

Üstüniletken MgB₂'ün Borik Asitten (H₃BO₃) Üretimi ve Yapısal ve Elektriksel Karakterizasyonu

Fabrication of Superconducting MgB₂ from Boric Acid (H₃BO₃) and its Microstructural and Electrical Characterization

M. Yavaş, S. Okur, M. Eğilmez, M. Kalkancı, L. Özyüzer

İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Gülbahçe kampüsü, 35437, Urla, İzmir

ÖZET: 2001 yılında keşfedilen MgB₂ (39 K) üstüniletkeni, üstüniletkenlik uygulamaları açısından yeni bir malzeme olarak ilgi çekmiştir. Bir çok araştırma grubu ticari olarak satılan bor (B) ve magnezyum (Mg) kullanarak MgB₂ üretmeyi başarmışlardır. Ülkemizde boroksit (B₂O₃) ve borik asit (H₃BO₃) miktarının oldukça fazla olduğu düşünülerek, bu çalışmada MgB₂ üretiminde kullanılacak elementer borun, B₂O₃ ve H₃BO₃'ten indirgenmesi sağlanmıştır. H₃BO₃ önce 450°C de 2 saat bekletilerek içerisindeki su uçurularak B₂O₃ haline dönüştürülmüştür. Daha sonra elementer B, B₂O₃ ile Mg'un Argon (Ar) ortamında 800°C de 1 saat reaksiyona sokulduktan sonra asit ile yıkama işlemi yoluyla elde edilmiştir. B'un saflığı EDX (Electron Dispersive X-Ray Spectroscopy) tekniği kullanılarak belirlendikten sonra stokiometrik olarak Mg ile Ar ortamında 900°C de 2 saat reaksiyona sokularak üstüniletken MgB₂'ün üretimi sağlanmıştır. MgB₂'ün faz tanımlanması ve mikroyapısal özellikleri XRD (X-Ray Diffraction Spectroscopy), EDX ve SEM (Scanning Electron Microscopy) teknikleri kullanılarak belirlenmiştir. Elde edilen üstüniletken MgB₂ tozları sıcak pres tekniğiyle 500°C de, 1 GPa basınç altında tablet haline getirilmiştir. Elde edilen yığın MgB₂'ün He soğutucu ile 20-300K arasında sıcaklığa bağlı öz direnç ölçümü gerçekleştirilerek elektriksel özellikleri karakterize edilmiştir.

ABSTRACT: The discovery of superconducting MgB₂ (39 K) draws attention as a new material for applications based on superconductivity. Many researchers successfully synthesized MgB₂ using commercial boron (B) and magnesium (Mg). Keeping in mind the fact that Turkey is rich in boric acid (H₃BO₃) and boron oxide (B₂O₃), the elementary B used in this study is meant to be synthesized from H₃BO₃ and B₂O₃. First H₃BO₃ was heated at 450°C about 2 hours to form B₂O₃ by evaporating the water inside H₃BO₃. Then elementary B is produced by acid leaching method after heating B₂O₃ with Mg in an argon (Ar) medium of 800°C for 1 hour. The purity of B was determined by using EDX (Electron Dispersive X-Ray Spectroscopy) technique. The B is mixed in a stoichiometric ratio with Mg and superconducting MgB₂ was produced from acquired B and Mg in Ar atmosphere at 900°C for 2 hours by a conventional solid state reaction. Phase identification and microstructural properties of MgB₂ is determined by using XRD (X-Ray Diffraction Spectroscopy), EDX, and SEM (Scanning Electron Microscopy) techniques. Superconducting MgB₂ powders were compacted to pellets by hot pressing technique at 500°C at 1 GPa. Electrical properties of fabricated bulk MgB₂ is analyzed by resistivity measurements with closed-cycle He cooled system between 20 and 300 K

1. GİRİŞ

İntermetalik bir bileşik olan MgB₂'de 39 K de üstüniletkenliğe geçişin gözlenmesi, bu malzemenin mevcut üstüniletkenlik uygulamaları için yeni bir alternatif olmasını sağlamıştır (Nagamatsu, 2001).

MgB₂'ün 39 K geçiş sıcaklığı, geniş skala üstüniletkenlik uygulamalarında halen kullanılmakta olan Nb-Ti (9 K) ve Nb₃Sn (18 K) üstüniletkenlerinden daha yüksek bir çalışma sıcaklığı sunmaktadır (Larbalestier, 2001). MgB₂, Nb tabanlı geleneksel üstüniletkenler ve yüksek

sıcaklık üstüniletkenleri gibi kırılğan bir yapıya sahiptir, bu nedenle tel üretimine dayanan geniş skala uygulamaları için elverişli bir malzeme değildir. Kırılğan yapılu üstüniletkenlerden tel üretmenin geleneksel ve yaygın yolu tüp içinde toz metodudur. Bu metotta üstüniletken toz sünek bir metal tüp içine doldurulur ve daha sonra çeşitli uygulamalar için daha küçük çaplara mekanik yöntemlerle indirilir. Tüp içinde toz yöntemine alternatif teşkil edecek bir yöntem olarak metal matriks kompozit yöntemi gösterilebilir. Metal matriks kompozitler en az iki bileşenden oluşur; metal matriks ve genellikle intermetalik bir bileşik olan ikinci bileşen. Metal matriks yeni kompozitin sünekliğini, sertliğini ve elastik modülünü iyileştirir. Metal matriks kompozit yöntemi yığın üstüniletken üretmek için yaygın şekilde kullanılan bir yöntem olmamakla beraber, bu yöntem yüksek sıcaklık üstüniletkenlerinde Ag metal matriks kullanılarak (Chen, 1988) ve Al ve Mg metal matriks kullanılarak MgB_2 üstüniletkeninde (Sharoni 2001, Dunand 2001) kullanılmıştır. Bir çok araştırma grubu ticari olarak satılan B ve Mg kullanılarak MgB_2 üretmeyi başarmışlardır (Aswal, 2001). Dünyadaki B rezervinin %60'tan fazlasının ülkemizde bulunmasının yanında mevcut B ve türevleri yurt içinde etkin bir biçimde işlenememektedir. Yakın bir gelecekte pazarda ciddi bir paya sahip olacak bu yeni üstüniletkene endüstriden yüksek miktarlarda talep geleceği düşünülmektedir. Bu sebeple bu çalışmada umut verici bir üstüniletken olan MgB_2 'de kullanılacak olan B ülkemizden elde edilen H₂BCVten indirgenmesi amaçlanmıştır. HaBCVten indirgenmiş olan B yine, yurdumuzdan elde edilen yüksek saflıktaki Mg ile reaksiyona sokularak üstüniletken MgB_2 elde edilmiştir. Üretilen MgB_2 metal matriks kompozit yöntemi kullanılarak tablet haline getirilmiş, üstüniletkenlik ve mikroyapısal özellikleri incelenmiştir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1 Örnek Hazırlama

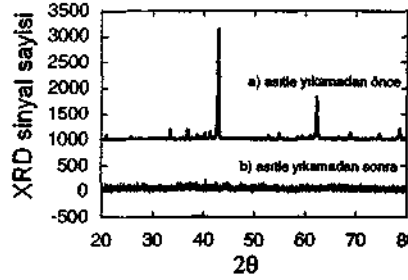
Bu çalışmada hem H_3BO_3 'in 450°C de 2 saat bekletilerek içerisindeki suyun uçurulması ile elde edilen B_2O_3 hem de Marmara Araştırma Merkezinde su üzerinde yüzdürme tekniği ile üretilen B_2O_3 kullanılmıştır. Fakat herhangi bir fark

gözlenmemiştir. Elde edilen B_2O_3 saflığı Eti Bor tarafından tayin edilmiş olup, % 98.5 dir. MgB_2 üstüniletkeninin elde edilmesinde kullanılacak olan elementer borun üretilmesi için B_2O_3 (%98.5, Eti Bor) ile Mg (%99.999) 800°C de Ar ortamında 1 saat süreyle katihal reaksiyonuna tabi tutulmuştur. Bu katihal reaksiyonu sonucunda elde edilen tortunun tanecik boyutu bir agat havanda küçültülmüştür. Üretilen elementer B ve MgO içeren tortu 0.5 M Hidroklorik asit (HCl) ile yıkama işleminden geçirilerek tortunun MgO'ten arındırılması sağlanmıştır. Tekrarlanan asitle yıkama işlemlerinden sonra yüksek saflıktaki (%93.05) B elde edilmiştir. Üretilen elementer B, 900°C de Ar atmosferinde 2 saat süreyle Mg (-44 \\m, %99.999, Alfa Aesar) ile katihal reaksiyonuna sokularak üstüniletken MgB_2 tozlarının elde edilmesi sağlanmıştır. Saf B elde edilmesi konusunda kullandığımız bu teknik en ekonomik yöntem olarak literatürde bilinmektedir (Kirk-Othmer, 1967). Diğer bazı tekniklerle elde edilen B'u tamamen saflaştırmak mümkün olmamaktadır. Özellikle karbon (C) kullanılarak mikrodalga yöntemi ile üretilen B içerisinde %1 lik C kirliliği dahi üstüniletkenliği bozmaktadır (Mehl, 2001). Elde edilen üstüniletken tozun, üstüniletkenlik ve mikroyapısal özelliklerinin daha kolay incelenebilmesi için üretilen MgB_2 tozu silindir şeklinde metal bir kalıba konularak 1 Gpa basınç altında hava ortamında 500°C de ısıl işleme tabi tutularak, 10 mm çapında üstüniletken MgB_2 tabletlerin elde edilmesi sağlanmıştır. Mikroyapısal gözlemler ve faz tanımlanması için X-ışın kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve izgegözlem teknikleri (EDX) kullanılmıştır. Sıcaklığa bağlı özdirenç ölçümleri 10x2x0.9mm boyutlarında dikdörtgenler prizması şeklinde kesilmiş örnekler üzerinde kapalı devre helyum soğutucu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Şekil 1'de B_2O_3 ile Mg'un katihal reaksiyonuna sokulması sonucunda oluşan tortunun, (a) asitle yıkamadan önce ve (b) asitle yıkamadan sonra elde edilmiş X-ışını kırınım ölçeri (XRD) analizleri sonucunda elde edilen grafikleri görülmektedir. Asitle yıkamadan önceki grafikte oldukça yoğun şekilde görülen kristal piklerinin asitle yıkamadan sonra, yalnızca amorf B'u gösteren gürültü şeklinde

bir sinyale dönüştüğü görülmektedir. Bu durum asitle yıkamadan sonra tortudaki MgO'in ve elementer B dışındaki diğer fazların yok olduğunu



Şekil 1. a) asitle yıkamadan önce b) asitle yıkamadan sonra

göstermektedir.

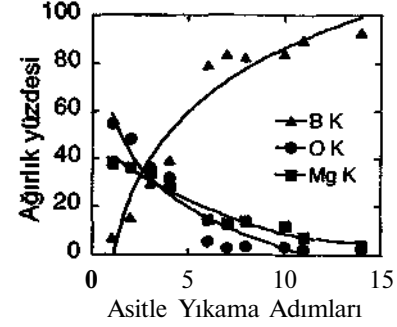
Üretilen amorf tozun içerisindeki B miktarının ve saflığını belirlenmesi amacıyla elde edilen tozlar üzerinde EDX analizleri yapılarak belirlenmiştir. Çizelge 1'de elde edilen tortunun asitle yıkamadan önce ve asitle yıkamadan sonraki EDX analiz değerleri görülmektedir. Bu sonuçlara göre asitle yıkamadan önce görülmekte olan B dışındaki bileşenlerin, asitle yıkamayla yüksek miktarda giderildiği gözlenmiştir. Üretilen tozun EDX analizlerine göre %93.5 saflıkta olduğu ve %5 civarında Mg safsızlığı içerdiği görülmektedir. Bu çalışmada üstüniletken MgB₂'ün üretilen amorf elementer B tozuyla yüksek saflıkta Mg tozunun katihal reaksiyonuna sokularak elde edilmesi planlandığından amorf B'un %5 miktarında Mg safsızlığına sahip olması önemli bir faktör değildir. Borun içerdiği %5 Mg safsızlığı, MgB₂ elde

Çizelge 1. B₂O₃+Mg 800°C katihal reaksiyonu sonucu elde edilen tortunun asitle yıkamadan önceki ve sonraki kimyasal kompozisyonları

Asitle Yıkamadan Önce		Asitle Yıkamadan Sonra	
Element	Ağırlık Yüzdeleri	Element	Ağırlık Yüzdeleri
B K	6.97	B K	93.05
O K	54.47	O K	2.57
MgK	38.56	MgK	4.38

edilmesinde kullanılan katihal reaksiyonundaki Mg miktarının %5 oranında azaltılması suretiyle giderilmiştir

Ayrıca asitle yıkamadan sonra elde edilen B'un saflığı yıkama sayısına göre incelenmiş olup Şekil 2'de verilmiştir. Bu grafiğe göre asitle yıkama sayısını artırmanın B saflığı üzerinde önemli etkisi olduğu görülmüştür. Asitle yıkamadan önce, %6.97 olan B miktarının ilk asitle yıkamadan sonra %16 ya, 6. asitle yıkamadan sonra %80'nin üzerine çıktığı görülmektedir. Ek olarak 13. asitle yıkamadan sonra %93 saflıkta elementer amorf B elde edilmiştir.



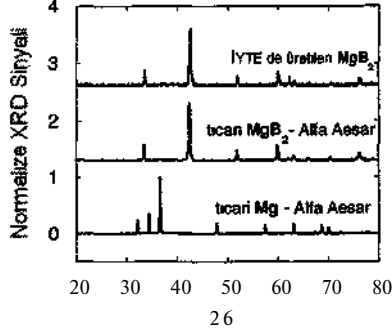
Şekil 2. Elde edilen Borun saflığının asitle yıkama sayısıyla değişimi

Üstüniletken MgB₂ elde etmek için üretilmiş olan elementer B, -44 mikron parçacık boyutunda % 99.999 saflıkta Mg ile [^]OTC de Ar ortamında 2 saat katihal reaksiyonuna sokulmuştur. Mg'un, üstüniletken MgB₂'ün üretim sıcaklığında yüksek oranda buharlaşmasından dolayı, reaksiyondan önce Mg ile B'un stokiometrik oranda karıştırılması, üretilen MgB₂'de Mg miktarının az olmasına neden olmaktadır. Bu nedenle %10 fazla Mg konularak reaksiyondan sonra stokiometrinin korunması sağlanmıştır.

Üretilmiş olan elementer B ile Mg'un 900°C de Ar ortamında katihal reaksiyonuna sokulmasıyla elde edilen tozun XRD analiz sonuçları Şekil 3'te verilmiştir. Elde edilen tozun XRD grafiğini ticari olarak (Alfa Aesar-USA'den) satın alınan MgB₂'ün grafiği ile kıyaslayabilmek için grafiğe ticari MgB₂'ün ve Mg'un XRD pikleri de eklenmiştir. Şekilden görüldüğü üzere yüksek saflıkta MgB₂

M. Yavaş, S.Okur, M. Eğılmez, M. Kalkançı, L. Özyüzer

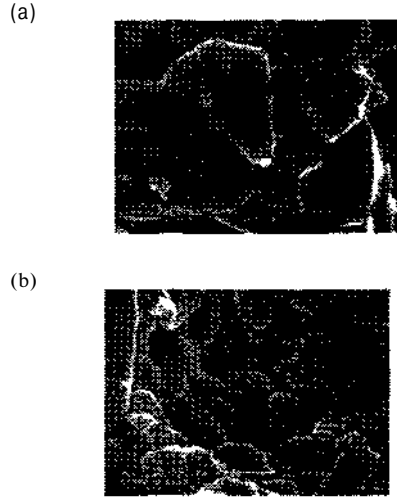
elde edilmekle beraber $28 = 63.6$ civarında bir Mg piki mevcuttur. Bu Mg safsızlığının, Mg'un yüksek buharlaşabilirliği nedeniyle $2B+Mg$ kaühâl reaksiyonunda Mg'un stokiometrik değerinde %10 fazla konulmasından kaynaklandığı



Şekil 3. Üretilen MgB_2 'ün XRD sonuçları

düşünülmektedir.

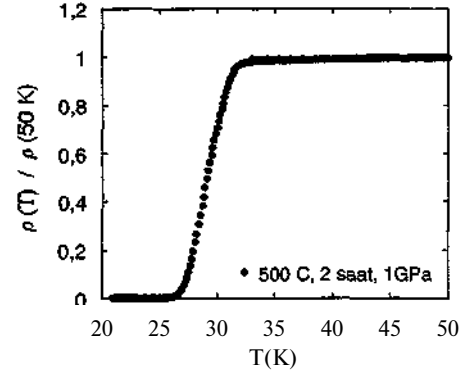
Şekil 4'te üretilmiş olan üstüniletken MgB_2 toz haldeyken, (Şekil 4 (a)) ve aynı tozdan 1 GPa



Şekil 4. Üretilmiş olan MgB_2 'ün a) toz halindeki b) tablet halindeki SEM fotoğrafları

basınç altında, $500^\circ C$ de 2 saat ısıtılma tabii tutularak elde edilmiş tablettten (Şekil 4 (b)) alınmış SEM fotoğrafları görülmektedir. Şekilden görüleceği üzere tablet haline getirilmiş olan tozda

ortalama tanecik boyutu önemli oranda düşmüştür. Bu durumun basıncın etkisi ile gerçekleştiği düşünülmektedir. Tanecik boyutunun küçülmesi ortalama tanecik sınırları alanını büyüttüğünden malzemenin üstüniletkenlik özelliklerinden birisi olan kritik akım değeri, pinning özelliklerini iyileştirmek suretiyle artırmaktadır (Zhao, 2002). Ayrıca Şekil 4'teki SEM fotoğrafları üzerinde yapılan EDX analizleri sonucunda, toz halindeki MgB_2 'de mevcut olan %6'lık oksijen miktarının, tablet haline getirilmiş olan MgB_2 'de %9'un üstüne çıktığı görülmüştür. Bu oksijen miktarındaki artışa, tablet basma işlemi sırasında $500^\circ C$ gibi oldukça yüksek sayılabilecek ısıtılma işlemi neden olduğu düşünülmektedir. Üretilen üstüniletken toz, metal bir kalıp içine konularak, 0.5 GPa altında 2 saat tutularak tablet haline getirilmiştir. Bu tabletlerden dikdörtgen prizması şeklinde örnekler kesilerek, 300 K ile 20 K arasında sıcaklığa bağlı öz direnç ölçümü yapılmıştır. Elde edilen sıcaklığa bağlı öz direnç değerleri Şekil 5'te gösterilmiştir. Grafikteki öz direnç değerleri, 50 K'deki öz direnç değerine göre normalize edilmiştir. Elde edilen üstüniletken tozun 32 K'de üstüniletkenliğe geçişi yaptığı gözlemlenmiştir. Üretilen üstüniletken MgB_2



Şekil 5. Üretilen MgB_2 'ün sıcaklığa bağlı öz direnç ölçümü

tabletiniin yoğunluğu $1.99 g/cm^3$ olarak ölçülmüştür. Bu değerin MgB_2 'ün teorik yoğunluğu olan $2.62 g/cm^3$ den oldukça küçük olması malzemede yüksek miktarda boşluk olduğunu göstermektedir. Elde edilen üstüniletken tozun geçiş sıcaklığının MgB_2 'ün geçiş sıcaklığı olan 39 K'den düşük

çıkması ise, yine malzemedeki boşluk miktarına bağlanabilir. Ayrıca üstüniletken MgB₂ tanecikleri arasındaki bağlantının zayıf olması, düşük geçiş sıcaklığı ve geniş geçiş aralığının nedeni olarak gösterilebilir. MgB₂'ün oda sıcaklığında özdirenci 6 (10hm-cm olmakla beraber, Mg'un oda sıcaklığında özdirenci 2.5 fiOhm-cm'dir. XRD sonuçlarıyla ortaya çıkan Mg safsızlığı, sıcaklık-özdirenç ölçümlerinde 50 K'nin üstündeki grafiğin eğiminin daha az olması ile de anlaşılmaktadır (Rowell 2003, Epmez 2004).

4. SONUÇ VE YORUM

Sonuç olarak, üretilen üstüniletken MgB₂ tozları, HaBOs'ten başlanarak, B₂O₃'ten indirgenen elementer B'un Mg ile katıhal reaksiyonuna sokulması sonucu başarılı bir şekilde elde edildiği, XRD, EDX ve sıcaklığa bağlı özdirenç ölçümleri sonucunda ortaya konulmuştur. Üretilen MgB₂'ün geçiş sıcaklığının MgB₂'ün geçiş sıcaklığı olan 39 K'den daha düşük olması, üretilen tozların kalitesinin düşük olmasından değil, özdirenç ölçümlerinde kullanılan örneklerin yoğunluklarının MgB₂ teorik yoğunluğundan düşük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (M. Eğilmez, 2004). Bundan sonraki adım ise üretilen bu tozlardan değişik kılıf malzemeler kullanılarak tüp içinde toz yöntemi ile üstüniletken teller üretmek olmalıdır. Bu konuda yapılan "Bakır kılıflı Mg ve Ti katkılı MgB₂ üstüniletken tellerin üretimi ve karakterizasyonu" başlıklı ikinci çalışmamız bu konferansta bildiri olarak sunulmuştur. Bu çalışmanın ülkemizdeki yüksek teknoloji hammaddesi olan Bor madenlerimizin teknolojiye kazandırılması adına önemli bir adım olduğuna inanıyoruz.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma TBAG 2215 nolu TÜBİTAK (Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu) projesi tarafından desteklenmektedir. Ayrıca B₂O₃ temini için Eti Bor'a ve Marmara Araştırma Merkezi'ne teşekkür ederiz

KAYNAKLAR

- A.Sharoni et al. Condens. Matter. 13 (2001) L503
- I. CHEN, et al. Metallurgical society press, New York (1988)
- C. David Dunand Appl. Phys. Lett. 79 (2001) 4186
- D.K. Aswall et al. Physica C 363 (2001) 149
- D. Larbalestier et al. Nature 414 (2001) 368
- Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, edited by Herman f. Mark, Vol.3 Interscience Publisher, Joh Wiley and Sons, Inc, New York, 1967
- J. Nagamatsu, et al. Nature 410 (2001) 63
- M. Rowell, Supercond. Sei. Technol 16 (2003) R17
- M. Eğilmez, "Electrical, Microstructural and Mechanical Properties of MgB₂/Mg Metal Matrix Composites", M.Sc. Thesis May 2004, İzmir Institute of Technology
- M. Eğilmez, A. Gunel, S. Okur, M. Tanoglu and L. Ozyuzer, Key Engineering Materials 266 (2004) 1197
- M.J. Mehl, D.A. Papaconstantopoulos, and D.J. Singh, "Effects of C, Cu, and Be substitutions in superconducting MgB₂" Physical Review B (Rapid Communications), 64 (2001) 140509
- Y. Zhao, F. Feng, D.X. T. Machi, C.H. Cheng, K. Nakao, N. Chikumoto, Physica C Vol. 378-381 (2002), p. 122

