamele edilmiş, 0,1 M HCl çözeltisi kullanıldığında, safsızlıkların büyük kısmının yapı bozulmadan giderilebildiği belirlenmiştir.

Sonuç olarak, spex tipi öğütücü kullanılarak Mg ve B elementlerinden  $MgB_2$  sentezi için, reaktiflerin stokiyometrik oranda kullanıldığı öğütme ortamında, 6:1 bile/toz kütleli oranının bile, 7 saatlik öğütme süresince  $MgB_2$  çekirdeğinin oluşumu için yeterli olabileceği belirlenmiş, üretim ve saflaştırma basamaklarının ardından verim %87.1 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen Magnezyum diborür'ün, roket yakıtlarında başlatıcı ve hızlandırıcı olarak kullanılabileceği düşünülmektedir.

## KAYNAKLAR

- Ağaoğulları D., Aynibal F., Demirhan O. C., Duman İ., Mechanochemical Synthesis and Characterization of Titanium Diboride Powder. 138th Annual Meeting and Exhibition, February 16-18, 2009. San Francisco- California, s. 26-30, USA, 2009.
- Alexandrov, A.S. and Mott, N. F., High Temperature Superconductors and Other Superfluids. Taylor& Francis, London, 1994.
- Anonim 1, Jefferson Lab., <http://education.jlab.org/> (Erişim tarihi: 17.02.2017)
- Anonim 2, ETİ Mine Works General Management. General information about boron <http://www.etimaden.gov.tr/tr/> (Erişim tarihi: 02.01.2017)
- Anonim3, ETİ Maden İşletmeleri <http://www.etimaden.gov.tr/-/page/ar-ge-laboratuvar-cihazlari> (Erişim tarihi:21.12.2016)
- Arslan, D., Gürü, M., Mekanokimyasal Yöntemle Bor Karbür Sentezi ve Alüminyum Matrisli Kompozit Malzemede Kullanılabilirliğinin İncelenmesi. Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der. 28 (4): 875-883, 2013.
- Goff A., Modeling And Synthesis Of A Piezoelectric Ceramic-Reinforced Metal Matrix Composites. Master Thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, VA, 2003.
- Balcı O., Ağaoğulları D., Aynibal F., Demirhan O.C., and Duman I., ThermogravimetryDifferential Thermal Analyses and X-Ray Diffraction Studies on the Mechanochemical Reaction Mechanism of TiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg and Ti-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg Systems. Romanian Conference on Advanced Materials ROCAM 2009, Ağustos 25-28, 2009, Braşov, s.118, Romanya, 2009.
- Barış, M., Şimşek, T., Yılmaz, O., Bilen, M., Akkurt A., Mekanokimyasal Yöntemle WB<sub>2</sub> Nanoparçacıklarının Sentezlenmesi Conference: 7 th International Powder

Metallurgy Conference and Exhibition, 24-28 June 2014, Ankara-Turkey, 2014.

Bellamy, L. J., Gerrard, W., Lappert, M. F., Williams, R. L., Infrared spectra of boron compounds. *J. Chem. Soc. (0)*: 2412-2415, 1958.

Bensebaa, F., Dry Production Methods, *Interface Sci. Technol.* (19): 147-184, 2013.

Bo, G., Yi, H., Wenfeng, Z., Guanfeng, T., Surface Modification of Mg Alloys AZ31 and ZK60-1Y by High Current Pulsed Electron Beam. *Special Issues on Magnesium Alloys*, Ed: by Waldemar A. Monteiro. InTech, 2011.

Bruttia, S., Balduccia, G., Gigli, G., Ciccio, A., Manfri-netti P. and Palenzon, A. Thermodynamic and Kinetic As-pects of Decomposition of  $MgB_2$  in Vacuum: Implications for Optimization of Synthesis Conditions, *J. Crystal Growth*, 289 (2): 578-586, 2006.

Buzea, C., Yamashita, T., Review of superconducting properties of  $MgB_2$ , *Supercond. Sci. Technol.* 14 (11): 115-146, 2001.

B. Akgün, Formation of Zirconium Diboride and Other Metal Borides by Volume Combustion Synthesis and Mechanochemical Process. Graduate Thesis. ODTÜ, Ankara, 2008.

B. Avar, Al-Cu-Fe Kuazikristal Alaşımların Mekaniksel Öğütme (Mechanical Alloying), Normal Katılaştırma (Conventional Solidification) Ve Hızlı Katılaştırma (Rapid Solidification) ile Üretilmesi ve Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş, 2007.

B. Bostan, Alüminyum-Karbon Tozlarından Mekanik Alaşımlama ve Sonrası İşlemlerle  $Al_4C_3$  Sentezlenmesi. Doktora Tezi. Gazi Üniversitesi, Ankara, 2003.

- Campbell, II. E. ve Sherwood, E. M. Ed: by John Wiley and Sons High – Temperature Materials and Technology, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1967.
- Casati, R., Vedani, M., Metal Matrix Composites Reinforced by Nano-Particles A Review, Metals. (4): 65-83, 2014.
- C. Demir, Bor Minerallerinin Enerji Kaynağı Olarak Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya, 2006.
- Ç. Yenialaca, Bor Ve Kullanım Alanları. Yüksek Lisans Tezi. Gazi Üniversitesi, Ankara, 2009.
- Das, S. K., Bedar, A., Kannan, A., Jasuja, K., Aqueous Dispersions Of Few-Layer-Thick Chemically Modified Magnesium Diboride Nanosheets By Ultrasonication Assisted Exfoliation, Sci. Rep. (5):10522, 2015.
- DPT (Bor Tuzlan —Trona - Kaya Tuzu -Sodyum Sülfat - Stransiyum) Çalışma Gurubu Raporu Cilt 11, Ankara 2001.
- Larbalestier, D.C., Cooley, L.D., Rikel M.O., Polyanskii A.A., Jiang, J., Patnaik S., Cai X. Y., Feldmann D.M., Gurevich, A., Squitieri A.A., Naus, M.T., Eom, C.B., Hellstrom, E.E., Cava R.J., Regan, K.A., Rogado, N., Hayward, M.A., He,T., Slusky, J.S., Khalifah, P., Inumaru, K., Haas, M. Strongly Linked Current Flow in Polycrystalline Forms of the Superconductor MgB<sub>2</sub>. Nature. (410): 186–189, 2001.
- Ediz. N., Özday H., Bor Mineralleri ve Ekonomisi. D.P.Ü. FBE Dergisi, Sayı: 2, Kütahya, 2001.
- Erdem, E. ve Öztürk, S., Bor'un Roket Yakıtlarında Kullanımı. Savunma Sanayii'nde Borun Kullanımı Çalıştayı, Haziran 2011, Ankara, s. 10, 2011.
- E. Özder, Bigadiç Bor İşletmesi Endüstri Atıklarının Değerlendirilmesi. Doktora Tezi. Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya, 2013.

- Fahrenholtz, W. G., Hilmas, G. E., Talmy I. G. and Zaykoski, J. A. Refractory Diborides of Zirconium and Hafnium, *Am. Ceram. Soc. J.* 90 (5):1347-1364, 2007.
- Fair, G.H., Wood, J.U., MA of Iron Aluminum Intermetallics. *Powder Met.* (36):123-128, 1993.
- Fecht, H.J., Nanostructured materials and composites prepared by solid state processing, in *Nanostructured Materials: Processing, Properties and Potential Applications*. 89-110. Ed: by Koch, C.C., Noyes Publications, New York, 2002.
- Forrester, J.S., Schaffer, G.B., The Chemical Kinetics of Mechanical Alloying. *Mater. Trans.* (26): 725-730, 1995.
- Frost, R. L., López, A., Xi, Y., Malen, R., Lima, F., Scholz, R., Granja, A., The Molecular Structure Of The Borate Mineral İnderite  $Mg(H_4B_3O_7)(OH)_5H_2O$ — A Vibrational Spectroscopic Study, *Spectrochim Acta A.* (116): 160–164, 2013.
- F. Aynibal, IVB Grubu Metal Borürlerin Ve Lantan Hekzaborürün Mekanokimyasal Reaksiyon Ortamında Sentezlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2009.
- Gany, A., Combustion of Boron-Containing Fuels in Solid Fuel Ramjets, 91–112. Ed: by K. Hori and J. Zevenbergen. Begell, New York, 1993.
- Gany, A., Netzer, D. W., Fuel Performance Evaluation for the Solid-Fueled Ramjet. *Int. J. Turbo Jet-Engines.* 2 (2): 157–168, 1985.
- Garrett, D. E., Borettes: Handbook of Deposits, Processing, Properties, and Use, Academic Press, San Diego, 1-23, 419-425, 1998.
- Gökdağ, D., Gürü, M., Toğrul, T., Mekanokimyasal Yöntemle Bor Oksitten Elementel Bor Sentezlenmesi Ve Karakterizasyonu. *Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der.* 31 (2): 425-433, 2016.

- Güneş, İ., Uygunoğlu, T., Erdoğan, M., Saf Magnezyumun Bazı Özellikleri Üzerine Sinterleme Süresinin Etkisi. *Toz Metalürjisi ve Metal Seramikleri*, 54 (3): 156-165, 2015.
- Habashi, F., *Handbook of Extractive Metallurgy*, Wiley-VCH, NewYork, 4, 2002-2005, 1997.
- Huot, J., Ravnsbæk, D.B., Zhang, J., Cuevas, F., Latroche, M., Jensen, T.R., *Mechanochemical Synthesis Of Hydrogen Storage Materials*, *Prog. Mater. Sci.* (58): 30–75, 2013.
- Hwang, Y. And Lee, J.K., Preparation of  $TiB_2$  by Mechanical Alloying, *Mater. Lett.* (54): 1-7, 2002.
- H. Durmuş, Katıhal Reaksiyon Yöntemiyle ve Farklı Katkı Atomlarıyla  $MgB_2$  Süperiletken Seramiklerin Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir, 2011.
- H. K. Yumakgil, Yüksek Enerjili Öğütme Sistemleriyle İnce Gümüş Tozlarının Üretimi ve Enjeksiyon Kalıplama Yöntemiyle Gümüş Takviyeli Polimer Kompozit Yapıların Geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi. İTÜ, İstanbul, 2009.
- İ. Çiftçi, Alüminyum Esaslı Kompozitlerde Takviye Oranı Ve Boyutunun Mekanik Özellikler Ve İşlenebilirlik Üzerine Etkisinin Araştırılması. Doktora Tezi. Gazi Üniversitesi, Ankara, 2003.
- Kayikci, R., Kurtulus, O. and Gurbuz, R., The Formation and Growth Behavior of Aluminum Boride Crystals in an Al–B Alloy, *Solid State Phenomena*. (144): 140–144 2009.
- Kiessling, R., The Borides of Some Transition Elements. *Acta Chem Scand.* (4): 209-227, 1950.
- King, M. K., Boron Particle Ignition in Hot Gas Streams. *Combust. Sci. Technol.* (8): 255–273, 1974.
- Kobayashi, K.F., Tachibana, N., Shingu, P.H., Formation of Amorphous Al-Cr Alloys by Mechanical Alloying. *J. Met. Sci.* (25): 3149-3154, 1993.

- Koch, C.C., Cavin, O.B., Mc Kamey, C.G., Scabrough, J.O., Preparation of Amorphous Ni<sub>60</sub>Nb<sub>40</sub> by MA. Appl. Phys. Lett. (43): 1017-1019, 1983.
- Koch, E-C., Weiser, V., Roth, E., Combustion behaviour of Binary Pyrolants based on Mg, MgH<sub>2</sub>, MgB<sub>2</sub>, Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, Mg<sub>2</sub>Si and Polytetrafluoroethylene, Proceedings of the 37th Int. Pyro. Seminar, EUROPYRO 2011, May 16-19, Reims, France, 2011.
- K. Bay, Kolemanitten Zayıf Asitlerle Borik Asit Üretimi. Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, İstanbul, 2002.
- Leibu, I., Rosenband, V. and Gany, A., The Boron/Titanium Composite Particle: A Novel Approach for Ignition Enhancement in Proc. Of 31st AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conf, AIAA Paper No. 95-2988, 1995.
- Liu, Y., Cheng, F., Qiu, W., Ma, Z., Hossainb M. S., Dou, S. X., High performance MgB<sub>2</sub> superconducting wires fabricated by improved internal Mg diffusion process at a low temperature. J. Mater. Chem. C. (4): 9469-9475, 2016.
- Lomovsky, O.I., Golubkova, G.V., Dovlitova, L.S., Zaikovskii, V.I., Maly V.I., Mechanochemical Synthesis of Amorphous and Crystalline Magnesium Diboride. J. Inorg. Mater. 46 (1): 22-27, 2010.
- Lorrey M., High Density Fuels, Boron-Gen Fuels and Diboride Thermal Protection Systems, <http://www.islandone.org/Launch/boron-sharp-article.htm> (Erişim tarihi:04.03.2017)
- Lundstrom, T., Structure, defects and properties of some refractory borides, Pure Applied Chem. 57 (10): 1384, 1985.
- Malekan, A., Emany, M., Rassizadehghani, J., Malekan, M., Effect of Isothermal Holding on Semisolid Microstructure of Al–Mg<sub>2</sub>Si Composites. International Scholarly Research Network ISRN Metallurgy, 2012.
- Muralidharan G., Sikka V.K., Blue C.A., High Energy Density Coating of High Temperature Advanced Materials for Energy Efficient Performance,

<https://www.osti.gov/scitech/servlets/purl/838863-il44T3/>  
22/04/2017)

(Erişim Tarihi:

- Muranaka, T., Zenitani, Y., Shimoyama, J., Akimitsu, J., Superconductivity in MgB<sub>2</sub>, 937-981. Ed: by Anant V. Narlikar, Frontiers in Superconducting Materials, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005.
- M. Balbağ, Termiyonik Vakum Ark (TVA) Tekniği İle Magnezyum, Bor ve Magnezyum Borür İnce Filmlerinin Üretilmesi ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, 2009.
- M. Barış, Yüksek Enerjili Bilyeli Öğütme İle Nano Kobalt Borür Sentezi Ve Düşük Karbonlu Çelik Yüzeylerinin Kaplanarak Mekanik Özelliklerinin Geliştirilmesi. Doktora Tezi. Gazi Üniversitesi, Ankara, 2014.
- M. İlhan, Mekanokimyasal Sentez Yöntemiyle BaTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> Üretimi, Fe Giderimi, Lüminesans ve Termodinamik Özellikler. Doktora Tezi. Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2013.
- M. L. Whittaker, Synthesis, Characterization And Energetic Performance of Metal Boride Compounds For Insensitive Energetic Materials. Master of Science. Department of Materials Science and Engineering University of Utah, USA, 2012.
- Novikov N.P., Borovinskaya I.P., Merzhanov A.G. Thermodynamic analysis of self-propagating high-temperature synthesis reactions. Combustion Processes in Chemical Technology and Metallurgy: Proceedings I Ed: by A.G. Merzhanov, s. 174-188, Chernogolovka, 1975.
- Nyquist, R. A., Kagel, R. O., Handbook of Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds and Organic Salts (eds Richard A. Nyquist & Ronald O. Kagel) s. 1-18, Academic Press, 1971.
- N. Horzum, Synthesis And Characterization of MgB<sub>2</sub> Superconducting Wires. İzmir Institute of Technology in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science in Chemistry. İzmir, 2008.



- Orgino, Y., Yamasaki, T., Murayama, S., Non-Equilibrium Phases Formed by Mechanical Alloying of Cr-Cu Alloys. *J. Non-Crystalline Solids*, (117-118): 737- 740, 1990.
- O. Önder, Synthesis Of Lithium Borides By Mechanochemical Process. Graduate Thesis. ODTÜ, Ankara, 2009.
- Ö. Balcı, Termal Dissosiasyon Yoluyla Gaz Fazdan Elementer Bor Üretimi. Yüksek Lisans Tezi. İTÜ, İstanbul, 2010.
- Peak, D., Luther, III. G. W., Sparks, D. L., ATR-FTIR Spectroscopic Studies of Boric Acid Adsorption on Hydrous Ferric Oxide. *Geochim. Cosmochim. Ac.* (67): 2551–2560, 2003.
- Post, B., Boron, Metallo-Boron Compounds and Boranes Ed: by R. M. Adams. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1964.
- Prikhna, T., Gawalek, W., Savchuk, Y., Sergienko N. and Moshchil, V., High Pressure–High-Temperature Synthesis of Magnesium Diboride with Different Additions, *Physica C*. (460-462): 595-597, 2007.
- Ribeiro, R., Budko, S., Petrovic C. and Canfield, P., Carbon Doping of Superconducting Magnesium Diboride, *Physica C*, 384 (3): 227-236, 2003.
- Rodríguez, M. G., Kharissova, O. V. & Ortiz-Mendez, U. Formation of boron carbide nanofibers and nanobelts from heated by microwave. *Rev. Adv. Mater.* (7): 55-60, 2004.
- Rosenband, V., Natan, B. and Gany, A., Ignition of Boron Particles Coated by a Thin Titanium Film, *J. Propul. Power* 11 (6): 1125–1131, 1995.
- Rosenband, V., Gany, A., Agglomeration and Ignition of Aluminum Particles Coated by Nickel, *Advancement in Energetic Materials and Chemical Propulsion*, 141-149. Ed: by J. Rivera and K.K. Kuo, Begell House, New York, 2007.
- Rosenband, V. and Ganny, A., Thermal Explosion Synthesis of a Magnesium Diboride Powder. Article. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, Pleiades Publishing Ltd., 50, 6, 653–657, 2014.

- Sainsbury, T. et al. Oxygen Radical Functionalization of Boron Nitride Nanosheets. *Am. Chem. Soc.* 134 (45): 18758–18771, 2012.
- Schmidt, J., Schnelle, W., Grin Y. and Kniep, R., Pulse Plasma Synthesis and Chemical Bonding in Magnesium Diboride, *Solid State Sciences*, 5 (4): 535-539, 2003.
- Shiraia, Y., Kobayashia, H., Takegamia, T., Hikawaa, K., Shiotsua, M., Tatsumotob, H., Naruoc, Y., Kobayashic, H., Inatanic, Y., Kinoshita, K., Over current properties of HTC superconducting wire cooled by liquid hydrogen. *Physics Procedia*. (36): 1384 –1389, 2012.
- Souza, L. F., Vidal, R. M., Souza, S. O., Souza, D. N., Thermoluminescent dosimetric comparison for two different  $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy}$  production routes. *Radiat. Phys. Chem.* (104):100-103, 2014.
- Sun, Y., Yu, D., Phase evolution of  $\text{MgB}_2$  prepared under high pressure, *Powder Diffraction*. 23(4): 334-33, 2008.
- Sundar, C.S., Bharathi A., Premila M., Sairam T.N., Kalavathi S., Reddy G.L.N., Sastry V.S, Hariharan Y., Radhakrishnan T.S., Infrared absorption in superconducting  $\text{MgB}_2$ , Cornell University Library, arXiv:cond-mat/0104354, 2001.
- Suryanarayana, C., Mechanical Alloying and Milling, *Prog .Mater. Sci.* 46 (1-2), 1-184, 2001.
- Suryanarayana, C., Mechanical Alloying and Milling, Marcel Dekker, New York, 26-94, 2004.
- Thompson, R. Progress in Boron Chemistry. Ed: by R. J. Brotherton, H. Steinberg. Pergamon Press, Hungary 1970. eBook ISBN: 9781483146614
- Tsou, H. T., Kowbel, W., Design of multilayer plasma-assisted CVD coatings for the oxidation protection of composite materials. *Surf. Coat. Tech.* (79): 139–150, 1996.

- Tyong, J.C., Ma, Z.Y., Microstructural and Mechanical Characteristics of In Situ Metal Matrix Composites. *Met. Sci. and Eng. Reports.* (29): 49-113, 2000.
- Urakayev, F.KH., Boldyrev, V.V., Mechanism and kinetics of mechanochemical processes in comminuting devices. *Powder Technol.* 107 (1-2): 93-107, 2000.
- U. Koyuncu, Bazı Metal Borürlerin Sentezi. Yüksek Lisans Tezi, Bozok Üniversitesi. Yozgat, 2009.
- Varga, K., Beke, D.L., Phase Transitions in Cu-Sb Systems Induced by Ball Milling. *Mater. Sci. Forum.* (225-227): 465-470, 1996.
- Varin, R.A., Chiu Ch., Synthesis of Nanocrystalline Magnesium Diboride ( $MgB_2$ ) Metallic Superconductor By Mechanochemical Reaction and Post Annealing. *J. Alloys Comp.* 407 (1-2) 268-273, 2006.
- Ward, J. R.,  $MgH_2$  and  $Sr(NO_3)_2$  pyrotechnic composition. U.S. Patent 4,302,259, Issued: November 24, 1981.
- Weimer, A.W., Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing, Chapman and Hall, London, (1997).
- Welham, N. J., Formation of  $TiB_2$  from rutile by room temperature ball milling. *Miner. Eng.* 12 (10): 1213-1224, 1999.
- Wood, L.L. et al. Light Metal Explosives and Propellants, U.S. Patent 6,875,294, Issued: April 5, 2005.
- Yeh, C. L. and Kuo, K. K., Ignition and combustion of boron particles. *Prog. Energy Comb. Sci.* 22 (6): 511-541, 1996.
- Zhao, F., Xing, X., Xiao, C., Hu, R., Xue, L., Gao, H., Xiao, L., An, T., Study on Thermodynamics and Kinetics for the Reaction of Magnesium Diboride and Water by Microcalorimetry. *Am. J. Analyt. Chem.* 2 (2): 270-275, 2011.