

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**IV B GRUBUNDAN ZİRKONYUM VE V B GRUBUNDAN NİYOBYUMUN  
CVD YÖNTEMİYLE SERBEST PARTİKÜLLÜ BORÜRLERE DÖNÜŞTÜRÜLMESİ VE  
SİNER ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Meltem BOLLUK**

**Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Yüksek Lisans Programı**

**MAYIS 2015**



**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**IVB GRUBUNDAN ZİRKONYUM VE VB GRUBUNDAN NİYOBYUMUN  
CVD YÖNTEMİYLE SERBEST PARTİKÜLLÜ BORÜRLERE DÖNÜŞTÜRÜLMESİ  
VE SİNER ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Meltem BOLLUK  
(521121021)**

**Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Yüksek Lisans Programı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. İsmail DUMAN**

**Mayıs 2015**



İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 521121021 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Meltem BOLLUK**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**IV B GRUBUNDAN ZİRKONYUM VE V B GRUBUNDAN NİYOPYUMUN CVD YÖNTEMİYLE SERBEST PARTİKÜLLÜ BORÜRLERE DÖNÜŞTÜRÜLMESİ VE SİNER ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

**Tez Danışmanı :**      **Prof. Dr. İsmail DUMAN**      .....

   İstanbul Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri :**      **Prof. Dr. M. Lütfi Öveçoğlu**      .....

   İstanbul Teknik Üniversitesi

**Prof. Dr. Müzeyyen Marşoğlu**      .....

   Yıldız Teknik Üniversitesi

**Teslim Tarihi :**      **4 Mayıs 2015**  
**Savunma Tarihi :**      **28 Mayıs 2015**



*Aileme, Dostlarıma ve Hocama,*



## ÖNSÖZ

Hayatımın başlangıcından beri her anımda yanımda olan, beni ben yapan değerlerimin mimarı sevgili ailem; annem Türkmen Bolluk, canım kardeşim Seferi Kubilay Bolluk ve babam Kudret Bolluk'a,

Daha tanıştığım ilk gün hayata bir fazlayla başlamam için elini uzatan, yanında geçen her anımın mesleğime, hayata, doğaya, insanlara dair değerli bir ders olduğu; kelimeriyle, fikirleriyle, emeğiyle ve sevgisiyle hayatıma dokunan yol göstericim, akıl hocam, en yakın arkadaşım, babam sayın hocam tez danışmanım Prof. Dr. İsmail Duman'a;

Bana insanın çalıştığı yerde de bir aile kurabileceğini öğreten, laboratuvarları ve öğrencileriyle kurduğu aileye bütün samimiyetiyle beni de katan, benimsemeyi ve benimsenmeyi, ben değil biz demeyi öğreten sayın hocam Prof. Dr. M. Lütfi Öveçoğlu'na;

Bana laboratuvarlarında çalışma şansı veren ve manevi desteklerini esirgemeyen sayın hocalarım Prof. Dr. Hüseyin Çimenoğlu ve Prof. Dr. Cüneyt Arslan'a;

Bizi uzun deney gecelerinde yalnız bırakmayan, hep moralimizi yüksek tutan ve iyiyi umut ettiren Prof. Dr. Huri Özdoğan'a;

Emekleri ve sevgileriyle yanımda olan, desteklerini hep hissettiğim Dr. Selim Ertürk, Taylan Alp Mühür'e; tezime emeklerini ve özverilerini katmış olan Berk Keskin, Emre Tekoğlu, Didem Ovalı, Merve Küçük, Sıddıka Mertdinç, Faiz Muhaffel, Ezgi Akyıldız, Şeyma Duman, Hadi Jahangiri,, Müh. İnci Kol, Ogeday Rodop ve çalışma grubumuzun diğer üyeleri; Dr. Duygu Ağaoğulları, Dr. Hasan Gökçe, Nazlı Akçamlı, Ceren İmer,, Sultan Sönmez, Özge Balcı'ya;

Her ihtiyacımı bana yetiştiren ve büyük bir özveriyle yakınımızda olan İskender Hancı ve Süleyman Kırdaroğluna; zor kış şartlarında geceler boyu atölyelerini bize açan ve çalışan Baykaya Torna çalışanlarına;

Tez çalışmama, 112M470 numaralı "Çeşitli Uygulama Alanlarına Yönelik Refrakter Metal Borürlerin Üç Farklı Üretim Tekniği Kullanılarak Katı, Sıvı ve Gaz Hammaddelerden Sentezlenmesi, Sinterlenmesi, Karakterizasyonu, Yöntem ve Ürünlerin Karşılaştırılması" başlıklı proje ile gerekli meli desteği sağlayan Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu, TÜBİTAK'a ve Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü, BOREN'e

Dünyayla arasındaki savaşta, dünyanın yanında duranlara;  
Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2015

Meltem BOLLUK  
Metalurji ve Malzeme Mühendisi



## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

ÖNSÖZ .....	vii
İÇİNDEKİLER .....	ix
KISALTMALAR .....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET .....	xix
SUMMARY .....	xxi
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>2. GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI .....</b>	<b>5</b>
2.1 Zirkonyum Diborür .....	5
2.1.1 Fiziksel ve kimyasal özellikleri .....	5
2.1.2 Kullanım alanları .....	12
2.1.3 Üretim yöntemleri .....	13
2.1.4 Gaz fazdan üretim .....	18
2.1.5 ZrB <sub>2</sub> 'nin sinterlenmesi .....	22
2.2 Niyobyum Diborür .....	26
2.2.1 Fiziksel ve kimyasal özellikler .....	26
2.2.2 Kullanım alanları .....	31
2.2.3 Üretim yöntemleri .....	31
2.2.4 Gaz fazdan üretim .....	33
2.2.5 NbB <sub>2</sub> 'nin sinterlenmesi .....	35
<b>3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>37</b>
3.1 Termodinamik İncelemeler ve Hammadde Seçimi .....	37
3.1.1 ZrCl <sub>4</sub> -BCl <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> sistemi: .....	39
3.1.2 NbCl <sub>5</sub> -BCl <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> sistemi: .....	43
3.2 Sistem ve Proses Tasarımı .....	44
3.3 Deneylerde Kullanılan Hammadde, Ekipman ve Cihazlar .....	56
3.4 Deneylerin Yapılışı.....	61
3.4.1 Zirkonyum diborür'ün CVD deneyleri .....	61
3.4.2 Niyobyum diborür'ün CVD deneyleri .....	67
3.4.3 Sinterleme.....	68
3.4.3.1 Zirkonyum diborür'ün sinterlenmesi .....	68
3.4.3.2 Niyobyum diborür'ün sinterlenmesi .....	68
3.4.4 Elektrolitik Bakır Tozu Üretimi .....	69
3.4.4.1 Liç işlemleri.....	69
3.4.4.2 Elektroliz deneyleri .....	69
<b>4. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMALAR .....</b>	<b>73</b>
4.1 Karakterizasyonda Kullanılan Cihazlar .....	73
4.2 Zirkonyum Diborür .....	75
4.3 Niyobyum Diborür .....	93
4.4 Sinterleme.....	96
4.4.1 Zirkonyum diborür .....	96

4.4.2 Niyobyum diborür .....	96
<b>5. GENEL SONUÇLAR .....</b>	<b>99</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>101</b>
<b>ÖZGEŞMİŞ .....</b>	<b>107</b>

## **KISALTMALAR**

<b>CVD</b>	: Chemical Vapour Deposition (Kimyasal Buhar Biriktirme)
<b>XRD</b>	: X-Işını Difraktometresi
<b>SEM</b>	: Taramalı Elektron Mikroskobu
<b>EDS</b>	: Enerji Dağılımlı X-Işını Spektrometresi
<b>AAS</b>	: Atomik Absorbsiyon spktrofotometresi
<b>BET</b>	: Yüzey Alanı ve Gözenek Boyut Ölçüm Cihazı
<b>EU</b>	: European Union
<b>EP</b>	: European Patent



## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

<b>Çizelge 2.1:</b> ZrB <sub>2</sub> 'nin bazı yapısal, fiziksel, taşınım ve termodinamik özellikleri... 6	6
<b>Çizelge 2.2:</b> ZrB <sub>2</sub> için birim hücre parametreleri ve atomlar arası mesafe. .... 8	8
<b>Çizelge 2.3:</b> ZrB <sub>2</sub> 'nin termal ve elastik özellikleri . .... 9	9
<b>Çizelge 2.4:</b> Bazı reaktiflerin ZrB <sub>2</sub> üstüne etkisi ve ZrB <sub>2</sub> 'nin çözünme/parçalanma davranışı . .... 12	12
<b>Çizelge 2.5:</b> Zirkonyum diborür esaslı malzemelerin basınçsız sinterlenmesi ..... 23	23
<b>Çizelge 2.6:</b> Zirkonyum diborür esaslı malzemelerin sıcak preslenmesi . .... 24	24
<b>Çizelge 2.7:</b> Zirkonyum diborür esaslı malzemelerin spark plazma sinterlenmesi .25	25
<b>Çizelge 2.8:</b> NbB <sub>2</sub> 'nin bazı yapısal, fiziksel ve termodinamik özellikleri. .... 27	27
<b>Çizelge 2.9:</b> NbB <sub>2</sub> için birim hücre parametreleri ve atomlar arası bağ parametresi. .... 28	28
<b>Çizelge 2.10:</b> Bazı reaktiflerin ZrB <sub>2</sub> üstüne etkisi ve ZrB <sub>2</sub> 'nin çözünme/parçalanma davranışı. .... 30	30
<b>Çizelge 3.1:</b> Metal halejenürlerin molekül ağırlıkları ve % ağırlıkça metal içerikleri. .... 38	38
<b>Çizelge 3.2:</b> ZrCl <sub>4</sub> ve NbCl <sub>5</sub> tuzlarının ergime ve buharlaşma sıcaklıkları..... 46	46
<b>Çizelge 3.3:</b> Kullanılan hammaddeler ve özellikleri. .... 56	56



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 2.1:	Zr-B ikili faz diyagramı .....	5
Şekil 2.2:	Temsili ZrB <sub>2</sub> kristal yapısı .....	7
Şekil 2.3:	Tek kristal ZrB <sub>2</sub> 'nin sıcaklığın fonksiyonu olarak elastik sabiti .....	9
Şekil 2.4:	ZrB <sub>2</sub> için toplam ve bölgesel boşluk yoğunluğu .....	10
Şekil 2.5:	ZrB <sub>2</sub> 'nin üç değişik sıcaklık için oksidasyon rejiminin şematik gösterimi: (a) 1100°C'den düşük sıcaklıklar, (b) 1100°C ve 1800°C arasındaki orta sıcaklıklar, (c) 1800°C ve üzeri sıcaklıklar .....	11
Şekil 2.6:	1500°C'de havada 30 dakika boyunca oksitlenmiş ZrB <sub>2</sub> seramiğini çevreleyen poroz ZrO <sub>2</sub> yüzey tabakası .....	11
Şekil 2.7:	Nb-B ikili faz diyagramı .....	26
Şekil 2.8:	Temsili NbB <sub>2</sub> kristal yapısı .....	27
Şekil 2.9:	NbB <sub>2</sub> 'nin şematik yapısı, stokiyometrik faz (a), Nb-eksik faz (b), B-eksik faz (c), Nb ve B eksik faz (d) .....	29
Şekil 2.10:	NbB <sub>2</sub> için toplam ve bölgesel boşluk yoğunluğu .....	30
Şekil 3.1:	ZrCl <sub>4</sub> 'ün H <sub>2</sub> ile redüksiyonun $\Delta G^\circ/T$ diyagramı .....	39
Şekil 3.2:	ZrCl <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> sisteminin Fact-Sage™ modellemesinde oluşan ürün listesi ..	40
Şekil 3.3:	ZrCl <sub>4</sub> + 2BCl <sub>3</sub> + 5H <sub>2</sub> → ZrB <sub>2</sub> + 10HCl reaksiyonuna göre $\Delta G^\circ/T$ diyagramı.....	40
Şekil 3.4:	Gibbs Enerji Minimizasyonuna dayalı olarak BCl <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> sisteminde Miktar/Sıcaklık diyagramı üzerinde bor oluşumu.....	41
Şekil 3.5:	ZrCl <sub>4</sub> 'ün B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ile ve B ile $\Delta G^\circ/T$ diyagramı .....	42
Şekil 3.6:	Gibbs Serbest Enerji Minimizasyonuna göre ZrCl <sub>4</sub> -BCl <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> sisteminin miktar/sıcaklık diyagramı.....	42
Şekil 3.7:	NbCl <sub>5</sub> 'in H <sub>2</sub> ile redüksiyonun $\Delta G^\circ/T$ diyagramı .....	43
Şekil 3.8:	Gibbs Serbest Enerji Minimizasyonuna göre NbCl <sub>5</sub> -BCl <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> sisteminin miktar-sıcaklık diyagramı .....	44
Şekil 3.9:	2009-Ç0241 numaralı BOREN projesi için tasarlanan CVD reaktörü ...	45
Şekil 3.10:	Tasarlanan prosesin akış diyagramı .....	45
Şekil 3.11:	Metal klorür ısıtma ve besleme ünitesi eklenmiş sistemin genel görünümü. ....	47
Şekil 3.12:	Kuvars tüp içerisindeki metal klorür tozlarının dıştan sarılmış direnç teli vasıtasıyla ısıtılarak reaktöre beslendiği ünite. ....	47
Şekil 3.13:	Modifiye edilmiş ana reaktör ve gazlaştırıcı, genel görünüm. ....	48
Şekil 3.14:	Step motorla hareket ettirilen ısıtma ünitesi.....	49
Şekil 3.15:	Ar altında tuzları tüp içine doldurmaya yarayan, laboratuvarında imal edilmiş kapalı ortam torbası. ....	50
Şekil 3.16:	Tuz gazlaştırma amacıyla kurulan vibratörlü ve şalümo ısıtmalı düzenek. ....	52
Şekil 3.17:	Mini şalümolarla ısıtılan dozlanmış tuz evaporatörünün detay görüntüsü. ....	52
Şekil 3.18:	Boru şeklinde kıvrılıp sisteme yerleştirilen bakır altlık. ....	54
Şekil 3.19:	Proses akış şeması. ....	55

Şekil 3.20: Jüpiter soluma cihazı. ....	56
Şekil 3.21: 350V- 90A varyak transformatör. ....	57
Şekil 3.22: 220 V- 20 A varyak transformatörs. ....	57
Şekil 3.23: Step motorlu hareket sistemi. ....	58
Şekil 3.24: Titreşimli elek. ....	58
Şekil 3.25: Şalümo. ....	59
Şekil 3.26: Kütleli akış kontrol cihazı. ....	59
Şekil 3.27: Gaz yıkama kulesi. ....	60
Şekil 3.28: Vakumlu etüv. ....	60
Şekil 3.29: 1.5 m'lik kuvars tüpten çıkarılan çok ince ZrB <sub>2</sub> kaplanmış bakır tel demeti. ....	63
Şekil 3.30: Bakır tellerin sıcak nitrik asit liçi. ....	63
Şekil 3.31: ZrCl <sub>4</sub> -BCl <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> sisteminde CVD işleminden sonra kuvars tüp içinden çıkarılan bakır altlıklar. ....	64
Şekil 3.32: Nitrik asit liçinde bakır altlık yüzeyinden ZrB <sub>2</sub> kaplamanın yüzeysel çözülmesi (a) ve toz haline gelmesi (b). ....	64
Şekil 3.33: Asit liçinden sonra membran filtreden süzölmüş toz ürün. ....	65
Şekil 3.34: Çok ince partikülleride rahatça tutabilen membran filtre seti. ....	66
Şekil 3.35: 3 m boyundaki CVD reaktörü. ....	66
Şekil 3.36: Gazlaşan NbCl <sub>5</sub> tuzu. ....	67
Şekil 3.37: NbCl <sub>5</sub> -BCl <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> sisteminde CVD işleminden sonra reaktörden çıkarılmış üstü kaplı bakır. ....	67
Şekil 3.38: Elektroliz setinin genel görünümü. ....	70
Şekil 3.39: Kapiler uçlu cam referans elektrodu (a) , katot (b) ve anotlar (c). ....	70
Şekil 3.40: Yıkanmış elektrolitik bakır tozu. ....	71
Şekil 4.1: Bruker™ X-Işığınları difraktometresi. ....	73
Şekil 4.2: Nano-Flex™ partikül boyut ölçüm cihazı. ....	73
Şekil 4.3: Jeol Marka SEM. ....	74
Şekil 4.4: BET Cihazı. ....	74
Şekil 4.5: AAS cihazı. ....	75
Şekil 4.6: ZrCl <sub>4</sub> -BCl <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> sisteminde 900°C sıcaklıkta, kuvars altlık ve kuvars tuz haznesi kullanılarak 1 saat yapılan deney sonucu açığa çıkan XRD spektrumu. ....	76
Şekil 4.7: ZrCl <sub>4</sub> -BCl <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> sisteminde 1000°C sıcaklıkta, kuvars altlık ve grafit tuz haznesi kullanılarak 1 saat yapılan deney sonucu açığa çıkan XRD spektrumu. ....	77
Şekil 4.8: ZrCl <sub>4</sub> -BCl <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> sisteminde tohumlama deneyi sonrası reaktör iç tüpünün görüntüsü. ....	78
Şekil 4.9: Sıcak nitrik asit içinde çözünmekte olan kapiler borucuklar halindeki kaplamalar. ....	78
Şekil 4.10: ZrCl <sub>4</sub> -BCl <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> sisteminde 900°C sıcaklıkta, 1.5 m uzunluktaki CVD reaktöründe yapılan deneyde 0.2 mm kalınlıktaki bakır folyo üzerinde biriktirilen, ZrB <sub>2</sub> kaplamanın nitrik asit liçi sonrası elde serbest tozun XRD spektrumu. ....	79
Şekil 4.11: ZrCl <sub>4</sub> -BCl <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> sisteminde 900°C sıcaklıkta, 1.5 m uzunluktaki CVD reaktöründe yapılan deneyde 0.05 mm kalınlıktaki bakır folyo üzerinde biriktirilen, ZrB <sub>2</sub> kaplama: x10000 büyütme (a), x10000 büyütme (b). .	80
Şekil 4.12: ZrCl <sub>4</sub> -BCl <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> sisteminde 900°C sıcaklıkta, 1.5 m uzunluktaki CVD reaktöründe yapılan deneyde 0.05 mm kalınlıktaki bakır folyo üzerinde biriktirilen, yarılmış ZrB <sub>2</sub> kaplama. ....	81

<b>Şekil 4.13:</b> ZrCl <sub>4</sub> -BCl <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> sisteminde 900°C sıcaklıkta, 1.5 m uzunluktaki CVD reaktöründe yapılan deneyde 0.05 mm kalınlıktaki bakır folyo üzerinde biriktirilen, ZrB <sub>2</sub> kaplamada oluşan kanyon şeklindeki yarığa yapılan haritalama: haritalama yapılan bölgenin SEM Görüntüsü (a), Bor haritalama (b), Zirkonyum haritalama (c), Bakır haritalama (d), Bor-Bakır-Zirkonyum haritalama (e) .	82
<b>Şekil 4.14:</b> ZrCl <sub>4</sub> -BCl <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> sisteminde 900°C sıcaklıkta, 1.5 m uzunluktaki CVD reaktöründe yapılan deneyde 0.05 mm kalınlıktaki bakır folyo üzerinde biriktirilen, ZrB <sub>2</sub> kaplamadan nitrik asit liçi sonrası elde serbest tozun partikül boyut dağılım grafiği.	83
<b>Şekil 4.15:</b> ZrCl <sub>4</sub> -BCl <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> sisteminde 950°C sıcaklıkta, 1.5 m uzunluktaki CVD reaktöründe yapılan deneyde 0.05 mm kalınlıktaki bakır folyo üzerinde biriktirilen ZrB <sub>2</sub> kaplama.	83
<b>Şekil 4.16:</b> ZrCl <sub>4</sub> -BCl <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> sisteminde 950°C sıcaklıkta, 3 m uzunluktaki CVD reaktöründe yapılan deneyde 0.05 mm kalınlıktaki bakır folyo üzerinde biriktirilen, kendiliğinden altlıktlıktan ayrılan ZrB <sub>2</sub> kaplama.	84
<b>Şekil 4.17:</b> ZrCl <sub>4</sub> -BCl <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> sisteminde 950°C sıcaklıkta, 3 m uzunluktaki CVD reaktöründe yapılan deneyde 0.05 mm kalınlıktaki bakır folyo üzerinde biriktirilen, kendiliğinden altlıktlıktan ayrılan ZrB <sub>2</sub> plakaların agat havanda ezildikten sonraki XRD spektrumu.	84
<b>Şekil 4.18:</b> ZrCl <sub>4</sub> -BCl <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> sisteminde 950°C sıcaklıkta, 3 m uzunluktaki CVD reaktöründe yapılan deneyde 0.05 mm kalınlıktaki bakır folyo üzerinde biriktirilen, kendiliğinden altlıktlıktan ayrılan ZrB <sub>2</sub> plakaların bakıra yapışan yüzeyinin EDS ile haritalanması.	85
<b>Şekil 4.19:</b> ZrCl <sub>4</sub> -BCl <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> sisteminde 950°C sıcaklıkta, 3 m uzunluktaki CVD reaktöründe yapılan deneyde 0.05 mm kalınlıktaki bakır folyo üzerinde biriktirilen, kendiliğinden altlıktlıktan ayrılan ZrB <sub>2</sub> plakaların üst yüzeyinin EDS ile haritalanması.	86
<b>Şekil 4.20:</b> ZrCl <sub>4</sub> -BCl <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> sisteminde 950°C sıcaklıkta, 3 m uzunluktaki CVD reaktöründe yapılan deneyde 0.05 mm kalınlıktaki bakır folyo üzerinde biriktirilen, kendiliğinden altlıktlıktan ayrılan ZrB <sub>2</sub> plakalarından elde edilen tozun nitrik asit liçi sonrası XRD spektrumu.	87
<b>Şekil 4.21:</b> ZrCl <sub>4</sub> -BCl <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> sisteminde 950°C sıcaklıkta, 3 m uzunluktaki CVD reaktöründe yapılan deneyde 0.05 mm kalınlıktaki bakır folyo üzerinde biriktirilen, ZrB <sub>2</sub> kaplamanın dört farklı morfolojisi tipinin SEM fotoğrafları: I. Tip (a,b), II. Tip (c,d,e), III. Tip (f,g,h), IV. Tip (j,i,k)....	88
<b>Şekil 4.22:</b> ZrCl <sub>4</sub> -BCl <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> sisteminde 950°C sıcaklıkta, 3 m uzunluktaki CVD reaktöründe yapılan deneyde 0.05 mm kalınlıktaki bakır folyo üzerinde biriktirilen, ZrB <sub>2</sub> kaplamadan nitrik asit liçi sonrası elde serbest tozun partikül boyut dağılım grafiği.	92
<b>Şekil 4.23:</b> ZrCl <sub>4</sub> -BCl <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> sisteminde 950°C sıcaklıkta, 3 m uzunluktaki CVD reaktöründe yapılan deneyde 0.05 mm kalınlıktaki bakır folyo üzerinde biriktirilen, ZrB <sub>2</sub> kaplamadan nitrik asit liçi sonrası elde serbest tozun SEM görüntüsü.	92
<b>Şekil 4.24:</b> NbCl <sub>5</sub> -BCl <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> sisteminde 950°C sıcaklıkta, 1.5 m uzunluktaki CVD reaktöründe yapılan deneyde 0.05 mm kalınlıktaki bakır folyo üzerinde biriktirilen, NbB <sub>2</sub> kaplamadan nitrik asit liçi sonrası elde serbest tozun XRD Spektrumu.	93
<b>Şekil 4.25:</b> NbCl <sub>5</sub> -BCl <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> sisteminde 950°C sıcaklıkta, 1.5 m uzunluktaki CVD reaktöründe yapılan deneyde 0.05 mm kalınlıktaki bakır folyo üzerinde	

biriktirilen, NbB <sub>2</sub> kaplamanın SEM fotoğrafı.: X200 büyütme (a), X1700 büyütme (b). .....	94
<b>Şekil 4.26:</b> NbCl <sub>5</sub> -BCl <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> sisteminde 950°C sıcaklıkta, 1.5 m uzunluktaki CVD reaktöründe yapılan deneyde 0.05 mm kalınlıktaki bakır folyo üzerinde biriktirilen, NbB <sub>2</sub> kaplamadan nitrik asit liçi sonrası elde serbest tozun partikül boyut dağılımı. ....	95
<b>Şekil 4.27:</b> NbCl <sub>5</sub> -BCl <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> sisteminde 950°C sıcaklıkta, 1.5 m uzunluktaki CVD reaktöründe yapılan deneyde 0.05 mm kalınlıktaki bakır folyo üzerinde biriktirilen, NbB <sub>2</sub> kaplamadan nitrik asit liçi sonrası elde serbest tozun SEM fotoğrafı. ....	95
<b>Şekil 4.28:</b> NbB <sub>2</sub> +Ağ. % 3.5 Co içeren harmanın 1600°C’de 4 saat basınçsız sinterlemeyle elde edilen bulk ürünün SEM fotoğrafı: x100 büyütme(a), x2000 büyütme (b). ....	97
<b>Şekil 4.29:</b> NbB <sub>2</sub> +Ağ. %10 NbC +Ağ. % 10 B <sub>4</sub> C içeren harmanın 1750°C’de 7 saat basınçsız sinterlemeyle elde edilen bulk ürünün SEM fotoğrafı: x100 büyütme (a), x500 büyütme (b), x2000 büyütme (c). ....	97

## IV B GRUBUNDAN ZİRKONYUM VE V B GRUBUNDAN NİYOBYUMUN CVD YÖNTEMİYLE SERBEST PARTİKÜLLÜ BORÜRLERE DÖNÜŞTÜRÜLMESİ VE SİNER ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

### ÖZET

Bu tez çalışmasında, Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) yöntemiyle sadece refrakter kaplama olarak ve mikron mertebesinde katman halinde elde edilebilen IV B Grubundan Zirkonyum ve V B Grubundan Niyobyumun Diborürleri dünyada ilk kez toz halde sentezlenmiş, bu tozlar masif sinter ürünlerinin hammaddesi olmak üzere üretilmiş ve sinterleme çalışmaları yapılmıştır.

Metal borür sentezlemesinde  $BCl_3$ ,  $H_2$  ve Ar gazları,  $ZrCl_4/NbCl_5$  tuzları hammadde olarak kullanılmıştır. Sentezleme işleminde tarafımızdan tasarlanıp, imal edilen ve reaksiyon tüpünün kuvars borudan oluştuğu CVD reaktörü (Patent No: EP2735544-A2 ve TR013720) borür üretimine uygun olacak şekilde modifiye edilmiştir. Ürün stokiometrisini sağlayabilmek için bu gazların belirli debilerle ve sabit oranlarla reaksiyon ortamına beslenmesi işlemindeki en büyük güçlük, klorür tuzlarının sabit debiyle gazlaştırılması zorunluluğudur. Bunu yerine getirmek için ilk olarak sabit hızla kayabilen sıcak zonlu üniteler tasarlanmıştır. Beklenen fiziki verim alınamayınca tuz haznelerinin malzemesi ve konuşlandırılması değiştirilerek sabit debi için vibrasyonlu besleme ünitesi geliştirilmiştir.

İlk olarak kuvars altlık kullanılarak borür sentezi deneyleri yapılmış; ancak oluşan katı fazın kuvars içine gömüldüğü saptanmış ve deneyler başarılı olmamıştır. Geniş çaplı literatür taramasında borürlerin kuvars yüzeyinde serbest toz partikülleri halinde çekirdeklenmesinin hem kinetik engelli ve çok zor olduğu hem de  $1300^\circ C$  üzerinde sıcaklıklar gerektirdiği belirtilmektedir. Kuvarsa alternatif olabilecek CVD altlık malzemesi arayışına girilmiştir. Söz konusu diborürleri serbest toz halinde sentezlemek mümkün olmamakla birlikte, yüzey aktiviteleri çok yüksek olan yarısoy ve soy metallerin yüzeyinde biriktirilen kaplamanın mesnetsiz (altlıksız) bırakılması yoluyla serbest toz haline getirilmesi düşünmeye-denemeye değer bulunmuş ve bu düşünce bakır altlık üzerinde başarıyla uygulanmıştır.

Bakır altlık üzerine farklı sıcaklıklarda ( $850-950^\circ C$ ), farklı sürelerde (1-3 saat) ve farklı reaktör boylarında (1.5 m- 3m)  $ZrB_2$  kaplanmış ve nitrik asit liçi sonrasında serbest borür tozları en yüksek %28 verimle elde edilmiştir.  $NbB_2$  toz üretimi ise yine bakır altlık üzerinde, 1.5 m reaktör boyunda  $950^\circ C$  sıcaklıkta, nitrik asit liçi sonrası %97.3 verimle gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen borür tozlarına; XRD ile faz analizi, SEM ile mikroyapı analizi, EDS ile kimyasal analiz, Helyumlu Gaz Piknometresi ile yoğunluk ölçümü ve Zeta-Sizer ile partikül boyut analizi uygulanmıştır. Liç sonrası elde edilen bakır çözeltilisine AAS ile B ve Zr/Nb analizleri yapılmıştır.

Liç işlemi sonrasında oluşan bakır nitratlı çözeltiden, bakır levha ve folyadan daha pahalı bir uç ürün olan elektrolitik bakır tozu üretilerek altlık malzemenin heba edilmesi önlenmiştir.

Serbest partiküller halinde elde edilen borür tozları saf halde ve katkılı olarak soğuk preslenip (8 ton) 12 mm çaplı 4 mm kalınlıkta tabletler haline getirilmiş ve Lynn fırınında (1400-1750°C, 4-7 saat) basınçsız sinterlemeye tabi tutulmuştur. Sinter ürünlerin Arşimet yoğunluğu ölçülmüş ve SEM ile iç yapısı görüntülenmiştir. Tabletler teorik yoğunluğa ulaşamadığından mekanik ve elektromanyetik ölçümler yapılmamıştır. Sinterleme çalışmalarına devam edilmesine karar verilmiştir.

# **SYNTHESIS OF GROUP IV B ZIRCONIUM AND GROUP V B NIOBIUM DIBORIDES VIA CVD PROCESS AS FREE PARTICLES AND EVALUATION OF SINTERING PROPERTIES**

## **SUMMARY**

In this thesis project, for the first time in the world, Group IV B Zirconium and Group V B Niobium Diboride were synthesized as loose particles by chemical vapor deposition (CVD) technique. These materials are typically produced only as refractor coatings, on a micrometer scale. Powders in this project were produced to be the raw materials for bulk sintering products. Sintering tests were also carried out.

Chemical vapor deposition (CVD) technique allows synthesis with cheap raw materials and permits the production of high purity, cutting edge ceramic materials. In CVD, the only factor affecting the purity of the end product is the inlet gas purity. CVD was chosen to be the production technique for this project, because it allows the production of fine grained structures.

In literature, all of the CVD synthesis of Zirconium Diboride and Niobium Diboride are intended for coating applications. In this thesis project, for the first time, boride was produced as free particles via CVD. The unique process and system designs were developed by our team.

Among halides, chlorides were chosen to be the raw materials since they are suitable for industrial scale production. Chlorides are an economic option because they are easy to procure, intermediate products. Processing was designed to comply with the chosen raw materials. The thermodynamic reaction characteristics of the chloride materials were investigated with the help of the modellings done with Fact-Sage. Reaction mechanisms for the  $ZrCl_4/BCl_3/H_2$  and  $NbCl_5/BCl_3/H_2$  systems were determined with the modellings done by Gibbs energy minimization. According to these reaction mechanisms, suitable gas flow rate and reaction temperatures were determined.

During metal boride synthesis,  $BCl_3$ ,  $H_2$  and Ar gasses and  $ZrCl_4/NbCl_5$  salts were used as raw materials. In the synthesis process, the CVD reactor, which was designed and manufactured by our team (Patent No: EP2735544-A2 and TR013720) and whose reaction tube is made up of quartz, was modified to be suitable for boride production. In order to maintain the product stoichiometry, gasses should be fed into the reaction environment in specific flow rates and in constant proportions. The major difficulty in achieving this is the fact that chloride salts are required to be gasified in stable flow rates. In order to accomplish this, firstly sliding hot zoned units were designed. However, desired physical efficiency was not achieved. Thus the material and position of the salt chambers were altered and vibratory feed unit was developed in order to maintain constant flow rates. Certain amount of salt was fed into the gas inlet for a certain amount of time, and was evaporated via blowpipes. With this method, gasified metal chloride salts were successfully fed into the system in controllable, stable flow rates.

Firstly, boride synthesis experiments were carried out by using a quartz base. However, the produced solid phase was observed to be buried into quartz and thus the experiments were not successful. A comprehensive literature survey had shown that the nucleation of borides on a quartz surface, in free particle form, is very difficult. The process has a kinetic obstacle and requires temperatures exceeding 1300 °C. So alternative CVD base materials were explored, which would be used instead of quartz. Synthesis of the diborides mentioned above, as free particles, is not possible. However, the coatings deposited on semi-noble and noble metal surfaces, which have high surface reactivity, can be separated from their bases and thus be transformed into loose particles. This idea was worth experimenting on, and it was successfully executed by using copper as the substrate material.

In the CVD reactor, borides were synthesized on copper base and by carrying out leaching with nitric acid; the substrate was separated from the coating layer. On these boride powders, phase analysis was done with XRD; microstructural analysis was done with SEM; chemical analysis was done with EDS; density measurement was done with Helium Gas Pycnometer and particle size analysis was done with Zeta-Sizer. With the help of AAS, B and Zr analysis was done on the copper solution obtained from leaching.

ZrB<sub>2</sub> was coated on copper base, in varying temperatures (850-950 °C), for varying times (1-3 hours and varying reactor sizes (1.5-3 meters). After leaching with nitric acid, free boride particles were obtained. The effects of temperature, substrate thickness (0.05-0.2 mm), reactor size (retention time in the reaction environment) and reaction duration, on the efficiency of the process, were evaluated. By keeping the gas flow rate constant, and by varying the other parameters, numerous experiments were carried out. According to the results from these experiments, temperature of 950 °C, reactor size of 3 m and reaction time of 3 hours yielded the highest efficiency. With these parameters, gas phase to solid phase transformation efficiency was 28%. In the SEM images of the copper folio, which was coated in the experiment executed at 900 °C, the primary wetting film formed on the base metal was observed. It was observed that, the morphology of the coatings obtained from the experiments done at 900 °C and 950 °C, were very different. At 900° C, bulky and spherical structure was observed, whereas at higher temperatures (even with a 50° C increase), dendritic structure was observed. In the beginning, Zirconium Diboride was deposited layer by layer. When its temperature was increased, the excess energy was absorbed as surface energy, thus dendrites were formed. Following the experiment done at 950 °C for 3 hours, the substrate was analyzed by SEM. From the SEM images, formations of growth layers with different morphologies, on the primary wetting film, were observed.

NbB<sub>2</sub> powder production was carried out on copper substrate, in a 1.5 m reactor at 950 °C. After nitric acid leaching, the efficiency of the production process was 97.3%. Since such a high efficiency was achieved in a single experiment, there was no need to experiment on different parameters. No matter which morphology its phases had, NbB<sub>2</sub> was transformed into free particles after the copper base was leached away.

From the copper nitrate solution obtained by the leaching operation, electrolytic copper powder was produced. This powder is an end product and it is more expensive than copper plates and copper folios. This way, the base material was not wasted away after leaching. In our laboratory, in the electrolysis cell produced from acrylic glass, reduction was carried out by using platinized titanium anodes and stainless steel

cathodes. Since the beginning of the operation, cathodic current density was maintained at a level higher than the limit current density ( $>450 \text{ A/m}^2$ ). At the end of the electrolysis operation, 99.9% pure electrolytic copper powder was produced.

Boride powders, produced as free particles, were cold pressed (8 tons) in both pure form and together with sintering agents. After pressing, 4 mm thick green bodies were produced, which have a diameter of 12 mm. These green bodies were sintered in the Lynn furnace, at 1400-1750 °C, for 4-7 hours, without pressure. The dimensional changes and densities of sintered products were measured and their structures were visualized by SEM. Since these green bodies do not reach their theoretical densities, mechanical and electro-magnetic measurements could not be performed. It was decided to carry on with sintering experiments



## 1. GİRİŞ

Yontma Taş (Paleolitik) ve Cilalı Taş (Neolitik) devirlerinin devamında insanoğlu “kendi taşını kendin yap” ile özetlenebilecek yeni bir uygarlık aşaması geliştirdi. Çanak-Çömlek ile başlayan teknolojik evre, metaloksitler karışımı olan kil minerallerinin hamur halinde biçimlendirilip pişirilmesi ve refrakter malzeme olarak kullanılması şeklinde halen sürmektedir. Dünya çapında devasa kapasitelere ulaşmış bu üretim biçimine paralel olarak, günümüzde 3000°C ve üzerindeki sıcaklıklara dayanabilecek refrakter ihtiyacı ve üretimi hızlanarak artmaktadır. “Yükte hafif pahada ağır” bu Aşırı Yüksek Sıcaklık Seramikleri (Ultra-High Temperature Ceramics) yeni refrakter aileleri olarak aşağıda verilmiştir.

- Metalik refrakterler (W, Re, Ta, Os, Mo)
- Tek metaloksit refrakterler (ThO<sub>2</sub>, MgO, UO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>)
- Metal borür refrakterler (TaB<sub>2</sub>, NbB<sub>2</sub>, TiB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub>, HfB<sub>2</sub>)
- Metal karbür refrakterler (TiC, NbC, ZrC, HfC, TaC)
- Metal Nitrür/Karbürler (NbN, ZrN, TiN, HfN, TaN) [1]

Bu tez çalışmasının amacı, Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) yöntemiyle sadece refrakter kaplama olarak ve mikron mertebesinde katman halinde elde edilebilen IVB Grubundan Zirkonyum ve VB Grubundan Niyobyumun Diborürlerini toz halde sentezlemek ve bunları masif sinter ürünlerinin hammaddesi olarak üretmektir.

Önceki yıllarda BCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub> gaz karışımı kullanılarak bir kuvars reaktör içinde CVD yöntemiyle hem kristalin ve amorf çok saf bor tozları üretilmiş hem de laboratuvarımızda geliştirilip imal edilmiş olan CVD reaktörü için Avrupa Patenti kaydı alınmıştır. Aynı reaktörde ileri teknoloji seramiklerinin tozlarını üretmek üzere araştırmalı Türkiye Patenti alınmıştır.

Kuvars yüzeyinde ZrB<sub>2</sub> çekirdeklenmesinin ve bu çekirdeklerin serbest toz partikülleri oluşturmasının çok zor olduğu, hem de 1300°C'nin üzerinde sıcaklıklar gerektiği literatürden bilinmektedir. NbB<sub>2</sub> için de benzer veriler mevcuttur. Amorf yapıdaki kuvars altlığın borür nükleasyonu için yeterli aktiviteyi sağlayamadığı, oluşan az

sayıda nüvenin de yüksek sıcaklıkta kuvars reaktör duvarlarına gömüldüğü bu tez çalışmasının ön deneylerinde saptanmıştır.

CVD reaktörünün kuvars borusu yerine AISI 316 veya 310 kalite paslanmaz çelik boru kullanmanın bir çözüm olmayacağı düşünüldü; bu borür yapısını çelik yüzeyinden kazımanın ne kadar zor olduğunu tahmin etmek çok kolaydı. Bu kaplamalar sadece refrakter özellikleri nedeniyle değil, olağanüstü aşınma dirençleri, sertlikleri, kimyasal dayanımları, ve altlık malzemeyle çok sıkı bağlar oluşturmaları nedeniyle uygulanan örtücü malzemelerdir. Söz konusu diborürleri serbest toz halinde sentezlemek mümkün olmamakla birlikte, yüzey aktiviteleri çok yüksek olan yarısoy ve soy metallerin yüzeyinde biriktirilen kaplamanın mesnetsiz (altlıksız) bırakılması yoluyla serbest toz haline getirmek düşünmeye ve denemeye değer bulunmuştur.

Literatür taramalarından ve yapılan liç deneylerinden  $ZrB_2$ 'nin konsantre nitrik aside ( $80^\circ C$ 'nin altında) dayanıklı olduğunu;  $NbB_2$ 'nin ise kral suyunda bile çözünmediği bilgisi deneysel olarak elde edilerek her iki borürü kuvars reaktör borusu içine (boru şekline getirilip) sokulan bakır, gümüş ve altın folyolar üzerinde sentezleme fikri doğmuştur.

- Demir ve demir esaslı alaşımlar nitrik asitte çözünmez.
- Nikel metali, ince levha haline getirilse de soğuk nitrik asit içinde çok zor çözünmektedir.
- Bakır ve gümüş folyoların nitrik asit içinde çözümleri sadece birkaç dakika sürmektedir.
- Altın yüzeylerinin, biyomalzeme çekirdeklenmesi başta olmak üzere pek çok kristalin yapının gelişmesi için en uygun altlık olduğu bilinmektedir. Bu bilgiye dayanarak niyobyum diborürün altın folyo üzerindeki sentezlenme veriminin (gaz fazdan katı faza dönüşme veriminin) bakır ve gümüş folyolar üzerindeki göre belirgin şekilde yüksek olup olmadığının deneysel olarak saptanmasına karar verilmiştir.

Burada kurgulanan proseste bakır, gümüş ve altın folyoların heba edilmesi söz konusu değildir. Altlık çözülmesi sonucunda nitrat çözeltisine geçen bakır ve gümüş, oluşan “atık çözelti” den elektrolitik bakır ve gümüş tozları olarak –daha yüksek katma değer oluşturmak üzere- geri alınabilmektedir. Niyobyum diborür

sentezi için altın folyo altlık daha avantajlı olursa, kral suyuna geçen altının ince toz halinde geri kazanılması sadece 1 saat sürer.

ZrB<sub>2</sub> (HfB<sub>2</sub>) ve NbB<sub>2</sub> (VB<sub>2</sub>) tozlarının CVD yöntemi dışında da sentezlenmesi mümkündür. Örneğin saf bor tozu, ilgili metallerin saf tozlarıyla karıştırılıp yüksek enerjili değirmenlerde mekanik aktivasyona ve ardından termik işleme tabi tutulduğunda söz konusu metal borürler elde edilebilir. Ancak, hammadde olarak bu çok pahalı tozların kullanılması, üründen elde edilecek katma değeri neredeyse sıfırlar. Bu tez çalışması çerçevesinde üretim yöntemi olarak seçilen Kimyasal Buhar Biriktirme işleminin hammaddeleri Ar, H<sub>2</sub>, BCl<sub>3</sub> gazları ve ZrCl<sub>4</sub> tuzundan oluşturulan (ZrCl<sub>4</sub>)<sub>2</sub> gazıdır. Örneğin saf Zr tozu saf ZrCl<sub>4</sub> tuzundan yedi kat pahalıdır. 91 gram bor içeren 1 kg BCl<sub>3</sub> gazının fiyatı 20 USD'dir (1kg bor 220 USD). Buna karşılık %99.99 safiyetindeki 1 kg bor tozunun fiyatı 30000 USD mertebesinde. Benzer hesaplar HfB<sub>2</sub>, NbB<sub>2</sub>, VB<sub>2</sub> için de geçerlidir.

Bu çalışmanın amacı ve ortaya koyduğu iddia, CVD yöntemi kullanılarak, dünyada ilk kez saf ve serbest partiküllü (toz) ZrB<sub>2</sub> ve NbB<sub>2</sub> üretmek ve bunların sinterlenebilirliğini incelemektir.





Zirkonyum diborürün bazı yapısal, fiziksel, taşınım ve termodinamik özellikleri Çizelge 2.1’de özetlenmiştir. Bu özelliklerin avantajları malzemenin kullanım alanlarını belirlemektedir.

**Çizelge 2.1:** ZrB<sub>2</sub>’nin bazı yapısal, fiziksel, taşınım ve termodinamik özellikleri [1].

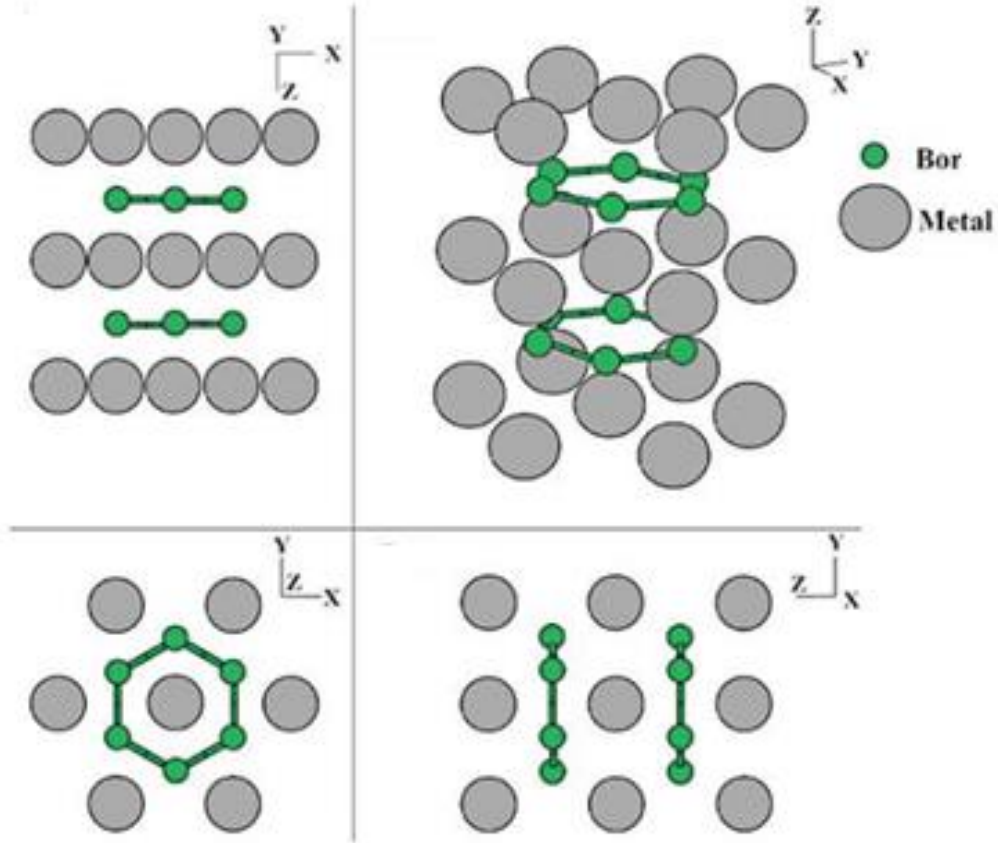
Özellik	ZrB <sub>2</sub>
<b>Kristal sistemi</b>	Hegzagonal
<b>Uzay sistemi</b>	P6/mmm
<b>a(A)</b>	3.17
<b>c(A)</b>	3.53
<b>Yoğunluk (g/cm<sup>3</sup>)</b>	6.119
<b>Ergime Sıcaklığı (°C)</b>	3.245
<b>Young Modülü (GPa)</b>	489
<b>Bulk Modülü (GPa)</b>	215
<b>Sertliği (GPa)</b>	23
<b>Termal Genleşme Katsayısı (K<sup>-1</sup>)</b>	5.9x10 <sup>-6</sup>
<b>25°C’deki Isı Kapasitesi (J·(mol·K)<sup>-1</sup>)</b>	48.2
<b>Elektriksel İletkenlik (S/m)</b>	1.0x10 <sup>-7</sup>
<b>Termal İletkenlik (W·(m·K)<sup>-1</sup>)</b>	60
<b>25°C’deki Oluşum Entalpisi (kJ)</b>	-322.6
<b>25°C’deki Serbest Oluşum Enerjisi (kJ)</b>	-318.2

Kristal kimyası ve kristal yapısı malzemenin, kimyasal fiziksel ve termal özelliklerini belirlemektedir [1]. Geçiş metal borürleri için kristal yapı ve kristal kimyası üzerine temel yaklaşımlar 1950’lerin başından beri tartışılmaktadır.

Borürler, 1:4’den 12:1’e kadar çok geniş bir Bor:Metal (B:M) oranıyla kompozisyon oluştururlar. B:M oranı özellikleri ve elektronik yapıyı etkilemektedir. Değişen B:M oranı, borun elektronik yapısını değiştirmekte ve bir-, iki-, üç-boyutlu kompleks yapıların oluşmasına sebep olmaktadır [1].

Şekil 2.2’de zirkonyum diborürün bor ve zirkonyumun değişik katmanlarından oluşmuş hegzagonal kristal yapısı (AlB<sub>2</sub> tipi-P/6mmm) görülmektedir. İki boyutlu grafen tipi bor tabakaları zirkonyum katmanlarıyla sıkı paketlenmiştir. Zirkonyum atomları, her bir bor altgeninin merkezinde ve bor katmanlarının ortasında

uzanmaktadır. Her bir zirkonyum atomu eşit uzaklıkta 12 bor ve 6 zirkonyuma komşudur. Her bir bor atomu 3 eş uzaklıktaki bor ve 6 eş uzaklıktaki zirkonyum ile çevrelenmiştir. Kristal yapısı; kovalent, metalik ve iyonik bağların bir kombinasyonuna sebep olmaktadır: B-B bağları güçlü kovalent; Zr-Zr bağları metalik ve kovalent; Zr-B bağları kovalent ve iyonik karakteristiğe sebep olmaktadır [5].



**Şekil 2.2:** Temsili ZrB<sub>2</sub> kristal yapısı [5].

M-B bağlarının diborürlerdeki gücü elektronların metal etrafında yer alma derecesine bağlıdır. İzole edilen bor atomunun valans elektronunun konfigürasyonu  $2s^2 2p$  şeklindedir. Metal borürlerde ise dış elektron konfigürasyonu  $sp^2$  ve  $sp^3$  şeklindedir ve bu dizilim güçlü kovalent bağ oluşmasını sağlamaktadır. Zirkonyum Diborür ve diğer diborürlerde, Metal elektron veren, bor ise elektron alandır ve her bir metal atomu her bir bor atomuna 2 elektron bağışlar. M-B bağları elektron alış-verişine dayalı olarak iyonik karakterlidir ve ayrıca valans elektronlarının dizilimi ve d seviyesindeki elektronlarının katılımından dolayı kovalent bağ özelliği göstermektedir. Yani yapı hibrid bağ özelliğine sahiptir [1].

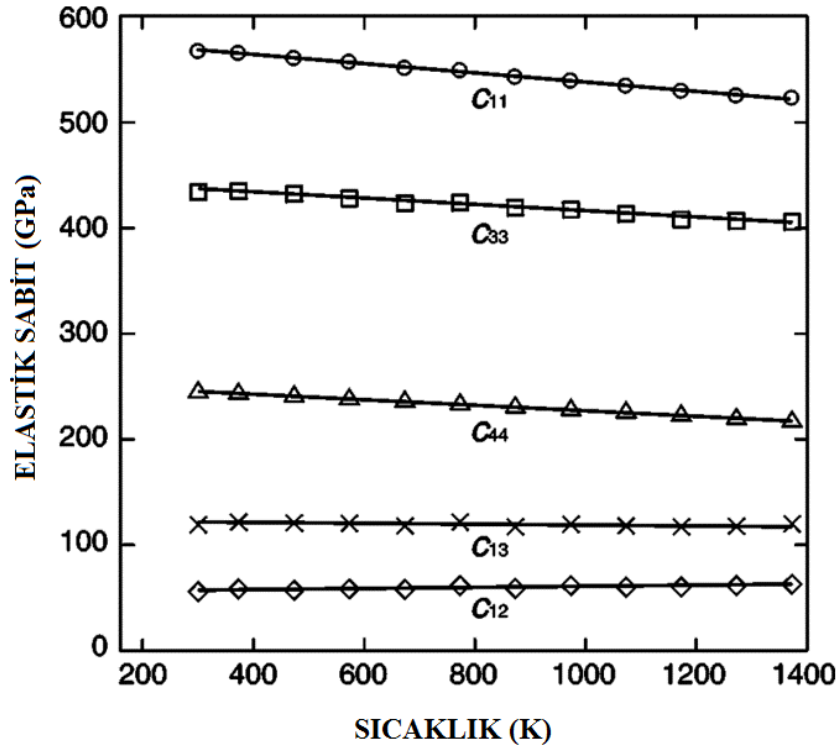
Zirkonyum diborür için birim hücre ve atomlar arası mesafe Çizelge 2.2’de verilmiştir. Borürlerin atomlar arası bağ parametresi (a) genellikle B-B bağlarının dağılımı ile kontrol edilmektedir. Ancak a aksisinin boyu M-B kontaklarından da etkilenmektedir. Zirkonyum diborür en büyük metal atomuna sahip olan borürdür ve bu normalde 1.74 Å olan B-B bağları arasındaki mesafeyi genişletmektedir. Ayrıca M-B arası mesafe M:B çap oranının artışıyla doğru orantılı olarak artmaktadır ve ZrB<sub>2</sub> için 2.54 Å’dur. Diborürlerde c:a oranı artan metal çapıyla artış göstermektedir ve ZrB<sub>2</sub>’de bu oran diğerlerine göre daha fazladır [1].

**Çizelge 2.2:** ZrB<sub>2</sub> için birim hücre parametreleri ve atomlar arası mesafe [1].

Metal Borür	c/a	c	a	$R_M^o$	B-B	M-B	$R_M^o + R_B$
ZrB <sub>2</sub>	<b>1.114</b>	<b>3.530</b>	<b>3.169</b>	<b>1.61</b>	<b>1.830</b>	<b>2.54</b>	<b>2.48</b>

\*Boyut ve uzunluk birimi Å’dur.  $R_M^o$  metal atomunun çapı,  $R_B$  ise bor atomunun çapıdır.

Diborürlerin bağları ayrıca özelliklerin anisotropisine etki etmektedir. ZrB<sub>2</sub>’nin kristal yapısının anisotropik doğası birçok fiziksel ve mekanik özelliklerinin anisotropik olmasına sebep olmaktadır. Xuan ve diğ. tarafından ZrB<sub>2</sub> tek kristalinin vickers sertliği 25°C ve 1000°C sıcaklık aralığında ölçülmüştür. Sıcaklığın 25°C’den 1000°’ye çıktığı aralıkta, setliğin tüm düzlemler için 20.9 GPa’dan; (0001) düzlemi için 7.9 GPa, (10 $\bar{1}$ 0) ve(11 $\bar{2}$ 0) düzlemleri için 4.9 GPa değerlerine düşmüştür. Sıcaklık değişiminde (10 $\bar{1}$ 0) ve(11 $\bar{2}$ 0) düzlemleri için sertlik değeri (0001) düzleminkinden %35 daha düşüktür. Okamoto ve diğerleri ZrB<sub>2</sub> tek kristalinin oda sıcaklığından 1400°C’ye kadar olan elastik sabitini (c=direngeçlik sabitine bağlı olarak) elde etmişlerdir (Şekil 2.3). Ancak C<sub>12</sub> 100 GPa değerinin altındayken, C<sub>33</sub> 400 GPa’ın üstünde ve C<sub>11</sub> 500 GPa’dan büyüktür. Bu elastik sabitler sıcaklık değişimi ile farklı eğilimler göstermektedir. C<sub>11</sub>, C<sub>33</sub> ve C<sub>44</sub> artan sıcaklıkla birlikte azalırken C<sub>12</sub> ve C<sub>13</sub>, 1400°C üzeri sıcaklıklara bile duyarlı değildir. Termal genleşme katsayısı a-aksisi boyunca  $6.7 \times 10^6/K$  iken c-aksisi boyunca  $6.9 \times 10^6/K$ ’dir. Termal genleşme katsayısının a ve c eksenini boyunca çok benzer olmaları anizotropinin değişik kristalografik yönelmelerde çok küçük etkiye sahip olduğunu göstermektedir [5].



Şekil 2.3: Tek kristal ZrB<sub>2</sub>'nin sıcaklığın fonksiyonu olarak elastik sabiti [5].

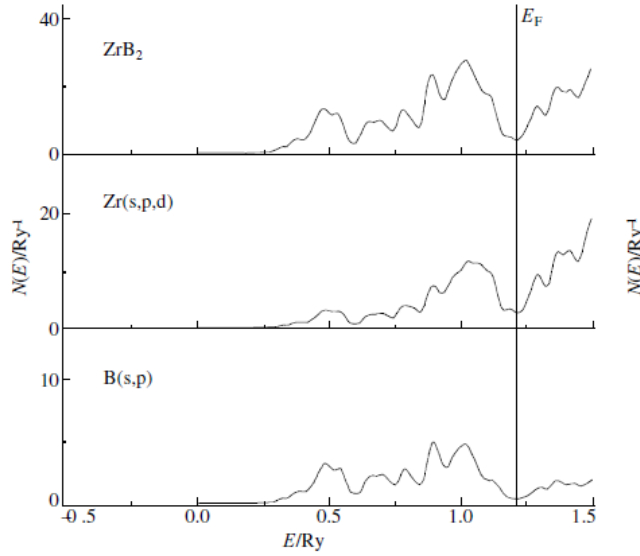
Sertlik, Hacim Modülü, Debye Sıcaklığı ( $\Theta_D$ ), Ergime Sıcaklığı ( $T_m$ ), Termal Genleşme Katsayısı (TGK), Termal İletkenlik ( $k$ ), ve Oluşum Entalpisi ( $\Delta H_f^0$ ) bağ kuvvetine bağlı olan bazı özelliklerdir. Genellikle bağların kombinasyonu (M-M, B-B ve B-M) malzemenin özelliklerini etkilemektedir ancak bazı durumlarda spesifik bir bağ tipi özellikleri kontrol etmektedir [1]. Örneğin, B-B ve M-B bağları diborürlerde sertlik ve termal kararlılığı kontrol etmektedir ve sertlik bağ kuvvetinin nitel bir göstergesidir [1]. B-B bağlarının güçlü olmasından dolayı IV B grubu metal borürlerin ve bunlardan biri olan ZrB<sub>2</sub>, diğer geçiş metallere göre düşük TGK'na ve yüksek Young modülüne sahiptir. ZrB<sub>2</sub>'nin termal ve elastik özellikleri Çizelge 2.3'de özetlenmiştir.

Çizelge 2.3: ZrB<sub>2</sub>'nin termal ve elastik özellikleri [1].

Borür	TGK (ppm/K)	$\alpha$ 'dan hesaplanmış	$T_m$ 'den hesaplanmış	E (GPa)	$H_v$ (GPa)	$k \cdot W$ (m·K) <sup>-1</sup>
ZrB <sub>2</sub>	6.2	765	730	420	15	18.9

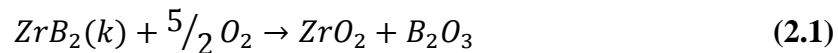
Metal ve bor bağlarının etkilediği bir diğer özellik ise kimyasal kararlılıktır [6]. Diborür'ün toplam ve bölgesel boşlukderişimi (TDOS ve LDOS)'na dayalı olan

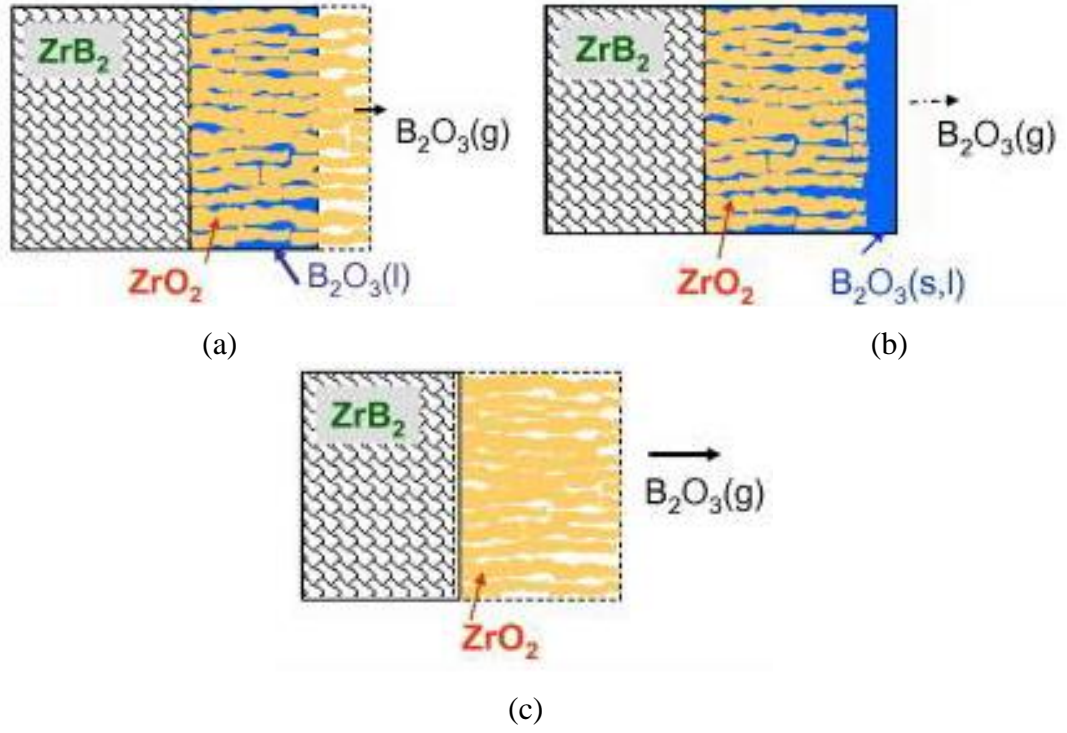
kohezif özellikleri, hücre içindeki valans elektron derişimi, (vec) işgal edilen bağ yapmamış bölgelerdeki değişime dayanır. Atomlar arası etkileşimlerdeki değişim kohezif enerjiyi dolayısıyla kimyasal kararlılığı etkilemektedir. ZrB<sub>2</sub> için TDOS ve LDOS Şekil 2.4’te verilmiştir. Őekle göre, ZrB<sub>2</sub>’nin (vec=3.33 e atom<sup>-1</sup>) Fermi enerji seviyesi (E<sub>F</sub>) TDOS’ nin minimum olduğu bölgededir. Bağlı bölgeler tamamen dolu ve bağ yapmamış bölgeler boştur, bu da maksimum kimyasal kararlılığın Őartıdır ve ZrB<sub>2</sub> diğer IVB ve VB grubu metaller arasında en yüksek kimyasal kararlılığa sahip olan diborürdür.



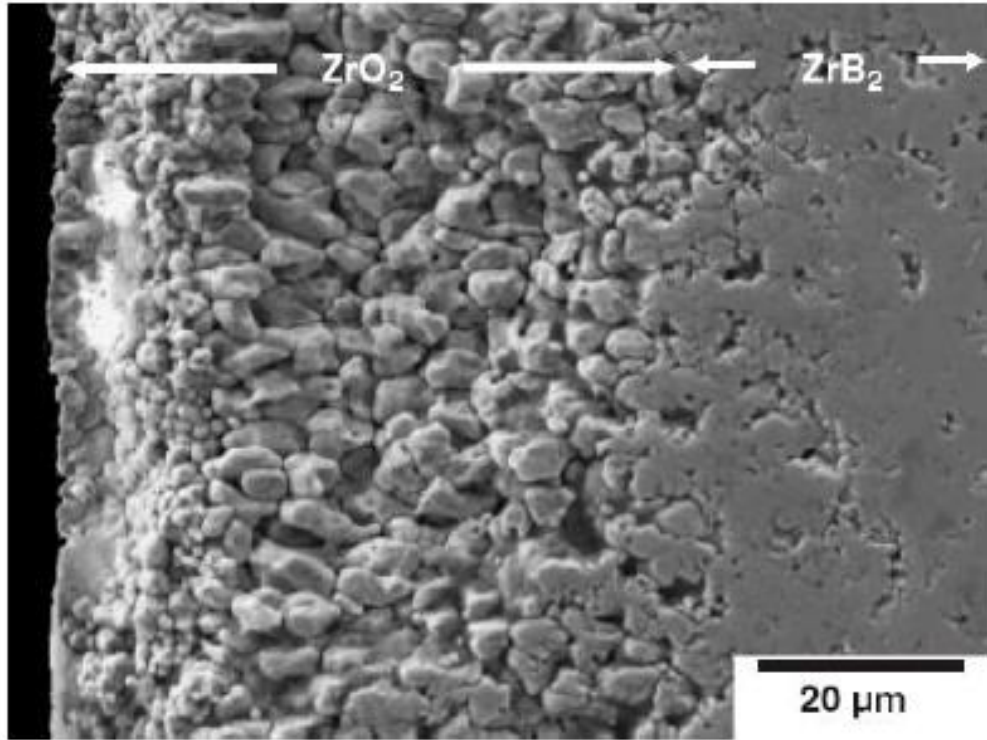
**Şekil 2.4:** ZrB<sub>2</sub> için toplam ve bölgesel boşluk yoğunluğu [6].

Birçok uygulamada ZrB<sub>2</sub> yüksek sıcaklıklarda reaksiyon 2.1’de görüldüğü gibi oksitlenmektedir. Bu reaksiyon için  $\Delta G = -1977 + 0.361 K (kJ)$  her sıcaklığa uygundur ve TG ile yapılan analizde dikkate değer kütleli artış yaklaşık 700°C civarında gözlenmiştir. Normalde saf ZrB<sub>2</sub>’nin oksidasyonu difüzyon kontrollüdür ve zirkonyum oksit taneleri sıvı bor oksit ile çevrelenir. 1100°C altındaki sıcaklıklarda ZrO<sub>2</sub> ve B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> düzenli bir film yapısı ile pasif bir koruyucu oksit tabakası oluştururlar. 1100°C ve 1400°C arası sıcaklıklarda oksidasyon kinetiği ZrO<sub>2</sub> ve B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nedeniyle ağırlık artışı ve B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> buharlaşması sebebiyle parolineer davranış gösterir. 1400°C üzeri sıcaklıklarda oksit filmi tamamen koruyucu olmaz ve oksidasyon giderek artar. 1800°C ve üzeri sıcaklıklarda tamamen ZrO<sub>2</sub> tabakası oluşur. Bu oluşum rejimleri Şekil 2.5’de görülebilir. Ayrıca Şekil 2.6’da 1500°C ve ve üstü sıcaklıklar için oksit-borür kesit alanı verilmiştir [5, 7, 8].





**Şekil 2.5:**  $ZrB_2$ 'nin üç değişik sıcaklık için oksidasyon rejiminin şematik gösterimi: (a)  $1100^\circ C$ 'den düşük sıcaklıklar, (b)  $1100^\circ C$  ve  $1800^\circ C$  arasındaki orta sıcaklıklar, (c)  $1800^\circ C$  ve üzeri sıcaklıklar [9].



**Şekil 2.6:**  $1500^\circ C$ 'de havada 30 dakika boyunca oksitlenmiş  $ZrB_2$  seramiğini çevreleyen poroz  $ZrO_2$  yüzey tabakası [10].

ZrB<sub>2</sub> üzerinde hava dışındaki diğer bazı reaktiflerin etkisi, ZrB<sub>2</sub>'nin çözünme ya da parçalanma davranışı Çizelge 2.4'te verilmiştir [11].

**Çizelge 2.4:** Bazı reaktiflerin ZrB<sub>2</sub> üstüne etkisi ve ZrB<sub>2</sub>'nin çözünme/parçalanma davranışı [11].

REAKTİF	KOŞUL	%ÇÖZÜNME YA DA PARÇALANMA
H <sub>2</sub> O	-	-
HCl (1:1)	373 K, 1 saat	>50
HCl+ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1 saat	>50
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1:1)	1 saat	>50
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1 saat	>50
HNO <sub>3</sub> (1:1)	1 saat	<5
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1 saat	<5
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1 saat	>50
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1 saat	100
NaOH (%5)	353 K, 1 saat	25

### 2.1.2 Kullanım alanları

- Borürler değişik seramik grupları arasında (oksitler, nitürler, karbürler ve borürler) yüksek sertlik ve kimyasal kararlılık gibi özelliklerin kombinasyonunu yapan malzeme grubudur. Zirkonyum diborür sahip olduğu çeşitli özellikleriyle geçiş borürleri arasında yer almaktadır. Zirkonyum diborür; metalürji, havacılık ve nükleer endüstri gibi değişik alanlarda uygulama potansiyeli bulunan bir malzemedir [12].
- Zirkonyum diborür; yüksek ergime sıcaklığı, yüksek ısıl iletkenlik, termal şoklara dayanımı, düşük termal genleşme katsayısı, yüksek sıcaklıklarda dayanımını muhafaza etme ve aşırı ortamlardaki kararlılığı ile UHTCs grubunda lider bir malzemedir. Yüksek kovalent yapısından dolayı üstün mekanik özellikleri vardır; termal şoklar ve oksidasyona dayanıklıdır. Bütün

bu özellikler malzemeyi; hipersonik uçuşlar, atmosfere giriş sistemleri ve roket iticileri için termal koruma sistemlerinde potansiyel bir aday haline getirir.

- Dünya atmosferine düşme sırasında uzay gemisinin öncü açısı ve ön kapsülü çok yüksek sıcaklığa ve yüksek iyon ablasyanuna dayanması gerekmektedir. SiC ile takviyelendirilmiş ZrB<sub>2</sub> kompozitler atmosfere giriş modelleme testlerinde dikkate değer ablasyona uğramama ve oksidasyon dayanımı özellikleri göstermiştir [3].
- ZrB<sub>2</sub>'nin sahip olduğu bu özellikler malzemeyi roket uygulamaları için çekici kılmaktadır.
- ZrB<sub>2</sub> sıvı metal ve cürufa dayanım özelliği sebebiyle sürekli çelik dökümlerinde giriş nozulunun alt ucundaki koruyucu kılıf olarak kullanılmaktadır [13].
- ZrB<sub>2</sub>'ün plazma kıvılcımına ve arkına dayanımı onu plazma uygulamalarında yüksek sıcaklık elektrotları için uygun hale getirmiştir.
- İyi elektriksel iletkenliği malzemeyi Hall-Heralt hücrelerinin elektrot uygulamalarında ve elektrik boşaltımlı işlemlerde kullanılır kılmaktadır [14].
- ZrB<sub>2</sub>, ergimiş metal tarafından ısıtılabilir ancak metal tarafından aşındırılmaz. Bu özelliğe dayanarak malzeme; ergimiş metal krozeleri, çelik rafinasyonunda termovel potalar ve ısıtıcılar, tutuşturucular gibi elektriksel aletlerde kullanılır [13].
- ZrB<sub>2</sub> değişik metal borürler arasında en düşük katı elektriksel dirence (7 $\mu\Omega$  cm), yüksek termoiyonik emisyon ve çok iyi difüzyon bariyer performansına sahiptir. Bu özelliklere dayanarak ZrB<sub>2</sub>, aşınma ve korozyona dayanımı arttırmak için yapılan kaplamalarda, yarıiletkenlerde elektriksel kontakt ya da difüzyon bariyeri ve fototermal ışık soğurucu olarak kullanılmaktadır [15].
- Ayrıca bor içeren bileşiklerden biri olarak nükleer teknolojide nötron toplayıcı olarak uygulama alanı bulmaktadır [16].

### 2.1.3 Üretim yöntemleri

Toz malzemenin saflığı, morfolojisi, yüzey alanı ve yapısal hata konsantrasyonu gibi karakteristik özellikleri tozun sinterlenmesi üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir. Bütün bu özellikler sentezleme koşulları ile belirlenebilir. Bu nedenle üretim tekniğinin

seçimi ve proses parametreleri tozun güncel uygulama alanları için hayati bir öneme sahiptir [3].

ZrB<sub>2</sub> üretim teknikleri aşağıdaki gibidir:

- Elementlerden üretim
- Borotermik redüksiyon
- Karbotermik redüksiyon
- Metalotermik redüksiyon
- Çözelti esaslı redüksiyonlar
- Ergimiş tuz elektrolizi
- Polimerlerden yola çıkarak sentez
- Kimyasal buhar biriktirme

#### Elementlerden Üretim:

Elementer bor ve zirkonyum arasındaki reaksiyon, çıkan ZrB<sub>2</sub>'nin stokiometrisi üstünde mükemmel bir kontrol sağlayabilir. Bu yöntemle saf ZrB<sub>2</sub> üretilebilir fakat pahalı hammaddeler kullanıldığı için ticari üretime uygun değildir.

ZrB<sub>2</sub>'nin elementer tozlardan üretimi termodinamik olarak mümkündür ( $\Delta G_{2000\text{ K}} = -279,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), bu özelliği ZrB<sub>2</sub>'nin kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık reaksiyonu (SHS) ile üretilmesini mümkün kılmaktadır. SHS yönteminin en önemli iki avantajı reaksiyonların yüksek ekzotermik enerjisinden yüksek sıcaklık üretmesi ve hızlı yanma reaksiyonlarıdır. SHS yönteminin diğer avantajları; ürünlerin yüksek saflığı, kısa işlem süresi (genellikle birkaç saniye ya da daha kısa); düşük enerji tüketimi (sadece ateşleme adımı ile sınırlı), ayrıca deney ekipmanlarının ucuz olmasıdır. Kafes hatalarının varlığına bağlı olarak SHS ile üretilen ZrB<sub>2</sub>'nin sinterlenme özelliği artış göstermektedir. Bu hatalar, SHS ile ilgili olan hızlı ısınma ve soğumaya ( $\sim 200000 \text{ K dk}^{-1}$ ) bağlıdır. Ancak hızlı ısınma hızı tamamlanmamış reaksiyonlara, dengede olmayan fazların oluşumuna, kararlı oksit yapısı ya da büyük oranda porozite oluşumuna sebep olabilir [3]. Geçen yüzyılda, nanoboyutlu seramik tozlarının üretiminde büyük bir ilgi artışı olmuş ve bir çok çalışma yürütülmüştür. Camurlu ve Maglia, Zr ve B'ü başlangıç malzemeleri olarak kullanıp nanoboyutlu ZrB<sub>2</sub> tozu hazırlamışlardır [17]. %5-10 oranında NaCl'yi yapıya ekleyerek adyabatik sıcaklığı düşürmüş ve 200 nm altında büyüklükte ZrB<sub>2</sub> taneleri elde etmişlerdir.

Zr ve B'u hammadde olarak kullanarak  $ZrB_2$  üretimini mümkün kılan bir diğer yöntem mekanik alaşımlamadır. Chamberlain ve diğerleri öğütücü değirmende zirkonyum ve bor tozunun reaksiyonu sonucu  $ZrB_2$  oluşturmuşlardır. Mekanik alaşımlama sonrası 6 saat boyunca  $600^\circ C$ 'de tavlamisalar ve daha ince tane boyutlu  $ZrB_2$  kristalleri elde etmişlerdir [18].

#### Borotermik Redüksiyon:

$1600^\circ C$ 'den yüksek sıcaklıklarda  $ZrO_2$ 'nin borotermik redüksiyonu sonucu saf  $ZrB_2$  oluşmaktadır [3]. Bu method ticari ürün oluşturmak için ekonomik bir yöntem değildir, çünkü pahalı bir hammadde olan bor daha ucuz bir forma bor okside dönüşmektedir.

Peshev ve Blinakov  $ZrO_2$ 'nin vakum altında  $1700^\circ C$ 'de 1 saatte borotermik redüksiyonu sonucu  $ZrB_2$  üretmişlerdir [19]. Üründeki bor içeriğinin teorik değerden daha az olduğunu gözlemlemişler ve bunun borun oksit formuna dönüşüp kaybedilmesine bağlamışlardır. Stokiyometrik  $ZrB_2$  üretmek için bor fazlasıyla çalışılmalıdır.

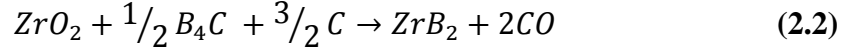
Millet ve Hwang,  $ZrO_2$  ve boru (70 saat boyunca öğütölmüş)  $1100^\circ C$ 'de vakum altındaki reaksiyonundan  $ZrB_2$  hazırlamışlardır [20]. XRD sonuçlarında  $ZrB_2$  yanında  $ZrO_2$ 'nin olduğunu görmüşlerdir. Mekanik öğütmenin kullanılması tozların reaktifliğini artırmış ve böylece reaksiyon sıcaklığı bir hayli düşürölmüştür. Aktivasyonun iki önemli etkisi vardır; partiköl boyutundaki azalma ve çarpma kimyasal seviyede kaynaklanmaya sebep olur; ve tavlama sırasında kütle taşınımını belirleyen  $ZrO_2$  taneleri içine dislokasyon, boşluk, dizilim gibi latis hataları öğütme sırasında yerleşir. Ayrıca, öğütme süresi sadece mekanik aktivasyonu değil son üründe oluşacak fazı da belirlemeye sebep olur; örneğin yüksek öğütme süresi sonrasında kübik zirkonya oluşur.

Ran ve diğ. nano boyutta  $ZrO_2$  tozu kullanarak borotermik redüksiyon gerçekleştirmişlerdir [21].  $B_2O_3$  muhtemel bir ara reaksiyon ürünü olarak tamamlanmıştır.  $ZrO_2$   $1100^\circ C$ 'de vakum altında 2 saat boyunca termal olarak işlem gördüğünde tamamen  $ZrB_2$ 'ye dönüşmektedir, ancak bor esaslı atıkları uzaklaştırmak için  $1500^\circ C$  üzerinde sıcaklığa ihtiyaç duyulmaktadır.

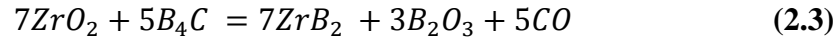
#### Karbotermik Redüksiyon:

Bor karbür ve zirkonyum oksitin redüksiyonuna dayanan bu yöntem  $ZrB_2$  üretiminde çok popüler bir yöntemdir ve göreceli olarak az pahalı hammaddelere ihtiyaç

duyulmaktadır.  $ZrB_2$  tozu üretimi reaksiyon 2.2 uyarınca  $1800^\circ C$ 'den yüksek sıcaklıklarda 1 saatten fazla sürede gerçekleşmektedir.



Bu proses bor oksit formunda bir miktar borun kaybedilmesiyle sonuçlanmaktadır ve stokiyometri dışında borür oluşumuna ve kalıntı karbon bulunmasına sebep olmaktadır. Oluşan reaksiyonlar sonucunda ara ürün olarak bor oksit oluşumu bor kaybıyla sonuçlanmaktadır. Bu sebeple saf  $ZrB_2$  üretmek için bor fazlası ile çalışılmalıdır (Rxn 2.3).



Sonber ve diğerleri reaksiyonun ilerlemesini termogravimetrik olarak incelemişler ve reaksiyonun  $1200^\circ C$ 'de başladığını bulmuşlardır [22].  $1200^\circ C$ - $1600^\circ$  arasındaki sıcaklıklarda %2'den fazla karbon ve oksijen emprütesi içeren ürün elde etmişlerdir. Yüksek saflıkta ürün elde etmek için (oksijen ve karbon içeriği %5'den az olan)  $1875^\circ C$ 'den daha yüksek sıcaklıklara gerek duymuşlardır. Çalışmalarında bor kaybıyla  $ZrB$  oluştuğunu ve  $ZrB_2$  oluşturmak için fazladan bor kaynağı ile çalışmalarını gerektiğini keşfetmişlerdir.

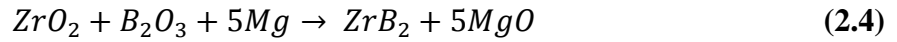
Guo ve diğerleri  $ZrB_2$  üretimi için zirkonyum oksitin bor karbür ile redüksiyonu üzerine çalışmışlardır. Reaksiyon sonucunda  $ZrB_2$  dışında  $ZrC$  fazına rastlamışlardır. Reaksiyon sonucunda oluşan  $ZrC$  fazını, borun bor oksit olarak yapıdan uzaklaşmasına bağlamışlardır. Artan bor karbür miktarıyla, zirkonyum karbürün azaldığını tespit etmişlerdir ve ağırlıkça %20-25 oranında bor karbür fazlasıyla tamamen  $ZrB_2$  fazı elde etmişlerdir. Ayrıca doğrudan sinterleme özelliğini etkileyen tane boyutunun sıcaklıkla değiştiğini, daha düşük reaksiyon sıcaklıklarında daha ince tanelerin iyi sinterlenme gerçekleştirdiğini gözlemlemişlerdir [23, 24].

Bir başka karbotermik redüksiyon çeşidi zirkonyum oksit ve bor okside dayanmaktadır. Zirkonyum oksit ve boroksidin karbotermik redüksiyonu çok ucuz hammaddelerle gerçekleşmektedir ancak bu reaksiyon borun bor oksit olarak kaybedilmesi ve stokiyometri dışı toz oluşumu ile sonuçlanmaktadır. Oluşan son toz ürün aynı zamanda bir miktar karbon içermektedir. Misha ve diğerleri [25, 26] mikron boyutundaki  $ZrB_2$  tozlarını  $1800^\circ C$ 'de vakum altında oksitli hammaddelerden yola çıkarak sentezlemişlerdir ve XRD piklerinde az miktarda da olsa  $ZrO_2$  pikleri gözlemişlerdir. Khanra ve diğerleri zirkonyum oksit, borik asit ve karbondan  $ZrB_2$  kristalleri

üretmişler ve büyüme mekanizmalarını, optimum sıcaklık değerlerini ve değişik katalizör etkilerini incelemiştirler [27].

#### Metalotermik Redüksiyon:

Zirkonyum oksit ve bor oksit gibi ucuz hammaddelerin kullanıldığı metalotermik redüksiyon ekzotermik yapısından dolayı kendi enerjisiyle ilerlemektedir. Genellikle magnezyum redükleyici olarak kullanılmaktadır ve  $ZrB_2$  tozu reaksiyon 2.4'e göre üretilmektedir.



Magnezyumun, alüminyum yerine redüktant olarak kullanılması istenmeyen oksit fazının asit liçi ile giderilmesini ve geriye saf borür fazının kalmasını sağlamaktadır.  $ZrB_2$  üretilen herhangi bir proseste  $ZrO_2$ 'nin tamamının reaksiyon sonunda tükendiğinden emin olunmalıdır çünkü  $ZrO_2$ 'yi çözerek yapıdan gidermek çok zordur. Bu ancak stokimetric oranın üstünde fazladan bor ve magnezyum kullanarak gerçekleştirilebilir. Mekanokimyasal alaşımlama tekniği reaksiyon sıcaklığı ve süresini düşürmeyi sağlamaktadır. Bor oksit kaybı ve istenmeyen stokiometri dışı tozların oluşumu da bu teknikte oluşabilecek sonuçlardandır [3]. Nishiyami ve diğerleri zirkonyum oksit ve boroksitin magnezyotermik redüksiyonu sonucu  $800^\circ C$ 'de  $ZrB_2$  sentezlemişlerdir [28]. Setoudeh ve Wilham  $ZrO_2$ ,  $B_2O_3$  ve Mg'nin 15 saatlik mekanik alaşımlaması sonucu  $ZrB_2$  hazırlamışlardır [29]. Öğütme sonrası magnezyumu oksiti yapıdan asit liçi ile kolaylıkla ayırarak  $\sim 75$  nm boyutunda saf  $ZrB_2$  elde etmişlerdir.

Oluşan reaksiyonlar ekzotermik olduğundan dolayı SHS bir diğer metalotermik redüksiyon tekniği olarak kullanılmaktadır. Yüksek ısınma ve soğuma oranından dolayı SHS redüksiyonu sonrasında yüksek konsantrasyonlu kristal hatalarının olduğu ham tozlar oluşmaktadır [3]. Bu hatalar özellikle yüksek sıcaklıklarda fiziksel ve yapısal özellikler üzerinde önemli rol oynayabilir. Örneğin yüksek hata konsantrasyonu sinterleme sırasında kütle transferini kolaylaştırmasından ötürü sinterleme sıcaklığını düşürmektedir. Mishra ve diğerleri magnezyotermik SHS redüksiyonunu mikron altı  $ZrB_2$  tozlarını üretmek için kullanmaktadırlar [25, 26, 30]. Alüminyum ayrıca metalotermik üretimde kullanılan bir diğer redüktanttır ve  $ZrB_2$ - $Al_2O_3$  kompozitleri bu teknikle üretilmektedir [31, 32]. Lee ve diğerleri  $ZrB_2$ 'ü  $ZrO_2$ ,  $B_2O_3$  ve al kullanarak SHS tekniğiyle hazırlamışlardır [33].

### Çözelti Esaslı Redüksiyonlar:

Çözelti esaslı metodlar, oluşan amorf yapı ve reaksiyon sırasındaki sıkı kontaktdan dolayı çok ince tanelerin üretildiği düşük sıcaklık sentezleme reaksiyonlarında etkilidirler. Ancak, çözelti esaslı borür üretimi üzerine çok az çalışma bulunmaktadır. Yan ve diğerleri çok ince  $ZrB_2$  tozunu, organik-inorganik hibrid zirkonyum oksiklorür ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ), borik asit, fenol reçinesi, bor oksit ve karbon hammaddeleri kullanarak gerçekleştirmiştir [34]. Bu reaksiyon göreceli olarak düşük sıcaklıkta gerçekleşmektedir ( $1500^\circ C$ ). Üretilen tozlar düşük ortalama bir tane boyutuna ( $\sim 200nm$ ), büyük bir yüzey alanına ( $32 m^2 g^{-1}$ ) ve düşük oksijen içeriğine sahiptir.

### Ergimiş Tuz Elektrolizi:

Literatürden bazı metallerin (Ti, Mg, Gd, Ta, Mo ve Mg) borürlerinin ergimiş tuz elektrolizinden hazırlanabildiği bilinmektedir. Frazer ve diğerleri  $Na_3AlF_6$  içinde çözülmüş  $ZrO_2$  ve  $B_2O_3$ 'ten  $1020^\circ C$ 'de  $ZrB_2$  toplamışlardır [35]. Anot olarak bir grafit pota, katot olarak nikel kullanılmışlardır. Bir takım nikel bor difüzyon bileşiği elektron mikroskobu ile belirlenmiştir. Oluşan Ni-B fazları çok düşük akım yoğunluklarında oluşmaktadırlar.  $ZrB_2$  fazı genellikle pul pul ya da dendritik olarak toplanmıştır. Devyatkin de ayrıca zirkonyum ve bor içeren kroyolit-alüminyum ergiyiğinden nikel katod üzerinde  $ZrB_2$ 'ye elektrolitik olarak sentezlemiştir [36].

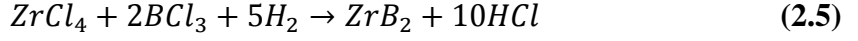
### Polimerlerden Yola Çıkararak Sentez:

Bor karbür bir polimerik hammadde içinde dağılan zirkonyum oksitin ısıtılarak yerinde bor karbür üretimiyle borür oluşumuna ya da polimerin  $ZrO_2$  ile direk reaksiyonuna dayanan bir üretim yöntemidir [37, 38]. Polimer bileşende aranan özellikler; stabil olması, reaksiyona girebilmesi, borür oluşumu için boru ve oksitin yapıdan uzaklaştırılması için gerekli karbonu içermesidir. Su ve Suneddon, polimer içinde dağılmış  $ZrO_2$ 'tin  $1450^\circ C$ 'de pirolizi sonrası kristalin  $ZrB_2$  elde etmişlerdir.

#### **2.1.4 Gaz fazdan üretim**

Literatürde kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle  $ZrB_2$  üretimi, gaz halindeki bor ve zirkonyum hammaddelerin reaksiyonu sonucu oluşturulan kaplamaları kapsamaktadır.  $ZrCl_4$  ve  $BCl_3$  en çok kullanılan hammaddelerdir ve hidrojen de genellikle kullanılan redüktanttır.

CVD bir düşük sıcaklık tekniğidir ve çok saf ürünler oluşmaktadır. Bu teknik daha çok ince film kaplamaları üretmeye yöneliktir ve karmaşık düzenekleri içermektedir. Genellikle araştırmacıların kullandığı redüksiyon reaksiyon 2.5'deki gibidir.



Sıcaklık, basınç ve reaktanların gaz debisi ürünlerin kompozisyonu ve yapısını etkileyen temel proses parametreleridir. Birikme oranı genellikle artan hidrojen miktarı ve sıcaklıkla artış göstermektedir ve hidrojen miktarı sıcaklıktan daha etkili bir parametredir.

Literatürde zirkonyum diborürün CVD ile üretimi üzerine bilinen ilk çalışma 1931 yılında Moers tarafından gerçekleştirilmiştir. Moers, bor tribromür ( $BBr_3$ ) ve zirkonyum tetraklorür gaz karışımını hidrojen ile redükleyerek zirkonyum diborür sentezlemiştir [39].

1975 yılından sonra zirkonyum tetraklorür ve bor triklorürün akış halindeki hidrojen ile redüklenerek CVD ile üretimi hakkında birkaç çalışma yapılmıştır. Zirkonyum tetraklorür kaynağının katı olmasından dolayı gaz debisini kontrol etmek ve gazlaştırmak zor olduğundan genelde yapılan çalışmalarda zirkonyum süngeri ya da talaşı klorlanarak yerinde gaz üretimi gerçekleştirilmiştir [40].

Motojima ve diğ. bakır plaka üzerine zirkonyum tetraklorür, bor triklorür ve hidrojen karışımından 700-900°C sıcaklıklar arasında zirkonyum diborür kaplamıştır. En düşük kaplama sıcaklığının 600°C olduğunu ve bu reaksiyon sıcaklığının diğer altlıklar için gereken sıcaklıktan 100-200°C daha düşük olduğunu belirtmişlerdir. Üretim sırasında kendi tasarladıkları CVD reaktöründe, bor kaynağı olarak klorlanmış bor karbür, zirkonyum kaynağı olarak klorlanmış zirkonyum süngeri kullanarak redüksiyon gerçekleştirmişlerdir. Deney sırasında zirkonyum tetraklorür fazlasıyla çalışmışlardır. Reaksiyon veriminin artan sıcaklık ve reaksiyon süresiyle orantılı olarak arttığını gözlemlemişlerdir. 700°C'den düşük sıcaklıklarda görünür kristal kesimlere sahip polikristalin bir yapı oluşmuş ve artan sıcaklıklarda kristal büyümesi ivmelerek artmış ve levhaya benzeyen polikristaller oluşmuştur. Bakır üstünde oluşturulan kaplamanın nitrik asit ve hidroklorik asit içinde oksidasyon ve korozyon direnci incelenmiştir [41].

İnstitut de Science et de Génie des Matériaux et Proédées'te zirkonyum diborür üretimi üzerine Wang ve Male başta olmak üzere bir çalışma grubu bir dizi araştırma gerçekleştirmiştir. Wang ve Male kendi tasarladıkları sistemde grafit altlık üstüne

bortiklorür, zirkonyum tetraklorür ve hidrojen karışımından redüksiyon yoluyla zirkonyum diborür kaplama üretmişlerdir [40]. Bunun için zirkonyum kaynağı olarak uzun ve dar bir kolonda buharlaştırdıkları zirkonyum tetraklorür tuzu ve bor kaynağı olarak bor triklorür gazı kullanmışlardır. Sıcaklık, basınç ve gaz akılarını değiştirmeye dayalı bir deney sistematiği ile olası kristal yapısı, morfolojik yapısını deneysel olarak tasarlamışlardır. Yapılan modellemelerde toplanma oranının ve yüzey morfolojisinin bor triklorürün hidrojen ile reaksiyonuna dayandığını ortaya koymuşlardır. Yapılan deneyler sonucunda, reaksiyon kinetiğini detaylandırmışlar, toplanma diyagramları çizmişler ve termodinamik yaklaşımlar ve deney sonuçlarının birbirine uygun olduğunu gözlemlemişlerdir. Kaplama sırasında 3 farklı morfolojik yapı saptamışlardır. Elde edilen yapılarda eğer bor triklorür oranı çok arttığında bor ile birlikte borür elde etmişlerdir ve sisteme %5'in altında zirkonyum girdiğinde amorf bor'un hakim faz olduğunu göstermişlerdir.

Aynı enstitüde Berthon, Pichelin ve Male [42]; Gibbs Serbest Enerji Minimizasyonu Sistemleri'ni kullanarak 527°C-1277°C sıcaklıklar arasında düşük basınç altında (1-100 mbar) Zr-B-H-Cl termodinamik sistemini incelemişlerdir. Faz diyagramında da görülen en kararlı ZrB<sub>2</sub> fazının %100 oluşumunun yüksek hidrojen konsantrasyonu ve düşük basınçta olduğunu belirtmişlerdir. Analizler, sistemin kontrolünün hidrojen ve bor triklorürün reaksiyonu sonucunda oluşan arafazlar da olduğunu göstermiştir.

Wang ve diğ., sıcak yüzey reaktöründe daha önce kullandıkları özgün sistemlerinden yararlanarak [40] en yüksek verimi elde ettikleri 1100°C'de farklı bor triklorür, zirkonyum tetraklorür ve hidrojen oranları kullanarak garfit üzerine Düşük Basınçlı Kimyasal Buhar Biriktirme (LPCVD) tekniği ile sıcak yüzey reaktöründe garafit disk üzerine kaplama yapmışlar ve kaplamanın artan sıcaklıklarda mekanik davranışını test etmişlerdir; 1100°C'ye kadar atmosferik koşullarda dayanıklı olduğunu ancak bu sıcaklığın üstünde koruyucu atmosfere ihtiyaç duyduğunu not etmişlerdir[43].

Berthon ve Male İsothermal/İsobarik Kimyasal Buhar Biriktirme (ICVI) tekniğini kullanarak kendi CVD reaktörlerinde [50] BCl<sub>3</sub>-ZrCl<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> karışımından poroz grafit altlığın tüm porlarını ZrB<sub>2</sub> ile kaplamayı amaçlamışlardır. Bu amaçla kendi poroz altlıklarını tasarlamışlar ve gerçekleştirdikleri deneyler sonucunda %100'e yakın olarak porların içini doldurmayı başarmışlardır [44].

Deng ve diğ. Wanh ve Male'in çalışmalarında [40] optimize ettiği sıcaklık ve basınç değerlerini referans olarak Fact-Sage programı ile  $\text{BCl}_3\text{-ZrCl}_4\text{-H}_2$  sisteminin CVD'si üzerine termodinamik modellemeler yapmışlardır ve program veritabanı 41 farklı katı türünün oluşabileceğini göstermiştir. Çalışmalarında; reaktanların oranlarının reaksiyon verimine etkisini  $\text{ZrCl}_4/(\text{ZrCl}_4+\text{BCl}_3)$  ve  $\text{H}_2/(\text{ZrCl}_4+\text{BCl}_3)$  oranları üzerinden, 3-1727°C sıcaklıkları arasında 101Pa-101kPa basınç değerlerinde incelemiştir. Reaksiyon veriminin artan sıcaklıkla arttığını ve 1077-1247°C aralığında en yüksek değere ulaştığını ve düşük basıncın çalışmak için daha uygun olduğunu belirlemiştir. Ayrıca reaksiyon sırasında oluşan  $\text{BHCl}_2$ 'nin  $\text{ZrCl}_4$  ile tepkimeye girmesi sonucunda  $\text{ZrB}_2$ 'nin oluşabiliyor olacağına dikkat çekmişlerdir [45].

Zirkonyum diborürün CVD ile üretimi üzerine Pierson ve diğerleri geniş bir çalışma yürütmüştür. Çalışmalarında kendi tasarladıkları CVD reaktörünü kullanmışlardır. Bor kaynağı olarak bor triklorür, zirkonyum kaynağı olarak yerinde klorlanan zirkonyum talaşı ve redüktant olarak hidrojen tercih etmişlerdir. Plazma ile Güçlendirilmiş Kimyasal Buhar Biriktirme (RPECVD) reaktöründe farklı gaz debilerinde deneyler yapmışlar ve 750°C kuvars altlık üzerinde, 460°C'de kalay, demir ve krom içeren zirkonyum alaşımı (Zircaloy-4) altlık malzemesi üzerinde kaplama yapmayı başarmışlardır. Çalıştıkları sıcaklıklarda kuvars olan reaktör üzerinde hiç kaplama olmadığı için çekirdeklenme sıcaklığının altında çalıştıklarını ve bu nedenle reaksiyonu metal altlık malzemesinin desteklediğini iddia etmişlerdir [46]. 1999 yılında yayınladıkları çalışmada da Zircaloy-4 altlık olarak tercih edilmiştir [47]. Bu altlık üzerine  $\text{ZrCl}_4$  ile birlikte ve  $\text{ZrCl}_4$  olmadan  $\text{BCl}_3\text{-H}_2$  karışımları göndererek 460°C'de deneyler yapmışlardır. Gerçekleşen deneylerde  $\text{ZrB}_2$  oluşumunda Zr kaynağının altlık malzemesi olduğunu ve reaksiyonun difüzyon kontrolü üzerinde gerçekleştiği ortaya koyulmuştur. Oluşan kaplama %50 poroz yapıdadır ve altlık malzemesi, bir miktar zirkonyumun  $\text{BCl}_3$ 'den gelen klorla klorlanarak uzaklaşmasından dolayı hafiflemiştir. Ancak sisteme  $\text{ZrCl}_4$  beslendiğinde altlık malzemesindeki hafiflemenin azaldığı ve oluşan kaplamanın kalınlığının arttığı ortaya koyulmuştur.  $\text{ZrCl}_4$ 'ün reaksiyona olan etkilerini bir başka çalışmayla daha inceleyip aynı sonuca ulaşmışlardır [23].

### 2.1.5 ZrB<sub>2</sub>'nin sinterlenmesi

Zirkonyum diborürün sinterlenmesi, yüksek ergime sıcaklığı, güçlü kovalent bağları ve düşük öz difüzyon oranından dolayı çok zor bir mekanizmadır. Zirkonyum diborür tozlarının yüzeyi her zaman bor oksit ve zirkonyum oksit ile kaplıdır ve bu durum yoğunlaşma olmaksızın kütle transferine sebep olmaktadır. Düşük sıcaklıklarda yüzey difüzyonu ve buharlaşma-yoğunlaşma mekanizması, yoğunlaşma olmaksızın kütle transferi ile sonuçlanmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda ise, abartılmış tane büyümesi zayıf mekanik özelliklere sebep olmaktadır [3]. Monolitik ZrB<sub>2</sub>'yi sinterlemek yoğunlaştırmak için yüksek sıcaklık ve dışarıdan basınç gerekmektedir. Yoğunlaşma ancak tane sınırı difüzyonu ve hacim difüzyonunun aktif olduğu 1800°C üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleşebilmektedir.

Borürlerin, düşük basınç ve sıcaklıkta sinterlenebilmesi için temel olarak 3 yol vardır.

- Sinterleme sıcaklığında sıvı olan bir katkının kullanılması.
- Tozun yüzey oksitlerini gidererek yüzey enerjisinin artırılması.
- Mekanik aktivasyon ile hata konsantrasyonunun artırılması.

Değişik katkıların ilavesi ile ZrB<sub>2</sub>'nin sinterlenebilirliğinin ve özelliklerinin geliştirilmesine çalışılmaktadır. Metalik katkılar sıvı faz sinterlemesi yaparak sinterlenme özelliğini artırmaktadır ancak malzemenin yüksek sıcaklık özelliklerini kötü etkilemektedir. Oda sıcaklığı özellikleri de düşük sertlik sebebiyle kötü etkilenmektedir.

Sinterlenme özelliği ve malzemenin son özellikleri; partikül morfolojisi, yüzey saflığı, partikül boyut dağılımı gibi tozun karakteristik özelliklerine ve sıcaklık, dış basınç, süre, ortam, ısıtma hızı gibi proses koşullarına bağlıdır. Ayrıca tanımlanamayan emprüteler ya da proses katkıları, UHTCs'lerin yüksek sıcaklık özelliklerini etkileyecek şekilde ötektik yapıp ergime sıcaklığını düşürebilirler.

Sinterlenme prosesleri aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir;

- Basınçsız sinterleme
- Sıcak sinterleme
- Spark plazma sinterleme (SPS)
- Mikrodalga sinterleme
- Lazer sinterleme

### Basınçsız Sinterleme:

Basınçsız sinterleme yoğun sıkıştırılmış yapıları elde etmek için ekonomik ve basit bir sistemdir. Bu işlem iki emel adımdan oluşmaktadır; ilk olarak oda sıcaklığında bir kalıpta presleme ile ham yapı elde edilir ve ham yapı kontrollü atmosferde seçilen bir sıcaklıkta pişirilir. Sinterleme sırasında oluşan en önemli sorun oluşan aşırı tane büyümesidir.

ZrB<sub>2</sub>'nin basınçsız sinterlemesi üzerine çalışmalar tek başına ve metal, karbon, karbür ve silisitler eklenerek gerçekleştirilmiştir. Basınçsız sinterleme ile ilgili yapılan çalışmaların bir kısmı Çizelge 2.5'de özetlenmiştir.

**Çizelge 2.5:** Zirkonyum diborür esaslı malzemelerin basınçsız sinterlenmesi [3].

Katkı	Sıcaklık °C	Süre dk	Yoğun %	Sertlik GPa	Kırılma Tokluğu MPa m <sup>1/2</sup>
<b>Monolitik</b>	2150	540	98	-	-
<b>Monolitik</b>	1800	30	87	-	-
<b>Monolitik</b>	2100	120	70	-	-
<b>%20 MoSi<sub>2</sub></b>	1850	30	99.1	16	2.3
<b>%20 ZrSi<sub>2</sub></b>	1650	60	99.5	-	-
<b>%1 C</b>	2100	120	96	-	-
<b>%1.7 C</b>	1900	120	99	15.5	2.8
<b>%5 C</b>	1800	30	96.1	-	-
<b>%4 B<sub>4</sub>C</b>	2050	120	94	17.9	3.3
<b>%4 WC+ %2 B<sub>4</sub>C</b>	2050	180	98	-	-
<b>%8 WC+ %4 B<sub>4</sub>C</b>	1850	60	100	19	3.5
<b>%20 SiC+ %3C+ %0.5 B<sub>4</sub>C</b>	2100	120	99.3	14.7	4
<b>%20 SiC+ %5 VC</b>	2000	120	100	15.4	4.93
<b>%20 SiC+ %1 B</b>	2100	120	99	16	-
<b>%10 Fe</b>	1800	120	93.5	-	-
<b>%22.1 Mo</b>	2100	30	88	-	-
<b>%50 Ni</b>	1600	60	88	11.5	-

### Sıcak Presleme:

Sinterlenmiş kompakt malzemelerin üretiminde popüler bir yöntem olsa da katkı maddesi olmadan  $ZrB_2$ 'nin bu yöntemle sinterlenmesi basınçsız sinterlemede olduğu gibi oldukça zordur. Sıcak presleme öncesi  $ZrB_2$  toz tane boyutunu  $2\mu m$  altına düşürmek için önce öğütme yapılır. Öğütülmüş toz, grafit kalıpların içine yerleştirilir ve dıştan ısıtılan grafit kalıpların arasında basınçla sıkıştırılır. Bu yöntemle kompleks şekiller yapmak zordur ve malzemenin şekli açısından kısıtlama vardır. Sıcak presleme ile ilgili çalışmalardan bazıları Çizelge 2.6'da özetlenmiştir.

**Çizelge 2.6:** Zirkonyum diborür esaslı malzemelerin sıcak preslenmesi [3].

Katkı	Sıcaklık °C	Basınç MPa	Süre Dk	Yoğun %	Sertlik GPa	Kırılma Tokluğu MPa m <sup>1/2</sup>
<b>Monolitik</b>	1900	30	30	87	8.7	2.35
<b>Monolitik</b>	1870	30	30	90	-	-
<b>Monolitik</b>	2000	30	60	90.4	-	-
<b>%20 hacimce SiC</b>	2000	30	60	100	-	4.25
<b>%10 SiC</b>	1900	50	20	100	-	4.8
<b>%20 SiC</b>	1900	32	45	99.7	24	4.4
<b>%30 SiC</b>	1900	32	45	100	24	5
<b>%30 SiC</b>	1850	32	45	99.5	22	3.9
<b>%20 SiC+ %5 C</b>	1900	30	60	100	12.3	6.6
<b>% 20 hacimce SiC+ %20 C<sub>fiber</sub></b>	2000	30	60	98.4	-	6.35
<b>%20 SiC+ %3 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1900	30	60	99.9	19.17	3.7
<b>%25 Nb</b>	1800	30	60	97.2	16.3	6.7
<b>%10 Mo</b>	1950	30	60	98.9	-	6.73

### Spark Plazma Sinterleme:

Spark plazma sinterleme  $ZrB_2$  esaslı seramiklerin, düşük sıcaklıklarda ve kısa sürede (geleneksel yöntemlerle kıyaslanınca) yoğunlaşmasını olası kılan bir yöntemdir. SPS tekniğinde darbeli bir doğru akım kalıplara tek eksenli bir basınç uygular. Böylece, tane büyümesi hızlı ısınma ile kontrol altına alınır ve yüksek sıcaklıkta yoğunlaşma ivmelenir [3]. SPS ile ilgili bazı çalışmalar Çizelge 2.7'de verilmiştir.

### Mikrodalga Sinterleme:

Mikrodalga sinterleme sıcak presin bir alternatifi niteliğindedir. Dışarıdan kullanılan ısıtma kaynağı ile daha uniform bir ısı dağılımı sağlamaktadır. ZrB<sub>2</sub>'nin mikrodalga sinterlenmesi ile ilgili tek bir çalışmaya ulaşılmıştır. Zu ve diğ. [48]. ZrB<sub>2</sub>-%4 B<sub>4</sub>C partiküllü kompozitleri üzerine bir çalışma yürütmüştür. Bor karbür partiküllerinin zirkonyum diborür yapısını yüzey oksidini de uzaklaştırarak daha yoğun bir hale getirdiğini gözlemlemişlerdir. 1820 °C yaptıkları sinterlemede serliği 17.5 Vickers ve kırılma tokluğunu 2.8 MPa m<sup>-1/2</sup> olarak bulmuşlardır.

**Çizelge 2.7:** Zirkonyum diborür esaslı malzemelerin spark plazma sinterlenmesi [3].

Katkı	Sıcaklık °C	Basınç MPa	Süre Dk	Yoğun %	Sertlik GPa	Kırılma Tokluğu MPa m <sup>1/2</sup>
<b>Monolitik</b>	2300	75	3	98	15.6	<2
<b>%6 Cu</b>	1500	40	15	94.8	19.1	7.4
<b>%15 MoSi<sub>2</sub></b>	1750	30	8	98	16.2	3.5
<b>%15 MoSi<sub>2</sub></b>	1750	30	7	98.1	16.2	2.6
<b>%20 SiC</b>	2000	32	5	>99	-	-
<b>%25 SiC</b>	1800	20	30	99.6	16.7	5
<b>Zr+Si+ B<sub>4</sub>C</b>	1400	30	9	98.3	18.1	4.3

### Lazer Sinterleme:

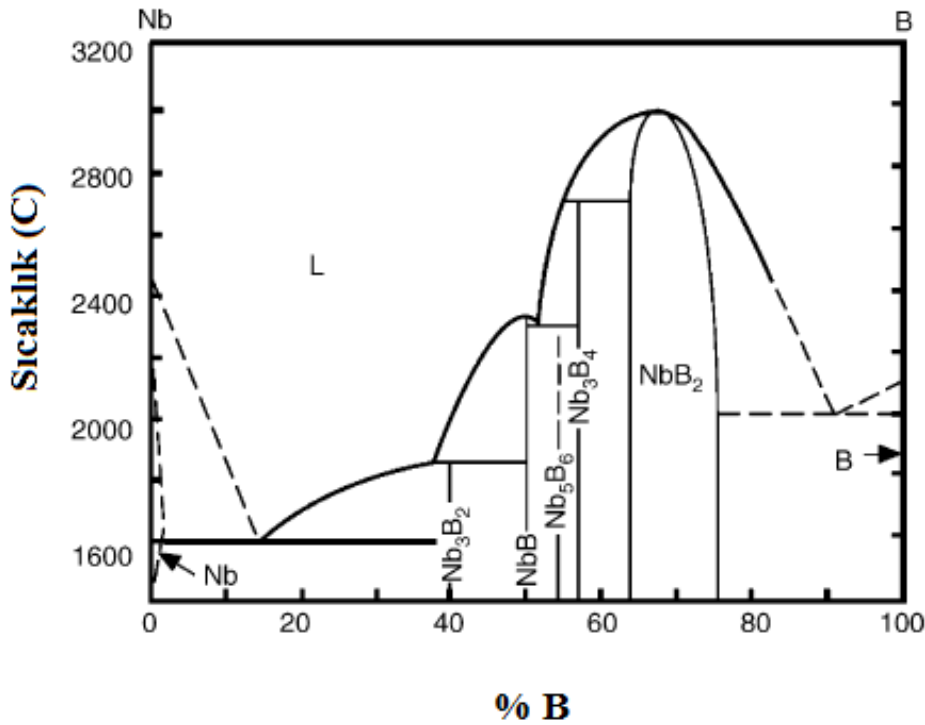
Lazer sinterleme tozdan tabaka tabaka obje inşa eden hızlı bir protatip tekniktir. Lazer ışını toz yüzeyine gönderildiğinde, toz malzeme ışın enerjisini absorblayarak sıcaklığını artırmakta ve boyunlar oluşup, tane büyümesi gerçekleşerek kısmen ya da tamamen ergime eşliğinde malzeme yoğunlaşmakta ve sinterlenmektedir [3]. Ancak lazer kaynağının boyutunun küçük olması bu tekniğin küçük boyutlu malzemelerden ileri geçmesine engel olmaktadır.

Sun ve Gupta ZrB<sub>2</sub> sinter tabakalarını eş yüzey morfolojisi ile üretmişlerdir. Ayrıca hızlı soğuma sebebiyle yüzeyde iğneye benzer nano taneli oluşumlara rastlamışlardır. Ayrıca üç boyutlu ZrB<sub>2</sub>- Zr kompoziti hazırlamışlar ve %95 yoğunlukta 16 GPa sertliğe sahip kompakt yapı elde etmişlerdir [49].

## 2.2 Niyobyum Diborür

### 2.2.1 Fiziksel ve kimyasal özellikler

Niobyumun borürleri; yüksek ergime sıcaklıkları, yüksek dayanımı, yüksek termal ve elektiriksel iletkenliği ve kimyasal kararlılığı gibi özellikleriyle yüksek sıcaklıktaki yapısal uygulamalar için potansiyel bir aday olarak kabul edilmektedir [50]. Şekil 2.7’de NbB, Nb<sub>3</sub>B<sub>2</sub>, Nb<sub>5</sub>B<sub>6</sub>, Nb<sub>3</sub>B<sub>4</sub> ve NbB<sub>2</sub> fazlarını içeren Nb-B sistemine ait genellikle kabul edilen faz diyagramı verilmiştir [51]. Nb-B ikili faz sisteminde kararlı borür fazları (NbB, Nb<sub>3</sub>B<sub>2</sub>, Nb<sub>3</sub>B<sub>4</sub>, NbB<sub>2</sub>) ve kararsız Nb<sub>5</sub>B<sub>6</sub> fazlarından meydana gelmektedir [50]. NbB<sub>2</sub> haricindeki bütün karalı borür fazları değişmeyen bir kompozisyona sahiptir . 1900°C altındaki sıcaklıklarda NbB<sub>2</sub> fazının homojen olduğu aralık %64-76 bor içermektedir [50]. Şekil 2.7’ye göre NbB<sub>2</sub> en kararlı niyobyum diborür fazıdır ve geniş bir homojen bölgeye sahiptir [50]. En yüksek ergime sıcaklığına 3050°C ile NbB<sub>2</sub> fazı sahiptir. Literatürde Massalski dışında Nb-B sisteminin faz diyagramı üzerine deneysel çalışmalar ve modellemeler yapılarak farklı diyagramlar da oluşturulmuştur. Bütün bu diyagramların ortak kanısı NbB, NbB<sub>3</sub> ve NbB<sub>2</sub> fazlarının kararlı olduğudur, NbB<sub>3</sub>B<sub>2</sub>, Nb<sub>5</sub>B<sub>6</sub> ve Nb<sub>2</sub>B<sub>3</sub> fazlarının ise kararlılığı tartışılmaktadır [52]. Niyobyum diborürün bazı yapısal, fiziksel ve termodinamik özellikleri Çizelge 2.8’de özetlenmiştir [53-55].

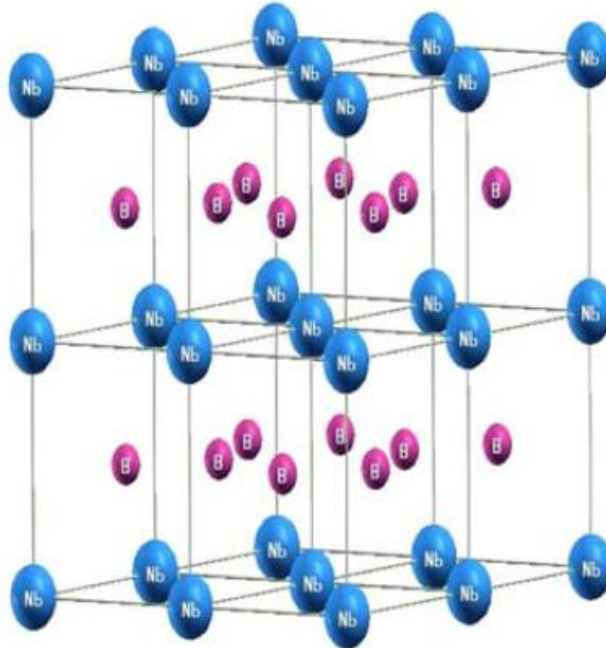


Şekil 2.7: Nb-B ikili faz diyagramı [50].

**Çizelge 2.8:** NbB<sub>2</sub>'nin bazı yapısal, fiziksel ve termodinamik özellikleri [53-55].

Özellik	NbB <sub>2</sub>
Kristal sistemi	Hegzagonal
Uzay sistemi	P6/mmm
a(Å)	0.308
c(Å)	0.331
Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	7.21
Ergime Sıcaklığı (°C)	3050
Sertliği (GPa)	22
Termal İletkenlik (W/cm·°C)	0.17
Termal Genleşme Katsayısı (10 <sup>-6</sup> /°C)	5.5-9.2
25°C'deki Oluşum Entalpisi (kJ/mol)	-196.3
25°C'deki Enropisi (kJ/mol)	38.1

Niyobyum diborür Şekil 2.8'de görüleceği gibi hegzagonal kristal yapıya sahiptir [56]. Literatüre göre ikili diborürler farklı kristal yapılarına sahiptir, ancak büyük bir çoğunluğu AlB<sub>2</sub> tipi kristal yapı göstermektedir. NbB<sub>2</sub> de AlB<sub>2</sub> tipi kristal yapı göstermektedir ve uzay sistemi P6/mmm'dir [57]. Niyobyum diborür için birim hücre parametreleri ve atomlar arası mesafeler Çizelge 2.9'da özetlenmiştir [1].



**Şekil 2.8:** Temsili NbB<sub>2</sub> kristal yapısı [56].

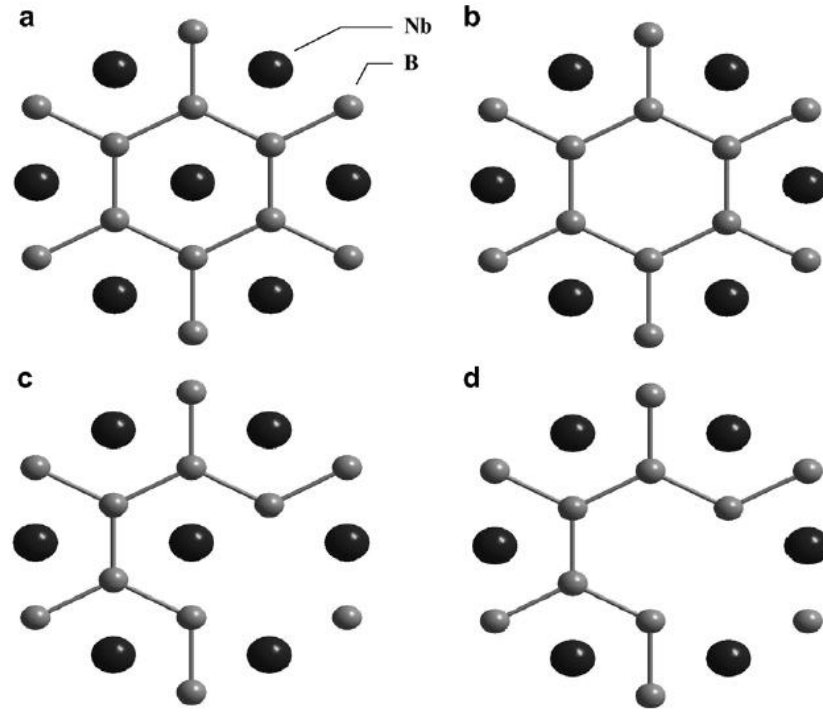
**Çizelge 2.9:** NbB<sub>2</sub> için birim hücre parametreleri ve atomlar arası bağ parametresi [1].

Metal	c/a	c	a	$R_M^o$	B-B	M-B	$R_M^o + R_B$
Borür							
<b>NbB<sub>2</sub></b>	1.05	3.27	3.11	1.48	1.79	2.43	2.36

\*Boyut ve uzunluk birimi Å'dur.  $R_M^o$  metal atomunun çapı,  $R_B$  ise bor atomunun çapıdır.

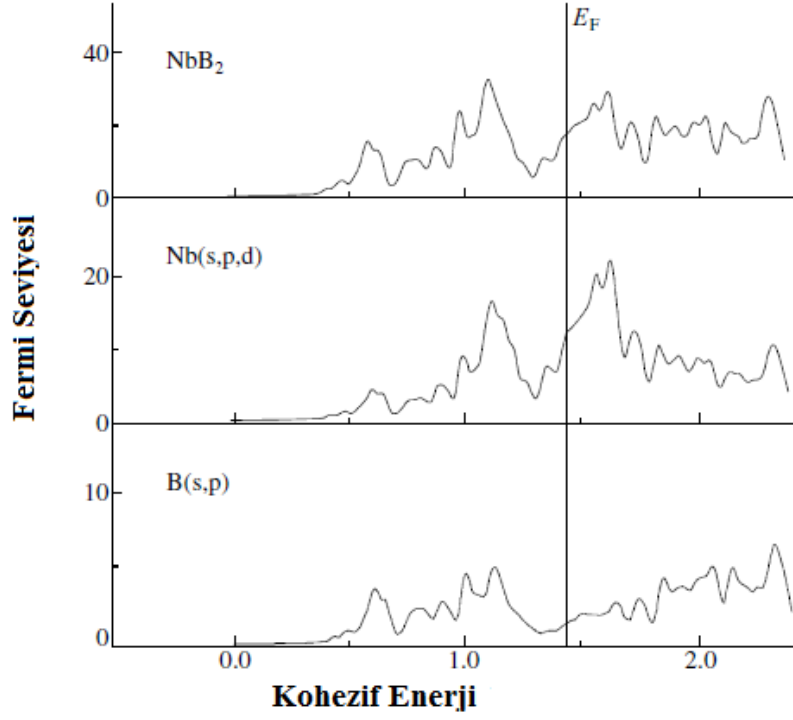
P6/mmm uzay sistemine sahip AlB<sub>2</sub> tipi ikili bir intermetalik bileşik olan magnezyum diborürün süper iletkenlik özelliği keşfedildikten ve süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı (T<sub>c</sub>) 39 K gibi yüksek bir değere çekildiğinden beri bir çok bir çok diğer intermetalik yapılar üzerinde yeni süper iletkenler arayışına başlanmıştır [58, 59]. MgB<sub>2</sub> ile aynı yapıya sahip bir çok diborür ,MB<sub>2</sub> (M=Be, Al, Nb, Mo, Ta, Ti, Hf, V, ve Cr), bulunmaktadır [60]. Diborür bileşikleri bor gibi hafif bir elementin güçlü elektron-fonon etkileşiminden dolayı yüksek T<sub>c</sub> sıcaklığına sebep olabileceği için çok ilgi çekmektedir [58]. Bu nedenle diğer AlB<sub>2</sub> tipi diborürler üzerinde temel olarak yüksek T<sub>c</sub> sıcaklığı üzerine çalışılmaktadır [59]. Bu diborürler arasından olan NbB<sub>2</sub>'nin üstüne 1970'lerden beri bir çok çalışma yürütülmüştür. Yamamoto ve diğ. 5 GPa altında hazırlanan metal-eksik NbB<sub>2</sub> (Nb<sub>1-x</sub>B<sub>2</sub>, x=0-0.48) fazının 9 K üzerinde geçiş sıcaklığına sahip olduğunu bulmuşlar, ancak stokiometrik NbB<sub>2</sub>'nin 3 K altında net bir süperiletkenlik göstermediğini gözlemlemişlerdir [61]. Ayrıca yaptıkları çalışmada x=0.024 olduğunda en yüksek T<sub>c</sub> sıcaklığını 9.2 K olarak ölçmüşlerdir. Joseph ve diğ. Nb<sub>1-x</sub>B<sub>2</sub> alaşımları üzerinde x'in fonksiyonu olarak elektronik yapıdaki ve süperiletkenlik geçiş sıcaklığındaki (T<sub>c</sub>) değişimleri incelemişlerdir. Takeya ve diğ. bir yanma sentezi ile NbB<sub>2</sub>'nin yarı kararlı bir süperiletken fazını üretmişlerdir. Stokiometrik NbB<sub>2</sub>'nin 1.8 K altında hiç süperiletken davranış göstermediğini raporlamışlar, ancak yanma sentezi ile elde edilen Nb<sub>x</sub>B<sub>2</sub> (x=0.67-1.11) fazının 8K üzerinde T<sub>c</sub> sıcaklığı ile süper iletken özelliği gösterdiğini bulmuşlardır [60]. Yaptıkları başka bir çalışmada ise geçiş sıcaklığını hızlı su verme tekniği ile 9 K'ne çıkarmışlardır [62]. Nunes ve diğ. yaptıkları çalışmada NbB<sub>2</sub> fazının homojen olduğu aralık ve yapı hataları üzerine detaylı bir çalışma yürütmüşler, süperiletkenlik özelliklerini manyetik ölçümlerle belirlemişler ve Nb eksik olan örneklerde T<sub>c</sub>≈3.5 K olan süperiletken fazı belirlemişlerdir [55]. Farrell ve diğ. yaptıkları çalışmada süperiletkenlik kritik sıcaklığının 9 K üzerine çıkması için B zengin bir NbB<sub>2</sub> fazının oluşması gerektiğini deneysel olarak gözlemlemişlerdir [63]. Bu durumun Nb boşlukları oluşması yerine B ikililerinin Nb boşluklarına yerleşmesiyle

ilişkilendirmişlerdir. Hesaplamaları doğrultusunda bor ikililerinin bağ enerjilerinin, boşluk yapısına göre daha düşük olduğunu tespit etmişlerdir. Ren ve diğ. yaptıkları çalışmada niyobyum ve bor-eksik faz yapılarının her ikisi üstüne de çalışmışlardır [58]. Bu çalışmadan Şekil 2.9'da NbB<sub>2</sub>'nin stokiyometrik fazının, Nb-eksik, B-eksik ve Nb-B ikisi birlikte eksik fazlarının şematik gösterimi verilmiştir. Yapılan araştırmalar göstermiştir ki niyobyum ve bor boşluklarının her ikisinin de iletkenlik üzerine farklı etkileri bulunmaktadır. Süperiletkenliğin yalnızca niyobyum boşluk fazlarında B-B bağları olduğunda ortaya çıktığı, ancak bor boşluklarında Nb-B bağlarından dolayı süperiletkenliğin bozulduğu iddia edilmiştir.



**Şekil 2.9:** NbB<sub>2</sub>'nin şematik yapısı, stokiyometrik faz (a), Nb-eksik faz (b), B-eksik faz (c), Nb ve B eksik faz (d) [58].

Borürlerin kimyasal kararlılıkları da metal ve bor bağları ile belirlenmektedir [6]. NbB<sub>2</sub> için bölüm 2.1.1'de açıklanan TDOS ve LDOS'a dayanan kohezif enerji-fermi seviyesi diyagramı Şekil 2.9'da verilmiştir. Bu diyagrama göre NbB<sub>2</sub>'nin ( $\nu_{\text{vec}}=3.67 \text{ e atom}^{-1}$ ) bağlanmamış boşluklar kısmi olarak katılırken  $E_f$ 'deki DOS'ler artmaktadır. Geleneksel bant konsepti ile karşılaştırıldığında kimyasal kararlı lup kohezif enerjide ZrB<sub>2</sub>'ye göre daha düşük bir kimyasal kararlılık göstermektedir [6].



**Şekil 2.10:** NbB<sub>2</sub> için toplam ve bölgesel boşluk yoğunluğu.

NbB<sub>2</sub>'nin bir diğer önemli özelliği, reaktifler karşısında davranışı, çözünme ya da parçalanma eğilimi Çizelge 2.10'da özetlenmiştir [11].

**Çizelge 2.10:** Bazı reaktiflerin ZrB<sub>2</sub> üstüne etkisi ve ZrB<sub>2</sub>'nin çözünme/parçalanma davranışı [11].

REAKTİF	KOŞUL	%ÇÖZÜNME YA DA PARÇALANMA
H <sub>2</sub> O	-	-
HCl (1:1)	1 saat	0
HCl+ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1 saat	>50
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1:1)	1 saat	50
HNO <sub>3</sub> (1:1)	1 saat	0
HNO <sub>3</sub> +3HCl	-	0
NaOH (%20)	353 K, 1 saat	25

### 2.2.2 Kullanım alanları

- Niyobyum diborür yüksek ergime sıcaklığı, yüksek termal ve elektriksel iletkenlik, dayanım ve kimyasal kararlılık gibi özellikleriyle yüksek sıcaklık yapısal uygulamaları için en önemli aday konumundadır [50].
- Niyobyum diborür diğer diborürler gibi iyi mekanik (sertlik, kırılma tokluğu, aşınma direnci), termal ve kimyasal özelliklere sahiptir. Ancak üzerinde yapılan araştırmalar süperiletkenlik odaklıdır ve bu alanda kullanılabilir hale getirilmeye çalışılmaktadır [55-63].
- Tunsten katodlar için kaplama malzemesidir [64].
- Alüminyum rafinasyonunda elektrot olarak kullanılır [64].
- Yüksek sıcaklıklarda kullanılan çeliklerde yüksek çekme mukavemeti sağlamaktadır [64].

### 2.2.3 Üretim yöntemleri

NbB<sub>2</sub>'nin üretim yöntemleri aşağıdaki başlıklar altında toplanabilir.

- Elementlerden üretim
- Borotermik redüksiyon
- Karbotermik redüksiyon
- Yüzdürme bölgesel yöntem
- Kimyasal buhar biriktirme

#### Elementlerden üretim:

Elementer bor ve niyobyum arasındaki reaksiyonlara dayanmaktadır ve genellikle süperiletken üretmek üzere tercih edilmiştir.

Junier ve diğ. Nb-B sistemine ait faz diyagramı üzerinde yeni datalar elde etmek için yeni bir teknik geliştirmişlerdir. Nb ve B elementlerini saf argon altında ark ile ısıtarak ergitmişler ve %16 ve %40 B içeren Nb katı eriyiği ve çok az katı eriyik içeren NbB fazlarını dökmüşler. Sonradan 16 saat boyunca 1700°'de ısıtılma tabii tutmuşlardır. %40 B içeren Nb<sub>3</sub>B<sub>2</sub> fazını elde etmişlerdir [52].

Takashi ve diğ. Nb ve B parçalarını 1:3 ağırlık oranında ark fırınında eriterek NbB<sub>2</sub> hazırlamışlar ve süperiletkenlik özelliğini keşfetmişlerdir [60]. Niyobyum diborürün ark fırınında hazırlandığı bir diğer çalışma ise yine süperiletkenlik özelliği üzerinde çalışmak için Nunes ve diğerleri tarafından gerçekleştirilmiştir [55].

Takeya ve diğ. yanma reaksiyonuyla Nb ve B tozlarından NbB<sub>2</sub> hazırlamıştır. Başlangıç reaksiyonu ark ile argon atmosferinde ateşlenmiştir. Oluşan faz süperiletkendir.

Yeh ve Chen niyobyum borürler üzerine SHS tekniğini tercih ederek çalışmışlardır. Elementel hammaddelerden yola çıkarak NbB ve NbB<sub>2</sub> sentezlemişlerdir. Pişme öncesi yoğunluğun, ön ısıtma sıcaklığının ve başlangıç stokiyometrisinin yanma karakteristiğine ve dolayısıyla sonuç ürününe olan etkisi üzerine çalışmışlardır. 200-300°C ön ısıtma yapmışlar ve artan ön ısıtma sıcaklığının yanma ısını artırdığını gözlemlemişlerdir. NbB için Nb:B=1:1, NbB<sub>2</sub> için Nb:B=1:2 olarak seçildiğinde az miktarda farklı fazlarla birlikte bu hakim yapıları elde etmişlerdir [65]. Yeh ve Chen ayrıca sıkıştırılmış elementel Nb ve B tozlarının yanma senteziyle değişik stokiyometrilere Nb<sub>3</sub>B<sub>2</sub>, NbB, Nb<sub>5</sub>B<sub>6</sub>, Nb<sub>3</sub>B<sub>4</sub> ve NbB<sub>2</sub> fazları içeren niyobyum borürler ürettiklerini raporlamışlardır [50].

Iizumi ve arkadaşları mekonokimyasal olarak 1:2 oranında Nb ve B tozu karışımından 20:1 bilya:toz oranında gezegen tipli öğütücüde NbB<sub>2</sub> sentezlemişlerdir. Bilya büyüklüklerinin, prosesin süresini etkilemesinden dolayı üretimi kayda değer bir biçimde etkilediğini belirtmişlerdir. 5, 9 ve 16 mm çaplı bilyalarla, NbB<sub>2</sub>'nin oluşumunu sırasıyla 50, 30 ve 20 saat olarak ölçmüşler. Ayrıca artan bilya boyutuyla tane boyutunun da arttığını belirlemişlerdir [66].

#### Borotermik Redüksiyon:

Genellikle oksitli metal hammaddesinin bor ile redüksiyonuna dayanmaktadır. Daha önce de belirtildiği gibi pahallı bir ürün olan bor bor oksite dönüştürüldüğü için ekonomik olmayan bir yöntemdir.

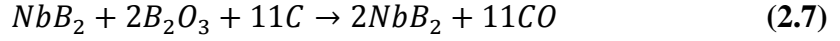
Peshev ve diğ. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>'in B ile reaksiyonu sonucu niyobyum borürler elde etmişlerdir [67]. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ve B'un stokiyometrik olarak karıştırılıp peletler haline getirilmesi ve bu pelelerin 1000-1750°C'lik sıcaklık aralığında vakum altında pişirildiği deneyler sonucunda, 1 saat boyunca 1650°'de pişirildiğinde reaksiyon 2.6 uyarınca NbB<sub>2</sub> elde edilmiştir.



NbB<sub>2</sub> ayrıca, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ve B tozlarının stokiyometrik olarak karıştırılıp 3000°C'ye ısıtılıp ardından Ar altında ark plazma ile 2000°C'de tavlanması sonucunda da reaksiyon 6 uyarınca elde edilmiştir [68].

### Karbotermik Redüksiyon:

NbB<sub>2</sub>'nin karbotermik olarak üretimi Maeda ve diğ. tarafından gerçekleştirilmiştir [69]. Yapılan çalışmada Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve C toz karışımından boru biçiminde reaktörde 1800°C'de reaksiyon 2.7'ye göre NbB<sub>2</sub>'nin karbotermal reaksiyonunu gerçekleştirmişlerdir.



Karbotermal çalışmada aglomerasyona bağlı partilül boyutu büyümesinin azaldığı ve mikrokristal yapının elde edildiği yöntemin avantajları olarak belirtilmiştir.

### Yüzdürme Bölgesi Yöntem:

Bu yöntem genellikle, toz hammaddeden başlayarak tek kristal üretmek üzere kullanılmıştır.

Nanoka ve diğ. yüzdürme bölgesel yöntemi kullanarak %99 saflıkta NbB<sub>2</sub> tozlarından başlayarak radyo dalgaları ile tek kristal büyütmüşlerdir [70]. 1900°C'de sinterlenmiş çubuklar beslenmiş ve Ar altında yüksek frekansta sistemin ısıtılmasıyla tek kristal büyütmesi başarılmıştır. Sonuçlar, tek kristal büyütme prosesi sırasında aşırı ısıtma sebebiyle niyobyum borürün Nb<sub>3</sub>B<sub>4</sub> gibi bor eksikli fazları oluşmuş olduğunu göstermiştir.

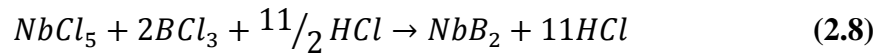
Otani ve diğ. yaptıkları yüzdürme bölgesel yöntemle NbB<sub>2</sub> tek kristali üretme çalışmalarında hammadde olarak NbB<sub>2</sub> ve B tozu karışımını kullanmışlardır. 200 MPa'la preslenip 1700°C'de Ar altında ısıtılmasıyla elde edilen çubuklar kullanılmıştır. Ergimiş zonun kompozisyonu kontrol edilerek tane sınırları ve yönelmeler olmayan faz elde edilmiştir [71].

### **2.2.4 Gaz fazdan üretim**

V B grubu metallerin –Nb ve Ta- CVD tekniği ile üretimi IV B grubundaki metallerin üremine göre daha zordur [54]. Çünkü oluşan çökelti içinde serbest metal oluşumundan kaçınılması çok zordur. Saf borür üretimi, bromürlerin 1500°C'de üzeri sıcaklıklarda ve düşük basınçta eş zamanlı olarak çöktürülmesi ya da korürlerinin gaz karışımının 700-800°C'de reaktöre girmeden önce ön ısıtılmasıyla gerçekleşebilir. Ayrıca bor kaynağı olarak diboran kullanılmasıyla da serbest metal oluşumu önlenir [54].

NbCl<sub>5</sub> metal klorürü 900°C üzeri sıcaklıklarda hidrojen ile redüklenebilmektedir [72]. Bu redüksiyona dayanarak literatürde niyobyum üzerine yapılmış olan CVD sentezi çalışmaları genellikle metalik niyobyum üretimine yöneliktir. Liu ve diğ. SiC altlık üzerine NbCl<sub>5</sub> tuzunun hidrojen ile redüksiyonuna dayanarak Nb kaplama yapmışlardır [73]. Garbis ve diğ. plazmakimyasal proses ile pilot ölçekli sistemde Nb nanotozu üretmiştir [74]. Zhu ve diğ. ; Garbis ve diğ, sistemin muzdarip olduğu yüksek sıcaklık ve yüksek hidrojen konsantrasyonu gibi sorunları aşmak için Fact-Sage ile detaylı bir modelleme çalışması yapıp 950° de 1/120=H/NbCl<sub>5</sub> gaz oranında %96 verimle homojen partikül boyutuna sahip Nb tozu elde etmişlerdir [75].

Kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle NbB<sub>2</sub> üretimi üzerine Motojima ve diğ. kendi dizayn ettikleri CVD rektörüyle çalışmışlardır [64]. NbB<sub>2</sub>'yi, NbCl<sub>5</sub>-BCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>-Ar sisteminde 950-1200°'lik sıcaklık aralığında kuvars altlık üzerinde reaksiyon 2.8'e göre sentezlemişlerdir. Bor kaynağı olarak yerinde klorlanmış B<sub>4</sub>C ve niyonyum kaynağı olarak klorlanmış folyo kullanmışlardır. 900°C sıcaklıkta yapılan denyede sadece elementer bor elde etmişlerdir. Sıcaklık artırıldıktan sonra 950-1050°C aralığında kuvars yüzeyinde homojen bir film oluşturmuşlardır. 1050-1200°C aralığında ise sütun şeklinde kristaller elde etmişlerdir. 1200°C üzeri sıcaklıklara çıkıldığında niyobyum diborürün altlık malzemesi olan kuvars ile reaksiyona girdiğini ve reaksiyon ürünü olarak Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> formunu oluşturduğunu tespit etmişlerdir. Deneyler sırasında farklı gaz karışım kompozisyonlarında çalışmışlar ve kendi sistemleri için hacimce %2.5-5.5 BCl<sub>3</sub> ve %2.5-5.5 NbCl<sub>5</sub> karışımının optimum NbB<sub>2</sub> büyütme sıcaklığı olduğunu belirlemişlerdir.



Peshev hazırladığı çalışmada niyobyumu da içeren bazı borürlerin CVD'si üzerine termodinamik modellemeler yapmıştır. Yaptığı çalışmada Nb kaynağı olarak NbCl<sub>5</sub> ve bor kaynağı olarak BCl<sub>3</sub>, BBr<sub>3</sub> ve boran fazları kullanmıştır. Yapılan çalışmada Gibbs Serbest Enerji Diyagramı oluşturulmuştur. Termodinamik olarak NbB<sub>2</sub> üretimi için Nb kaynağı olarak bromür fazlarının klorür fazlarından daha avantajlı olduğu ayrıca bromür fazının daha uçucu olduğu belirtilmiştir. Elde edilen garfiklere göre boran fazları da reaksiyonları kolaylaştıran bor kaynağıdır [76].

### 2.2.5 NbB<sub>2</sub>'nin sinterlenmesi

Yamamoto ve diğ. yüksek basınçta ürettikleri süperiletken Nb<sub>1-x</sub>B<sub>2</sub> fazından tozlar üretmişler ve basınç altında sinter uygulamışlardır. Elde edilen toz BN tüp içinde 1-5 GPa basınç altında 0.5-2 saat boyunca sinterlenmiştir. Nb<sub>0.84</sub>B<sub>2</sub> fazı tozların 1200°C'de 5GPa basınç altında 30 dakikada sinterlenerek 9.1 K altında süperiletken olduğunu keşfetmişlerdir. Nb<sub>0.76</sub>B<sub>2</sub> fazının ise aynı koşullarda 9.2 K altı sıcaklıklarda süperiletken olduğunu gözlemlemişlerdir [61].

Bir diğ. süperiletken uygulamasına yönelik NbB<sub>2</sub> sinter malzeme üretimi çalışması Ren ve diğ. tarafından yapılmıştır [58]. Başlangıç malzemeleri peletler halinde preslenmiş ve 600-1400°C aralığında 72 saat boyunca sinterlenmiştir. 700-1200°C sıcaklık aralığında uygun B ve Nb oranıyla yapılan sinterlemede Nb<sub>0.83</sub>B<sub>2</sub> bileşimi elde etmişler ve 9.9 K T<sub>c</sub> sıcaklığında süperiletken özellik tespit etmişlerdir.

Sairam ve diğ. 1200°C'de stokiometrik oranda Nb ve B tozlarından elde ettikleri NbB<sub>2</sub>'ye 1700-1900°C aralığında 30-70 MPa'lık basınç altında SPS uygulamışlardır [77]. 1900°C sıcaklıkta, 15 dakika boyunca 70MPa basınç altında %97.7 yoğunlukta yapı elde etmişlerdir. Artan sıcaklık, basınç ve sinterleme süresi ile NbB<sub>2</sub>'nin sinterlenebilirliğinin arttığını gözlemlemişlerdir. En yoğun yapıda sertlik 20.25 GPa, kırılma tokluğu 4 MPa·m<sup>1/2</sup> ve elastik modülü 539 GPa olarak ölçülmüştür.

Matsumadaire ve diğ. ürettikleri NbB<sub>2</sub> tozlarını 4GPa basınçla presleyip 1600°C'de 15 dakika boyunca sinterlemişler ve tez faz 2600 Vickers sertliğe sahip %98 yoğun bir yapı elde etmişlerdir [78].



### 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

#### 3.1 Termodinamik İncelemeler ve Hammadde Seçimi

Yapılan literatür araştırmasından elde edilen veriler doğrultusunda, gaz fazdan redüksiyon ile zirkonyum diborür ve niyobyum diborür üretimine yönelik olarak kullanılan hammadeler arasından deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere en uygun olanları seçilmiştir. Bu hammadde seçimleri yapılırken reaksiyonların olurluğu ile ilgili olarak termodinamik incelemeler FactSage<sup>TM</sup> programı ile modellenmiş ayrıca literatürde verilen çalışmalar baz alınmıştır. Ayrıca kullanılacak hammaddelerden son ürüne gidilirken katmedeğerin yüksek olmasını sağlamak amacıyla hammaddelerin maliyeti de göz önünde bulundurularak ucuz başlangıç maddelerinin seçimine ve bu seçilen hammadeler ışığında proses tasarımı gerçekleştirilmesine dikkat edilmiştir.

Kimyasal buhar biriktirme yönteminin; ucuz hammaddelerden sentez, ileri teknoloji seramik malzemelerin yüksek safiyette üretimi, son ürün safiyetini belirleyen tek şeyin giriş gazlarının saflığı olması, homojen kaplama imkanı sağlaması ve ince taneli yapı oluşturmaya elverişli olması onu diğer üretim yöntemlerinden üstün kılmaktadır[94]. Bu özelliklerinden ötürü bu tez çalışmasında tercih edilen üretim tekniğidir. Kullanılan hammadeler üretim yöntemine uygun olarak sisteme gönderildiğinde homojen bir reaksiyon olması için girdiler gaz halde olmalıdır. Bundan dolayı gaz ya da kolay gazlaştırılarak sisteme beslenecek olan hammaddeler tercih edilmelidir.

Literatür çalışmaları göstermektedir ki metal halojenürlerin bor kaynağı ve hidrojenle ya da direkt boran gazlarıyla redüksiyonu ile metal borürler oluşmaktadır. Çizelge 3.1'de metal halejenürlerin molekül ağırlıkları ve ağırlıkça metal içerikleri verilmiştir.

Listelenmiş hammaddeler içinde metal içerikleri düşük ve aşırı toksik olmaları nedeniyle daha ağır halojenüre sahip olan metal bromürler ilk olarak elenen ve tercih edilmeyen hammaddelerdir.

Verilen Çizelgeye göre en yüksek metal içeriğine ve düşük molekül ağırlığına florürler sahiptir ve kolay uçucu olmalarından dolayı da en uygun aday gibi durmaktadır. Ancak florürler hidrojen ile redüksiyon sonrasında HF gazı açığa çıkarılır ve açığa çıkan HF gazı korozif özelliğinden dolayı rekatör iç malzemesi seçimini kısıtlamaktadır.

Örneğin SiO<sub>2</sub> yapılı kuvars, alüminyum silikat ve alümina gibi refrakter yapılı malzemeler böyle bir reaktörde kullanılmazlar. Bunun dışında florürler ham metal elde edildikten sonra özel olarak üretilen bir son ürün niteliğindedir ve bu da fazladan bir üretim maliyeti getirmektedir. Çünkü son ürün olan saf metal tekrar bir ara ürün haline getirilip sisteme beslenmektedir. Florinasyon yapılmaya karar verilirse; büyük endüstriyel çapta klorinasyon fırınları vardır (örneğin Titanyum, zirkonyum, Niyobyum klorinasyon fırınları) ancak bu boyutta florinasyon fırınları yoktur. Bu teknolojinin florürlerden başlayarak endüstriyel çapta metal üretimine uyarlanması mümkün görülmemektedir. Ayrıca flor kaynağı HF, NaF'den elde edilmektedir ve hammaddesinin kullanım alanlarından dolayı (örneğin alüminyum elektrolizi) florürler çok kıymetli ve pahalı hale gelmektedir [79].

**Çizelge 3.1:** Metal halejenürlerin molekül ağırlıkları ve % ağırlıkça metal içerikleri.

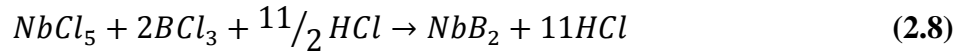
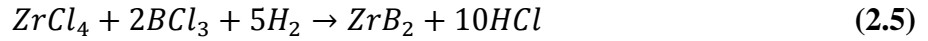
Metal Halejenür	Molekül Ağırlığı (g/mol)	% Ağırlıkça Metal İçeriği
ZrF <sub>4</sub>	167	54
ZrCl <sub>4</sub>	233	39
ZrBr <sub>4</sub>	410	22
ZrI <sub>4</sub>	598.8	14
NbF <sub>5</sub>	187.8	49
NbCl <sub>5</sub>	270	34
NbBr <sub>5</sub>	492	18.8
NbI <sub>5</sub>	724.4	12.7

Klorürlü hammaddelere gelince zirkonyum ve niyobyum için klorürlü hammaddeler metal ya da metal sünger elde etmek için çoğu zaman bir ara üründür ve klor en kolay ulaşılabilir halojenürlerden biridir [79, 80]. Wang , Pierson ve Motojima'nın tasarladıkları sistemlerinde ki gibi metal talaşı ya da süngerinin yerinde klorlanması son ürünü (metal) tekrar ara ürün haline getirdiği için ekonomik avantajı ortadan kaldırmaktadır [40, 41, 46, 64]. Ayrıca metallerin klorinasyonunun %100 verimle gerçekleştirmediği sürece tanımlı bir gaz debisinin oluşması düşünülemez. Hem yüksek metal içeriğine sahip olması hem de bir ara ürün olmasından ötürü metal klorürlerin tuzları en uygun metal kaynağı olarak seçilmiştir.

Bor kaynağı olarak yaygın kullanılan halejenürler ve boran fazları arasında, (boran fazlarının depolanamaması, yerinde üretime ihtiyaç duyması ve patlayıcı

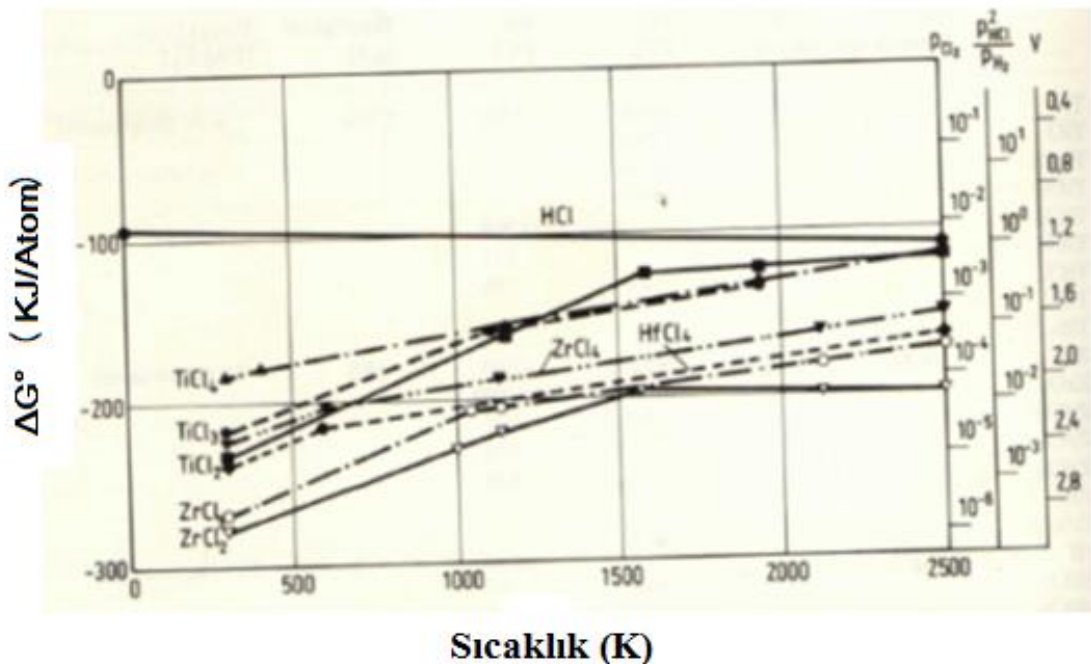
özelliğ göstermesinden ötürü) halojenürler seçilmiştir. Halojenürler arasında en düşük kaynama noktasına sahip ( $T_B = 12.5^\circ\text{C}$ ), oda sıcaklığında gaz olan ve florürden sonra en çok bor içeriğine sahip  $\text{BCl}_3$  gazı tercih edilmiştir. Motojima'nın sistem tasarımında "klorlanmış bor karbür"ün bor kaynağı olarak kullanıldığı belirtilmektedir [41, 64]. Ancak kastedilen bor trilorür gazı üretimi reaksiyon ortamında yapıldığında ortam basıncının gereksiz yere artırıldığı düşünülmektedir; çünkü bor karbür klorinasyonundan sadece bor triklorür değil karbon tetraklorür ( $\text{CCl}_4$ ) ve fosgen ( $\text{COCl}_2$ ) gazlarında oluşur [81]. Bromürler ise, Pevhev'e [76] göre klorürlerden daha avantajlı olsa da zehirli olmalarından ötürü tercih edilmemiştir.

Seçilen hammaddelerin reaksiyon 2.5 ve 2.8'e göre kızgın altlık yüzeyinde reaksiyona girerek borür üretimi üzerine FactSage™ termodinamik modellemeleri gerçekleştirilmiştir.



### 3.1.1 $\text{ZrCl}_4\text{-BCl}_3\text{-H}_2$ sistemi:

Zirkonyum tetraklorürün hidrojen ile redüksiyonu bulunmamaktadır [72]. Şekil 3.1'deki  $\Delta G^\circ/T$  diyagramında da görüleceği gibi  $\text{ZrCl}_4$  gazı  $\text{H}_2$  ile redüklenerek Zr elde edilemez.



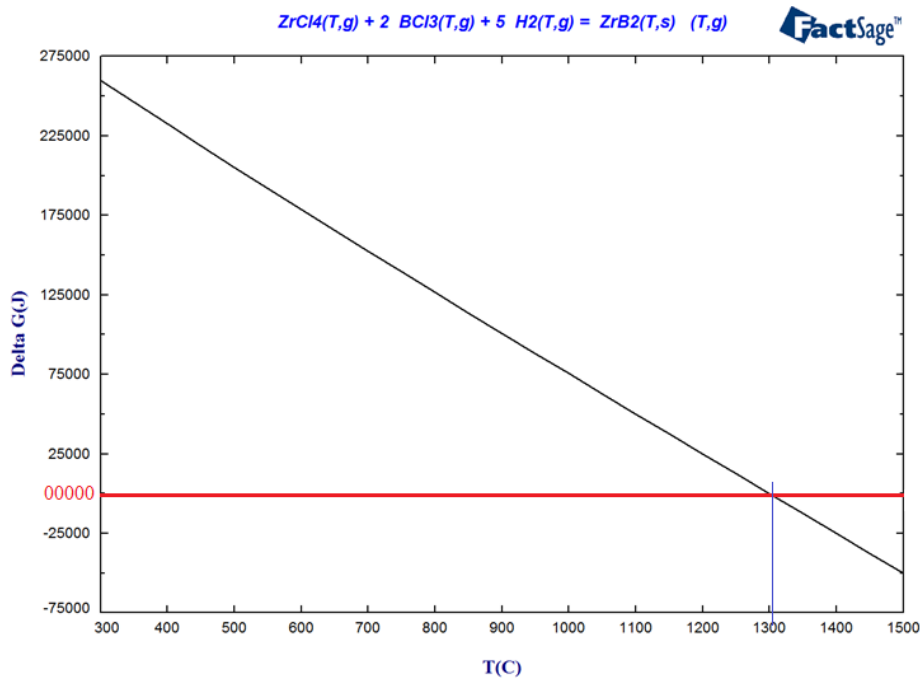
Şekil 3.1:  $\text{ZrCl}_4$ 'ün  $\text{H}_2$  ile redüksiyonunun  $\Delta G^\circ/T$  diyagramı [72].

Bu sistem FactSage™ programında oluşturulduğunda ise Şekil 3.2’de verilen Çizelge çıktı olarak alınmaktadır. Programda oluşturulan reaksiyon ürün listesinde zirkonyumun ürün olarak oluşmadığı görülmektedir ve olmayan bir reaksiyon olduğu için grafiği çizilememektedir.

#	Species	Mole (min)	Mole (max)	Fraction (min)	Fraction (max)	Activity (min)	Activity (max)
2	FactPS-H2(g)	2.0708E-19	9.9664	2.0704E-19	0.903276	2.0712E-19	0.903451
11	FactPS-ZrCl4(g)	0.934842	0.999803	8.4727E-02	0.999607	8.4740E-02	0.999607
5	FactPS-HCl(g)	9.9995E-10	6.6020E-02	9.9975E-10	1.2709E-02	1.0002E-09	1.2713E-02
10	FactPS-ZrCl3(g)	1.9701E-04	6.4291E-02	1.9697E-04	1.2615E-02	1.9697E-04	1.2616E-02
1	FactPS-H(g)	5.1630E-14	1.1894E-03	5.1620E-14	1.0779E-04	5.1620E-14	1.0781E-04
9	FactPS-ZrCl2(g)	7.6091E-09	8.6663E-04	7.6076E-09	7.8545E-05	7.6076E-09	7.8557E-05
3	FactPS-Cl(g)	2.9757E-06	1.9426E-04	5.5641E-07	1.9423E-04	5.5650E-07	1.9423E-04
4	FactPS-Cl2(g)	1.2500E-10	1.3802E-06	1.1329E-11	1.3799E-06	1.1333E-11	1.3804E-06
8	FactPS-ZrCl(g)	1.4742E-14	5.8602E-07	1.4739E-14	5.3112E-08	1.4739E-14	5.3120E-08
7	FactPS-ZrH(g)	2.5825E-30	7.4828E-11	2.5819E-30	6.7818E-12	2.5819E-30	6.7829E-12
6	FactPS-Zr(g)	6.8643E-22	9.5231E-12	6.8629E-22	8.6310E-13	6.8629E-22	8.6323E-13
12	FactPS-Zr(s)	0	0	0	0	3.0614E-10	0.385076
13	FactPS-Zr(s2)	0	0	0	0	3.4058E-10	0.428395
14	FactPS-ZrH2(s)	0	0	0	0	6.6135E-32	3.6286E-04
15	FactPS-ZrCl2(s)	0	0	0	0	7.8689E-10	8.1256E-06
16	FactPS-ZrCl3(s)	0	0	0	0	1.5694E-07	1.0051E-05
17	FactPS-ZrCl4(s)	0	0	0	0	4.9226E-07	5.8067E-06
18	SGTE-Zr(s)	0	0	0	0	3.4615E-10	0.435394
19	SGTE-Zr(s2)	0	0	0	0	3.8124E-10	0.479537

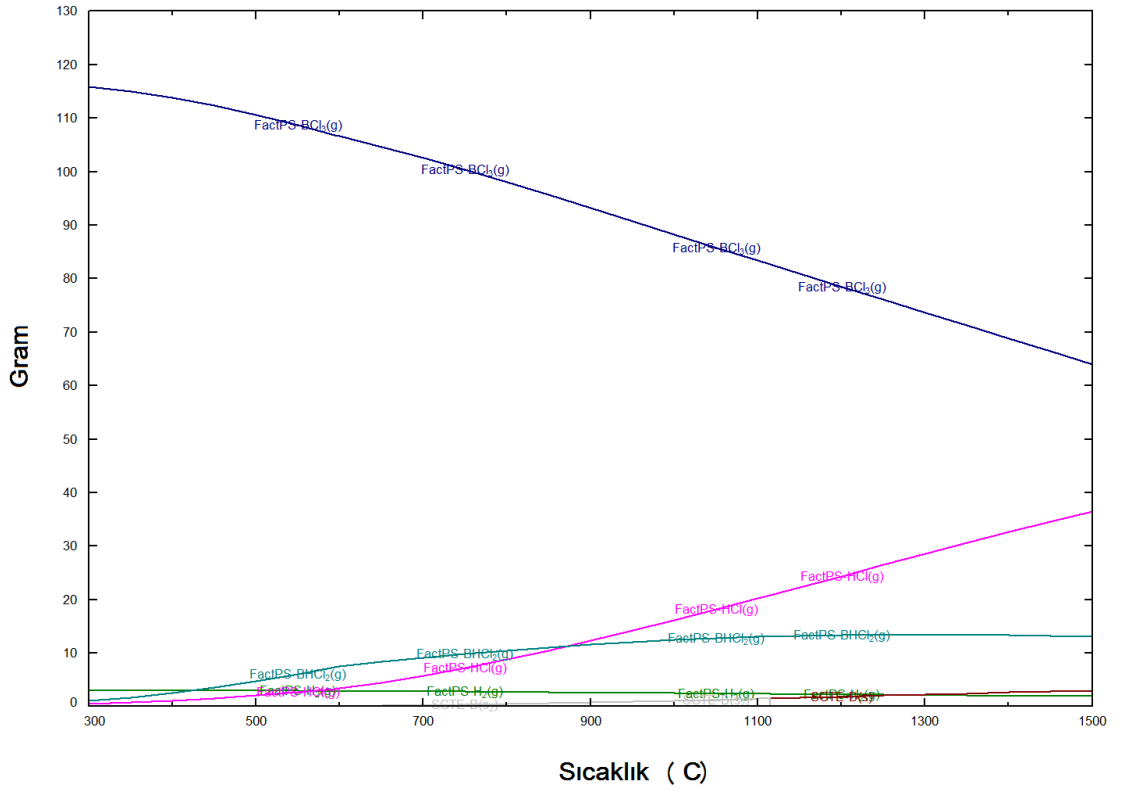
Şekil 3.2: ZrCl<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> sisteminin Fact-Sage™ modellemesinde oluşan ürün listesi.

Reaksiyon 5’e göre ZrCl<sub>4</sub>-BCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub> sisteminin ΔG°/T diyagramı oluşturulmak istendiğinde ise Şekil 3.3’deki diyagram elde edilmektedir. Şekil 3.3’deki ΔG°/T diyagramında da görüldüğü gibi termodinamik olarak ZrCl<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> redüksiyonu gerçekleşmemesine rağmen 1300°C üzeri sıcaklıklarda ZrB<sub>2</sub> üretimi mümkün olmaktadır.



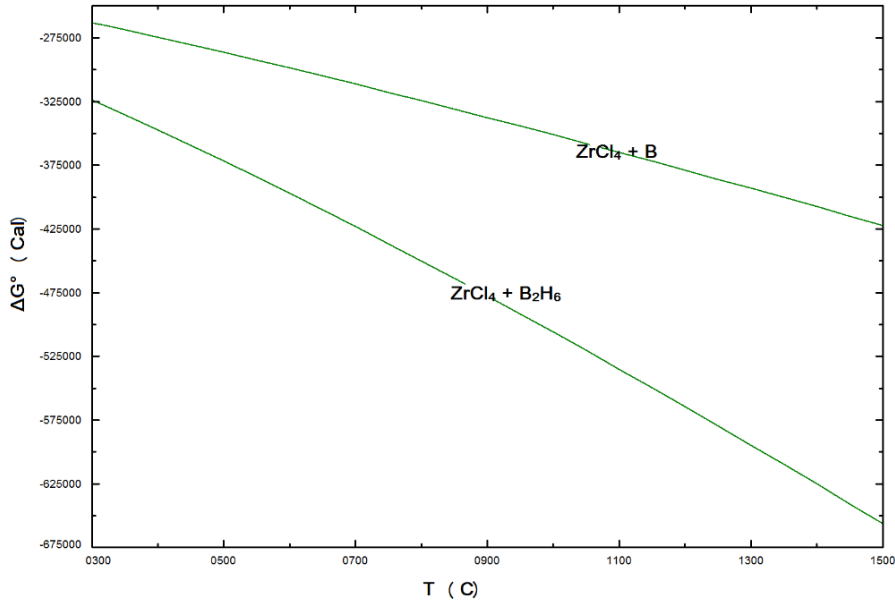
Şekil 3.3: ZrCl<sub>4</sub> + 2BCl<sub>3</sub> + 5H<sub>2</sub> → ZrB<sub>2</sub> + 10HCl reaksiyonuna göre ΔG°/T diyagramı.

Bor triklorürün hidrojen ile redüksiyonu vardır ve labaratuvarımızda daha önce CVD yöntemi kullanılarak  $\text{BCl}_3\text{-H}_2$  sistemine dayalı elementer bor üretimi bir yüksek lisans tezinde detaylı olarak incelenmiş ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir [82]. Ayrıca Miktar/Sıcaklık diyagramı üzerinde bor oluşumunun Gibbs Enerji Minimizasyonuna dayalı detaylı Fact-Sage incelemesi Şekil 3.4'te verilmiştir.



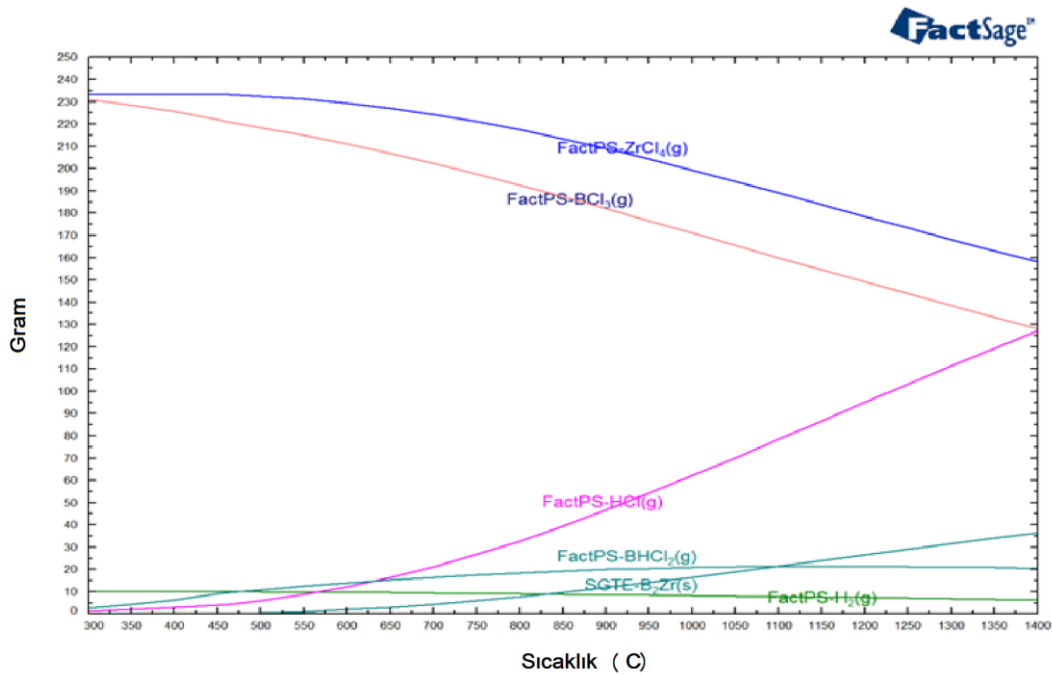
**Şekil 3.4:** Gibbs Enerji Minimizasyonuna dayalı olarak  $\text{BCl}_3\text{-H}_2$  sisteminde Miktar/Sıcaklık diyagramı üzerinde bor oluşumu.

Zirkonyum tetraklorürün hidrojen ile redüksiyonu mümkün değilken toplam reaksiyonun gerçekleşmesininin,  $\text{ZrCl}_4$ 'ün redüksiyonunun  $\text{H}_2$  ile değil  $\text{BCl}_3$ 'ün  $\text{H}_2$  ile redüksiyonu sırasında oluşan ara fazlar ve redüklenen B'un bir klor köprüsü görevi görmesi sayesinde olduğu anlaşılmaktadır. Zirkonyum tetraklorürün hidrojen ile redüksiyonu mümkün değilken toplam reaksiyonun gerçekleşebilmesininin ( $\text{H}_2$  ile  $\text{BCl}_3$  redüksiyonundan gelen ara fazların ve B'un bir klor köprüsü yapmaları sayesinde) mümkün olduğu anlaşılmaktadır.  $\text{ZrCl}_4$ 'ün  $\text{B}_2\text{H}_6$  ve B ile redüksiyonunu görmek amacıyla  $\Delta G^\circ/T$  diyagramı çizilmiştir (Şekil 3.5). Yani bu toplam olarak verilen reaksiyonun oluşumu bor üzerinden kurulu olan reaksiyon zinciri sayesinde.



Şekil 3.5:  $ZrCl_4$ 'ün  $B_2H_6$  ile ve B ile  $\Delta G^\circ/T$  diyagramı.

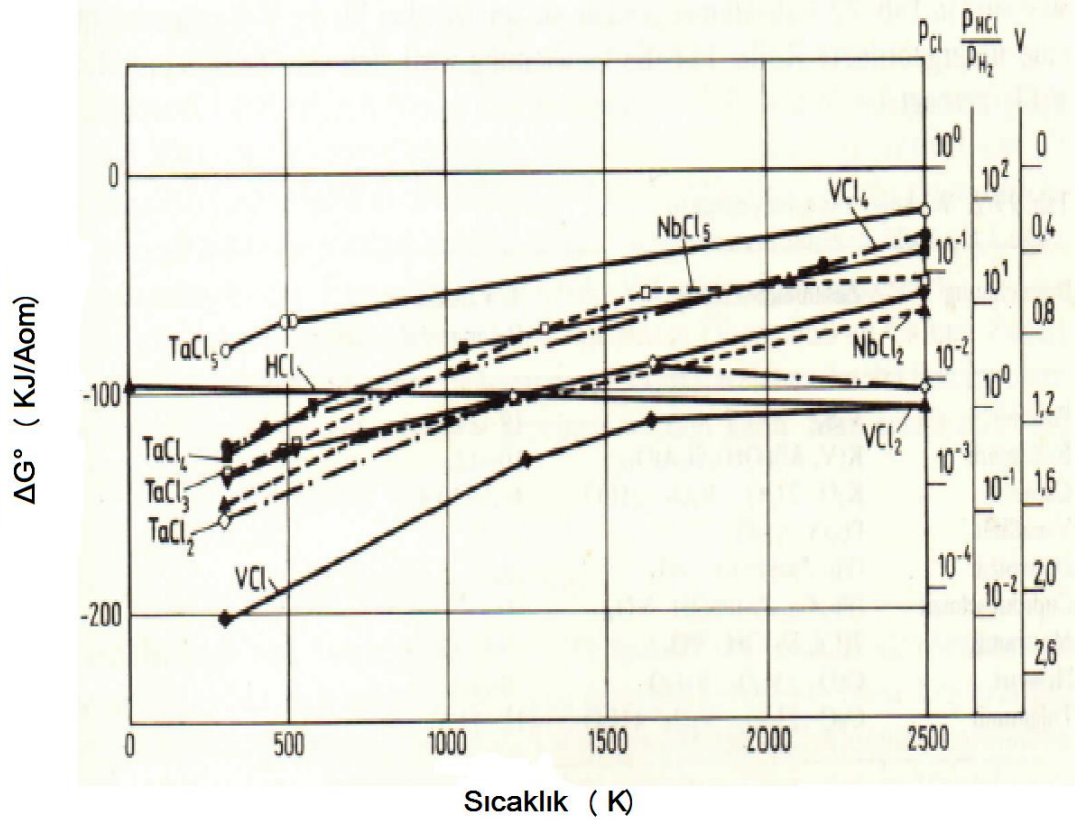
Gibbs Serbest Enerji Minimizasyonu kullanılarak  $ZrCl_4$ - $BCl_3$ - $H_2$  sisteminin harcanan gaz miktarı ve sıcaklık üzerinden diyagramı modellendiğinde Şekil 3.6'daki diyagram elde edilmiştir. Oluşturulan diyagramda  $ZrB_2$  oluşum sıcaklığının yaklaşık  $600^\circ C$  olduğu ve  $\Delta G^\circ/T$  diyagramındaki gibi çok daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Bu kadar düşük sıcaklıkta ürün oluşturulması reaksiyon sırasında oluşan ara fazların da reaksiyonu desteklediği ve  $1300^\circ C$ 'den daha düşük sıcaklıklarda da ürün elde edilebileceğini göstermektedir.



Şekil 3.6: Gibbs Serbest Enerji Minimizasyonuna göre  $ZrCl_4$ - $BCl_3$ - $H_2$  sisteminin miktar/sıcaklık diyagramı.

### 3.1.2 NbCl<sub>5</sub>-BCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub> sistemi:

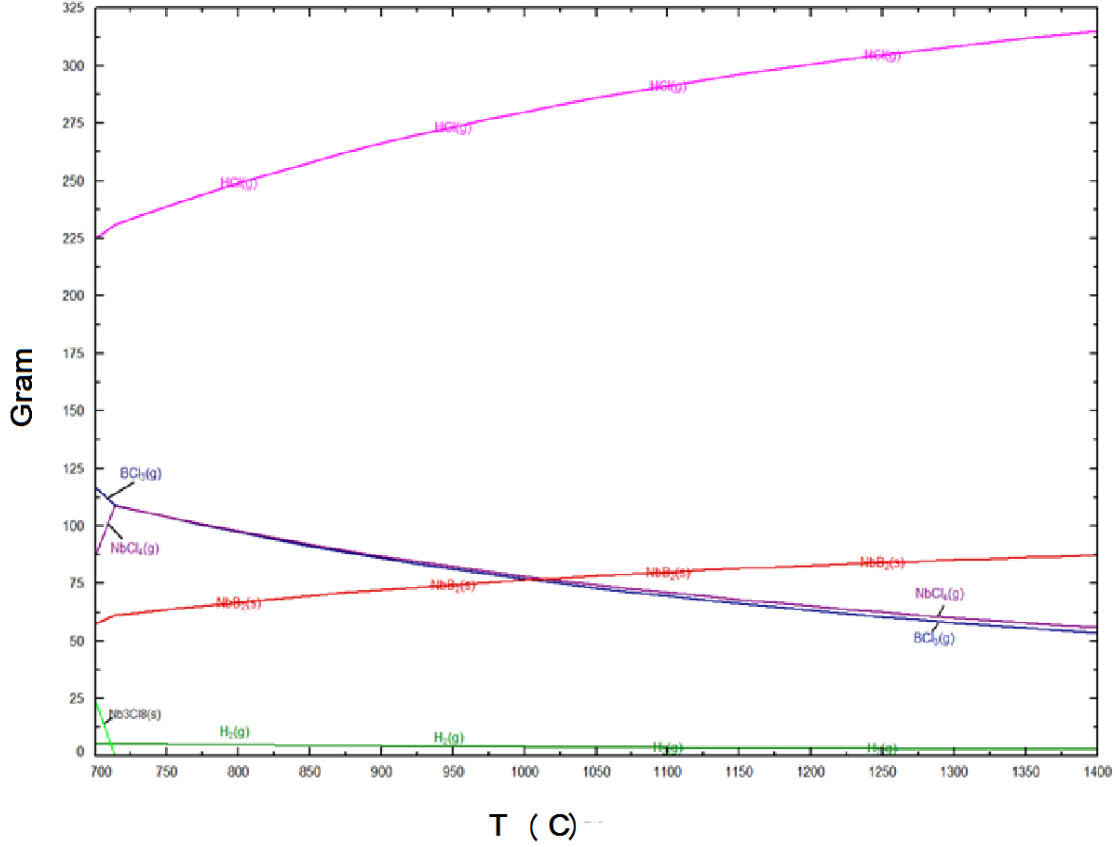
Niyobyum pentaklorürün hidrojen ile 900°C üzeri sıcaklıklarda redüksiyonu vardır. Şekil 3.7’de NbCl<sub>5</sub>-H<sub>2</sub> redüksiyonunun gösteren  $\Delta G^\circ/T$  diyagramı verilmiştir.



Şekil 3.7: NbCl<sub>5</sub>'in H<sub>2</sub> ile redüksiyonun  $\Delta G^\circ/T$  diyagramı [72].

Gibbs Serbest Enerji Minimizasyonu kullanılarak NbCl<sub>5</sub>-BCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub> sisteminin harcanan gaz miktarı ve sıcaklık üzerinden diyagramı modellendiğinde Şekil 3.8'deki diyagram elde edilmiştir. Oluşturulan diyagramda görüleceği gibi NbCl<sub>5</sub> ve BCl<sub>3</sub> birlikte azalma göstermekte ve NbB<sub>2</sub> ve HCl artmaktadır. NbB<sub>2</sub> oluşum sıcaklığı yaklaşık 700°C civarındadır. Bu kadar düşük sıcaklıkta ürün oluşturulması ve gazların paralel olarak azalması Nb ve B'nin hidrojen redüksiyonuna bağlı olarak elementer oluşabiliyor olmalarıdır.

NbCl<sub>5</sub> ve BCl<sub>3</sub> gazlarının her ikisinde H<sub>2</sub> ile redüksiyonu bulunduğu için sisteme beslenen gazların stokiometrik oranda olması ve bu oranda sabit kalması büyük bir önem taşımaktadır. Aksi halde, stokiometri fazlası beslenen gazlar redüksiyon sonrası yapıda elementer Nb ya da B bırakabilir.

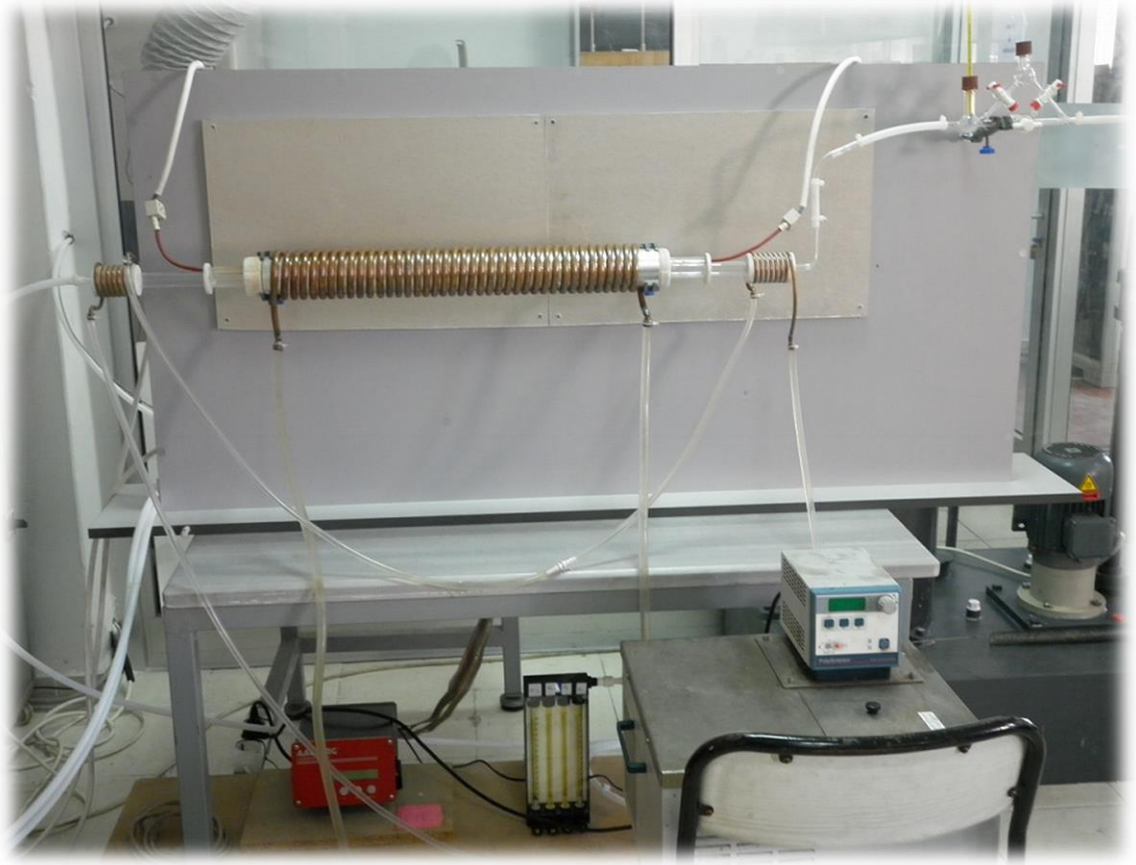


**Şekil 3.8:** Gibbs Serbest Enerji Minimizasyonuna göre  $\text{NbCl}_5\text{-BCl}_3\text{-H}_2$  sisteminin miktar-sıcaklık diyagramı

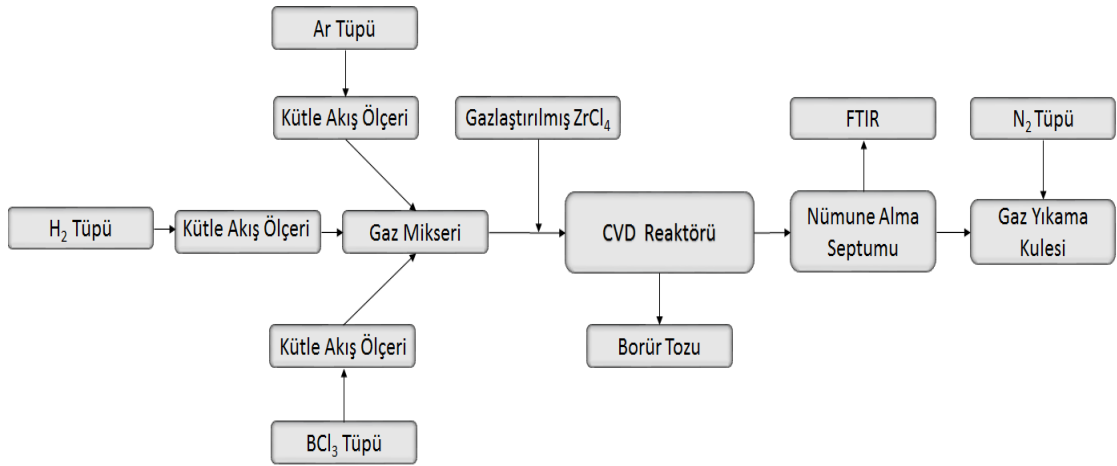
### 3.2 Sistem ve Proses Tasarımı

Gaz fazdan redüksiyon reaktörünün, ana kısmı daha önce laboratuvarlarımızda gerçekleştirilen 2009-Ç0241 numaralı BOREN projesi kapsamında elementer bor üretimine uygun olarak tasarlanmış ve kullanıma alınarak elementer saf bor tozu üretimi gerçekleştirilmiştir. Proje çerçevesinde tasarlanan reaktörde  $\text{BCl}_3\text{-H}_2\text{-Ar}$  gaz karışımının gaz mikserinden geçirilerek sisteme başarılı olarak beslenmesi sağlanmıştı (Şekil 3.9). Ayrıca bu reaktörün ve reaktöre bağlı bor üretim prosesinin “*Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi için Tasarlanmış Bir Reaktör ve Bu Reaktör ile Elementer Bor ve İleri Seramik Tozlarının Üretim Yöntemi -TR013720*” isimli ve numaralı İncelemeli Türk Patenti alınmış ve “*EP2735544-A2*” numaralı Avrupa Patenti son aşamasına getirilmiştir [83].

Tez kapsamında borür üretimini mümkün kılmak için Şekil 3.10’da akış diyagramı verilen proses tasarlanmıştır ve bu prosese uygun olarak reaktör yeni eklemelerle modifiye edilmiştir.



**Şekil 3.9:** 2009-Ç0241 numaralı BOREN projesi için tasarlanan CVD reaktörü



**Şekil 3.10:** Tasarlanan prosesin akış diyagramı

Bor Tozu üretiminden farklı olarak borür tozu üretiminde dördüncü bir gaz bileşen ( $ZrCl_4/NbCl_5$ ) devreye girmek zorundaydı. Burada karşılaşılan en önemli zorluk dördüncü gazın ( $ZrCl_4/NbCl_5$ ) katı tuzlarından katı durumdan –tanımlı debilerle- elde edilebilmesiydi. Çizelge 3.2’de tuzların ergime ve buharlaşma sıcaklıkları verilmiştir. Gazlaştırılan bu tuzların herhangi bir rotametreten, gaz mikserinden, kütle akış

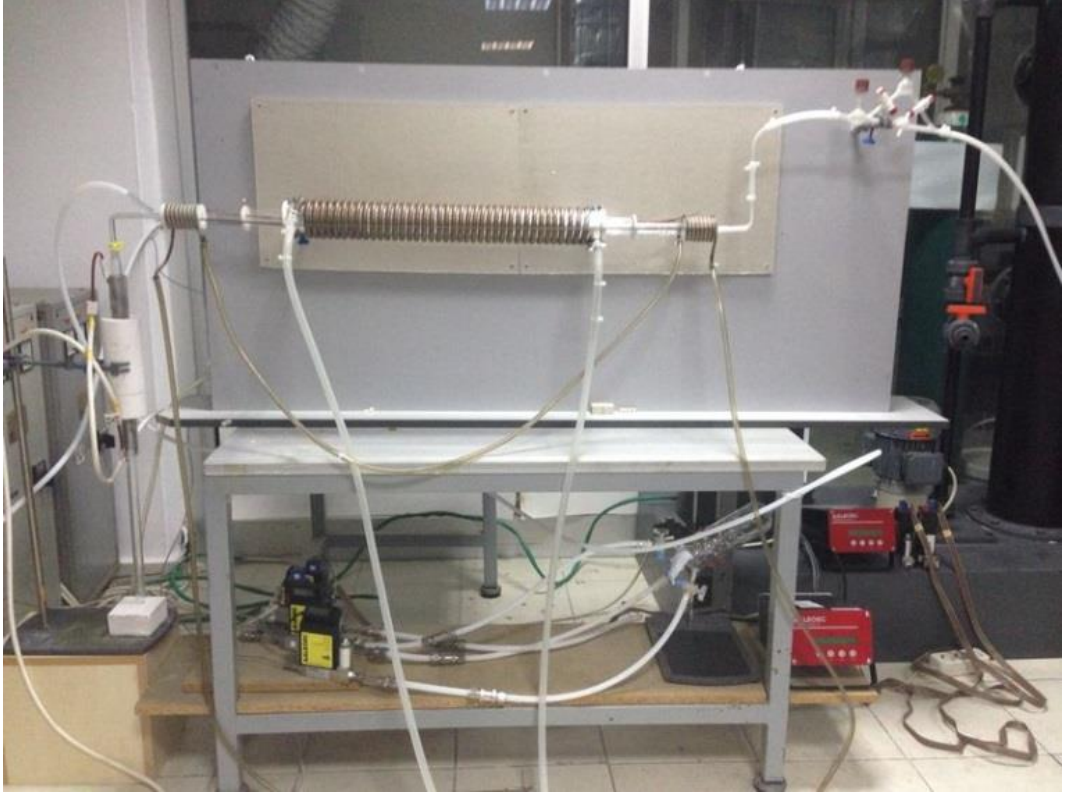
kontrol cihazından ve herhangi bir flowmetreden geçirilmesi mümkün olmadığından (oda sıcaklığındaki gazların kondanse olarak yeniden tuza dönüşmesi) bu tuzların reaktöre ikinci bir girişten beslenmesi zorunluluğu doğmuştur. Bunu sağlayabilmek için ek tasarımlar yapılmış ve aksamalar imal edilmiştir.

İlk olarak  $ZrCl_4$ 'ün bir balona doldurulup hot-plate üzerinde ısıtılarak sisteme beslenmesine çalışılmıştır. Bu sistemde alttan ısıtma sırasında gazlaşma tabandan başladığı için üstündeki toz katmanını katı halde püskürtmüştür ve kontrolsüz olarak sisteme toz girişi olduğu ve bu işlem sırasında yolların tıkanıp gözlemlenmiştir. Bu gözleme dayanarak tuzun yukardan aşağıya doğru ısıtılarak gazlaştırılması gerektiği sonucuna varılmıştır. Sisteme tuzların gaz olarak ve kontrollü bir şekilde beslenebilmesi için yeni bir gazlaştırma ünitesi tasarımı üzerine çalışılmıştır.

**Çizelge 3.2:**  $ZrCl_4$  ve  $NbCl_5$  tuzlarının ergime ve buharlaşma sıcaklıkları [72]

	<b><math>ZrCl_4</math></b>	<b><math>NbCl_5</math></b>
$T_m$	427°C	203°C
$T_b$	331°C	247°C

Şekil 3.11'de sistemin genel görünümü, eklenen metal klorür ısıtma ünitesi (Şekil 3.12) ile birlikte verilmiştir. Bu yeni ünite, Ar atmosferi altında kuvars tüpe yerleştirilen toz halindeki metal klorür tuzları, kuvars kolona dıştan sarılmış direnç telleri vasıtasıyla ısıtılarak gaz halinde reaktöre beslenmiştir. Ayrıca kuvars tüp çevresindeki direnç telleri yukarıdan aşağıya doğru hareket ettirilip kuvars kolon içindeki tuzun ilerleyen sıcak zon boyunca yüzeyden buharlaşarak sisteme beslenmesi sağlanmıştır. Kademeli buharlaştırma sırasında kolon içindeki tuzun azalan kütlesine bağlı olarak debi kontrol altına alınmaya çalışılmıştır. Gaz fazına geçen klorür tuzları reaktöre girmeden önce Şekil 3.12'de görülen Y bağlantı noktasında  $BCl_3$ ,  $H_2$  ve Ar gaz karışımı ile birleşerek reaktöre beslenmiştir.  $BCl_3$ ,  $H_2$  ve Ar gazlarının homojen olarak istenen molar oranlarda karıştırılması için gaz karıştırma hücresi kullanılmıştır.



**Şekil 3.11:** Metal klorür ısıtma ve besleme ünitesi eklenmiş sistemin genel görünümü.



**Şekil 3.12:** Kuvvars tüp içerisindeki metal klorür tozlarının dıştan sarılmış direnç teli vasıtasıyla ısıtılarak reaktöre beslendiği ünite.

Manuel olarak kontrol edilen bu gazlaştırma ünitesinin eklendiği sistemde başarı elde edilemediği için ana reaktörün de modifiye edildiği ve gazlaştırma ünitesinin geliştirildiği yeni bir tasarım hazırlanmıştır (Şekil 3.13).

Kuvars reaktörün uzunluğu 60 cm'den 1,5 metreye arttırılarak reaktan gazların reaktör içerisindeki kalış süresinin uzatılması suretiyle gaz fazdan katı faza dönüşüm veriminin arttırılması amaçlanmıştır. Klorür tuzlarının ısıtıldığı hücrede daha önceki sistemde kullanılan kuvars tüp yerine izostatik preslenmiş grafit tüp kullanılmıştır. Böylece, aşırı ısınma durumunda tüp içindeki klorür tuzlarının kuvars malzeme ile reaksiyona girerek ondan oksijen çalması sonucu yaşanabilecek metal klorür tuzlarının metal oksiklorürlere dönüşmesi olasılığı azaltılmaya çalışılmıştır. Grafit tüp dışına direnç tellerinin kısa devre yapmasını önlemek için kuvars bir koruma tüpü yerleştirilmiştir. Isıtma direnç telleri vasıtasıyla yapılmıştır. Direnç tellerinin üzerinde de elektrik ve ısı yalıtımını sağlayan kalsiyum silikattan imal edilmiş bilezikler, en dış kısımda da alüminyum boru yer almaktadır. Önceki sistemde ısıtma zonunun manuel kontrolü nedeniyle sabit bir debi ile çalışmasında yaşanan zorluklar göz önüne alınarak, ısıtma zonunun grafit tüp boyunca aşağıya doğru hareketini sağlayan step motorlu bir gazlaştırma sistemi geliştirilmiştir (Şekil 3.14) [84].



**Şekil 3.13:** Modifiye edilmiş ana reaktör ve gazlaştırıcı, genel görünüm.

Gazların reaktöre girişi bir T bağlantısı ile sağlanmıştır; böylece alttan (grafit tüpten) gelen metal klorür buharlarının diğer reaktan gaz karışımı ( $\text{BCl}_3\text{-H}_2\text{-Ar}$ ) ile sürüklenerek taşınması sağlanmıştır. Bu T bağlantısı ana reaktöre şilif ucu ile bağlanmıştır; çünkü ilk reaktör tasarımında kullanılan teflon kapaklar su soğutmalı olduğundan gaz giriş ucunun soğumasına ve metal klorürlerin girişi tıkamasına olanak verilmemiştir.



**Şekil 3.14:** Step motorla hareket ettirilen ısıtma ünitesi

Ayrıca  $\text{BCl}_3\text{-H}_2\text{-Ar}$  gaz karışımlarına, reaktöre girmeden önce teflon boru içerisinde  $250^\circ\text{C}$ 'de ısıtma uygulanmıştır. Bunların yanı sıra metal klorür tuzlarının Ar atmosferinde ısıtma tüpü içine doldurulması için bir kapalı ortam torbası (glove-bag - Şekil 3.15) imal edilmiştir. Laboratuvarlarımızda mevcut bulunan kapalı ortam

kutularının boyutları, bu grafit ısıtma tüpünün boyu bakımından yetersiz olduğundan böyle bir ihtiyaç doğmuştur.

Dış apı 30mm, iç boşluk çapı 10mm ve uzunluğu 70cm olan grafit tüpün üst ucu 19/26 erkek Şilif olarak tornalanmıő ve yine ingiliz  lus  19/26 kuvars sokete gaz sızdırmayacak Şekilde bağlanmıştır.



**Şekil 3.15:** Ar altında tuzları t p içine doldurmaya yarayan, labaratuvarda imal edilmiş kapalı ortam torbası.

Argon atmosferli el yapımı kapalı ortam torbası (glove-bag) içinde grafit tüpe doldurularak elde edilen metal klorür kolonunun yığma yoğunlukları 0,9 ile 1,3 g/cm<sup>3</sup> arasında deėiŐmektedir. Debi hesabı ve uygulaması ZrCl<sub>4</sub>  rneğinde Őöyle yapılmıştır: ZrCl<sub>4</sub> gazının (445 C) yoğunluğu 8,1-8,2 (hava=1) yani 9.98 g/dm<sup>3</sup> olarak verilmektedir [85] 1 litre ZrCl<sub>4</sub> gazı yaklaşık olarak 10 g ZrCl<sub>4</sub> içerir. 50ml/dk debi ile ZrCl<sub>4</sub> gazını reaktörden geçirebilmek için, grafit tüpteki tuz kolonunun üst ucundan tabana doğru “kayar sıcak zon”u 84  m/sn hızla hareket ettirmek gerekmiştir [Step motorun en d Őuk hızı: 1 m/sn =3,6 mm/sa].

20 g ZrCl<sub>4</sub> tuzu gazlaŐtırıldıėında toplam 2 litre gaz 40 dakika boyunca reaktöre beslenmiştir. Bu süre içinde sıcak zon grafit tüpün çevresinde 20 cm aşağıya deplesman yapmaktadır. ZrCl<sub>4</sub> gaz debisini 75 ml/dk’ya ayarlamak için kayar sıcak

zon 126  $\mu\text{m}/\text{sn}$  hızla aşağıya indirilmiştir. 100ml/dk debi sağlamak için ise 168  $\mu\text{m}/\text{sn}$  hız gerekmiştir; ve bu hızlar son derece hassas ayarlanabilmektedir. Tuz kolonunun, seçilen değişik hızlarda hareket ettirilmesi klorür tuzlarının reaksiyon ortamına gaz olarak iletilmesinde hayati önem taşımaktadır. Tuz kolonunun ortadan veya aşağıdan yukarıya doğru ısıtılması halinde, oluşan ilk gaz haneleri patlarken toz halindeki tuzları tanımsız miktarlarda ve düzensiz olarak reaksiyon ortamına püskürtmüştür ve reaktör girişini bazen tümüyle tıkamıştır.

ZrCl<sub>4</sub> ile yapılan deneylerde tuz kolonunun kayan sıcak zonla ısıtılarak klorür tuzunun gazlaştırılması ile deneyler gerçekleştirilmiştir. 331°C'de buharlaşan klorür tuzunu gaz olarak yolda kondanse olmadan sisteme beslemek için yaklaşık 400°C'ye ısıtılarak sisteme verilebildiği gözlemlenmiştir. Ergime sıcaklığı 427°C olan bu tuz, gazlaştırılması sırasında varyaktan ya da şebeke elektriğinden kaynaklanan voltaj değişimleri nedeniyle ani sıcaklık artışında ergiyip tüp çeperine yapışmış ve yolu tıkamıştır.

NbCl<sub>5</sub> ile yapılan deneylerde ergime sonrasında buharlaşma gerçekleştiği için, ergiyen niyobyum pentaklorür sürekli olarak altta kalan kendi tozunu ıslatmış ve buharlaşmasını engellemiştir. Bu durum ise yüzeyden kontrollü buharlaşmayı kullanışsız hale getirmiştir.

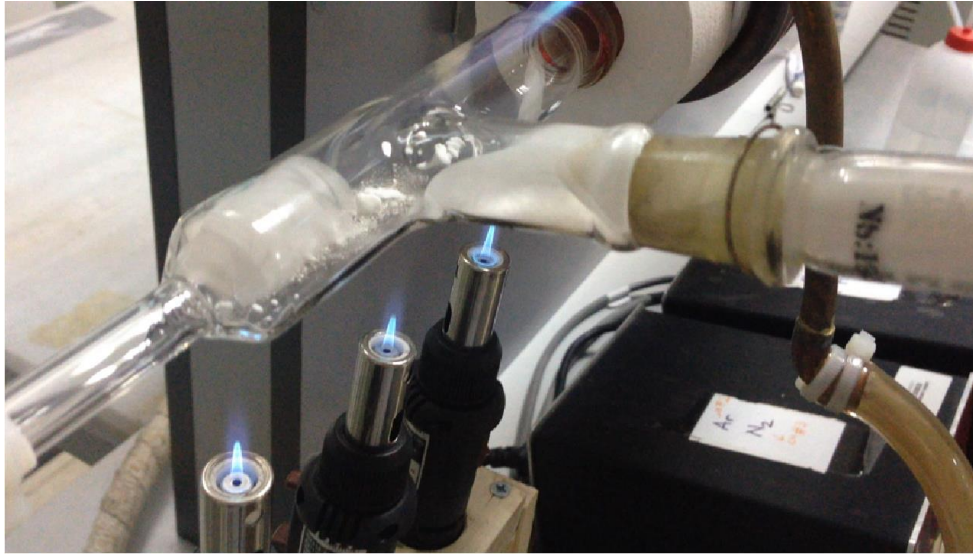
Tukarıda anlatılan nedenlerle klorür tuzları verimli olarak kullanılamamış ve bazen deneyler yarım kalmıştır. Aslında, kuvars tüp kullanılması sırasında tuzun oksiklorür oluşturmasından ötürü grafit tüp tercih edilmişti. Ancak grafit tüpün iletkenliği çok fazla olduğu için ısıyı aşağıya doğru çok hızlı iletmiş ve kayar sıcak zon bölgesi dışında kalan tuzun da ısınmasına sebep olmuştur. Bu nedenle bir süre sonra gaz debisi kontrolden çıkmıştır. Yeni bir klorür hammaddesi besleme yöntemine gidilmesine karar verilmiş, kayar sıcak zon fikrinden tümüyle vazgeçilmiştir.

Yeni geliştirilen tuz besleme sisteminde, tuz bir kuvars kolona doldurulmuş yataya yakın belirli bir açıyla yine T bağlantısı kullanılarak reaktöre bağlanmıştır (Şekil 3.16). Tuz kolonuna belirli bir genlikte titreşim uygulanmıştır. Bu işlem sırasında titreşim kaynağı olarak genliği değiştirilebilir bir elek vibratörü kullanılmıştır. 1 litre gazın kaç gram tuza karşılık geldiği kayan sıcak zon hesabından biliniyordu. Aynı yöntemle 1 dakikada istenen gaz debisi için kaç gram tuzun gaz giriş haznesine beslenmesi

gerektiği hesaplanmıştır ve birim zamanda ölçümlü miktarda tuzun gaz giriş hanesine beslenmesi sağlanmıştır. Gaz giriş haznesinde tuz, şalümler yardımıyla alttan ısıtılarak gazlaştırılmış ve gaz mikserinden gelen karışımla birlikte reaktöre beslenmiştir (şekil 3.17).



şekil 3.16: Tuz gazlaştırma amacıyla kurulan vibratörlü ve şalümler ısıtmalı düzenek.



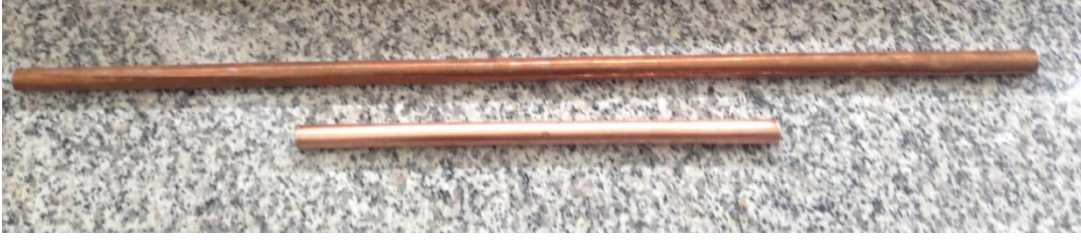
şekil 3.17: Mini şalümlerle ısıtılan dozlanmış tuz evaporatürünün detay görüntüsü.

Yapılan literatür taramasında kuvars altlığın kaplama için uygun bir altlık olarak kullanıldığına bir çok yayında rastlanmıştır [46, 64]. Ancak bizim çalışmamızda zirkonyum diborür üretiminde kuvars altlık malzemesi üzerinde fiziksel olarak ayrılabilir bir kaplama oluşmamıştır. Çünkü kuvars malzemenin amorf yapısı hem borürün çekirdeklenmesine izin vermemiş hem de yüksek sıcaklıklara çıkılarak çekirdeklense dahi kuvars içine difüze olarak gömülmesinden dolayı, bor üretiminde altlık olarak kullanılırken, borür üretimine uygun olmamıştır. Çalışma kapsamında elde edilmek istenen malzemenin altlık üzerinden ayrılarak serbest toz üretimi amaçlandığı için yeni altlık malzemesi arayışına girilmiştir.

Marka ve diğ. CrB<sub>2</sub>'nin PVD yöntemiyle kaplaması çalışmalarında altlık olarak borosilikat camı, ergitilmiş silika, silisyum tek kristali ve bakır malzemeler kullanmışlardır [86]. Yapılan çalışmada altlık olarak borosilikat camının en düşük adhezyon kuvvetine sahip olmasından ötürü kesintisiz bir kaplama elde edememiştir. Bütün bu yüzeyler arasında en iyi yapışma ve çekirdeklenme tabanı olarak bakır öne çıkmıştır. Ayrıca yüzey enerjilerine bağlı yaptıkları literatür araştırmalarında en iyi yapışma ve çekirdeklendirici yüzeyleri olarak gümüş ve altın örnekleri verilmiştir. Sarıkaya ve diğ. altın yüzeyinde biyomalzeme çekirdeklendirip büyütmüşlerdir [87]. Bu bilgiler doğrultusunda kimyasal buhar biriktirme yönteminde en uygun çekirdeklenme ve büyüme yüzeylerinin yarı soy ve soy metaller olduğu saptanmıştır. Motojima ve arkadaşları yaptıkları çalışmada bakır altlık yüzeyine ZrB<sub>2</sub> kaplamayı başarmışlardır [41]. Motojima ve Marka'nın yaptığı çalışmalar, borür kaplamasında bakırın uygun altlık malzeme olduğunu ortaya koymuştur.

Bu nedenle çekirdeklendirici olarak aktif yüzeye sahip olan “*yarı soy metal bakır*” seçilmiştir. İlk olarak bakır tel üstüne kaplama yapılmaya çalışılmıştır. Ancak bakır tel üstündeki oksit tabakası ve bakırın rengini korumak için üzerine uygulanan organikler malzemenin yüzeyde tutunmasına izin vermemiştir. Teller yumuşamaya başlayıp 900°C ve üzeri sıcaklıklarda birbirlerine kaynaklanmıştır. Bakır miktarı oluşan borür miktarına oranla çok daha fazladır. Bakır miktarını azaltıp yüzey alanını artırmak için bütün kuvars yüzeyini örten, yeteri kadar geniş yüzeye sahip olan bakır levha, altlık malzemesi olarak seçilmiştir. 200 µm kalınlığındaki bakır levha, yüzeyini aktifleştirilmek ve oksit tabakası, vernik gibi yüzeyde reaksiyonu engelleyen yapılardan arındırılmak için 1200 grit zımpara ile zımparalanmış ve asetonla

temizlenmiştir. Sonrasında bakır boru şeklinde kıvrılarak (Şekil 3.18) reaktördeki iç kuvarsa yerleştirilmiştir.

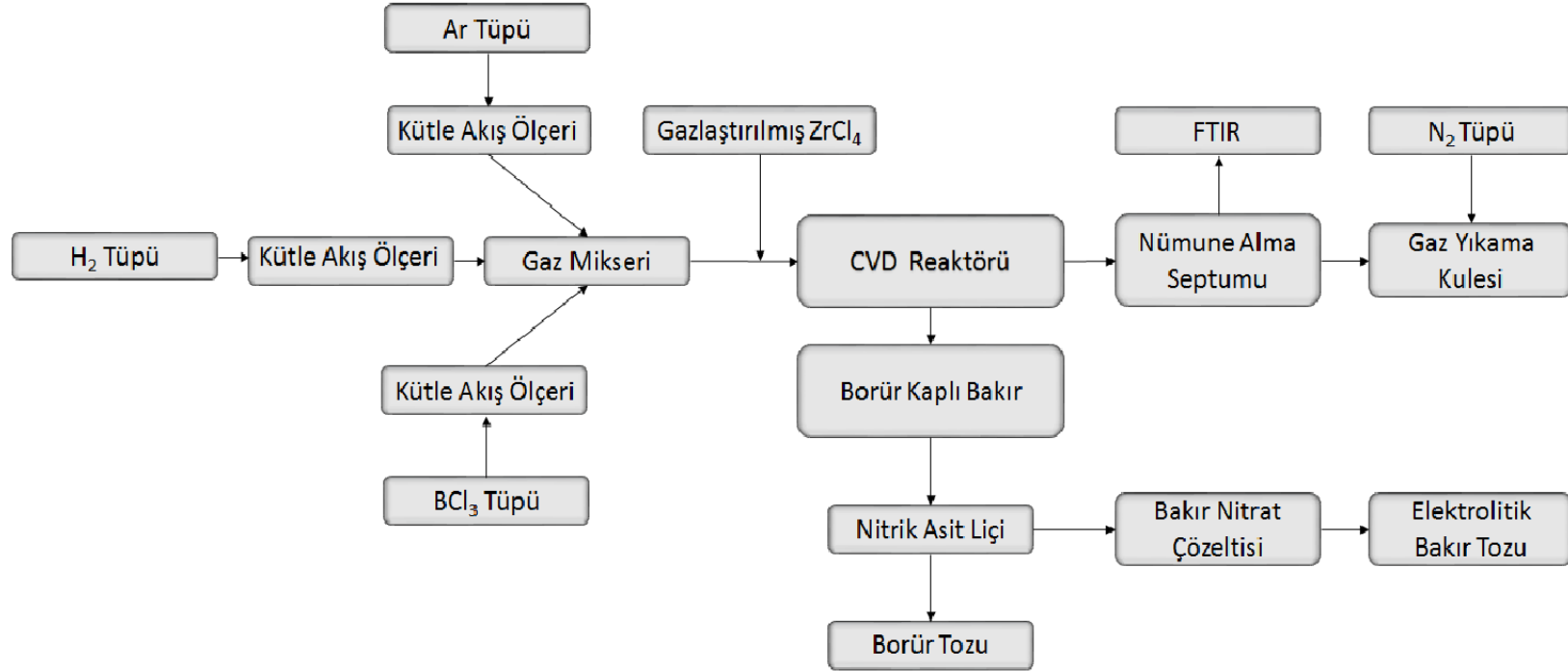


**Şekil 3.18:** Boru şeklinde kıvrılıp sisteme yerleştirilen bakır altlık.

Bakır altlık ve yüzeyinde kaplama şeklinde oluşan borürün birbirinden fiziksel ayrımı nitrik asit ile gerçekleştirilmiştir. Çünkü bakır nitrik asit içinde oda sıcaklığında %100 çözünürken  $ZrB_2$  ve  $NbB_2$ 'nin (Çizelge 2.4 ve 2.10) çözünürlüğü yoktur. Nitrik asit ile yapılan liç sonrası bakır tamamen çözünüp çözeltilmeye geçerken borürler katı partiküller halinde dağılmakta ve süzülüp fiziksel olarak çözeltilen toz olarak alınabilmektedir.

Bakırın nitrik asitte çözünmesi sonrasında oluşan bakır nitrat çözeltisi, kullanılan altlığın geri dönüştürülmesi amacıyla elektroliz işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlem laboratuvarımızda imal edilen elektroliz hücresinde gerçekleştirilmiştir. Elektroliz işlemi sonrasında kullanılan bakır levhadan katmadeğeri daha yüksek olan %99.9 safiyette bakır tozu üretilmiştir.

Yapılan tüm yeni tasarımlar, iyileştirmeler ve imalat sonrası Şekil 3.19'daki proses akış şeması oluşmuştur.



Şekil 3.19: Proses akış şeması.

### 3.3 DeneYlerde Kullanılan Hammadde, Ekipman ve Cihazlar

DeneYlerde kullanılan hammaddeler ve özellikleri Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.3: Kullanılan hammaddeler ve özellikleri.

Kullanılan Hammadde	Temin Edilen Firma	Safiyet (%)	Partikül Boyutu
ZrCl <sub>4</sub>	Alfa Easer	99.5	<150
NbCl <sub>5</sub>	Alfa Easer	99	150
BCl <sub>3</sub>	BOC	99.999	-
H <sub>2</sub>	Linde	99.995	-
Ar	Linde	99.999	-
N <sub>2</sub>	Linde	99.998	-

Bor triklorürün ve klorür tuzlarının toksik gaz olması (EU sınıflandırması: T+), ve hidrojen gazının da patlayıcı ve yüksek uçuculuğu nedeniyle, deneYler yüksek güvenlik önlemleri alınarak gerçekleştirilmiştir.

Gaz Geçirimsiz Elbiseler: DeneYler sırasında vücudu toksik ve korozif olan gazlar ve tuzlardan korumak için gaz geçirimsiz elbisler giyilmiştir.

Harici Soluma: Toksik gazları solumamak için soluma kalitesinde hava üreten 3M marka Jüpiterler kullanılmıştır (3.20).



Şekil 3.20: Jüpiter soluma cihazı.

Isıtma Elemanı: Reaktör sıcaklığı ve tasarlanmış olan kayar ısıtıcı zon iç kuvarsa sarılmış 1.5 mm'lik Rescal marka direnç telleri ile sağlanmaktadır.

Varyak Transformatörler: Direnç teleri Şekil 3.21’de gösterilen Varsan Marka Varyak Transfarmatör kullanılarak ısıtılmaktadır (90A-350V). Kayar sıcak zonlu ısıtıcı kullanıldığında ise Şekil 3.22’de verilmiş olan varyak transformatör (Giriş: 220V, Çıkış: 250V, 20A) kullanılmıştır.



**Şekil 3.21:** 350V- 90A varyak transformatör.



**Şekil 3.22:** 220 V- 20 A varyak transformatörs.

Step Motorlu Hareket Sitemi: Klorür tuzlarını buharlaştırmak için imal ettirilen elektronik sistem saniyede minimum 1µm mesafeli bir hareket kabiliyetine sahiptir. Sıcak zonun istenilen hızla aşağı yukarı hareket ettirilmesinde kullanılmıştır (Şekil 3.23).



**Şekil 3.23:** Step motorlu hareket sistemi.

Titreşimli Elek: Retsch marka genliği değiştirilebilen elek takımı vibrasyonundan yararlanarak gaz giriş bağlantısına belirli titreşim değerinde belirli miktarda toz besleme için kullanılmıştır (Şekil 3.24).



**Şekil 3.24:** Titreşimli elek.

Şalümler: Gaz giriş ucuna beslenen tuzun ısıtılıp gazlaştırılmasında kullanılmışlardır (Şekil 3.25).



Şekil 3.25: Şalümo

Kütleli Akış Kontrol Cihazları (Aalborg™ GFC17): Deneylerde kullanılan gazları ( $\text{BCl}_3$ ,  $\text{H}_2$ , Ar) sisteme tanımlı debi ve basınçlarda besleyebilmek için kütleli akış kontrol cihazları kullanılmıştır (Şekil 3.26).



Şekil 3.26: Kütleli akış kontrol cihazı.

Gaz Yıkama Kulesi: Reaksiyon ortamından çıkan atık gazların, doğaya zarar vermeyecek şekilde atmosfere atılması için; gazlar, NaOH çözeltisi kullanılan emiş fanlı atık gaz yıkama kulesine (Şekil 3.27) verilerek havaya salınmaktadır. Ayrıca gaz yıkama kulesi emiş yaparak çalıştığı için reaksiyon ortamının vakumda çalışmasını sağlamıştır.

Vakumlu Etüv (Jingke Scientific Instrument): Şekil 3.28'da görülen Liç sonrasında tozların kurutulması için kullanılmıştır.

Hidrolik Pres: Toz malzeme sinter öncesi MSE tek eksenli hidrolik pres kullanılarak soğuk preslenmiştir.



Şekil 3.27: Gaz yıkama kulesi.



Şekil 3.28: Vakumlu etüv.

Asit Transfer Pompası: KnF Lab liquiport marka asit transfer pompası sürekli kostik dozlanan bakır nitrat çözeltisinin devirdaim ettirilmesi için kullanılmıştır.

Sinter Fırını: Linn™ 1800 M Vac Graphite fırın kullanılarak soğuk preslenmiş malzemenin vakum ve koruyucu atmosfer altında, basınçsız sinterlemesi için kullanılmıştır.

Mikro dozaj Pompası: Heidolph Pumporive 5001 model mikrodozaj pompası elektroliz işlemi sırasında redüksiyona bağlı olarak asitliği artan elektrolite sürekli kostik beslenmesi için kullanılmıştır.

Redresör: TT T-Echni-C marka redresör elektroliz işleminde doğru akım kaynağı olarak kullanılmıştır.

### **3.4 Deneyleerin Yapılışı**

#### **3.4.1 Zirkonyum diborür'ün CVD deneyleeri**

Yapılan bütün deneyleerde sistem oksijenden arındırılmak için en az 1 saat boyunca 2000 ml/dk argon akışı ile süpürüldü. BCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>-Ar gaz karışımı kütleleel akış ölçerleerden geçip gaz mikserinde karıştırıldıktan sonra 200°C'ye ısıtılıp gaz giriş ucuna gönderilmiş daha sonra ZrCl<sub>4</sub> ile birlikte ana CVD reaktörüne beslenmiştir.

İlk yapılan CVD deneyleinde zirkonyum tetraklorür tuzu kuvars bir balon içine doldurulmuştur. Sisteme tuzun gaz olarak beslenebilmesi için tuz alttan bir hot-plate ile ısıtılmıştır. Yapılan bu deneylede ana reaktör olarak 60 cm boya sahip dıştan su soğutmalı CVD fırını kullanıldı. CVD fırınına eklenen bir Y bağlantısı ile gaz mikserinden gelen BCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>-Ar karışımı ile hot plate'den gelen ZrCl<sub>4</sub> birlikte beslenmiştir. CVD reaktörü içinde altlık yüzeyi olarak kuvars kullanılmıştır. Sistemde gaz giriş ve çıkış uçları teflon kapakların korunması için su ile 8°C'ye soğutulmuştur. Deneyle 1000°C sıcaklıkta 100 ml/dk BCl<sub>3</sub>, 500 ml/dk H<sub>2</sub> ve 800 ml/dk Ar ile yapıldı. Deneyle sırasında balonda buharlaştırmanın uygun ve kontrollü bir tasarım olmamasından dolayı balondan gelen ZrCl<sub>4</sub> gazı ve reaktöre kaçan tuz miktarı tanımlanamamıştır. Sisteme beslenen ZrCl<sub>4</sub> miktarı tanımlı olmadığından Zr/B ve H/Cl oranları ayarlanamamıştır.

2. CVD deneyleinde “Kayan sıcak zon” olarak adlandırılan tüp içine doldurulmuş tuzun buharlaştırıldığı yeni gazlaştırma sistemi kullanıma alınmıştır. ZrCl<sub>4</sub> tuzu 70 cm boyunda 2,5 mm çaplı kuvars bir kolona doldurulup. Kuvars kolon 60 cm boyundaki

reaktöre bağlanmıştır. 50 ml/dk  $ZrCl_4$ , 100 ml/dk  $BCl_3$ , 500 ml/dk  $H_2$  ve 700 ml/dk Ar kullanılarak; Zr/B molar oranı 1/1 ve H/Cl molar oranı 2/1 olacak şekilde sisteme gaz beslenerek 900°C sıcaklıkta 1 saat boyunca deney yapılmıştır.

3. CVD deneyinde modifiye edilmiş yeni CVD reaktörü kullanılmıştır. Daha hassas buharlaştırma için dizayn edilen ve imal ettirilen step motorlu kayar fırın 1.5 m boyunda ana reaktöre şilifli gaz girişi ile bağlanmış ve  $ZrCl_4$  tuzunu buharlaştırmak için kuvars yerine ucu şilifli grafit tüp kullanılmıştır. 50 ml/dk  $ZrCl_4$ , 150 ml/dk  $BCl_3$ , 1000 ml/dk  $H_2$  ve 1000 ml/dk Ar kullanılarak; Zr/B molar oranı 1/3 ve H/Cl molar oranı 3/1 olacak şekilde bor fazlasıyla deneyler gerçekleştirildi. 1000°C sıcaklıkta 1 saat boyunca gerçekleştirilmiştir.

Zirkonyum diborürün kuvars yüzeyinde çekirdeklenememesinden ve kuvarsa difüze olup gömülmesinden dolayı kuvars reaktörün iç yüzeyine  $ZrB_2$  tozu hava ile üflenerek nemli kuvarsin iç çeperine yapıştırılıp kurutulmuştur. Ana reaktöre iç yüzeyi tohumlandırıcı olarak  $ZrB_2$  ile kaplanmış olan kuvars 1.5 m boyundaki uçları şilifli kuvars boru reaktöre yerleştirilmiştir. Krorür tuzunun buharlaştırılması işlemi grafit tüpten kayan sıcak zon ile gerçekleştirilmiştir. 50 ml/dk  $ZrCl_4$ , 100 ml/dk  $BCl_3$ , 1500 ml/dk  $H_2$  ve 1500 ml/dk Ar kullanılarak; Zr/B molar oranı 1/2 ve H/Cl molar oranı 3/1 olacak şekilde 1050°C'de deneyler yapılmıştır.  $ZrB_2$ 'nin kendi malzemesi altlık olarak kullanıldığı deneyde CVD verimini artıran yüksek sıcaklık ve hidrojen fazlasıyla çalışılmıştır.

Tohumlama işleminin de işe yaramamasından dolayı yeni bir çekirdeklendirici yüzey olarak bakır tel kullanılmıştır. Her biri 0.25 mm çaplı, 134 cm uzunluğunda 190 adet tel yan yana getirilerek yaklaşık 2000 cm<sup>2</sup>'lik bir yüzey oluşturulup bakır tel demet halinde CVD reaktörünün iç kuvarsına yerleştirilmiştir.  $ZrCl_4$  tuzunun buharlaştırılması grafit tüpçevresindeki kayar sıcak zon ile gerçekleştirilmiştir. Bakır tellerin birbirine kaynaklanmasını önlemek için deney sıcaklığı 750°C olarak seçilmiştir. 50 ml/dk  $ZrCl_4$ , 100 ml/dk  $BCl_3$ , 750 ml/dk  $H_2$  ve 1500 ml/dk Ar kullanılarak; Zr/B molar oranı 1/2 ve H/Cl molar oranı 1.5/1 olacak şekilde deneyler gerçekleştirirken bakırın hidrür yapma olasılığına karşı hidrojen miktarı düşük tutulmuş; reaktör içinden çıkan üstü kaplanmış olan bakır nitrik asitte çözülmüştür (Şekil 3.29-3.30).



**Şekil 3.29:** 1.5 m'lik kuvars tüpten çıkarılan çok ince ZrB<sub>2</sub> kaplanmış bakır tel demeti.



**Şekil 3.30:** Bakır tellerin sıcak nitrik asit liçi.

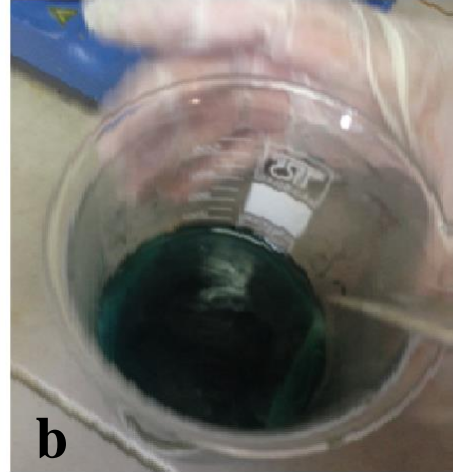
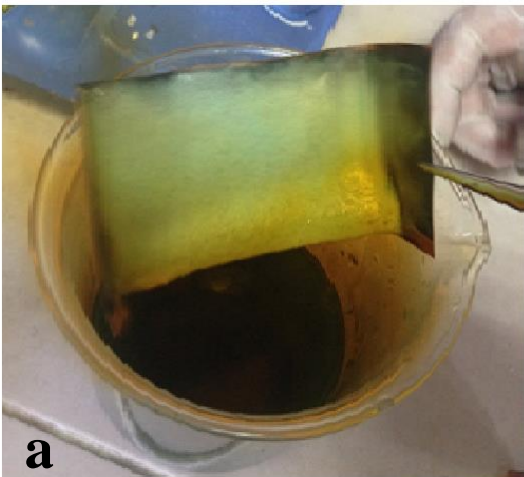
Kayan sıcak zon, yaşanan aksamalar sonucunda devreden çıkarılıp titreşimden yararlanarak tozun gaz giriş ucuna dozlanıp sonrasında gazlaştırılıp sisteme verildiği düzenekle deneylere devam edilmiştir.

Bakır tel ile yapılan deney sonrasında bakır altlık malzemesinin fiziksel yapısı değiştirilerek levha kullanımına karar verilmiştir. 0.2 mm kalınlığında bakır levhadan 60 mm eninde şeritler kesilerek bu bakır folyo şeritleri yüzeyi yeteri kadar aktifleştirmek için 1200 grit zımparalarla parlatılıp aseton ile silinerek temizlenmiştir. Yüzeyi temizlenen bakır levhalar silindir şeklinde kıvrılıp ve 1.5 m uzunluğundaki ana reaktörün iç kuvarına yerleştirilmiştir. Deney sıcaklığı bakırın ergime sıcaklığının altında ve yumuşama sıcaklığının üstündeki 900°C olarak seçilmiş; sisteme 50 ml/dk ZrCl<sub>4</sub>, 75 ml/dk BCl<sub>3</sub>, 1200 ml/dk H<sub>2</sub> ve 2000 ml/dk Ar beslenmiştir. Zr/B molar oranı

1/1.5 yapılarak Zr fazlası ile çalışılmıştır. H/Cl molar oranı 13/1 olarak ayarlanıp 1 saat boyunca deney yapılmış. Reaksiyon sonucunda çıkan Şekil 3.31’de görüntüsü verilen üstü kaplanmış bakır 14.3 molar nitrik asitte çözülüp (Şekil 3.32), yüzeyden soyulan kaplamalar (bakır altlık yüzeysel çözüldüğünde bile  $ZrB_2$  kaplama kolayca toz haline gelmektedir) membran filtreden süzülerek toz halinde ürün elde edilmiştir (Şekil 3.33). Elde edilen toza içinde kalmış olabilecek nitrat tuzlarını gidermek için sıcak su liçi yapılmış ve tekrar membran filtreden süzülmüştür.



**Şekil 3.31:**  $ZrCl_4-BCl_3-H_2$  sisteminde CVD işleminden sonra kuvars tüp içinden çıkarılan bakır altlıklar.



**Şekil 3.32:** Nitrik asit liçinde bakır altlık yüzeyinden  $ZrB_2$  kaplamasının yüzeysel çözülmesi (a) ve toz haline gelmesi (b).



**Şekil 3.33:** Asit liçinden sonra membran filtreden süzölmüş toz ürün.

Bakır folyo kalınlığı 0.05 mm yapılarak 1.5 m uzunluğunda ana reaktörde aynı gaz debileri kullanılarak) (100 ml/dk  $ZrCl_4$ , 150 ml/dk  $BCl_3$ , 1500 ml/dk  $H_2$  ve 1500 ml/dk Ar) 1 saat boyunca deney yapıldı. Nitrik asit ve sıcak su liçinden sonra serbest partiküllü toz elde edildi. Nitrik asit liçi sonrası çözeltiye AAS analizi uygulandı.

Sistem üzerinde sıcaklığın etkisini görmek amacıyla  $950^{\circ}C$ 'de bir deney daha yapıldı. Bakır folyo zımparalanıp asetonla temizlendikten sonra 1.5 m'lik ana reaktöre yerleştirildi. Sistem 2000 ml/dk Ar ve 400 ml/dk  $H_2$  ile süpürüldü. Deney sıcaklığı  $950^{\circ}C$  olarak ayarlandı. 50 ml/dk  $ZrCl_4$ , 75 ml/dk  $BCl_3$ , 1200 ml/dk  $H_2$  ve 2000 ml/dk Ar kullanılarak; Zr/B molar oranı 1/1.5 ve H/Cl molar oranı yaklaşık 3/1 olacak şekilde 1 saat boyunca deney yapıldı. Deney sonrasında bakır folyo kuvars iç reaktöre yapıştığı için ayrılamadı ve reaktör içinde 14.3 molarlık nitrik asit ile liç yapıldı ve bakır tozu tamamen çözölüp ürün serbest toz halinde alındı. Membran filtreden süzöldü ve sıcak su liçi yapıldı (Şekil 3.34) . Tekrar süzölen toz yıkanıp kurutuldu.

Reaksiyon süresinin ve artan reaktör boyunun verime (gaz fazdan katı faza geçme verimine) olan etkisini görmek amacıyla reaktör boyu 3 m'ye uzatılmış (Şekil 3.35) ve 3 saat süren bir deney gerçekleştirilmiştir. Aynı gaz debileri kullanılarak (50 ml/dk  $ZrCl_4$ , 75 ml/dk  $BCl_3$ , 1200 ml/dk  $H_2$  ve 2000 ml/dk Ar) ve sıcaklık değıştirilmeden ( $950^{\circ}C$ ) 0.05 mm kalınlığındaki bakır folyo üzerine kaplama yapılmıştır. Kaplama standartlaşan liç prosedürü kullanılarak (14.3 M Nitrik asit liçi, membran filtreden süzme, yıkama, sıcak su liçi) altlıktan ayrılmış ve serbest toz haline getirilmiştir.



**Şekil 3.34:** Çok ince partikülleride rahatça tutabilen membran filtre seti.



**Şekil 3.35:** 3 m boyundaki CVD reaktörü.

### 3.4.2 Niyobyum diborür'ün CVD deneyleri

Deney öncesi sistem oksijenden arındırılmak için 1 saat boyunca 2000 ml/dk argon akışı ile süpürüldü.  $\text{BCl}_3\text{-H}_2\text{-Ar}$  gaz karışımı kütleli akış ölçerlerden geçip gaz mikserinde karıştırıldıktan sonra  $200^\circ\text{C}$ 'ye ısıtılıp gaz giriş ucuna gönderilmiş daha sonra gazlaşan  $\text{NbCl}_5$  tuzu ile birlikte ana CVD reaktörüne beslenmiştir (Şekil 3.36).



Şekil 3.36: Gazlaşan  $\text{NbCl}_5$  tuzu.

0.05 mm'lik bakır folyo altlık kullanılarak 1,5 mm'lik CVD reaktöründe deney yapılmıştır. 50 ml/dk  $\text{NbCl}_5$ , 100 ml/dk  $\text{BCl}_3$ , 1500 ml/dk  $\text{H}_2$  ve 2500 ml/dk Ar gazı kullanılarak 1 saat boyunca deney yapılmıştır. Üzeri kaplanmış olan bakır folyoya (Şekil 3.37) 14.3 molarlık nitrik asit liçi uygulanmış ve serbest partiküllü toz elde edilmiştir.



Şekil 3.37:  $\text{NbCl}_5\text{-BCl}_3\text{-H}_2$  sisteminde CVD işleminden sonra reaktörden çıkarılmış üstü kaplı bakır.

### 3.4.3 Sinterleme

Elde edilen serbest borür tozları katkısız ya da katkılı olarak yaklaşık 2 gram tartılıp 12 mm çaplı kalıpta 8 ton kuvvetle tabletler halinde basılmıştır. Soğuk preslenmiş tabletler sinter fırınında basınçsız sinterleme yöntemiyle pişirilmiştir.

Sinterleme sıcaklığına kadar olan prosedür yapılan bütün deneylerde aynıdır. 5°C/dk hızla Ar atmosferinde 900°C sıcaklığa çıkılmış ve bu sıcaklıkta ortam tamamıyla oksijenden arındırılmak 30 dk boyunca için H<sub>2</sub> ile süpürülmüştür. Yine 900°C sıcaklıkta sisteme Ar gazı beslenmiş ve 1 saat sürekli Ar akışı altında tutulmuştur. Çünkü daha yüksek sıcaklıklarda ortamda H<sub>2</sub> bulunması fırının karbon olan iç yüzeyiyle reaksiyona girip CH<sub>4</sub> oluşturmaya ve malzemenin karbür yapmasına sebep olmaktadır. 900°C'den 1100°C sıcaklığa 1°C/dk hızla, sinter sıcaklığına ise 5°C/dk hızla Ar atmosferinde çıkılarak sistem tamamıyla süpürülmüştür.

Sinterleme sonrası fırın 7°C/dk hızla sürekli Ar akışında soğutulmuştur.

Sinter yapılacak sıcaklıklar ve sinter süresi ilgili ileri seramiklerin ergime noktalarından hareketle (Tammann Sıcaklıkları hesaplanarak) belirlenmiştir.

#### 3.4.3.1 Zirkonyum diborür'ün sinterlenmesi

Saf ZrB<sub>2</sub> tozundan elde edilen tablet, 1700°C sıcaklıkta 6 saat boyunca pişirilmiştir.

ZrB<sub>2</sub> tozu sinter ajanı olarak ağırlıkça % 3.5 Co tozu ile homojenizatörde harmanlanmış ve 1600°C sıcaklıkta 4 saatte sinterlenmiştir.

ZrB<sub>2</sub> tozu sinter ajanları olarak ağırlıkça % 3.5 Co ve % 7 Ni tozlarıyla harmanlanmış ve 1750°C'de 7 saat pişirilmiştir.

ZrB<sub>2</sub> tozu ağırlıkça % 10 ZrC ve ağırlıkça % 10 B<sub>4</sub>C ile harmanlanmış ve 1750°C sıcaklıkta 7 saat boyunca pişirilmiştir.

#### 3.4.3.2 Niyobyum diborür'ün sinterlenmesi

Saf NbB<sub>2</sub> tozu 1600°C sıcaklıkta 4 saat süreyle pişirilmiştir.

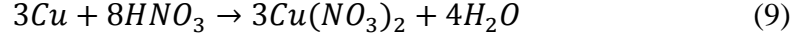
NbB<sub>2</sub> tozu sinterleyici ajan olarak ağırlıkça % 3.5 Co tozu kullanılarak 1600°C sıcaklıkta 4 saat pişirilmiştir.

NbB<sub>2</sub> tozu ağırlıkça % 10 NbC ve ağırlıkça % 10 B<sub>4</sub>C tozları ile harmanlanıp 1750°C sıcaklıkta 7 saat boyunca pişirilmiştir.

### 3.4.4 Elektrolitik Bakır Tozu Üretimi

#### 3.4.4.1 Liç işlemleri

Altlık malzemesi olan bakırın nitrik asit ile çözünme reaksiyona göre yürümektedir.



Liç işleminin ürünleri sulu bakırnitrat çözeltisi ve gaz yıkama kulesine gönderilen azot monooksit gazlarıdır.

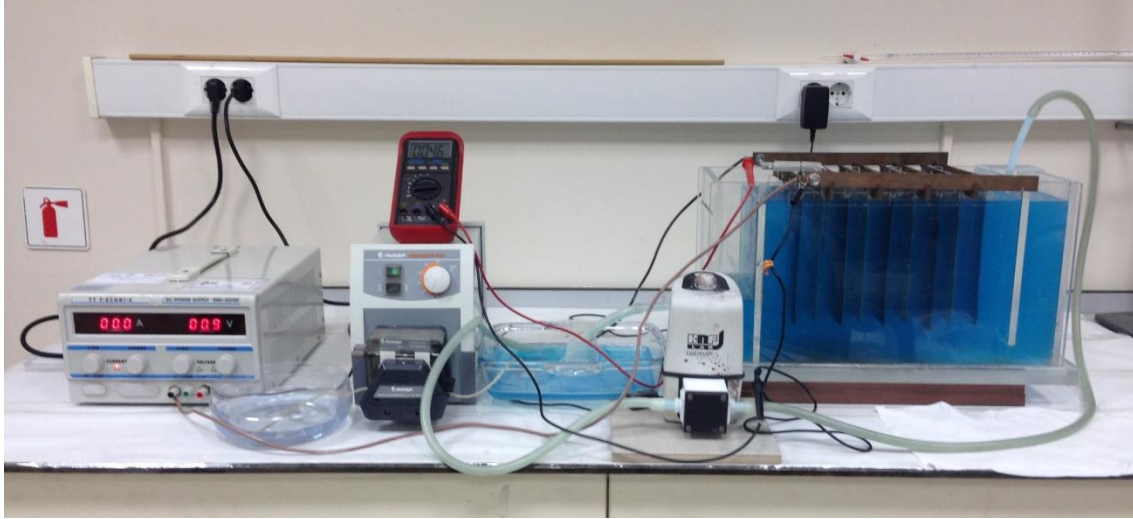
Liç yapılırken Cu ile HNO<sub>3</sub> arasındaki şiddetli egzoterm reaksiyonun, çözeltiyi ve dolayısıyla ZrB<sub>2</sub> katmanını 80°nin üzerine ıstımasına dikkat edilmiştir. Bu koşulu sağlamak üzere , hem bakır altlık levhasının kütlesi ¼'e düşürülmüş (ilk denemelerde 200 µm kalınlığında kullanılan levhalar yerine daha sonra 50 µm kalınlığındaki folyolar kullanılmıştır) hem de çözünme sırasında liç ortamına pisetten soğuk saf su püskürtülmüştür. 3 m uzunluğundaki kuvars boruların içine sürülen silindirik folyoların ağırlığı ortalama 70 gramdır.

Liç işleminden arta kalan ortalama 1 litre hacminde bakır nitrat çözeltisinin elektrolitik bakır tozu üretiminde elektrolit olarak kullanılabilmesi için 10-14 kat seyreltilmesi yani bakır konsantrasyonunun 5-7 g/l'ye düşürülmesi ve pH değerinin (NaOH) ilavisiyle 0.5-2 aralığına getirilmesi gerekmiştir.

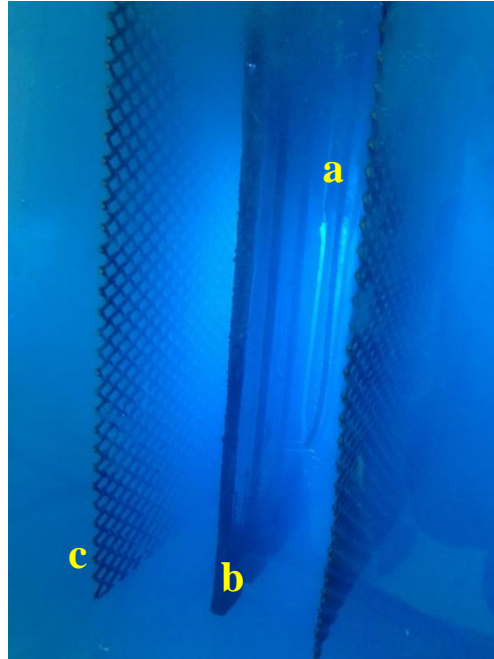
#### 3.4.4.2 Elektroliz deneyleri

Bakır konsantrasyonu 5-7 g/l'ye ve pH değeri ortalama 1.5'e getirilmiş çözelti akril camından yapılmış 15 litre hacimli elektroliz küvüne transfer edilmiştir (Şekil 3.38). Hücrede platinize 4 adet titanyum anot ve 5 adet paslanmaz çelik katot bulunmaktadır.

Aynı akım yoğunluğu altındaki katotlardan birinin polarizasyon değerini izleyebilmek için Cu/Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> yapısındaki kapiler uçlu cam referans elektrodu kullanılmış (Şekil 3.39) ve bir avometre yardımıyla katot potansiyeli aktüel olarak izlenmiştir. Katodik akım yoğunluğu, işlemin başından itibaren, limit akım yoğunluğunu aşacak değerde (>450 A/m<sup>2</sup>) tutulmuş ve elektroliz hafif bir H<sub>2</sub> gazı deşarjı eşliğinde sürdürülmüştür. Anılan akım yoğunluklarını beş katotta birden sağlayabilecek amper değeri, redresörün kapasitesini aştığından, elektroliz işlemi iki anot ve üç katot ile gerçekleştirilmiştir.



**Şekil 3.38:** Elektroliz setinin genel görünümü



**Şekil 3.39:** Kapiler uçlu cam referans elektrodu (a) , katot (b) ve anotlar (c).

Katot yüzeylerinde biriken toz katmanların, kendi ağırlıklarını taşıyamayıp zaman zaman hücre dibine döküldükleri ve serbest nitrik aside karşı katodik korumadan yoksun kalarak geri çözüldükleri izlenmiştir. Elektrolit içindeki bu geri çözünmeyi engellemek için, katottaki bakır eşdeğerinden artan anodik asit, yine hücre içine ekivalan miktarda verilen NaOH ile nötralize edilmiştir. Kostik dozlaması, en küçük debisi 2 ml/saat olan bir mikrokapiler peristaltik pompa yardımı ile yapılmıştır.

Katottan sıyrılan ve hücre dibinde toplanan elektrolitik bakır tozları önce saf su ile sonra da su-alkol karışımıyla yıkandıktan sonra vakumlu etüv içinde 105°C sıcaklıkta kurutulmuş ve vakumlu plastik torbalarda muhafaza edilmiştir (Şekil 3.40).



**Şekil 3.40:** Yıkanmış elektrolitik bakır tozu.



## 4. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMALAR

### 4.1 Karakterizasyonda Kullanılan Cihazlar

X-Işını Difraksiyonu Analizi (XRD): CVD sonrasında elde edilen toz malzemenin fazlarının tayini için Bruker™ D8 Advance difraktometresi 40 kV ve 40 mA şartlarında CuK $\alpha$  radyasyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir ( Şekil 4.1 ).



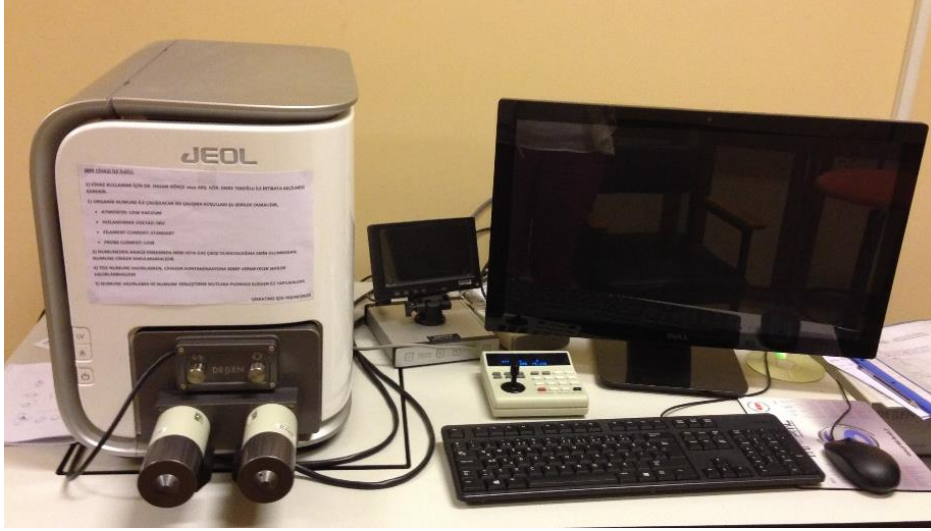
Şekil 4.1: Bruker™ X-Işınları difraktometresi.

Partikül Boyutu Ölçümü: Nanometre mertebesindeki tozların partikül boyutu Zeta-Flex™ markalı partikül boyut ölçüm cihazı ile yapılmıştır (Şekil 4.2).



Şekil 4.2: Nano-Flex™ partikül boyut ölçüm cihazı.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM): Bakır altlık üzerine toplanan kaplamaların, tozların ve sinter nümunelerin mikroyapısını analiz etmek için JEOL<sup>TM</sup>-6000 Neoscope taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır (şekil 4.3). Ayrıca aynı cihazda EDS ve haritalama ile bileşen analizleride yapılmıştır.



**şekil 4.3:** Jeol Marka SEM.

Toz Yüzey Alanı lm: Quantachrome marka BET cihazı tozların yüzey alanını ölçmek için kullanılmıştır (şekil 4.4).



**şekil 4.4:** BET Cihazı.

Yoğunluk Ölçümü: Mikromeritics marka helyumlu gaz piknometresi üretilen tozların yoğunluğunu ölçmek için kullanılmıştır.

Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi Analizleri (AAS): Bakır altlık asitte çözülüp borür tozları serbestleştirildikten sonra oluşan çözeltilerde elementer analiz yapmak için kantitatif kontrollü Perkin Elmer™ marka atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS) kullanılmıştır (Şekil 4.5).

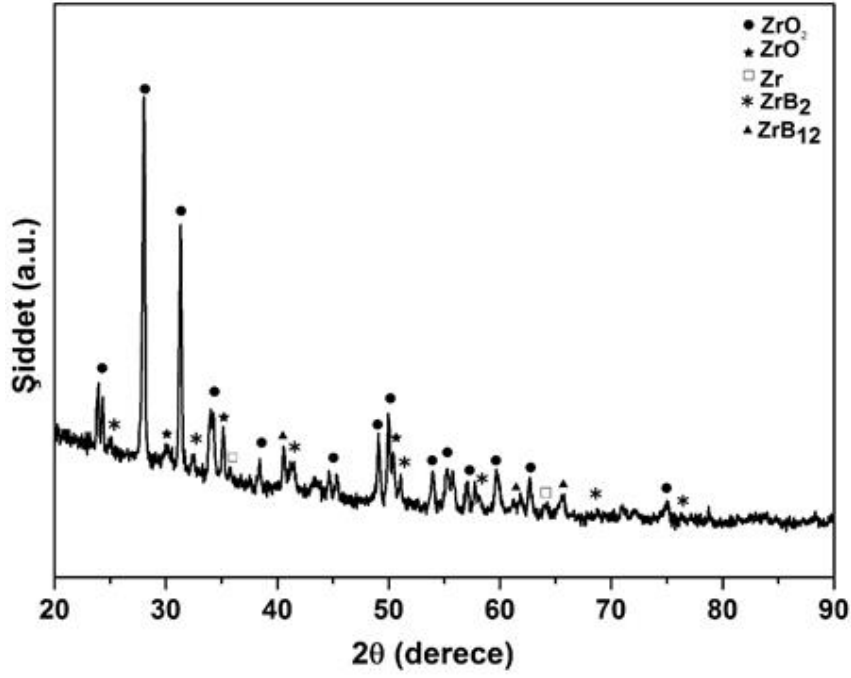


**Şekil 4.5:** AAS cihazı.

## 4.2 Zirkonyum Diborür

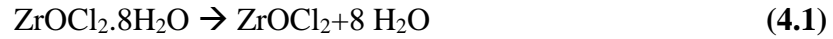
Düz altlı kuvars balon kullanılarak yapılan deneyde klorür tuzu süblimleşip gaz faza geçmek yerine püskürerek gaz giriş ucuna taşınmış ancak hot-plate'den uzaklaştığında itici güç ortadan kalktığından için sisteme beslenmesi sağlanamamıştır, deney yarım kalmış herhangi bir sonuca ulaşılamamıştır.

2. CVD deneyinde ilk kez kayar sıcak zon kullanılarak kuvars tüp içindeki klorür tuzunun kontrollü bir şekilde buharlaştırılarak gaz giriş ucuna kadar ulaştırılması başarılmıştır.  $Zr/B=1/1$ ,  $H/Cl=1/1$  molar oranında, kuvars altlık kullanılarak  $900^{\circ}C$  sıcaklıkta 1 saat boyunca deney yapılmıştır. Ancak üzerinde hiçbir değişiklik yapılmamış olan ana reaktördeki su soğutmalı teflonlu kapaklar sebebiyle gazlaşmış olan tuz yoğunlaşarak gaz giriş ucunda kalmış ve ana reaktöre düzenli olarak girememiştir. Deney sonrasında kuvars içinde toplanan ve mekanik olarak ayrılan toza XRD analizi uygulanmıştır (Şekil 4.6). Sentezlenen tozlarda,  $ZrB_2$  ve  $ZrB_{12}$  nüveleri görülmesine rağmen tozlar esas olarak  $ZrO_2$ 'den oluşmuştur. Ayrıca ürün içerisinde az miktarda elementer Zr bulunduğu görülmüştür.

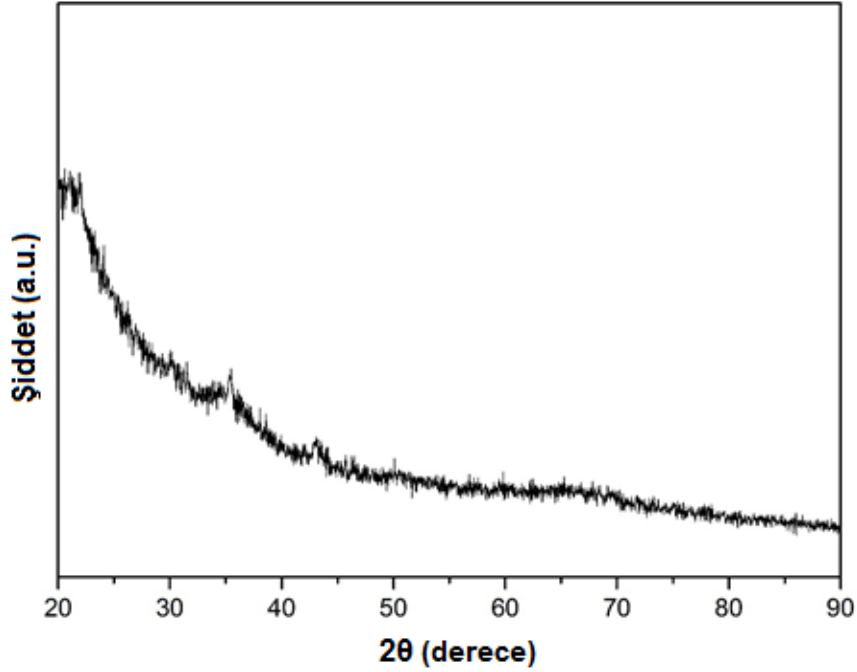


**Şekil 4.6:** ZrCl<sub>4</sub>-BCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub> sisteminde 900°C sıcaklıkta, kuvars altlık ve kuvars tuz haznesi kullanılarak 1 saat yapılan deney sonucu açığa çıkan XRD spektrumu.

ZrO<sub>2</sub> oluşumu, kısmi olarak hidratlaşarak ZrOCl<sub>2</sub>.xH<sub>2</sub>O'ya dönüşen ZrCl<sub>4</sub>'ün eşitlik 4.1'de ve 4.2'de verilen dehidratasyon (210°C civarında) ve kalsinasyon (500°C civarında) reaksiyonları sonucu ZrO<sub>2</sub>'ye dönüşmesinden kaynaklandığı düşünülmüştür. ZrCl<sub>4</sub>'ün argon atmosferi altında (kapalı ortam torbasında) tüpe doldurulmasına rağmen oksiklorür bileşiklerinin oluşması oksitlenmenin kaynağının, klorür tuzunun içinde bulunduğu kuvars tüp ile ısıtma sırasında reaksiyona girerek oksijen çalması olduğunu göstermiştir. Ayrıca yapıda bulunan çok az miktardaki elementer zirkonyum, ve eksik zirkonyumlu, ZrB<sub>12</sub> fazları reaksiyonun tam olarak kararlı hale geçemediğini göstermiştir.



Tuzu gazlaştırmak için garfit tüp kullanılarak, modifiye edilmiş 1.5 m boyundaki CVD reaktöründe Zr/B=1/3, H/Cl=3/1 olacak şekilde bor ve hidrojen fazlasıyla kuvars altlık kullanılarak 1000°C sıcaklıkta yapılan deney sonrası altlık üzerinde kaplama elde edilmiştir. Elde edilen kaplamanın bir kısmı fiziksel olarak altlıktan ayrılken bir kısmının kuvars altlık içine gömüldüğü ve ayrılmadığı gözlemlenmiştir. Serbest olarak ayrılan kısma XRD analizi uygulanmıştır (Şekil 4.7).



**Şekil 4.7:**  $ZrCl_4-BCl_3-H_2$  sisteminde  $1000^\circ C$  sıcaklıkta, kuvars altlık ve grafit tuz haznesi kullanılarak 1 saat yapılan deney sonucu açığa çıkan XRD spektrumu.

XRD paterni herhangi bir  $ZrB_2$  oluşumunun gerçekleşmediğini, ancak amorf yapıda bor tozu elde edildiğini göstermiştir. Bunun sebebi, reaktöre düzenli bir rejimle istenen miktarda  $ZrCl_4$  beslemesi yapılamamış olmasıdır. Reaktör içinde  $BCl_3$  ve  $H_2$ 'ce zengin bir gaz karışımı oluşmuş ve  $BCl_3$ 'ün  $H_2$  ile redüksiyonu sonucu elementer bor meydana gelmiştir. Wang ve Male (1992) kendi tasarladıkları reaktörde düşük basınçlı CVD ile  $1200^\circ C$ 'de grafit yüzeyinde kaplama yapmışlardır, ürün içinde zirkonyumun miktarının %5'ten az olması durumunda hakim fazın amorf bor olduğu belirlenmişlerdir[50]. Sisteme yeteri kadar zirkonyum gönderilemediğinden, oluşan hakim fazın amorf bor olması buradaki literatür bilgisi ile uyusmaktadır.

Zirkonyum diborürün amorf kuvars yüzeyinde çekirdeknememesi ve oluşan fazın kuvarsa difüze olup gömülmesi nedeniyle reaksiyon ortamına  $ZrB_2$  tohumlaması (seeding) yapmak, bir çare olarak düşünülmüştü.  $1050^\circ C$ , 1.5 m uzunluğundaki CVD reaktöründe yapılan deneylerde tohumların da sıcak kuvars reaktör iç yüzeyine ayrılmayacak şekilde gömüldüğü saptanmıştır. Şekil 4.8'de reaktör iç tüpünün deney sonrası görünümü verilmiştir. Deney başlangıcında saydam olan kuvars tüpün içinden hiçbir şekilde nümune alınamamıştır.

Kuvars altlık yüzeyine borür kaplama ile ilgili literatürde [55, 74] bu fiziksel duruma dair herhangi bir bilgiye rastlanmamıştır.



**Şekil 4.8:**  $ZrCl_4-BCl_3-H_2$  sisteminde tohumlama deneyi sonrası reaktör iç tüpünün görüntüsü.

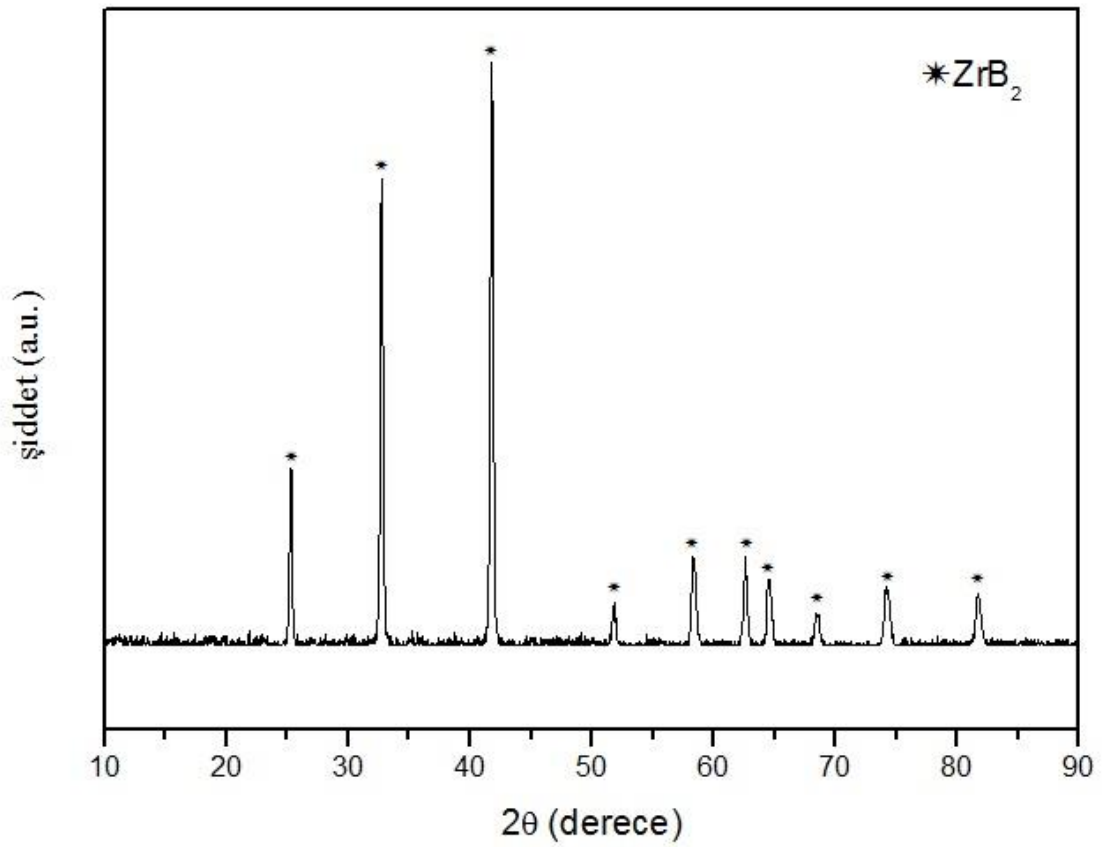
Bu çalışmanın “3.2. *Sistem ve Proses Tasarımı*” bölümünde ayrıntılı olarak anlatılan altlık malzeme-kaplama tabakası ara yüzey ilişkileri çerçevesinde ve elde edilen deneysel sonuçlar ışığında kuvars malzemenin altlık olarak amacımıza uygun olmadığı teyit edilmiş ve yeni altlık malzeme arayışına girilmiştir. Yapılan literatür taramaları sonucunda altlık malzeme olarak bakır seçilmiştir (Bkz. *Sistem ve Proses Tasarımı*.).

Bakır altlık ile ilk deneme, olabildiğince büyük altlık yüzeyi sağlayabilmek adına bakır tel demeti ile gerçekleştirilmiştir.  $750^{\circ}C$  sıcaklıkta yapılan deneyde bakır teller reaktör içinde birbirine kaynamış ve beklenen yüzey alanı önemli ölçüde küçülmüştür. Buna rağmen çok sayıda telin serbest yüzeyinin bakır renginden gri renge dönüştüğü çıplak gözle rahatça görülmüştür (Şekil 3.39). Tel demeti sıcak nitrik aside daldırıldığında 15-20 saniye içinde tellerin yok olduğu ve kendi yerlerinde içleri boş çok ince çeperli kapiler borucuklar bıraktığı gözlemlenmiş; ancak birkaç dakika sonra kapiler borucukların kayboldukları görülmüştür (Şekil 4.9). Bu deney, zirkonyum diborürün sıcak konsantre (14.3 M) nitrik asitte çok çabuk çözüldüğünü göstermiş ve kendisinden sonraki deneylerde çözücü asitin konsantrasyonunun ve sıcaklığının çok dikkatli kontrol altında tutulması gerektiğini öğretmiştir.



**Şekil 4.9:** Sıcak nitrik asit içinde çözünmekte olan kapiler borucuklar halindeki kaplamalar.

Tellerin birbirleriyle temasları sonucunda yüzey alanının küçülmesi problemini aşmak amacıyla reaktör içi tüpüne yaslanacak şekilde 0.2 mm kalınlığında bakır levhadan borular bükülmüş ve 1.5 m uzunluğundaki reaktörün içine sürülmüştür. 900°C’de, 1 saat boyunca yapılan deney sonucunda bakır silindirin iç yüzeyinde sürekli bir kaplama oluştuğu görülmüştür (Şekil 3.31). Nitrik asit liçi sonrasında su ile yıkanarak elde edilen serbest partiküllere (Şekil 3.33) XRD analizi uygulanmıştır (Şekil 4.10). Şekilde görüldüğü gibi saf ve tek fazlı  $ZrB_2$  tozu elde edilmiştir. Deney verimi dönüşen Zr ve B üzerinden %9 olarak hesaplanmıştır.



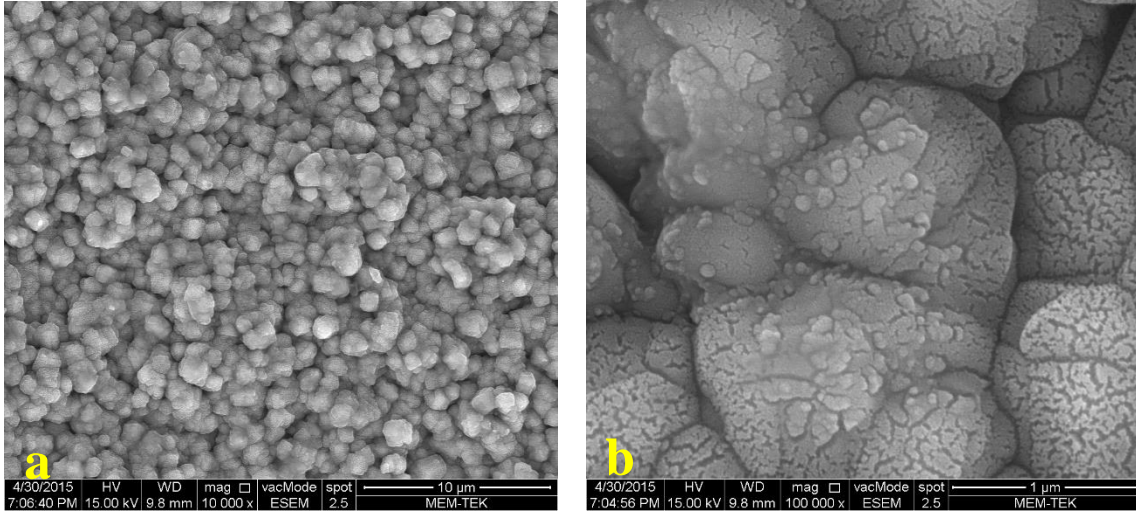
**Şekil 4.10:**  $ZrCl_4$ - $BCl_3$ - $H_2$  sisteminde 900°C sıcaklıkta, 1.5 m uzunluktaki CVD reaktöründe yapılan deneyde 0.2 mm kalınlıktaki bakır folyo üzerinde biriktirilen,  $ZrB_2$  kaplamanın nitrik asit liçi sonrası elde serbest tozun XRD spektrumu.

Nirik asit liçi sonrası oluşan bakır nitrat çözeltisine AAS analizi uygulanmıştır. AAS analizi sonucunda 1 litrelik çözeltide 180 ppm Zr ve 89 ppm B saptanmıştır. Nitrik asitin soy ve yarı soy metalleri (Pd, Ag, Cu, Ni gibi) çözmesi çok kuvvetli egzoterm reaksiyonlar verir. Bu reaksiyon ısıları, lokal olarak 100°C'nin üzerine çıkan sıcaklıklar yaratabilir. Hem literatürden hem de kendi deneylerimizden elde ettiğimiz

bilgiler,  $ZrB_2$ 'nin  $80^\circ$ 'nin üzerindeki konsantrite nitrik asitte kolayca çözüldüğüne işaret etmektedir. Liç sıcaklığını kontrol altında tutmanın pratik yöntemlerinden biri olarak asidin suyla seyreltilmesi denense de tam başarılı sonuç alınamayabilir. Çünkü egzoterm enerjiyi dizginlemenin en etkin yollarından biri de çözülecek kütlenin azaltılmasıdır. Bunların ışığında, altlık bakır kalınlığı  $0.05\text{ mm}$ 'ye ( $50\mu\text{m}$ ) inceltilerek bakır kütlesi dörtte bire düşürülmüştür.

Sadece bakır altlık kalınlığı değiştirilip bütün parametreler sabit tutulduğunda yapılan deney sonrası bakır nitrat çözeltisine AAS analizi uygulanmış ve çözeltiliye hiç Zr ve B geçmediği görülmüştür. Reaksiyon verimi %9'dan %13'e çıkarılmıştır. Bu önlemin isabetli olduğu ispatlanmıştır. Bakır levhadan bakır folyoya geçmenin bir diğer önemli avantajı, elektrolitik bakır tozu üretiminde folyo-toz döngüsünün azaltılmasıdır.

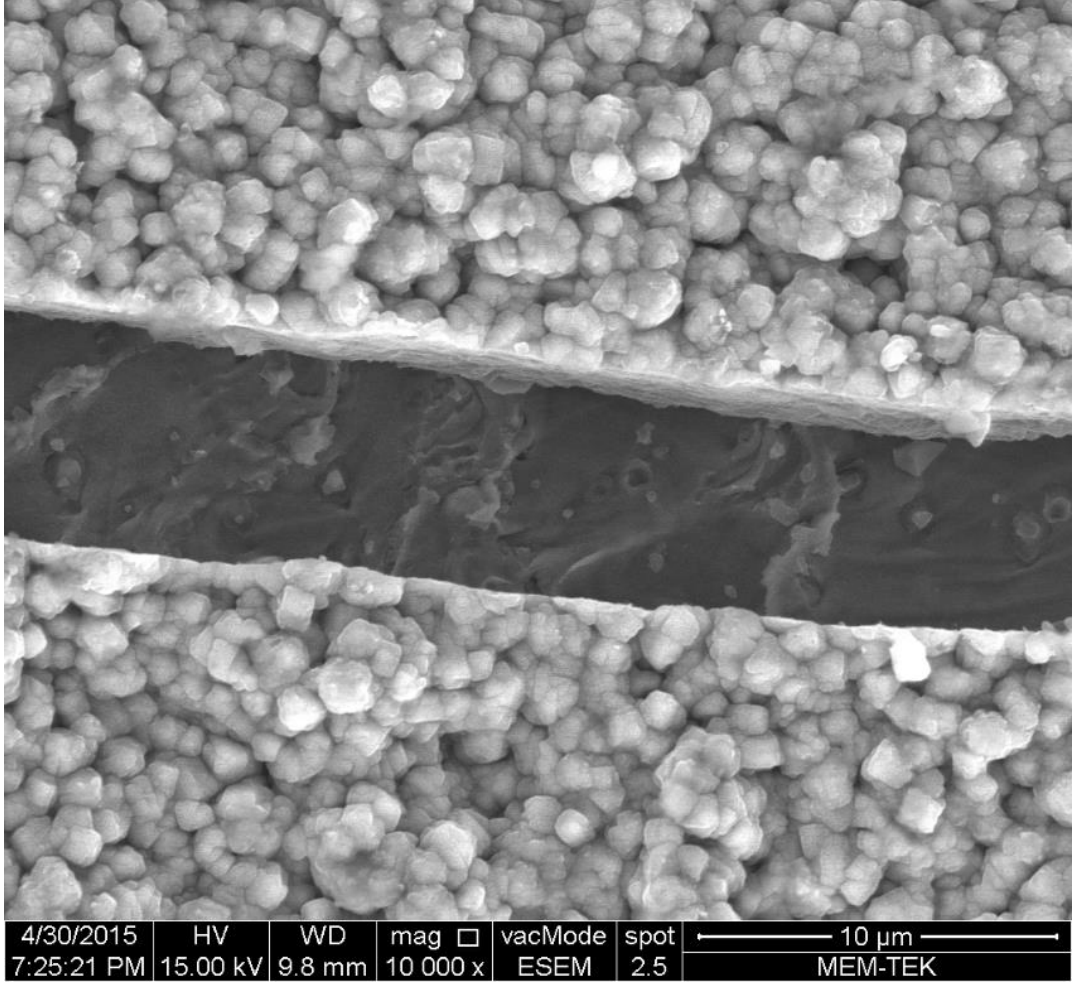
$900^\circ\text{C}$  sıcaklıkta,  $1.5\text{ m}$  uzunluktaki CVD reaktöründe yapılan deneyde  $0.05\text{ mm}$  kalınlıktaki bakır folyo üzerinde biriktirilen  $ZrB_2$  katmanının SEM görüntüleri Şekil 4.11'de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi yüzeyi örten, sürekli ve küreye yakın şekilli tanerden oluşan kaplama elde edilmiştir.



**Şekil 4.11:**  $ZrCl_4\text{-}BCl_3\text{-}H_2$  sisteminde  $900^\circ\text{C}$  sıcaklıkta,  $1.5\text{ m}$  uzunluktaki CVD reaktöründe yapılan deneyde  $0.05\text{ mm}$  kalınlıktaki bakır folyo üzerinde biriktirilen,  $ZrB_2$  kaplama: x10000 büyütme (a), x10000 büyütme (b).

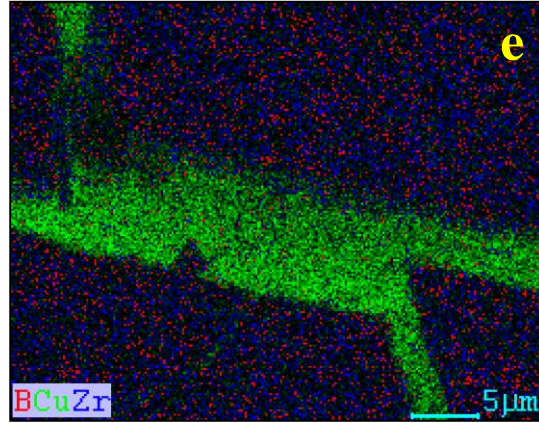
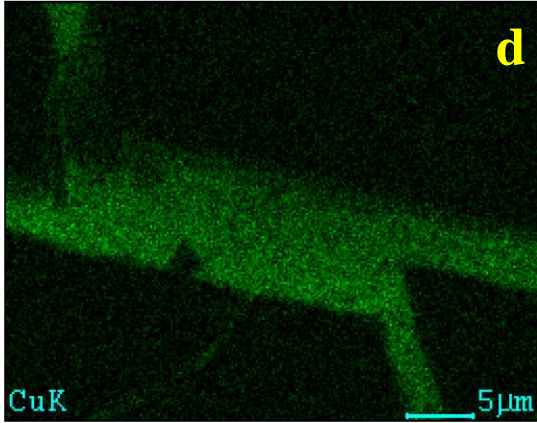
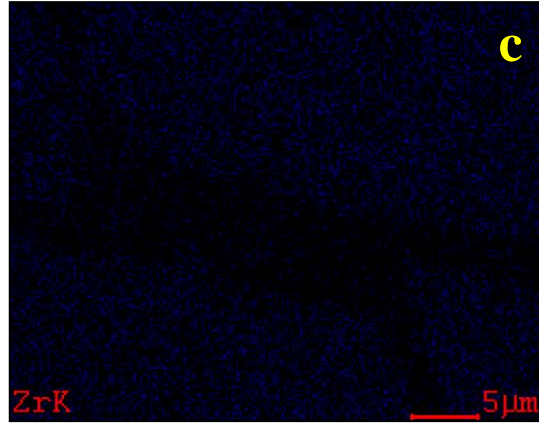
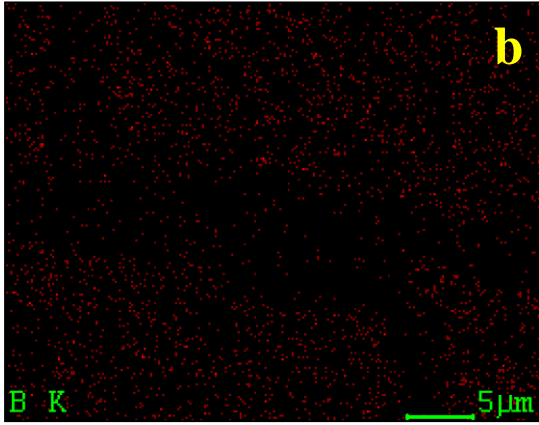
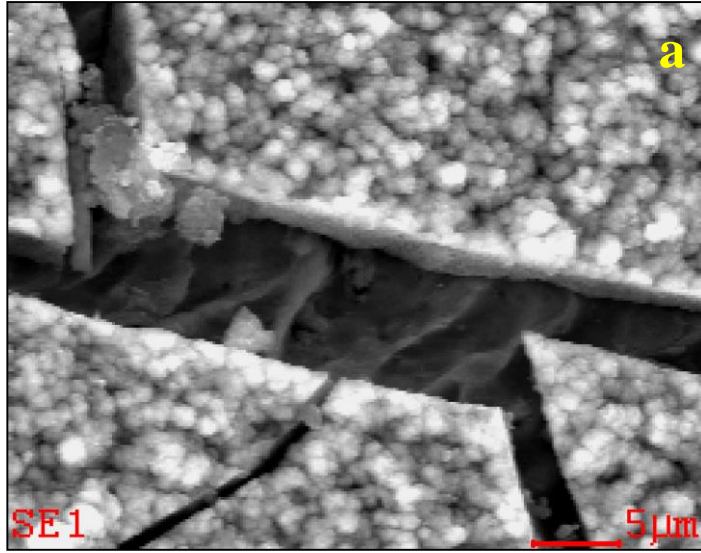
Boru şeklinde kıvrılmış ve içi  $ZrB_2$  ile kaplanmış boru şeklindeki bakır folyo açılıp geriye doğru katlandığında üzerindeki kaplamanın yarıldığı görülmüş ve yarık bölgeye SEM ve EDS'le haritalama yapılmıştır. Şekil 4.12'de verilen SEM resminde ince küresel partiküllerden oluşan ana katmanın altında sürekli başka bir arayüzey katmanı olduğu görülmektedir. Bu görüntü ilk oluşan ıslatma katmanının yeni katmanların üst

üste gelmesiyle kalınlaştığını, yani bir Stranski-Krastanov (SK) büyüme modu gösterdiğini, ancak artan katman kalınlığı ile dipten yukarıya doğru giderek pürüzlendiğini düşündürmüştür. Nitekim yapılan atomik haritalama “kanyon” dibinde  $ZrB_2$  bulunduğunu, bakır yüzeyinin çıplak olmadığını, ama ilk ıslatma katmanının çok ince olması nedeniyle alttaki bakır matrisin bu ince katman altından görüntülenebildiğini göstermektedir (Şekil 4.13).

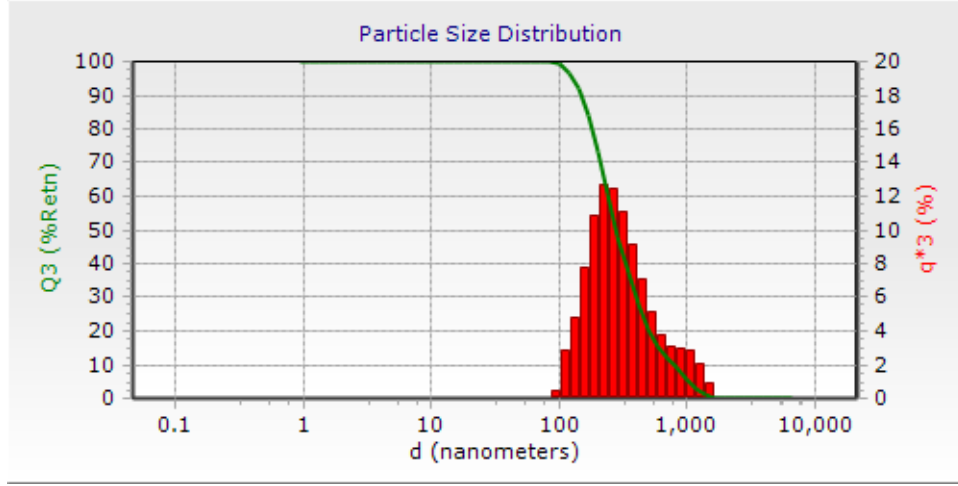


**Şekil 4.12:**  $ZrCl_4$ - $BCl_3$ - $H_2$  sisteminde  $900^\circ C$  sıcaklıkta, 1.5 m uzunluktaki CVD reaktöründe yapılan deneyde 0.05 mm kalınlıktaki bakır folyo üzerinde biriktirilen, yarılmış  $ZrB_2$  kaplama.

Elde edilen toz malzemeye tane boyutu analizi uygulanmış ve Şekil 4.14’te bu tozun boyut dağılım grafiği verilmiştir. Grafikten toz dağılımının bimodal olduğu görülmektedir ve tozların ortalama tane boyutu 178 nm olarak ölçülmüştür.

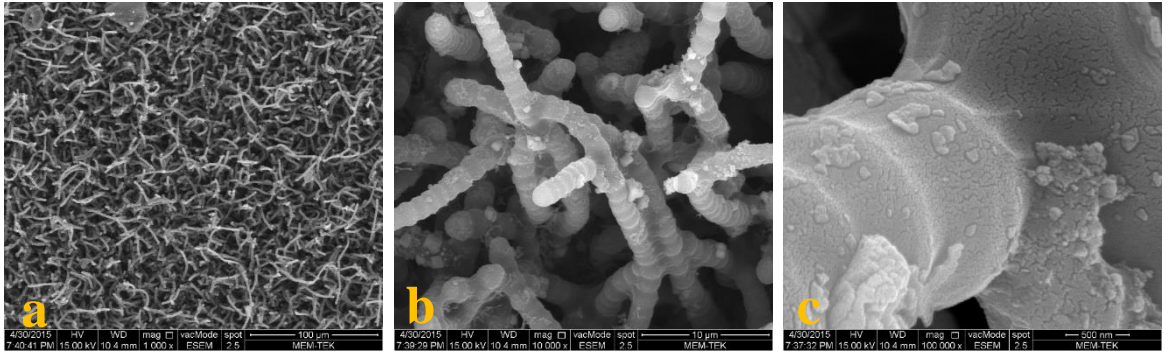


**Şekil 4.13:**  $ZrCl_4$ - $BCl_3$ - $H_2$  sisteminde  $900^\circ C$  sıcaklıkta, 1.5 m uzunluktaki CVD reaktöründe yapılan deneyde 0.05 mm kalınlıktaki bakır folyo üzerinde biriktirilen,  $ZrB_2$  kaplamada oluşan kanyon şeklindeki yarığa yapılan haritalama: haritalama yapılan bölgenin SEM Görüntüsü (a), Bor haritalama (b), Zirkonyum haritalama (c), Bakır haritalama (d), Bor-Bakır-Zirkonyum haritalama (e) .



**Şekil 4.14:**  $ZrCl_4$ - $BCl_3$ - $H_2$  sisteminde  $900^\circ C$  sıcaklıkta, 1.5 m uzunluktaki CVD reaktöründe yapılan deneyde 0.05 mm kalınlıktaki bakır folyo üzerinde biriktirilen,  $ZrB_2$  kaplamadan nitrik asit liçi sonrası elde serbest tozun partikül boyut dağılım grafiği.

Sıcaklığın verime ve mikroyapıya olan etkisini incelemek için  $950^\circ C$ 'de, 1.5 metrelik reaktörde, 0.05 mm folyo altlık kullanılarak 1 saatlik CVD deneyi yapılmıştır. Yapılan deneyde verim %13'ten %18'e çıkarılmıştır. Oluşan mikroyapının resmi Şekil 4.15'te verilmiştir. Şekil 4.15'in verdiği görüntü, Şekil 4.12'de verilen görüntüden çok farklıdır ve bu büyük fark sadece  $50^\circ C$ 'lik sıcaklık fazlasından ortaya çıkmıştır (diğer bütün koşulları sabit tutularak). Burada yapabileceğimiz yorum, "zirkonyum diborürün tabaka halinde birikirken üzerine gelen fazladan enerjiyi yüzey enerjisi olarak absorblamak üzere dendritler oluşturmasıdır" şeklinde olabilir.

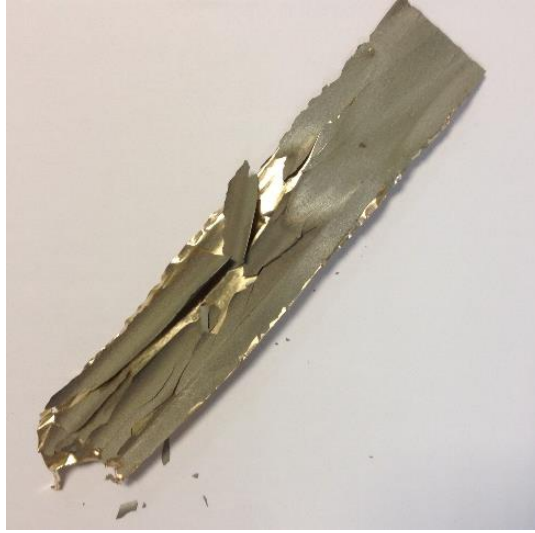


**Şekil 4.15:**  $ZrCl_4$ - $BCl_3$ - $H_2$  sisteminde  $950^\circ C$  sıcaklıkta, 1.5 m uzunluktaki CVD reaktöründe yapılan deneyde 0.05 mm kalınlıktaki bakır folyo üzerinde biriktirilen  $ZrB_2$  kaplama.

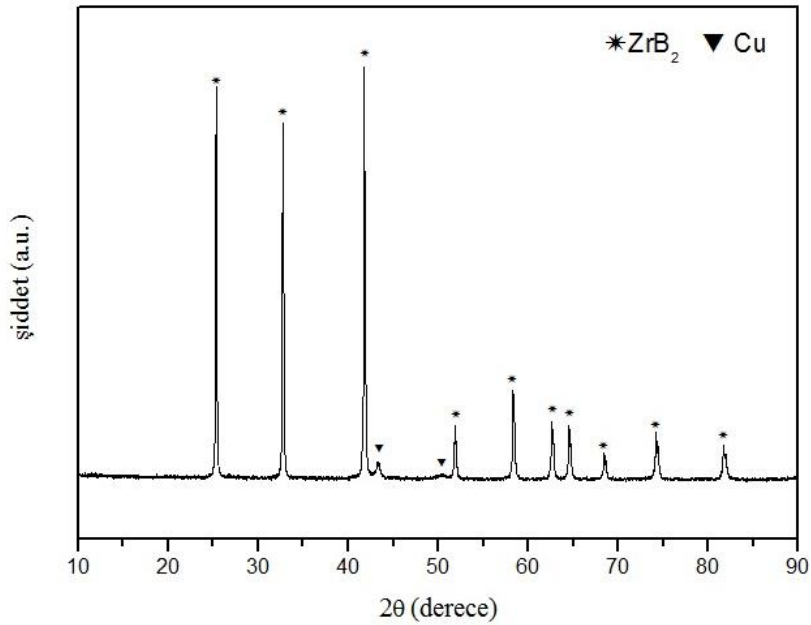
Reaktör boyunun ve reaksiyon süresinin verime olan etkisini incelemek amacıyla  $950^\circ C$ 'de, 3m uzunluğundaki reaktörde, 3 saat boyunca 0.05 mm folyo altlıkla CVD

deneyi yapılmıştır. Yapılan deneyde reaktörün farklı bölgelerinde farklı kristal yapılara sahip kaplamalar elde edilmiştir.

Reaktörün gaz giriş ucuna yakın bölgede oluşan kaplama bakır üzerinden kendiliğinden ince plakalar halinde ayrılmıştır (Şekil 4.16). Ayrılan kaplamaya yapılan XRD analizinde  $ZrB_2$  ve Cu (>%2) birlikte görülmüştür (Şekil 4.17).

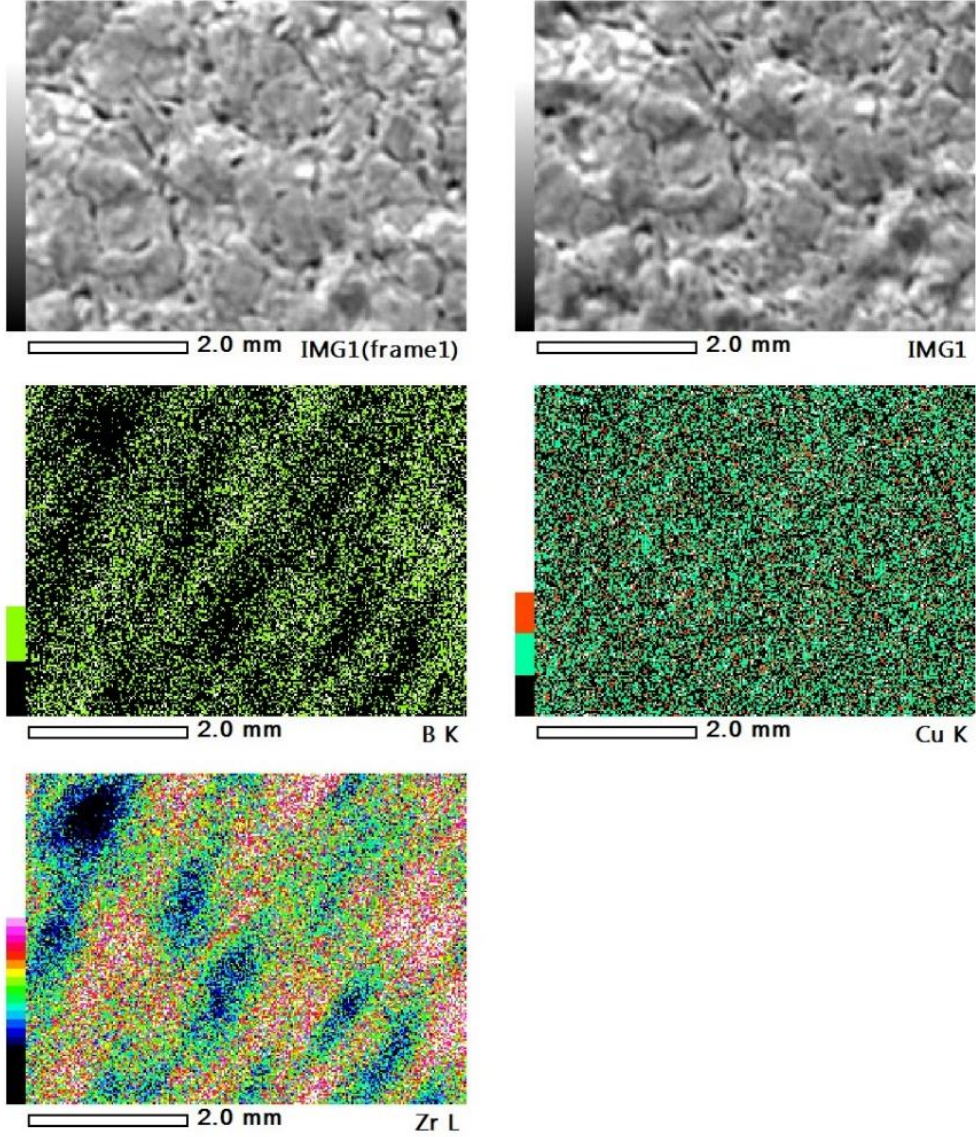


**Şekil 4.16:**  $ZrCl_4$ - $BCl_3$ - $H_2$  sisteminde  $950^\circ C$  sıcaklıkta, 3 m uzunluktaki CVD reaktöründe yapılan deneyde 0.05 mm kalınlıktaki bakır folyo üzerinde biriktirilen, kendiliğinden altlıklılıktan ayrılan  $ZrB_2$  kaplama

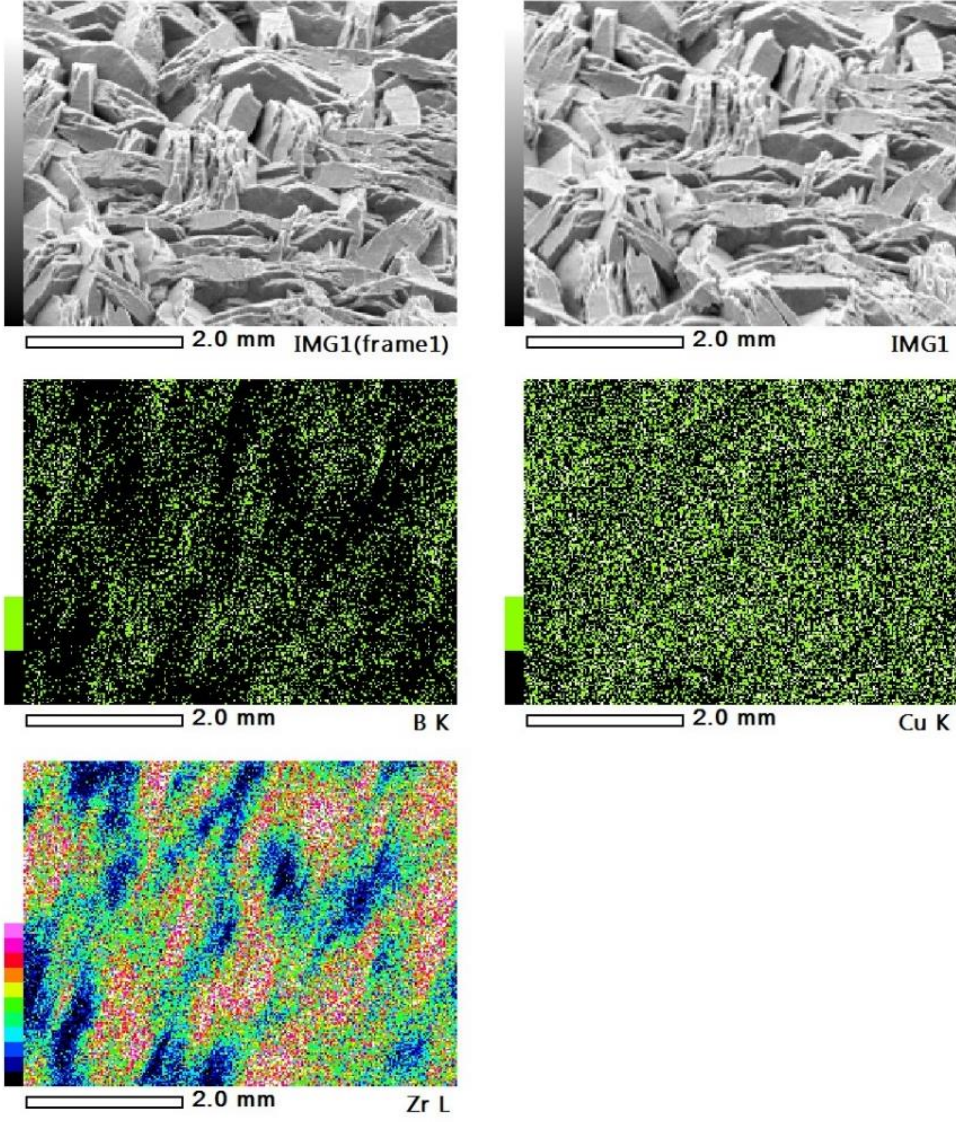


**Şekil 4.17:**  $ZrCl_4$ - $BCl_3$ - $H_2$  sisteminde  $950^\circ C$  sıcaklıkta, 3 m uzunluktaki CVD reaktöründe yapılan deneyde 0.05 mm kalınlıktaki bakır folyo üzerinde biriktirilen, kendiliğinden altlıklılıktan ayrılan  $ZrB_2$  plakaların agat havanda ezildikten sonraki XRD spektrumu.

Varlığı belirlenen bu bakırın  $ZrB_2$  filminin alt yüzeyinde (interfasial bölgede) bulunabileceği düşünülmüş ancak, üst yüzeyinde de bakır bulunduğu EDS haritalama analiziyle tespit edilmiştir (Şekil 4.18, Şekil 4.19). Bu olgunun ilginç yanı alt ve üst yüzeylerdeki bakır konsantrasyonunun birbirine çok yakın olmasıdır. Buradan yola çıkarak  $ZrB_2$  katmanının altlık malzemeden parça koparabildiği ve bu parçaları üst yüzeyine kadar (difüzyonla?!) transfer ettiği anlaşılmıştır.



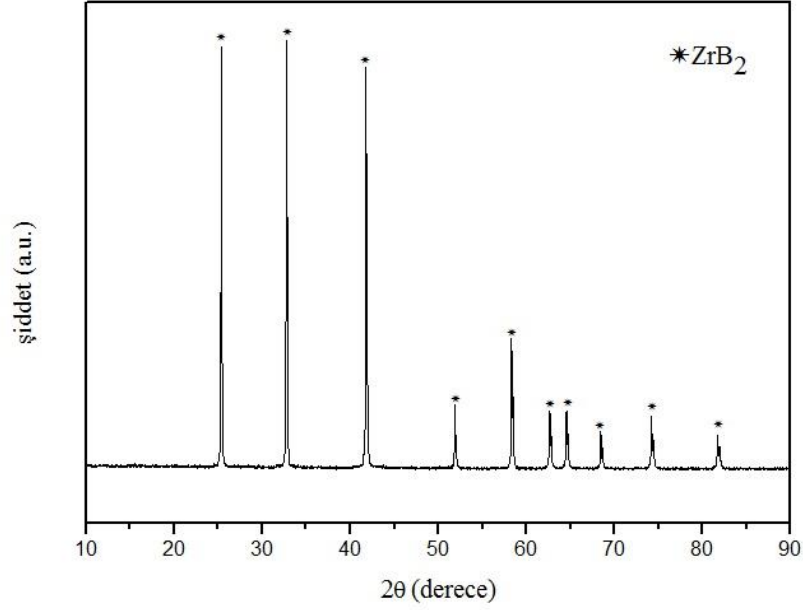
**Şekil 4.18:**  $ZrCl_4$ - $BCl_3$ - $H_2$  sisteminde  $950^\circ C$  sıcaklıkta, 3 m uzunluktaki CVD reaktöründe yapılan deneyde 0.05 mm kalınlıktaki bakır folyo üzerinde biriktirilen, kendiliğinden altlıklıktan ayrılan  $ZrB_2$  plakaların bakıra yapışan yüzeyinin EDS ile haritalanması.



**Şekil 4.19:**  $ZrCl_4$ - $BCl_3$ - $H_2$  sisteminde  $950^\circ C$  sıcaklıkta, 3 m uzunluktaki CVD reaktöründe yapılan deneyde 0.05 mm kalınlıktaki bakır folyo üzerinde biriktirilen, kendiliğinden altlıktlıktan ayrılan  $ZrB_2$  plakaların üst yüzeyinin EDS ile haritalanması.

Şekil 4.19'da parça yığını halinde görünen ince katmanların birbirine yapışması şeklinde oluşmuş, çok sayıda klivaj düzlemi olan yassı tanelerden oluştuğu görüntülenmiştir. Oluşan bu morfoloji Motojima'nın bakır üstüne  $ZrB_2$  kaplamalarında elde ettiği yapıya benzerlik göstermektedir [41].

Bakır altlığı nitrik asitte liç etmeye ihtiyaç duymadan serbest levhacıklar haline gelmiş olan malzeme nitrik asitle liç edilmiş ve elde edilen serbest tozlar XRD'de analiz edilmiştir. Şekil 4.20'de verilen XRD spektrumunda bakırın giderildiği görülmektedir.



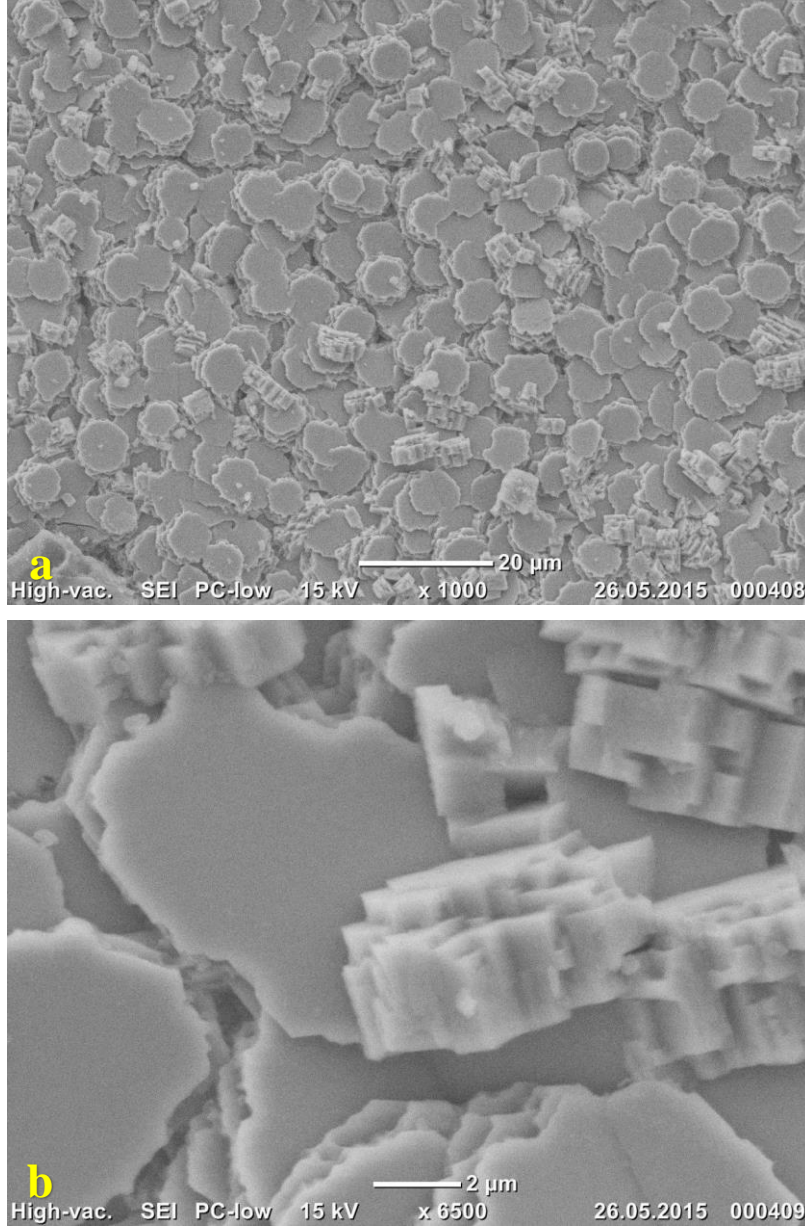
**Şekil 4.20:**  $ZrCl_4$ - $BCl_3$ - $H_2$  sisteminde  $950^\circ C$  sıcaklıkta, 3 m uzunluktaki CVD reaktöründe yapılan deneyde 0.05 mm kalınlıktaki bakır folyo üzerinde biriktirilen, kendiliğinden altlıktlıktan ayrılan  $ZrB_2$  plakalarından elde edilen tozun nitrik asit liçi sonrası XRD spektrumu.

Kaplamalardan alınan örnekler -fiziksel ayrılan parçalar dışında- morfolojik yapılarına göre 4 farklı kaplama bölgesi oluştuğunu düşündürmüştür.

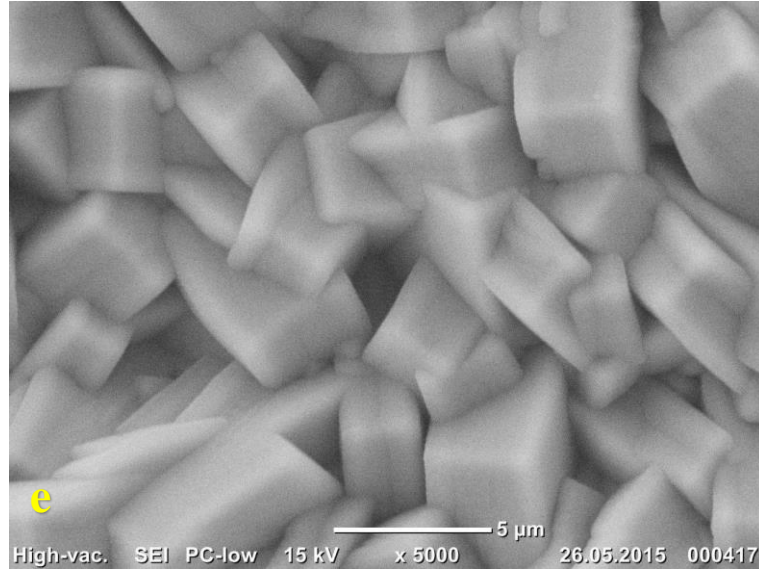
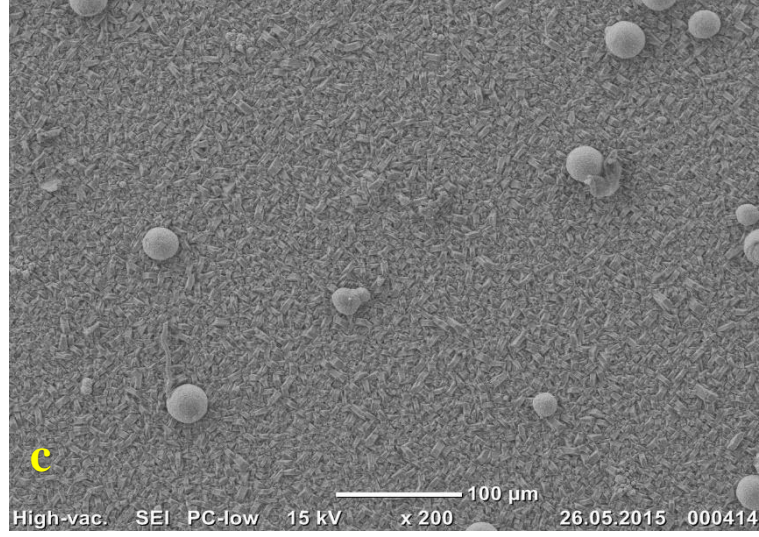
Bu deneyde gaz besleme ucuna yakın zonda kare prizmalar şeklinde, tuğla görümlü masif taneler yığını oluşmuştur. Tanelerin boyu  $5 \mu m$ , kare kenarlar ise  $2 \mu m$  mertebesindedir ve bunlar kesiksiz bir kompakt yapı oluşturmuşlardır. Kaplama filminin homojenliği yer yer adacıklar halinde biriken kürecikler tarafından bozulmuştur. İncelenen bu bölgede farklı mekanizmalarla farklı katmanların oluştuğu görülmüştür. Tuğla yığını veya kesme şeker gibi görünen katmanın üzerinde önce bir ince uzun dendritik yapı gelişmekte ve ilerleyen birikme sürecinde bu dendritlerin ucunda, dendritin kendi üstünde kıvrılarak bir yün yumağı gibi tam küresel topuzlar oluşturduğu düşünülmüştür.  $900^\circ C$  sıcaklıkta, 1.5 m uzunluğundaki reaktörde bir saat boyunca yapılan deney sonrası oluşan mikroyapı açıklanırken (Bkz. Syf. 86) SK büyüme modunun hakim olduğu belirtilmişti. Burada da ıslatıcı başlangıç filminin devamında eş boyutlu parçacıkların birbirine tutunarak yatay bir istif geliştirdikleri izlenmiştir. Ancak, bu katman- katman büyümenin bir noktada bozulduğu ve homojen yapının üzerinde birbirinden uzak adacıklar oluştuğu, bu adacıklar üzerinde ortam enerjisini yüzey enerjisine çevirerek onu soğuran ince uzun yapılanmaların ortaya çıktığı görülmüştür. Film katmanını besleyen gaz kesilmedikçe bu adacıkların sayısı

tüm yüzeyi örtecek kadar artmaktadır. İnce uzun bu yapılanmalar klasik dendritteki kalından inceye giden dikensi yapı şeklinde değil daha çok larvalar halindedir (Şekil 4.21).

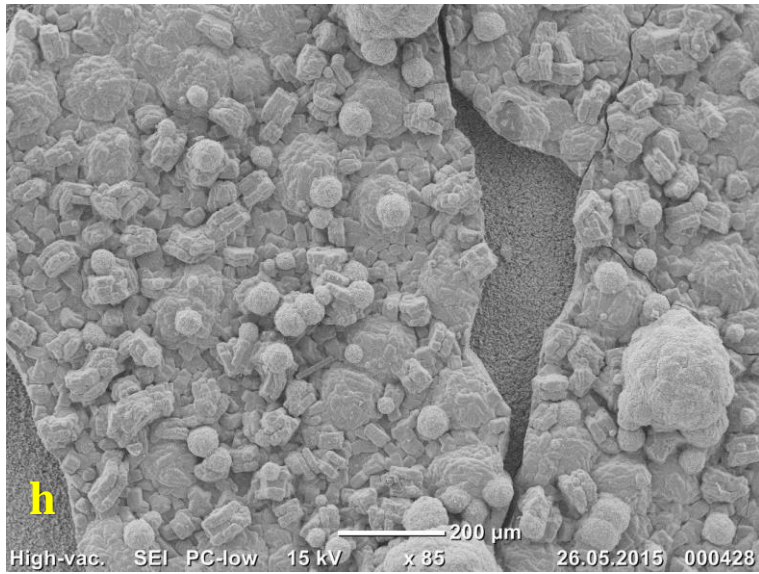
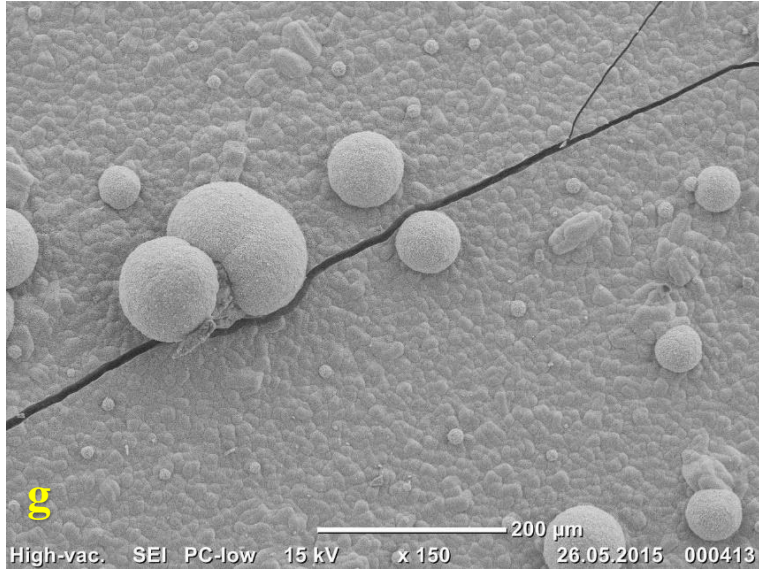
Bu oluşumların hangi sırayla ortaya çıktığı tam olarak anlaşılamamıştır. Yorum yapmaksızın sadece SEM fotoğraflarını incelemek ve inorganik bir evrende canlı organizmalar gibi görünen bu yapılanmayı izlemek yeterince heyecan vericidir.



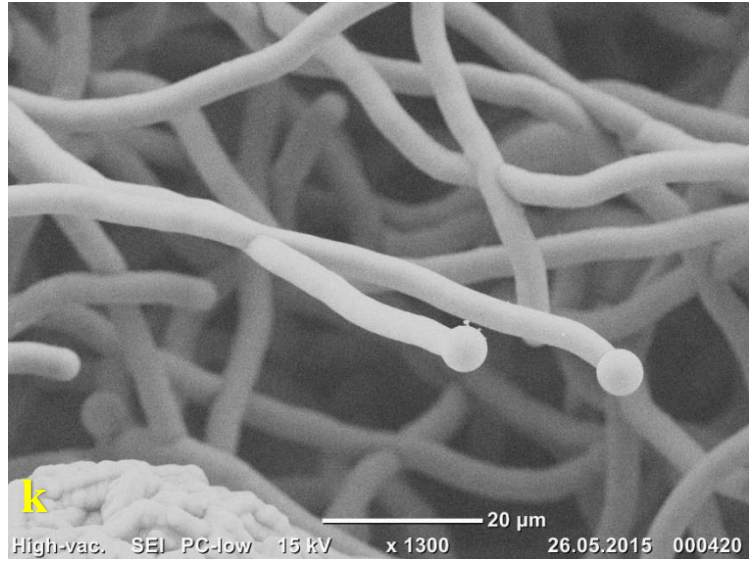
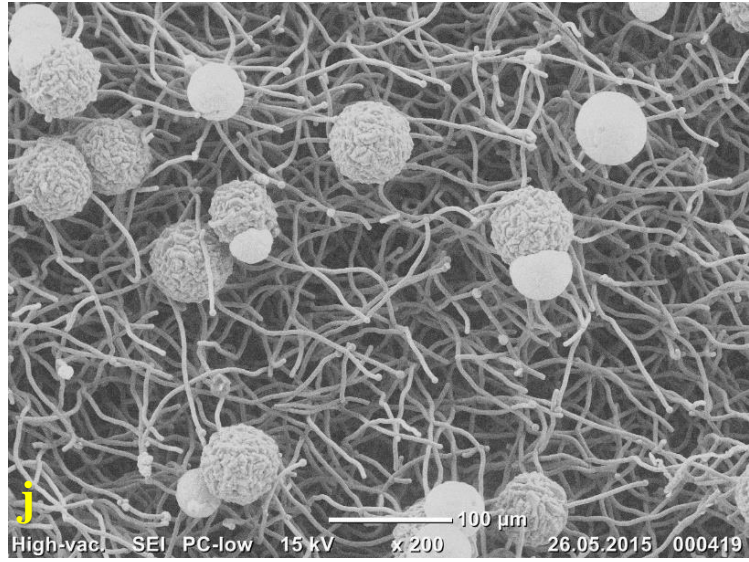
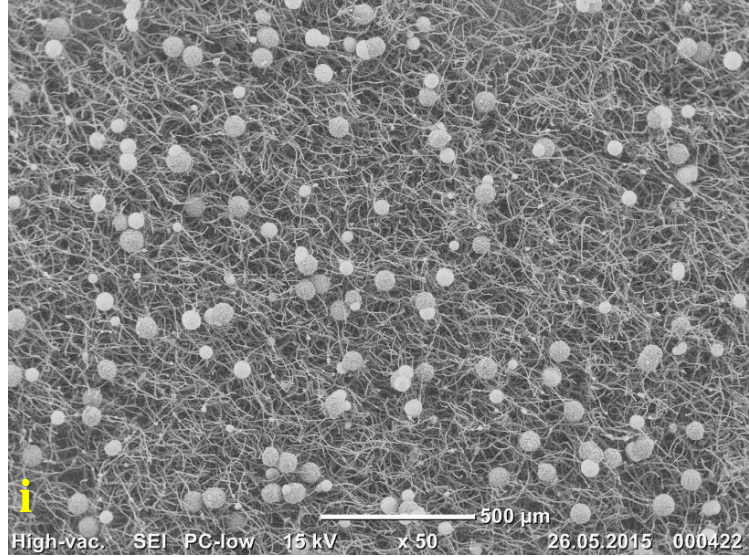
**Şekil 4.21:**  $ZrCl_4$ - $BCl_3$ - $H_2$  sisteminde  $950^\circ C$  sıcaklıkta, 3 m uzunluktaki CVD reaktöründe yapılan deneyde 0.05 mm kalınlıktaki bakır folyo üzerinde biriktirilen,  $ZrB_2$  kaplamanın dört farklı morfolojisi tipinin SEM fotoğrafları: I. Tip (a,b), II. Tip (c,d,e), III. Tip (f,g,h), IV. Tip (j,i,k).



**Şekil 4.21 (devam):**  $ZrCl_4$ - $BCl_3$ - $H_2$  sisteminde  $950^\circ C$  sıcaklıkta, 3 m uzunluktaki CVD reaktöründe yapılan deneyde 0.05 mm kalınlıktaki bakır folyo üzerinde biriktirilen,  $ZrB_2$  kaplamasının dört farklı morfolojisi tipinin SEM fotoğrafları: I. Tip (a,b), II. Tip (c,d,e), III. Tip (f,g,h), IV. Tip (j,i,k).

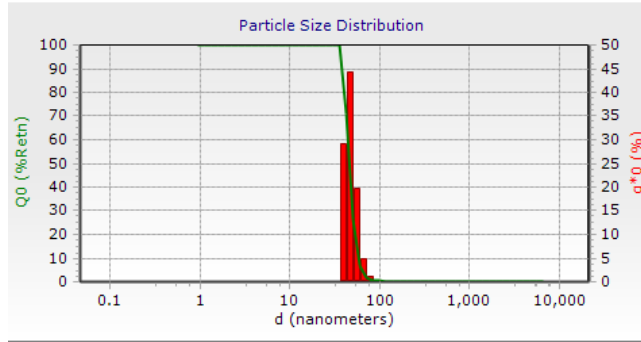


**Şekil 4.21 (devam):**  $ZrCl_4$ - $BCl_3$ - $H_2$  sisteminde  $950^\circ C$  sıcaklıkta, 3 m uzunluktaki CVD reaktöründe yapılan deneyde 0.05 mm kalınlıktaki bakır folyo üzerinde biriktirilen,  $ZrB_2$  kaplamanın dört farklı morfolojisi tipinin SEM fotoğrafları: I. Tip (a,b), II. Tip (c,d,e), III. Tip (f,g,h), IV. Tip (j,i,k).



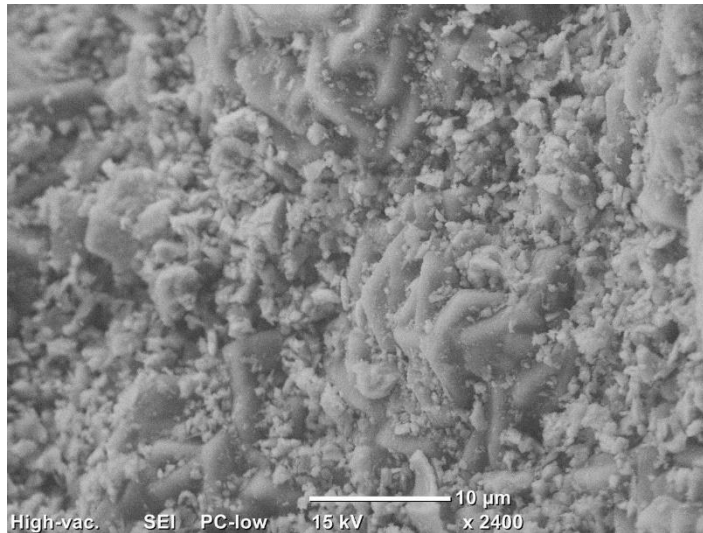
**Şekil 4.21 (devam):**  $ZrCl_4-BCl_3-H_2$  sisteminde  $950^\circ C$  sıcaklıkta, 3 m uzunluktaki CVD reaktöründe yapılan deneyde 0.05 mm kalınlıktaki bakır folyo üzerinde biriktirilen,  $ZrB_2$  kaplamanın dört farklı morfolojisi tipinin SEM fotoğrafları: I. Tip (a,b), II. Tip (c,d,e), III. Tip (f,g,h), IV. Tip (j,i,k).

950°C’de, 0.05 mm folyo altlıkla, 3m uzunluğundaki reaktörde, 3 saat boyunca yapılan deney sonrasında elde edilen serbest tozun partikül boyutu analizi yapılmıştır. Analiz sonucunda ortalama partikül boyutu 47 nm’dir. Şekil 4.22’te de görüleceği üzere çok dar bir aralıkta partikül boyut dağılımı vardır ve tane boyutları birbirine çok yakındır. Yapılan BET analizinde tozların yüzey alanı  $1.49 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak saptanmıştır ve ortalama  $44 \mu\text{m}$  tane boyutuna sahip ticari tozun yüzey alanı  $0.34 \text{ m}^2/\text{g}$  ‘dir. Bu sonuç ürettiğimiz tozun ticari olandan daha küçük tane boyutuna sahip olduğunu desteklemektedir.



**Şekil 4.22:**  $\text{ZrCl}_4\text{-BCl}_3\text{-H}_2$  sisteminde 950°C sıcaklıkta, 3 m uzunluktaki CVD reaktöründe yapılan deneyde 0.05 mm kalınlıktaki bakır folyo üzerinde biriktirilen,  $\text{ZrB}_2$  kaplamadan nitrik asit liçi sonrası elde serbest tozun partikül boyut dağılım grafiği.

$\text{ZrB}_2$  tozunun serbest halindeki mikroyapısını görmek için liç sonrası agat havanda ezilerek SEM fotoğrafı çekilmiştir (Şekil 4.23). agat havanda ezilmesine rağmen homohen bir yapı elde edilmediği; bir çok nanotaneden oluşan masif ve dentitik oluşumların yapılarını kprumaya devam ettiği görülmüştür.

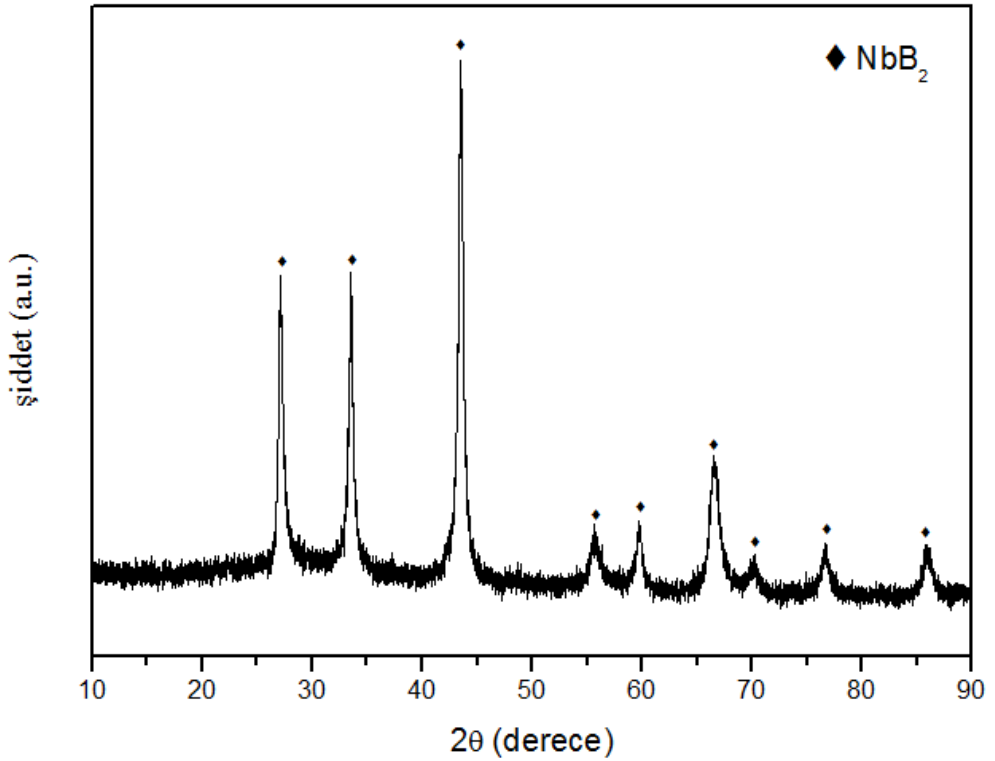


**Şekil 4.23:**  $\text{ZrCl}_4\text{-BCl}_3\text{-H}_2$  sisteminde 950°C sıcaklıkta, 3 m uzunluktaki CVD reaktöründe yapılan deneyde 0.05 mm kalınlıktaki bakır folyo üzerinde biriktirilen,  $\text{ZrB}_2$  kaplamadan nitrik asit liçi sonrası elde serbest tozun SEM görüntüsü.

Tozun yoğunluğu piknometre kullanılarak  $5.85 \text{ g/cm}^3$  olarak ölçülmüştür. Bu yoğunluk teorik yoğunluktan ( $6.082 \text{ g/cm}^3$ ) daha düşüktür.

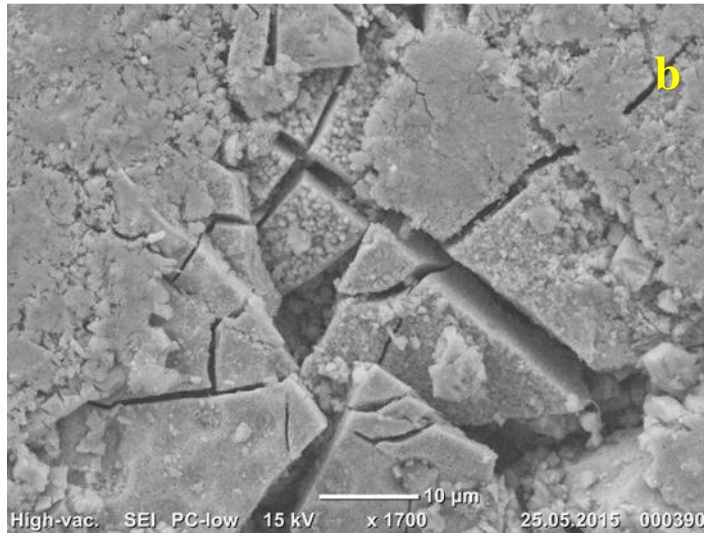
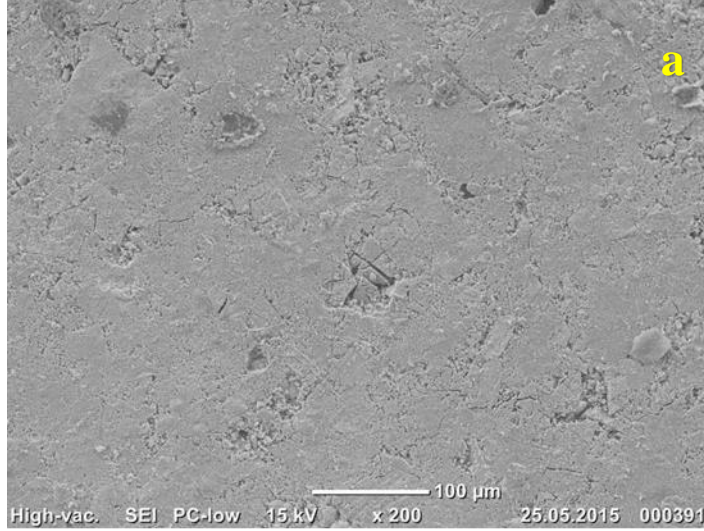
### 4.3 Niyobyum Diborür

$950^\circ\text{C}$ 'de, 0.05 mm bakır folyo kullanılarak, 1.5 m uzunluğundaki reaktörde stokiometrik gaz debileri ile 1 saat boyunca deney yapılmıştır. Yapılan deney sonrası altlık üzerinde sürekli bir kaplama oluşturulmuştur (Şekil 3.37). Bu kaplamaya nitrik asit liçi uygulandıktan sonra yapılan Şekil 4.24'de spektrumu verilen XRD analizinde sadece  $\text{NbB}_2$  fazına rastlanmıştır. Tek deneyde %97.3 verimle saf  $\text{NbB}_2$  tozu üretildiği için farklı parametrelerin incelenmesine gerek duyulmamıştır.



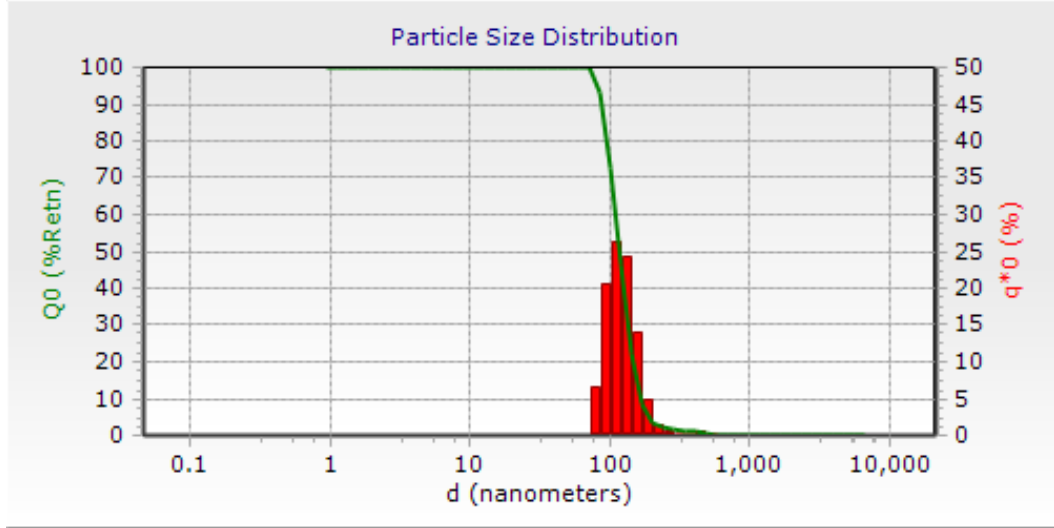
**Şekil 4.24:**  $\text{NbCl}_5\text{-BCl}_3\text{-H}_2$  sisteminde  $950^\circ\text{C}$  sıcaklıkta, 1.5 m uzunluktaki CVD reaktöründe yapılan deneyde 0.05 mm kalınlıktaki bakır folyo üzerinde biriktirilen,  $\text{NbB}_2$  kaplamadan nitrik asit liçi sonrası elde serbest tozun XRD Spektrumu.

Şekil 4.25'de elde edilen kaplamaya ait SEM görüntüsü verilmiştir. Fotoğrafta da görüldüğü gibi niyobyum diborür bakır altlık yüzeyinde;  $\text{ZrB}_2$ 'ye göre çok daha masif bir kaplama oluşturmuştur.



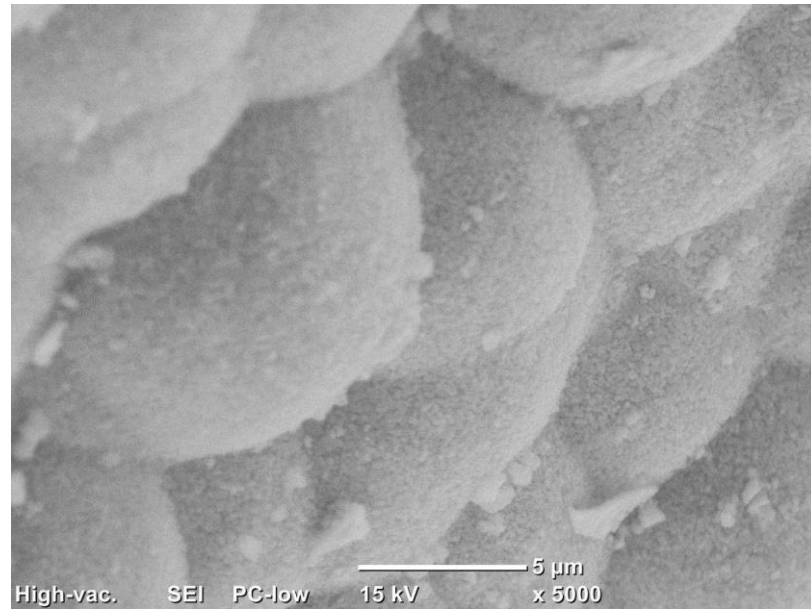
**Şekil 4.25:** NbCl<sub>5</sub>-BCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub> sisteminde 950°C sıcaklıkta, 1.5 m uzunluktaki CVD reaktöründe yapılan deneyde 0.05 mm kalınlıktaki bakır folyo üzerinde biriktirilen, NbB<sub>2</sub> kaplamanın SEM fotoğrafı.: X200 büyütme (a), X1700 büyütme (b).

Nirik asit liçi sonrası elde edilen toz ürünün partikül boyutu yapılan analizde ortalama 188 nm olarak ölçülmüştür. Şekil 4.26'daki partikül boyut dağılımına bakıldığında tanelerin dar bir aralıkta dağılım gösterdiği ve yarısından fazlasının aynı boyutta olduğu görülmektedir. Ayrıca malzemeye BET analizi uygulanmış yüzey alanı  $8.95m^2/g$  olarak ölçülmüştür (100μm tane boyutlu ticari tozun yüzey alanı  $0.17 m^2/g$ ). Bu sonuç malzemenin ticari tozdan çok daha düşük ve homojen tane boyutuna sahip olduğunu desteklemektedir.



**Şekil 4.26:**  $\text{NbCl}_5\text{-BCl}_3\text{-H}_2$  sisteminde  $950^\circ\text{C}$  sıcaklıkta, 1.5 m uzunluktaki CVD reaktöründe yapılan deneyde 0.05 mm kalınlıktaki bakır folyo üzerinde biriktirilen,  $\text{NbB}_2$  kaplamadan nitrik asit liçi sonrası elde serbest tozun partikül boyut dağılımı.

Asit liçi sonrasında serbest partikül haline gelen  $\text{NbB}_2$ 'nin mikroyapısını SEM ile görüntülenmiştir (Şekil 4.27). SEM fotoğrafında görüldüğü gibi borür tozu küresel tanelere sahiptir. Fakat tanelerin yüzey yapısından bu küresel aglomerelerin daha küçük tenelerden oluştuğu görülmektedir.



**Şekil 4.27:**  $\text{NbCl}_5\text{-BCl}_3\text{-H}_2$  sisteminde  $950^\circ\text{C}$  sıcaklıkta, 1.5 m uzunluktaki CVD reaktöründe yapılan deneyde 0.05 mm kalınlıktaki bakır folyo üzerinde biriktirilen,  $\text{NbB}_2$  kaplamadan nitrik asit liçi sonrası elde serbest tozun SEM fotoğrafı.

Niyobyum diborür tozunun helyumlu gaz piknometresi ile yoğunluğu  $5.06 \text{ g/cm}^3$  olarak ölçülmüştür. Ölçülen bu değer teorik yoğunluktan ( $7.21 \text{ g/cm}^3$ ) bir hayli uzaktır. Yoğunluğun bu kadar düşük olması Şekil 4.27'de görülen birçok küçük taneden oluşmuş küresel formların yüksek oranda (~%30) nanoporlar içerdiğini göstermektedir.

#### 4.4 Sinterleme

##### 4.4.1 Zirkonyum diborür

Soğuk preslenmiş Saf  $ZrB_2$  tozunun  $1700^\circ\text{C}$ 'de 6 saat boyunca basınçsız sinterlenmesi sonucu üretilen sinter üründe hiç çekme gözlemlenmemiştir. Pişmiş malzemenin fiziksel olarak yeteri kadar kompakt olmadığı, sürekli toz bıraktığı gözlemlenmiştir. Civalı porozimetre ile yapılan analizde yapının porozitesi %32.58 olarak ölçülmüştür. Saf  $ZrB_2$  tozunun sinterlenememesinden ötürü sinter ajanı kullanılarak çalışılmasına karar verilmiştir.

Katı faz sinterlemesi yapmak amacıyla borürlerle intermetalik yapan ve yüksen ergime sıcaklığına sahip kobalt, sinter ajanı olarak seçilmiştir. % ağırlıkça 3.5 kobalt içeren  $ZrB_2$ -Co harmanı  $1600^\circ\text{C}$ 'de 4 saat boyunca sinterlenmiştir. Sinterlenen yapıda yine hiç çekme gözlemlenmemiştir ve porozite %31.78 olarak ölçülmüştür.

Katı faz sinterlemeye yardım ettiği bilinen Nikelin de  $ZrB_2$ -Co sistemine dahil edilmesine karar verilmiştir. % ağırlıkça 3.5 Co ve 7 Ni tozu içeren  $ZrB_2$ -Co-Ni harmanı  $1750^\circ\text{C}$  sıcaklıkta 7 saat boyunca pişirilmiştir. Sinter üründe çekme olmadığı ve çatlak oluşumlarının meydana geldiği gözlemlenmiştir.

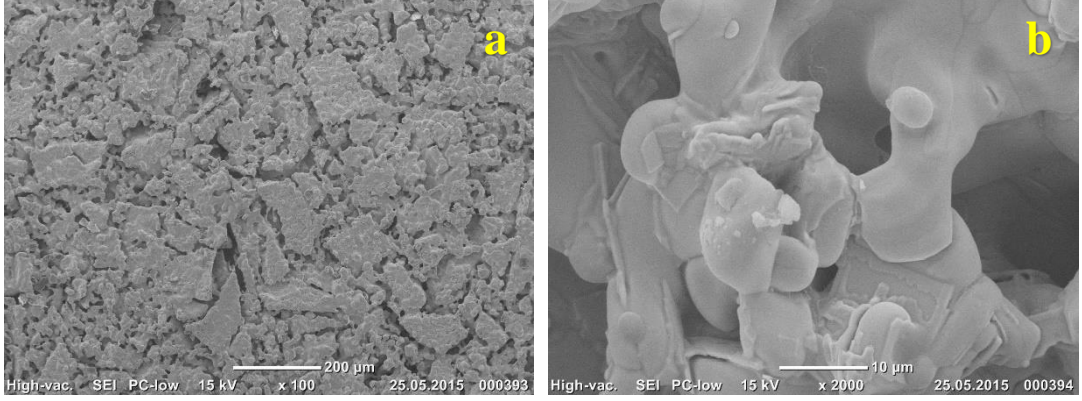
Zirkonyum diborürün karbür yapılarıyla pişirilmesine karar verilmiştir  $ZrB_2 + \text{Ağ. } \% 10 \text{ ZrC} + \text{Ağ. } \% 10 \text{ B}_4\text{C}$  toz harmanı  $1750^\circ\text{C}$  sıcaklıkta 7 saat boyunca pişirilmiştir; Sonuç olarak yine yoğunlaşmayan bir sinter ürünü elde edilmiş ve yapıda çatlak oluşumları meydana gelmiştir.

##### 4.4.2 Niyobyum diborür

Soğuk preslenmiş saf  $NbB_2$   $1600^\circ\text{C}$  4 saat sinterlenmiştir. Elde edilen üründe boyutsal çekme meydana gelmiştir ve %33.5 poröz-%66.5 yoğun bir sinter ürünü elde edilmiştir.

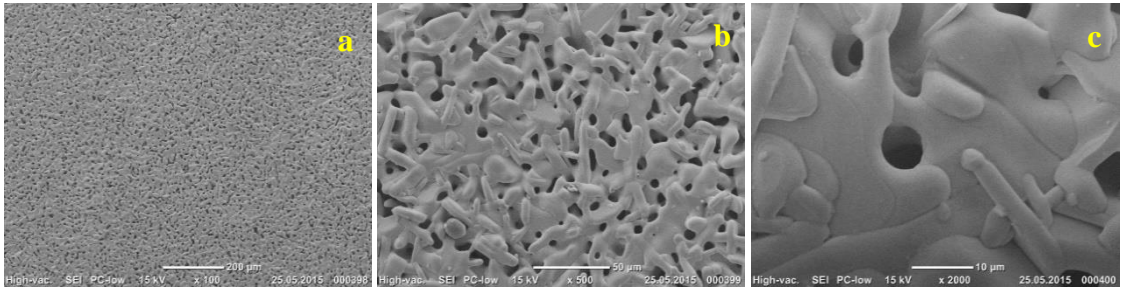
Sinter üründeki boşlukların (porların) doldurulabilceği düşünülerek katı hal sinterlemesi için ajan olarak kobalt seçilmiştir.  $NbB_2$ - ağırlıkça % 3.5 Co harmanı

1600°C’de 4 saat boyunca pişirilmiştir. Elde edilen sinter ürün boyutsal olarak çekmiş ve %88.9 yoğun bir yapı meydana gelmiştir. Sinter ürününe SEM analizi uygulanmıştır. Şekil 4.28’de sinter ürününün yüzey görüntüsü verilmektedir.



**Şekil 4.28:**  $NbB_2$ +Ağ. % 3.5 Co içeren harmanın 1600°C’de 4 saat basınçsız sinterlemeyle elde edilen bulk ürünün SEM fotoğrafı: x100 büyütme(a), x2000 büyütme (b).

$NbB_2$  tozu, ağırlıkça %10 NbC ve % 10  $B_4C$  ile birlikte 1750°C’de 7 saat boyunca pişirilmiştir. Yapılan sinter çalışmasından sonra malzemede boyutsal çekme olmuştur ve %65 yoğun (%35 poroz) ürün elde edilmiştir. Sinter ürününün yüzey görüntüsü SEM ile çekilmiştir (Şekil 4.29). Çekilen fotoğraftan yapıdaki bütün boyun vermelerin tamamlandığı ancak çok fazla por içeren sünger gibi bir iç yapıya sahip olduğu görülmektedir.



**Şekil 4.29:**  $NbB_2$ +Ağ. % 10 NbC +Ağ. % 10  $B_4C$  içeren harmanın 1750°C’de 7 saat basınçsız sinterlemeyle elde edilen bulk ürünün SEM fotoğrafı: x100 büyütme (a), x500 büyütme (b), x2000 büyütme (c).

Açık ve kapalı porların ortalama çapları 1-5  $\mu m$  mertebesindedir. Sinterlenmiş tabletin üst yüzeyinden alınan görüntüyle eşleştirildiğinde oluşan süngersi yapı %30’u aşan boşluk oranını açıklamaya yetmemektedir.



## 5. GENEL SONUÇLAR

- CVD yöntemiyle sentezlenen Zirkonyum ve Niyobyum Diborürlerin serbest partiküllü sinter hammaddesi haline getirilmesi başarıyla gerçekleştirilmiştir.
- Gaz fazdan katı faza dönüşüm verimi  $ZrB_2$ 'de %28'e;  $NbB_2$ 'den %97.3'e ulaştırılmıştır.
- Sadece ince kaplama (thin film) olarak elde edilen bu ileri seramik malzemelerin serbest toz halinde elde edilmeleri ve masif sinter parçalara dönüştürme çalışmaları (taranan 150'nin üstünde literatür verisine göre) dünyada ilk kez bu tez çerçevesinde yapılmıştır.
- Bakır altlık malzemesinin üzerinde biriktirilen diborürler, altlığın asitte çözümlendirilmesi yoluna, ortalama tane büyüklükleri 47 nm ile 180 nm arasında değişen tozlara dönüştürülmüştür.
- Tane morfolojileri bölgesel sıcaklığa, gaz debilerine ve katman kalınlıklarına bağlı olarak büyük değişiklik göstermektedir. Prizmatik morfolojilerde masif ve boşluksuz tane yapıları oluşurken, hücrel ve silindirik morfolojilerde nanoporöz boşluklu tane yapıları oluşmakta ve teorik yoğunluğa ulaşamamaktadır.
- Özgül yüzey alanları ticari  $NbB_2$  tozlarında  $0.17 \text{ m}^2/\text{g}$  iken, nanoporoz yapılarında  $8.95 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak ölçülmüştür. Ticari  $ZrB_2$  tozlarında  $0.34 \text{ m}^2/\text{g}$  olan özgül yüzey alanı nanoporoz yapılarında  $1.95 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dir.
- Katkısız sinterleme çalışmasında her iki borür tozu için de başarı elde edilememiştir. Sinter ajanı katkılı sinterlemelerde  $NbB_2$  başarılı sonuç vermişken,  $ZrB_2$ 'de başarı sağlanamamıştır.
- Çok yüksek safiyette elde edilen ama dendritik yapı veren borür tozlarını öğüterek kirlenmemek için soğuk presleme kuvvetinin 6-8 tondan 50-100 tona çıkartılmasıyla, sinterleme sonrası teorik yoğunluğun yakalanabileceğine işaret etmektedir. Zira presleme sırasında uygulanan kuvvet, yukarıda verilecek büyük özgül yüzey alanlarına dağılmakta ve presleme basıncını düşürmektedir.



## 6. KAYNAKLAR

- [1] Fahrenholtz, W.G., Hilmas, G.E., Talmy, I.G. ve Zaykoski, J.A., *Refractory Diborides of Zirconium and Hafnium*. Journal of the American Ceramic Society, 2007. **90**(5): p. 1347-1364.
- [2] Castaing, J. ve Costa, P., *Properties and Uses of Diborides*, in *Boron and Refractory Borides*. 1977, Springer. p. 390-412.
- [3] Sonber, J.K. ve Suri, A.K., *Synthesis and Consolidation of Zirconium Diboride: Review*. Advances in Applied Ceramics, 2011. **110**(6): p. 321-334.
- [4] Riedel, R., *Handbook of Ceramic Hard Materials*. 2000: Wiley-VCH Verlag GmbH.
- [5] Neuman, E.W., *Elevated Temperature Mechanical Properties of Zirconium Diboride Based Ceramics*. 2014.
- [6] Ivanovsky, A.L., Medvedeva, N.I. ve Medvedeva, J.E., *Quantum-chemical Analysis of the Chemical Stability and Cohesive Properties of hHexagonal TiB<sub>2</sub>, VB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub> and NbB<sub>2</sub>*. Mendeleev Communications, 1998. **8**(4): p. 129-131.
- [7] Kuriokose, A.K. ve Magrave, J.L., *The Oxidation Kinetics of Zirconium Diboride and Zirconium Carbide at High Temperature*. Journal of electrochemical society 1964. **111**(7): p. 827-831.
- [8] Tripp, W.C. ve Graham, H.C., *Termogravimetric Study of Oxidation of ZrB<sub>2</sub> in the Temperature Range of 800 C to 1500 C*. Journal of Electrochemical Society, 1971. **118**(7): p. 1195-1199.
- [9] Porthasarathy, T.A., Rapp, R.A., Opeka, M. ve Kerans, R.J., *A Model for the Oxidation of ZrB<sub>2</sub>, HfB<sub>2</sub> and TiB<sub>2</sub>*. Acta Materialica. **55**(17): p. 5999-6010.
- [10] Fahrenholtz, W.G., *The ZrB<sub>2</sub> Volatility Diagram*. Journal of Ceramic Society, 2005. **88**(12): p. 3059.
- [11] Weimer, A.W., *Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing*. 2012: Springer Science & Business Media.
- [12] Kaufman, L. ve Clougherty E. V., *Investigation of Boride Compounds for Very High Temperature applications, Part II*, 1965, DTIC Document.
- [13] Mroz, C., *Annual Mineral Review: Zirconium Diboride*. American Ceramic Society Bulletin, 1995. **74**: p. 164-165.
- [14] Mroz, C., *Annual Mineral Review: Zirconium Boride*. American Ceramic Society Bulletin, 1994. **73**: p. 141-142.
- [15] Randich, E. ve Allred, D.D., *Chemically Vapor-Deposited ZrB<sub>2</sub> as a Selective Solar Absorber*. Thin Solid Films, 1981. **83**(4): p. 393-398.
- [16] Pierson, J.F., Belmonte, T. ve Michel, H., *Effect of ZrCl<sub>4</sub> Addition on ZrB<sub>2</sub> Film Synthesis in Flowing Ar-BCl<sub>3</sub> Post-Discharges*. Surface and Coatings Technology, 2000. **133**: p. 301-306.
- [17] Çamurlu, H.E. ve Maglia, F., *Preparation of Nano-Size ZrB<sub>2</sub> Powder by Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. Journal of the European Ceramic Society, 2009. **29**(8): p. 1501-1506.

- [18] Chamberlain, A.L., Fahrenholtz, W.G. ve Hilmas, G.E., *Reactive Hot Pressing of Zirconium Diboride*. Journal of the European Ceramic Society, 2009. **29**(16): p. 3401-3408.
- [19] Peshev, P. ve Bliznakov, G., *On the Borothermic Preparation of Titanium, Zirconium and Hafnium Diborides*. Journal of the Less Common Metals, 1968. **14**(1): p. 23-32.
- [20] Millet, P. ve Hwang, T., *Preparation of TiB<sub>2</sub> and ZrB<sub>2</sub> Influence of a Mechano-Chemical Treatment on the Borothermic Reduction of Titania and Zirconia*. Journal of Materials Science, 1996. **31**(2): p. 351-355.
- [21] Ran, S., Van Der Biest, O. ve Vleugels, J., *ZrB<sub>2</sub> Powders Synthesis by Borothermal Reduction*. Journal of the American Ceramic Society, 2010. **93**(6): p. 1586-1590.
- [22] Sonber, J.K., Murthy, T.S.R.C., Subramanian, C., Kumar, S., Fotedar, R.K., ve Suri, A.K., *Investigations on Synthesis of ZrB<sub>2</sub> and Development of New Composites With HfB<sub>2</sub> and TiSi<sub>2</sub>*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2011. **29**(1): p. 21-30.
- [23] Guo, W. ve Zhang, G., *Reaction Processes and Characterization of ZrB<sub>2</sub> Powder Prepared by Boro/Carbothermal Reduction of ZrO<sub>2</sub> in Vacuum*. Journal of the American Ceramic Society, 2009. **92**(1): p. 264-267.
- [24] Zhang, G., Guo, W., Ni, D. ve Kan, Y. *Ultrahigh Temperature ceramics (UHTCs) Based on ZrB<sub>2</sub> and HfB<sub>2</sub> Systems: Powder Synthesis, Densification and Mechanical Properties*. in *Journal of Physics: Conference Series*. 2009. IOP Publishing.
- [25] Mishra, S.K. ve Pathak, L.C., *Effect of Carbon and Titanium Carbide on Sintering Behaviour of Zirconium Diboride*. Journal of Alloys and Compounds, 2008. **465**(1): p. 547-555.
- [26] Mishra, S.K., Das, S. ve Pathak, L.C., *Defect Structures in Zirconium Diboride Powder Prepared by self-Propagating High-Temperature Synthesis*. Materials Science and Engineering: A, 2004. **364**(1): p. 249-255.
- [27] Khanra, A.K., Pathak, L.C. ve Godkhindi, M.M., *Carbothermal Synthesis of Zirconium Diboride (ZrB<sub>2</sub>) Whiskers*. Advances in Applied Ceramics, 2007. **106**(3): p. 155-160.
- [28] Nishiyama, K., Nakamura, T., Utsumi, S., Sakai, H. ve Abe, M. *Preparation of Ultrafine Boride Powders by Metallothermic Reduction method*. in *Journal of Physics: Conference Series*. 2009. IOP Publishing.
- [29] Setoudeh, N. ve Welham, N.J., *Formation of Zirconium Diboride (ZrB<sub>2</sub>) by Room Temperature Mechanochemical Reaction Between ZrO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Mg*. Journal of Alloys and Compounds, 2006. **420**(1): p. 225-228.
- [30] Mishra, S.K. ve Das, S.K., *Sintering and Microstructural Behaviour of SHS Produced Zirconium Diboride Powder With the Addition of C and TiC*. Materials Letters, 2005. **59**(27): p. 3467-3470.
- [31] Mishra, S.K., Das, S.K., Ramachandrarao, P., Belov, D.Y. ve Mamyán, S., *Synthesis of Zirconium Diboride-Alumina Composite by the Self-Propagating, High-Temperature Synthesis Process*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2003. **34**(9): p. 1979-1983.
- [32] Mishra, S.K., Das, S.K. ve Sherbacov, V., *Fabrication of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrB<sub>2</sub> In situ Composite by SHS Dynamic Compaction: a Novel Approach*. Composites Science and Technology, 2007. **67**(11): p. 2447-2453.

- [33] Lee, Y.B., Park, H.C., Oh, K.D., Bowen, C.R. ve Stevens, R., *Self-Propagating High-Temperature Synthesis of ZrB<sub>2</sub> in the System ZrO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al*. Journal of Materials Science Letters, 2000. **19**(6): p. 469-471.
- [34] Yan, Y., Huang, Z., Dong, S. ve Jiang, D., *New Route to Synthesize Ultra-Fine Zirconium Diboride Powders Using Inorganic–Organic Hybrid Precursors*. Journal of the American Ceramic Society, 2006. **89**(11): p. 3585-3588.
- [35] Frazer, E.J., Anthony, K.E. ve Welch, B.J., *Electrodeposition of Zirconium Diboride from Oxides Dissolved in Molten Cryolite*. Electrodeposition and Surface Treatment, 1975. **3**(3): p. 169-177.
- [36] Devyatkin, S.V., *Electrosynthesis of Zirconium Boride from Cryolite–Alumina Melts Containing Zirconium and Boron Oxides*. Russian Journal of Electrochemistry, 2001. **37**(12): p. 1308-1311.
- [37] Su, K. ve Sneddon, L.G., *Polymer-Precursor Routes to Metal Borides: Synthesis of Titanium Boride (TiB<sub>2</sub>) and Zirconium Boride (ZrB<sub>2</sub>)*. Chemistry of Materials, 1991. **3**(1): p. 10-12.
- [38] Su, K. ve Sneddon, L.G., *A polymer Precursor Route to Metal Borides*. Chemistry of materials, 1993. **5**(11): p. 1659-1668.
- [39] Moers, K., *Methods for Preparation of High Melting Carbides, Nitrides and Borides, and Description of a Few of Their Properties: II*. Z. Anorg Allgem. Chem, 1931. **198**: p. 243-61.
- [40] Wang, A. ve Male, G., *Experimental Investigation of the Zr-B-Cl-H CVD System*. Journal of the European Ceramic Society, 1993. **11**(3): p. 241-251.
- [41] Motojima, S., Funahashi, K. ve Kurosawa, K., *ZrB<sub>2</sub> Coated on Copper Plate by Chemical Vapour Deposition, and its Corrosion and Oxidation Stabilities*. Thin Solid Films, 1990. **189**(1): p. 73-79.
- [42] Berthon, S., Pichelin, G. ve Male, G., *Thermodynamics of the System Zr-BH-Cl A Contribution at Low Temperature*. Calphad, 1995. **19**(2): p. 155-167.
- [43] Wang, A., Lebrun, M., Male, G. ve Dupuy, C.H.S., *High-Temperature Behaviour of LPCVD ZrB<sub>2</sub> Coatings Subjected to Intense Radiative Flux*. Surface and Coatings Technology, 1995. **73**(1): p. 60-65.
- [44] Berthon, S. ve Male, G., *Infiltration of Zirconium Diboride by ICVI in Porous Materials*. Composites Science and Technology, 1997. **57**(2): p. 217-227.
- [45] Deng, J., Cheng, L., Hong, Z., Su, K. ve Zhang, L., *Thermodynamics of the Production of Condensed Phases in the Chemical Vapor Deposition Process of Zirconium Diboride with ZrCl<sub>4</sub>–BCl<sub>3</sub>–H<sub>2</sub> precursors*. Thin Solid Films, 2012. **520**(6): p. 2331-2335.
- [46] Pierson, J.F., Belmonte, T., Czerwiec, T., Hertz, D. ve Michel, H., *Low Temperature ZrB<sub>2</sub> Remote Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*. Thin Solid Films, 2000. **359**(1): p. 68-76.
- [47] Pierson, J.F., Belmonte, T. ve Michel, H., *Low Temperature Growth Mechanism of Zirconium Diboride Films Synthesised in Flowing Microwave Ar–BCl<sub>3</sub> Post-Discharges*. Surface and Coatings Technology, 1999. **116-119**: p. 1049-1054.
- [48] Zhu, S., Fahrenholtz, W.G., Hilmas, G.E., Zhang, S.C., Yadlowsky, E.J., ve Keitz, M.D., *Microwave Sintering of a ZrB<sub>2</sub>–B<sub>4</sub>C Particulate Ceramic Composite*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2008. **39**(3): p. 449-453.

- [49] Sun, C. ve Gupta, M.C., *Laser Sintering of ZrB<sub>2</sub>*. Journal of the American Ceramic Society, 2008. **91**(5): p. 1729-1731.
- [50] Yeh, C.L. ve Chen, W.H., *A Comparative Study on Combustion Synthesis of Nb–B Compounds*. Journal of Alloys and Compounds, 2006. **422**(1-2): p. 78-85.
- [51] Peçanha, R.M., Ferreira, F., Coelho, G.C., Nunes, C.A. ve Sundman, B., *Thermodynamic Modeling of the Nb–B System*. Intermetallics, 2007. **15**(8): p. 999-1005.
- [52] Júnior, L.a.B., Coelho, G.C., Nunes, C.A. ve Suzuki, P.A., *New Data on Phase Equilibria in the Nb-rich Region of the Nb-B System*. Journal of Phase Equilibria, 2003. **24**(2): p. 140-146.
- [53] Grechnev, G.E., Fedorchenko, A.V., Logosha, A.V., Panfilov, A.S., Svechkarev, I.V., Filippov, V.B., ve diğ., *Electronic Structure and Magnetic Properties of Transition Metal Diborides*. Journal of Alloys and Compounds, 2009. **481**(1-2): p. 75-80.
- [54] Pierson, H.O., *Handbook of Chemical Vapor Deposition: Principles, Technology and Applications*. 1999: William Andrew.
- [55] Nunes, C.A., Kaczorowski, D., Rogl, P., Baldissera, M.R., Suzuki, P.A., Coelho, G.C., ve diğ., *The NbB<sub>2</sub>-Phase Revisited: Homogeneity Range, Defect Structure, Superconductivity*. Acta Materialia, 2005. **53**(13): p. 3679-3687.
- [56] Hamdad, N., Benosman, N. ve Bouhafs, B., *First Principles Calculation of Electronic Structure, Bonding and Chemical Stability of TiB<sub>2</sub>, NbB<sub>2</sub> and Their Ternary Alloy Ti<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>B<sub>2</sub>*. Physica B: Condensed Matter, 2010. **405**(2): p. 540-546.
- [57] Villars, P., Calvert, L.D., *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases 2<sup>nd</sup> Edition*. Vol. four. 1991, Materials Park (OH): ASM Internationals.
- [58] Ren, Z., Kuroiwa, S., Tomita, Y. ve Akimitsu, J., *Structural Phase Evolution and Superconductivity in the Non-Stoichiometric Intermetallic Compound Niobium Diboride*. Physica C: Superconductivity, 2008. **468**(5): p. 411-416.
- [59] Mudgel, M., Awana, V.P.S., Bhalla, G.L. ve Kishan, H., *Superconductivity of Non-Stoichiometric Intermetallic Compound NbB<sub>2</sub>*. Solid State Communications, 2008. **147**(11-12): p. 439-442.
- [60] Takeya, H., Matsumoto, A., Hirata, K., Sung, Y.S. ve Togano, K., *Superconducting Phase in Niobium Diborides Prepared by Combustion synthesis*. Physica C: Superconductivity, 2004. **412-414**: p. 111-114.
- [61] Yamamoto, A., Takao, C., Masui, T., Izumi, M. ve Tajima, S., *High-Pressure Synthesis of Superconducting Nb<sub>1-x</sub>B<sub>2</sub> (x= 0–0.48) With the Maximum T<sub>c</sub>= 9.2 K*. Physica C: Superconductivity, 2002. **383**(3): p. 197-206.
- [62] Takeya, H., Togano, K., Sung, Y.S., Mochiku, T. ve Hirata, K., *Metastable Superconductivity in Niobium Diborides*. Physica C: Superconductivity, 2004. **408-410**: p. 144-145.
- [63] Farrell, H.H., Laviolette, R.A. ve Lillo, T.M., *Diatomic Substitutionals in Superconducting Nb(1-x)B<sub>2</sub>*. Physica C: Superconductivity, 2006. **449**(1): p. 1-8.

- [64] Motojima, S., Sugiyama, K. ve Takahashi, Y., *Chemical Vapour Deposition of 233-239.Niobium Diboride (NbB<sub>2</sub>)*. Journal of Crystal Growth, 1975. **30**(2): p.
- [65] Yeh, C.L. ve Chen, W.H., *Preparation of Niobium borides NbB and NbB<sub>2</sub> by Self-Propagating Combustion Synthesis*. Journal of Alloys and Compounds, 2006. **420**(1-2): p. 111-116.
- [66] Iizumi, K., Sekiya, C., Okada, S., Kudou, K. ve Shishido, T., *Mechanochemically Assisted Preparation of NbB<sub>2</sub> Powder*. Journal of the European Ceramic Society, 2006. **26**(4-5): p. 635-638.
- [67] Peshev, P., Leyarovska, L. ve Bliznakov, G., *On the Borothermic Preparation of Some Vanadium, Niobium and Tantalum Borides*. Journal of the Less Common Metals, 1968. **15**(3): p. 259-267.
- [68] Matsumoto, O., Shioiri, Y. ve Kanzaki, Y., *Formation of Niobium Boride from NB<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Boron with Plasma Arc*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 1982. **2**(3): p. 247-253.
- [69] Maeda, H., Yoshikawa, T., Kusakabe, K. ve Morooka, S., *Synthesis of Ultrafine NbB<sub>2</sub> Powder by Rapid Carbothermal Reduction in a Vertical Tubular Reactor*. Journal of Alloys and Compounds, 1994. **215**(1): p. 127-134.
- [70] Nakano, K., Hayashi, H. ve Imura, T., *Single Crystal Growth of IV A-diborides from Metal Solutions*. Journal of Crystal Growth, 1974. **24**: p. 679-682.
- [71] Otani, S., Korsukova, M.M. ve Mitsuhashi, T., *Floating Zone Growth and High-Temperature Hardness of NbB<sub>2</sub> and TaB<sub>2</sub> Single Crystals*. Journal of Crystal Growth, 1998. **194**(3): p. 430-433.
- [72] Pawlek, F., *Metallhüttenkunde*, 1983, Walter de Gruyter: Berlin-New York. p. 721-735.
- [73] Liu, Q., Zhang, L., Cheng, L., Liu, J. ve Wang, Y., *Low Pressure Chemical Vapor Deposition of Niobium Coating on Silicon Carbide*. Applied Surface Science, 2009. **255**(20): p. 8611-8615.
- [74] Grabis, J., Munter, R., Blagoveshchenskiy, Y., Gorkunov, V. ve Yamshchikov, L., *Plasmochemical Process for the Production of Niobium and Tantalum Nanopowders*. Proceedings of the Estonian Academy of Sciences, 2012. **61**(2): p. 137-145.
- [75] Jun, Z., Huang, K., Hou, J. ve Zhu, H., *Thermodynamics for Chemical Vapor Synthesis of Nb Nanopowder in NbCl<sub>5</sub>-H<sub>2</sub>-Ar System*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014. **24**(12): p. 3987-3993.
- [76] Peshev, P., *A Thermodynamic Estimation of the Chemical Vapor Deposition of Some Borides*. Journal of Solid State Chemistry, 2000. **154**(1): p. 157-161.
- [77] Sairam, K., Sonber, J.K., Murthy, T., Subramanian, C., Fotedar, R.K., ve Hubli, R.C., *Reaction Spark Plasma Sintering of Niobium Diboride*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2014. **43**: p. 259-262.
- [78] Matsudaira, T., Itoh, H., Naka, S. ve Hamamoto, H., *Synthesis of Niobium Boride Powder by Solid State Reaction Between Niobium and Amorphous Boron*. Journal of the Less Common Metals, 1989. **155**(2): p. 207-214.
- [79] Duman, İ., *Proses Metalurjisi Ders Notları*. 2012.
- [80] Habashi, F., *Principles of Ekstractive Metalurgy*, 1969.

- [81] **Demirhan, O.C.**, *Yerli Bor Karbürden Bor Triklorür Üretimi*, 2009, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [82] **Balci, Ö.**, *Termal Dissasiyon Yoluyla Gaz Fazdan Elementer Bor Üretimi*, in *Metalurhi ve Malzeme Mühendisliği Bölümü* 2010, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [83] **Duman, İ., Ağaogulları, D., Balci, Ö. ve Öveçoğlu M.L.**, *Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi için Tasarlanmış Bir Reaktör ve Bu Reaktör ile Elementer Bor ve İleri Seramik Tozlarının Üretim Yöntemi* 2015.
- [84] **Bolluk, M., Duman, İ., Ağaogulları, D., Balci, Ö. ve Mühür, T.A.** *System Design for Production of ZrB<sub>2</sub> Powder from ZrCl<sub>4</sub>-BCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub> Gas Mixtures by Hot-Surface CVD*. in *The 18th International Symposium on Boron, Borides and Related Materials (ISBB 2014)*. 2014. Hawaii, USA.
- [85] **Deville ve Troost**, *Comptes Rendus des Seanges*, 1857. **45**(921).
- [86] **Marka, S., Ganguli, A.K. ve Krishna, M.G.**, *Effect of Substrate and Film Thickness on the Growth, Structure, Mechanical and Optical Properties of Chromium Diboride Thin Films*. *Surface and Coatings Technology*, 2012. **209**: p. 23-31.
- [87] **Sarikaya, M., Tamerler, C., Schwartz, D.T. ve Baneyx, F.**, *Materials Assembly and Formation Using Engineered Polypeptides*. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 2004. **34**: p. 373-408.

## 7. ÖZGEŞMİŞ

**Ad Soyad:** Meltem Bolluk  
**Doğum Yeri ve Tarihi:** Zile / 1989  
**E-Posta:** bolluk@itu.edu.tr  
**Lisans:** 2012, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü



### Mesleki Deneyim ve Ödüller

#### Mesleki Deneyim

- İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, **Araştırma Görevlisi**, 2015-Halen.
- “Çeşitli Uygulama Alanlarına Yönelik Refrakter Metal Borürlerin Üç Farklı Üretim Tekniği Kullanılarak Katı, Sıvı ve Gaz Hammaddelerden Sentezlenmesi, Sinterlenmesi, Karakterizasyonu, Yöntem ve Ürünlerin Karşılaştırılması”, TÜBİTAK Proje No: 112M470, 2012-2015, **Bursiyer**.

#### Ödüller

- Bölümü 3 yılda bitiren, İstanbul Teknik Üniversitesi, 2012

#### Tezden Türetilen Yayınlar/Sunumlar

Bolluk M., Duman İ., Agaoğulları D., Balcı Ö., Mühür T.A., 2014. System Design for Production of ZrB<sub>2</sub> Powder from ZrCl<sub>4</sub>-BCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub> Gas Mixtures by Hot-Surface CVD, *The 18th International Symposium on Boron, Borides and Related Materials (ISBB 2014)*, August 31-September 5 2014, Hawaii, USA.

