

Sodyum Borhidrürün Hidrolizini Katalizleyen Metal Nanokümlerinin Sentezi The Synthesis of Metal Nanoparticles Catalyzing Hydrolysis of Sodium Borohydride

S Ozkar, M Zahmakıran

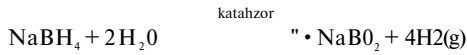
Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 06531 Ankara

ÖZET Sodyum borhidrür (NaBH₄) uygun bir katalizör eşliğinde suda hidrolizi sonucu depoladığı hidrojeni salıverir ve bu sayede yakıt pilleri için gerekli olan hidrojen gazı patlama riski olmaksızın kontrollü bir şekilde sağlanabilir. Bizim çalışmalarımızın amacı sodyum borhidrürün hidrolizini katalizeleyen metal nanokümlerinin sentezlenmesidir. Bu bildirmede sodyum borhidrürün hidrolizinde heterojen katalizör olarak bilinen metallere rutenyumun suda koloidal halde çözünen nanokümlerinin sentezi, reaksiyon kinetiği ve aktivasyon parametreleri ile ilgili deneysel sonuçlar sunulmaktadır.

ABSTRACT Sodium borohydride (NaBH₄) liberates hydrogen gas as a result of its hydrolysis in the presence of suitable catalyst and by this way hydrogen gas that is required for fuel cells can be generated under controlled conditions without any explosion risk. The aim of our study is the synthesis of metal nanoparticles that can catalyze the hydrolysis of sodium borohydride. In this paper we present experimental results of the synthesis of the ruthenium nanoparticles which will be used as catalyst for the hydrolysis of sodium borohydride.

1. GİRİŞ

Son yıllarda temiz enerji üretimine olan ihtiyaç bu alandaki çalışmaların da hızlandırmıştır. Günümüzde temiz enerji üretiminde potansiyel bir kaynak olarak ortaya çıkan ve özellikle yakıt pilleri için gerekli olan hidrojen gazının sodyum borhidrürden elde edilmesi temel alan bir çok çalışma yapılmaktadır (Amendola ve ark., 2000). Sodyum borhidrür uygun bir katalizör eşliğinde suda hidrolizi sonucu depoladığı hidrojeni salıverir ve bu sayede yakıt pilleri için gerekli olan hidrojen gazı patlama riski olmaksızın kontrollü bir şekilde sağlanabilir.



Hidrojen üretiminde sodyum borhidrür kullanımının avantajları, NaBr₄ ve NaBO₂ çözeltilerinin yanıcı olmaması, sodyum metaboratın yeniden sodyum borhidrür üretiminde kullanılabilmesi, tepkimenin kolayca kontrol edilebiliyor olması, hidrojen gazı elde edilmesinin düşük sıcaklıklarda bile

gerçekleşebilmesi, düşük maliyetle büyük miktarda hidrojen üretiminin sağlanabilmesi

Hidrojen gazı elde edilmesinin ancak uygun bir katalizör eşliğinde gerçekleşmesi ise bu alandaki önemli bir sorundur. Bugüne kadar yapılan çalışmalara göre sodyum borhidrürün hidrolizi için en etkin katalizörler rutenyum (Amendola, 2000) ve platindir (Brown, 1962). Ancak son zamanlarda yürütülen çalışmalar rutenyum ve platin dışında nikel (Hua ve ark., 2003) ve kobalt gibi metallere de sodyum borhidrürün hidrolizini katalizelediğini göstermektedir. Bunlara ek olarak bazı metal-metal oksit katalizörleri de (Pt-TiO₂, Pt-CoO, Pt-LiCOO₂) sodyum borhidrürün hidrolizinde katalizör olarak kullanılmaktadır (Kojima ve ark., 2002).

Borhidrürün hidrolizinde etkin olan katalizörlerin hepsi katı fazda olup hidroliz çözeltilerinde heterojen katalizör olarak kullanılmaktadır. Yüzey alanının küçük olması katalizör etkinliği sınırlandırmaktadır. Katalizörün etkinliği yüzey alanı ile doğru

S. Özkar, M. Zahmakıran

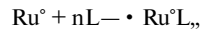
orantılıdır, dolayısıyla katalitik etkinliği artırmanın bir yolu katalizörün yüzey alanını artırmaktır, bu da tane büyüklüğünün küçültülmesi ile sağlanabilir. Bu bağlamda nanokümlerin katalizör olarak kullanılması önem kazanmaktadır (Finke ve ark., 1999).

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

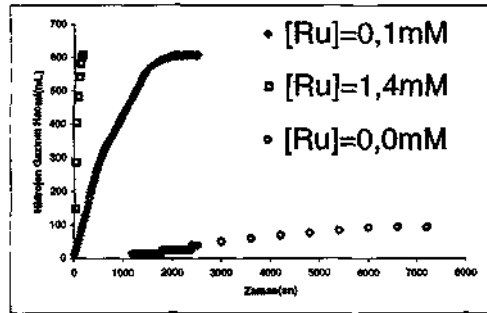
Rutenyum nanokümlerinin sentezinde ilk basamağı rutenyumun (metal tuzunun) indirgenmesi oluşturmaktadır.



Oluşan rutenyum metali uygun bir kararlılaştırıcı sayesinde kararlı hale getirildi (L = ligand).



Elde ettiğimiz ilk sonuçlar, sodyum borhidürün hidrolizinde rutenyum nanokümlerinin heterojen rutenyum katalizörüne göre çok daha etkin bir katalizör olduğunu göstermektedir. Hidroliz tepkimesi rutenyum nanokümlerine birinci dereceden gerçekleşmektedir (Şekil 1).



Şekil 1. Farklı Ru° derişimlerinde tepkime sonucu açığa çıkan hidrojen gazının zamana karşı grafiği.

Katalizörün bulunmadığı tepkime ortamında 120 dakika boyunca 94,2 mL H₂ gazı çıkışı tespit edildi. Tepkimeye rutenyum nanokümleri eklendiği zaman ise 0,1 mM [Ru] için 20 dakikada, 1,4 mM [Ru] için 3 dakikada 608 mL H₂ gazı çıkışı tespit edildi.

Elde ettiğimiz bu sonuçlar Ru nanokümlerinin sodyum borhidürün hidroliz tepkimesinde ne kadar etkin bir katalizör olduğunu göstermektedir. Deneysel çalışmalarımız şu anki aşamada tepkime kinetiğinin incelenmesi ve aktivasyon parametrelerinin belirlenmesi üzerinedir.

KAYNAKLAR

Amendola, Sharp-Goldman, Janjua, Spencer, Petillo, Binder. A Safe Portable Hydrogen Gas Generator Using Aqueous Borohydride Solution And Ru Catalyst, International Journal of Hydrogen Energy, 25,969-975,2000.

Amendola, Sharp-Goldman, Janjua, Spencer, Petillo, Binder. An Ultrasafe Hydrogen Generator Aqueous, Alkaline Borohydride Solutions and Ru Catalyst, Journal of Power Sources, 85,186-189,2000.

C.Brown, A.Brown. New Highly Active Metal Catalysts For The Hydrolysis of Borohydride, Journal of The American Chemical Society, 84,1493-1494,1962.

Kim, Lee, Sang, Seok, Song, Jai-Young. Production of Hydrogen From Sodium Borohydride in Alkaline Solution : Development of Catalyst with High Performance, International Journal of Hydrogen Energy, 36,1020-1026, 2003.

Kojima, Suzuki, Fukumoto, Sasaki, Yamamoto, Kawai, Hayashi. Hydrogen Generation Using Borohydride Solution and Metal Catalyst Coated on Metal Oxide, International Journal of Hydrogen Energy, 27,1029-1034,2002.

Finke, Aiken. A review of Modern Transition-Metal Nanoclusters: Their Synthesis, Characterization, and Applications in Catalysis, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 145, 1-44, 1999.

Titanyum Diborür Üretimi

Production of Titanium DiBoride

C. B. Emrulloğlu, S. B. Emrulloğlu, Ö. F. Emrulloğlu

Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Seramik Mühendisliği Bölümü, Afyon

ÖZET: Bu çalışmada, karbotermik yöntemle titanyum diborür tozu üretimi üzerine laboratuvar ölçeğinde yapılan çalışmalar ve sonuçları sunulmuştur. Reaksiyon tüp fırın içerisinde argon gazı atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Laboratuvar çalışmaları üç aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada; kullanılan tozların karakterizasyonu yapılmış daha sonra tozlar stokiometrik oranda karıştırıldıktan sonra kuru presleme yöntemi ile şekillendirilmiştir. Borik asit karışıma ilave edilmeden önce bor oksite dönüşmesi için kalsine edilmiştir. İkinci aşamada, şekillendirilen numuneler argon gazı atmosferinde, 1300, 1400 ve 1500 °C sıcaklıklarda 4 saat süre ile sinterlenmiştir. Sinterleme tüp fırın içerisinde gerçekleştirilmiştir. Üçüncü aşamada ise sinterlenmiş numunelerin X-ışın difraksiyon yöntemi ile faz analizleri yapılmıştır. 1300, 1400 ve 1500 °C sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin XRD analiz sonuçları incelendiğinde 1300 °C 'de TiB₂ 'ün oluşmadığı, fakat 1400 ve 1500 °C 'lerde sinterlenen numunelerde TiB₂ fazının oluştuğu görülmüştür. Sinterleme sıcaklığında artışla birlikte TiB₂ piklerinin şiddetinde artış görülmüştür.

ABSTRACT: This study describes the procedures and results of a laboratory scale production of titanium diboride powder using carbothermic method in the tube furnace. The laboratory work essentially consist of characterization of the materials, shaping by dry pressing, carbothermic reaction in the tube furnace and characterization of the products, by means of XRD. Experimental studies consist of three steps; In the first step the mixtures containing carbon black, boron oxide and titanium dioxide powders was shaped using dry press. Boric acid was calcinated for transformation to boron oxide before addition to the mixtures. In the second step, shaped samples was reacted in the argon atmosfer for four hours at 1300, 1400 and 1500 °C. In the third step; XRD analysis were applied to the sintered samples. The reaction temperatures was changed to observe the effect on the boron nitride production. TiB₂ powders formed at 1400 and 1500 °C sintering temperatures, but 1300 °C sintering temperature wasn't enough to formation, increasing the sintering temperature, increasing the TiB₂ peaks intensities.

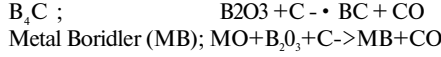
1. GİRİŞ

Titanyum diborür (TiB₂), yüksek ergime sıcaklığı (2980 °C), yüksek sertlik (2300-2800 kg/mm²) ve iyi korozyon dayanımı gibi çekici kimyasal ve fiziksel özelliklere sahiptir, ayrıca TiB₂ seramikleri yüksek elektriksel iletkenliğe sahiptir. Böyle benzersiz özellikler TiB₂ malzemelere, kesici aletler, kayma dayanımlı parçalar, zırh malzemeleri gibi ileri mühendislik malzemelerinde geniş bir uygulama alanı verir (Cer. Ind. Jan. 1995).

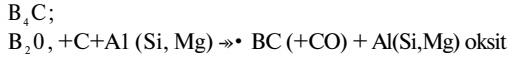
Geleneksel olarak, TiB₂, bor ve titanyum metalinin 1000 °C 'nin üzerinde direkt kombinasyonu, titanyum oksit ve bor oksitin karbon ile indirgenmesi, bor ve titanyum halidlerinin hidrojenle indirgenmesi gibi birçok yüksek sıcaklık reaksiyonları ile elde edilir (Cer. Ind, Feb. 1995). B₄C, CaB₆, ZrB₂, ve TiB₂ çeşitli tekniklerle üretilen sentetik bileşiklerdir. Ekonomik nedenlerle sadece aşağıda açıklanan üç teknik ticari olarak uygulanmaktadır (Cer. Ind. 1995)

C. B. Emrulloğlu, S. B. Emndlahoğlu, Ö. F. Emrulloğlu

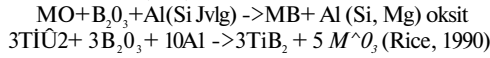
- Karbotermal Redüksiyon;



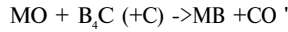
- Metalotermal Prosesler;



Metal Boridler (MB);



- Bor Karbür Prosesi (sadece metal boridleri için)

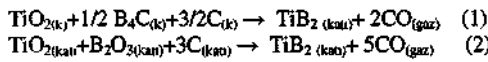


Karbotermal reaksiyon sıvı fazda gerçekleşirken metalotermal ve bor karbür prosesleri ergime noktasının altında katı hal reaksiyonları ile gerçekleşir.

Çizelge 1. Bor Bileşiklerinin Özellikleri (Cer. Industry Feb. 1995)

Özellikler	B ₄ C	CaB ₆	TiB ₂	ZrB ₂
Kns Yap	Romb.	Kübik	Hegza.	Hegza..
Renk	Siyah	Kar. gri	Gri	Gn
Ozg. Ağ. Gr/cm ³	2.51	2.45	4.51	6.09
Ergime. Sic. °C	2450	2185	2900	2989
Mohs Sertlik	>9.5	8	8	9.5
Knoop Sertliği (HK0.1)	3000	1650	1800	2600
CTE(20-1000 °C)	5X10 ⁻⁶ K ⁻¹	6.5x10 ⁻⁶ K ⁻¹	7x10 ⁻⁶ K ⁻¹	6x10 ⁻⁶ K ⁻¹
Termal İletgenlik 20°C, W/mk	35	70	100	100
Elektrik direnci 20°C, f2cm	1	10-4	10-5	10-5
Max. kul. Sic. °C				
Oksitleyici arm. inert Atmosferde	800 2200	700 2000	800 2400	800 2400

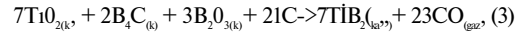
TiB₂ sentezinde kullanılan en yaygın yöntem "karbotermik redüksiyon yöntemi" dir. Bu yöntemle oldukça kaliteli tozlar üretilebilir. Karbotermik redüksiyon ile TiB₂ sentezi için reaksiyonlar;



Termodinamik hesaplamalar 1300 °C 'nin üzerinde her iki reaksiyonun serbest enerji değerlerinin negatif olduğunu, yani reaksiyonların TiB₂ oluşacak

yönde ilerleyeceğini göstermektedir. Bu iki reaksiyon arasındaki fark başlangıç malzemeleridir. Kimyasal sistem olarak, iki reaksiyon birbirine çok benzer fakat 2 nolu reaksiyon sonucu daha fazla CO açığa çıkmaktadır. Ayrıca B₂O₃ 'ün 410 °C 'de ergimesi ve reaksiyon sırasında sıvı faz olarak bulunması, buharlaşma kayıplarının yüksek olmasına neden olabilir. Bu yüzden B₄C 'ün ucuz olması durumunda reaksiyon verimim artırmak için 1 nolu reaksiyon tercih edilebilir.

TiB₂ sentezinde, B₄C ve B₂O₃ 'ün birlikte kullanılması da mümkündür. Bu reaksiyon 1300 °C 'nin üzerinde sağa doğru termodinamik olarak ilerler;



Karbotermik yöntemle TiB₂ sentezi yoğun enerji gerektiren bir prosesdir.

Alternatif bir yöntem SPHTS (kendi kendine ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi) dir. Ti ve B arasındaki kuvvetli ekzotermik reaksiyon sebebiyle SPHTS yöntemiyle TiB₂ sentezlenebilir. Bu yöntemde hem toz üretimi ve hem de sinterleme birlikte gerçekleşir.

Bu yöntemlerden, karbotermik redüksiyon yöntemi endüstriyel uygulamaya daha elverişli iken SPHTS yöntemi daha çok laboratuvar çaptaki üretimlerde kullanılmaktadır. Ancak bu yöntemin ileride alternatif bir üretim yöntemi olabileceği düşünülmektedir.

Bu reaksiyonlar sonucu, sıcaklık arttıkça TiB₂ oluşumunun arttığı ve serbest karbon miktarının azaldığı gözlenmiştir.

500-700 °C sıcaklık aralığında otoklavda TiCl₄ ve NaBH₄ 'ün reaksiyonu sonucu nanokristalen titanyum diborür üretimi gerçekleştirilmiştir (Chen ve ark, 2003). TiCl₄, Mg ve-MgB₂ kullanılarak 650 °C 'de nanokristalen titanyum diborür tozları sentezlenmiştir (Shi ve ark. 2004). BN, B₄C ve Ti tozları kullanılarak TiB₂-Ti(C,N) kompozitinin spark plazma sinterleme tekniği ile üretimi gerçekleştirilmiştir (Taimatsu ve ark, 2000).

TiB₂ 'nin kristal yapısı üzerine yapılan detaylı bir çalışmada Ti metal atomlarının yüksek elektronegatifliğe sahip bor atomlarının sonsuz

hegzagonal levhaları arasında sandviç yapıda yer aldığı anlaşılmıştır (Will, 2004).

Sıcak preslemede sinterleme sıcaklığı ve süresinin TiB₂ seramiklerin mikroyapı ve mekanik özelliklerine etkisi üzerine yapılan bir araştırmada sıcak presleme ile sinterleme sırasında TiB₂ tane büyüklüğünün artan sinterleme sıcaklığı ile çok hızlı bir şekilde arttığı görülmüştür (Wang ve ark, 2001). Sinterlemeye yardımcı katkı olarak AlN kullanılarak titanyum diborür 1800 °C 'de sıcak preslenmiştir. % 5 'den az miktarda AlN ilavesinin TiB₂'nin yüzeyinde bulunan TiO₂ 'nin TiN 'e dönüşmesini, sağladığı, Al 'un da Al₂O₃ 'e dönüştüğü, TiO₂ 'nin yüzeyden uzaklaştırılmasının sinterleşmeyi ve TiB₂ 'nin mekanik özelliklerini olumlu yönde etkilediği anlaşılmıştır (Hao Li ve ark. 2002). TiB₂ 'nin sinterlenmesi üzerine detaylı araştırmalar yapılmıştır (Ren, 2000, Kadako, 2000 ve Chuanzen, 2001).

Ülkemizin bor mineralleri açısından zengin olması nedeniyle nihai bor ürünlerinden birisi olan TiB₂ sentezinin B₄C ve B₂Cb üzerinden gerçekleştirilebileceğini göstermektedir. Bu çalışmada TiO₂, B₂O₃ ve C kullanılarak karbotermik yöntemle TiB₂ üretimi gerçekleştirilmiştir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

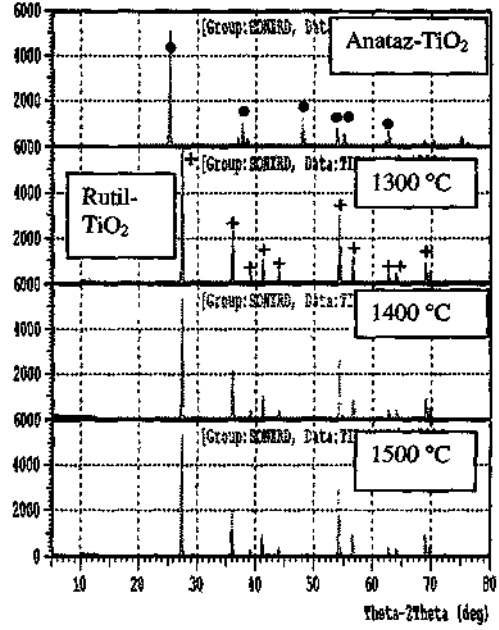
2.2. Çalışmada Kullanılan Malzemeler

Borik Asit : Bu çalışmada kullanılan borik asit Etibank Bandırma Bor ve Asit Fabrikasından satın alınmıştır. Kullanılan borik asitin kimyasal analizi Çizelge 2 'de, XRD paternleri de Şekil 2'de verilmiştir.

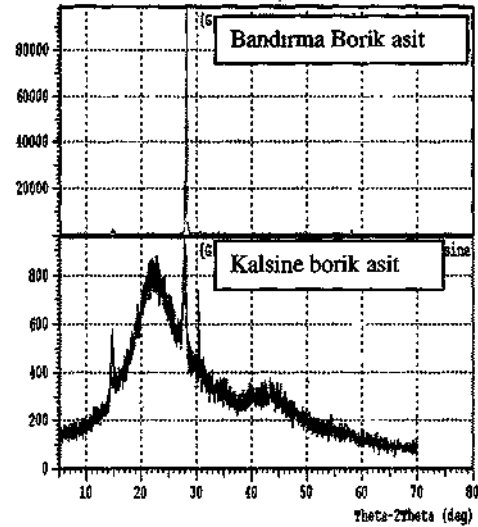
Çizelge 2. Borik asitin kimyasal analizi

Bileşen	%
B ₂ O ₂	56.25 (min)
SO ₄	3000 ppm (max)
Cl	50 ppm (max)
Fe	100 ppm (max)

Titanyum Dioksit (TiO₂): Kronos firması tarafından üretilen, 1300, 1400 ve 1500 °C 'lerde ısıtım işlem görmüş titanyum dioksitlerin, XRD paternleri Şekil. 1 'de verilmiştir.



Şekil 1. Kronos Titanium XRD Patternleri



Şekil 2. Borik Asit (a) ve Kalsine Borik Asitin (b) XRD Patternleri

Petkara Karbon Siyahı : Bu çalışmada oksijen alıcı olarak kullanılan Petkara PEF-N 550 kodlu karbon siyahı Yarımca (Kocaeli) Petkim Petrokimya Holding A.Ş. 'den alınmıştır.

C. B. Emrulloğlu, S. B. Emrulloğlu, Ö. F. Emrulloğlu

PoUvinil Alkol (PVA) : Merck marka PVA kullanılmıştır. % 1 'lik çözelti hazırlanmış ve tozlara şekillendirme öncesi ağırlıkça % 10 oranında katılmıştır.

Argon Gazı : Argon gazı 45 kğ 'lik tüpler içerisinde Afyon piyasasından temin edilmiştir

2.2. Kullanılan Cihazlar

Kuyu fırın : Borik asitin kalsinasyonu işleminde kullanılmış olup AKÜ imkanları ile yapılmış, yaklaşık 50 lt iç hacimli, max. 1300 °C 'ye çıkabilen elektrikli bir fırındır.

Tek Etkili Hidrolik Pres : Hidroliksan marka max 5 ton kapasiteli bir prestir.

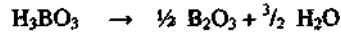
Tüp Fırın : Protherm marka, yerli yapımı, max 1500 °C 'ye çıkabilen, tüp çapı 50 mm olan kontrol atmosferli elektrikle ısıtılan SiC rezistanslı bir fırındır.

X-Işınlan Difraktometresi : Shimadzu marka XRD 6000 Model Japon yapımı bir difraktometredir.

2.3. Deney Numunelerinin Hazırlanması :

2.3.1. Borik Asitin Kalsinasyonu

Borik asit aşağıdaki reaksiyona göre kalsinasyona tabi tutulmuştur.



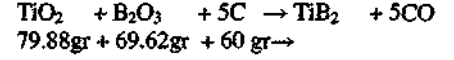
Termodinamik hesaplamalara göre borik asitin normal kalsinasyon sıcaklığı 369 °C olarak bulunur. Bu çalışmada ilk önce 650 °C sıcaklıkta kalsinasyon işlemi yapılmıştır. Borik asitin ve kalsine borik asitin XRD paternleri Şekil 1 'de verilmiştir. Fakat bu sıcaklıkta bor oksite dönüşümün tamamen gerçekleşmemesi üzerine kalsinasyon işlemi 900 °C 'de gerçekleştirilmiştir. İçerisine toz halinde borik asit konulmuş metalden yapılmış pota, kuyu fiun içerisine yerleştirilmiştir. Fırın sıcaklığı önce 110 °C 'ye çıkarılmış, bu sıcaklıkta 4 saat bekletildikten sonra fırın sıcaklığı 400 °C 'ye çıkarılmıştır. Bu sıcaklığa çıkış sırasında yoğun halde beyaz dumanlar çıkmıştır. Bu işlem sırasında köpürmeler de meydana gelmiş, bunları

gidermek ve taşmayı önlemek için zaman zaman finn kapağı açılarak karışım metal çubuk ile karıştırılmıştır. 400 °C de 1 saat bekletildikten sonra fırın sıcaklığı 900 °C 'ye ayarlanmıştır. Bu sıcaklıkta da 1 saat bekletildikten sonra fırın kapatılmış ve karışım fırından çıkarılarak henüz katılaşma olmadan metal bir plaka üzerine dökülmüştür. Camsı yapıda bor oksit oluşmuştur.

2.3.2. Bileşim Hazırlama

Kalsinasyon sonucu elde edilen camsı yapıdaki bor oksit ön kırma işleminden sonra jet değirmende alumina bilya kullanılarak 1.5 saat süre ile kuru olarak öğütülmüştür. Öğütülen tozlar 297 mikronluk elekten elenmiştir.

Öğütme sonrası elde edilen bor oksit, titanyum dioksit ve PEF N-550 kodlu karbon siyahı ile aşağıda verilen reaksiyona göre hesaplanan miktarlar alınarak karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi yine jet değirmende, kuru olarak ve alumina bilye kullanılarak 1 saat süre ile gerçekleştirilmiştir.



2.3.3. Şekillendirme

Şekillendirme işlemi kuru presleme tekniği ile yapılmıştır. Bağlayıcı olarak PVA kullanılmıştır. Numunelerin şekillendirilmesinde 2.5 cm çaplı silindirik kalıpta 2.5 cm çapında, 2 cm yüksekliğinde silindirik numuneler üretilmiştir.

2.4.4. Sinterleme

Sinterleme sırasında bor oksit, TiO₂ ve karbon arasında aşağıda verilen reaksiyon gerçekleşmektedir.



Tabletler halinde şekillendirilen numunelerin her birisinden iki adet alınarak AKÜ Seramik Mühendisliği Bölümünde slip döküm tekniği ile üretilmiş yan çapı 4 cm, çapında 13 cm uzunluğu zirkonya ile toklaştırılmış müllit kayıklar içerisinde sinterlenmiştir.

Sinterleme sıcaklığı olarak 1300, 1400 ve 1500 °C seçilmiştir. Fınn ısıtma hızı 10 °C/dak. olarak ayarlanmıştır. Çıkılan sıcaklıkta 2 saat süre ile beklenmiş, daha sonra fınn kapatılarak soğumaya bırakılmıştır.

2.4.5. Karbon Uzaklaştırma :

Argon atmosferi inert bir atmosfer olduğu için bünyede reaksiyona girmeyen fazla karbon yanmadan kalmaktadır. Bu nedenle sinterlenmiş numuneler reaksiyona girmeden kalan fazla karbonu uzaklaştırmak için 700 °C 'de normal atmosferli fırında iki saat süre ile ısıtma işlemi tabi tutulmuştur.

2.4.6. Asitle Yıkama

Karbon giderme işlemi yapılmış ürünler HCl asit ile yıkanarak tozlardaki yabancı maddeleri, serbest karbonu ve bor oksiti uzaklaştırmıştır.

2.4.7. Deney Numunelerinin Karakterizasyonu

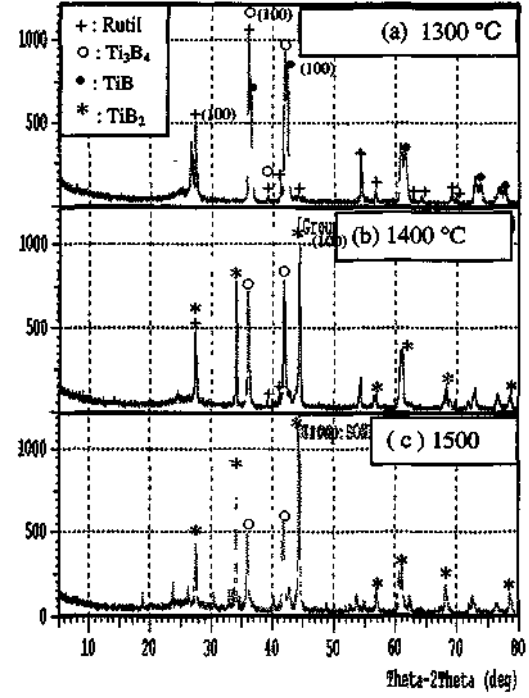
Sinterlenen numunelerin incelenmesinde XRD tekniği kullanılmıştır..

3. DENEY SONUÇLARININ İNCELENMESİ

Argon atmosferinde 1300, 1400 ve 1500 °C 'de sinterlenen numunelerin XRD paternleri Şekil 3.'de sunulmuştur.

TiB (06-0641), Ti₃B₄ (19-1368) ve TiB₂ (85-2083) fazlarının 2 teta açılan, şiddetleri ve yüzeylerine ait kart verileri sırası ile Çizelge 3, 4 ve 5 'de sunulmuştur.

Şekil 3 (a) ve Çizelge 3, 4 ve 5 'de verilen pikler karşılaştırıldığında; 1300 °C 'de TiO₂ 'ye ek olarak TiB ve Ti₃B₄ fazlarının oluştuğu TiB₂ fazının ise henüz oluşmadığı görülmektedir



Şekil 3. (a) 1300, (b) 1400 ve (c) 1500 °C 'lerde Sinterlenen numunelerin XRD Paternleri

Çizelge 3. TiB 'e ait XRD paternleri (06-0641)

2θ	Şiddet (Int)	hkl
36.680	80	111
42.647	100	200
61.852	60	220
74.065	40	311
77.998	30	222
93.315	20	400

Çizelge 4. Ti₃B₄ 'e ait XRD paternleri (19-1368)

2θ	Şiddet (Int)	Hkl
29	30	110
28.059	30	110
35.437	100	031
39.344	75	060
42.710	90	121
68.429	30	112
69.060	30	181

C. B. Emrulloğlu, S. B. Emrulloğlu, Ö. F. Emrulloğlu

Çizelge 5. TiB₂ 'e ait XRD paternleri (85-2083)

2θ	Şiddet (Int)	Hkl
27.608	233	001
34.151	626	100
44.463	999	101
57.008	84	002
61.139	195	110
68.154	117	102
68.357	138	111
71.926	46	200
78.674	120	2.01
88.439	105	112

Şekil 3 (b), (c) ve Çizelge 3, 4 ve 5 'de verilen pikler karşılaştırıldığında; 1400 °C 'de TiB nin kaybolduğu, Ti₃B₄ 'ün pik şiddetlerinde azalma meydana geldiği buna karşılık da TiB₂ fazının oluştuğu, 1500 °C 'de artan sıcaklıkla Ti₃B₄ fazına ait piklerin şiddetinde azalma meydana gelirken TiB₂ fazının pik şiddetlerinde artış olduğu görülmektedir.

4. SONUÇLAR

1300 °C 'de TiO₂ 'ye ek olarak TiB ve Ti₃B₄ fazlarının oluştuğu TiB₂ fazının ise henüz oluşmadığı görülmektedir

1400 °C 'de TiB nin kaybolduğu, Ti₃B₄ 'ün pik şiddetlerinde azalma meydana geldiği buna karşılık da TiB₂ fazının oluştuğu, 1500 °C'de artan sıcaklıkla Ti₃B₄ fazına ait piklerin şiddetinde azalma meydana gelirken TiB₂ fazının pik şiddetlerinde artış olduğu görülmektedir.

Laboratuar ölçekte yapılan bu çalışma sonucunda ülkemizde üretilen bor bileşiği kullanılarak katma değeri çok yüksek olan titanyum diborürün üretimi gerçekleştirilmiştir.

KAYNAKLAR

Ceramic Industry (Jan.1995), Materials Handbook. Special Section, Powder Processing Methods, p. 145 www.ceramicindustry.com

Ceramic Industry (Feb.1995) Boron compounds in carbon-bonded refractories, p.48-50

Chen L., Gu Y., Qian Y., Shi L., Yang Z., Ma J. (2004) "A facile one-step route to nanocrystalline TiB₂ powders", Material Research Bulletin 39,Elsevier, p. 609-613.

Will Georg (2004) " Electron deformation density in titanium diboride chemical bonding in TiB₂" Journal of Solid State Chemistry 177, Elsevier, p. 628-631.

Li L.H, Kim H. E., Kang E. S.,(2002) "Sintering and mechanical properties of titanium diboride with aluminum nitride as a sintering aid." Journal of European Ceramic Society 22, p, 973-977.

Shi L., Gu Y., Chen L, Yang Z., Ma J., Qian Y. (2004) "A convenient solid-state reaction route to nanocrystalline TiB₂" Inorganic Chemistry Communication 7, Elsevier, p. 192-194.

Taimatsu H. Et al (2000) " Synthesis of titanium diboride - titanium carbonitride composites" J. Jpn. Soc. Powder/Powder Metal , Vol 47, No.3. p.308-314 (in Japanese).

Ren Y. Et al (2000) " Fabrication of graded alumina-titanium carbide -nickel by pulsed current sintering" J. Jpn. Soc. Powder/Powder Metal, Vol 47, No. 11. p. 1205-1209 (in English).

Kadoka K. Et al (2000) "Reactive sintering of titanium carbide-titanium diboride" J. Jpn. Soc. Powder/Powder Metal , Vol 47, No.12. p.1247-1252 (in English).

Chuanzhen H. Et al.(2001) " Microstructure and properties of alumina-silicon carbide -titanium carbonitride ceramics" J. PM Technology Vol 19 No 3. p. 153-157 in Chinese.

Wang W., Fu Z., Wang H., Yuan R. (2002) "Influence of hot pressing sintering temperature and time on microstructure and mechanical properties of TiB₂ ceramics" Journal of European Ceramic Society 22, p, 1045-1049.

Rice R.W., (April 1990) Ceramic processing: an overview" AIChE Journal Vol. 36, No.4. p.502-503.