

BORÜR-KARBÜR ESASLI KOMPOZİT TOZLARIN ÖĞÜTME DESTEKLİ KARBOTERMİK REDÜKSİYON YÖNTEMİ İLE EKONOMİK YOLDAN ÜRETİMİ

Dr. Özge BALCI
Dr. Duygu AĞAOĞULLARI

Istanbul Teknik Üniversitesi
Istanbul Teknik Üniversitesi

ÖZET

Bu çalışmada, yüksek ergime noktasına, yüksek mukavemete, yüksek kimyasal kararlılığa, yüksek aşınma direncine ve yüksek termal şok direncine sahip olan ve ileri seramikler grubuna giren borür-karbür kompozit tozlarının maliyet etkin bir yöntem kullanılarak üretilmesi amaçlanmıştır. Borür-karbür kompozit tozlarının üretimi için kullanılan yöntem, mekanik aktivasyon ve karbotermik redüksiyon ile katı halden sentezlenme süreçlerini kapsamaktadır.

Hammadde olarak oksit tozları (metal oksit ve bor oksit) ve redüksiyon ajanı olarak karbon tozu (grafit) kullanılmıştır. Oksit hammaddesi ve karbon redüksiyon ajanı kullanılarak hazırlanan toz karışımları yüksek enerjili öğütme sistemleri ile mekanik olarak aktive edilmiştir. Öğütme süresi parametre olarak incelenmiştir. Ham ve mekanik olarak aktive edilmiş toz karışımlarının yüksek sıcaklık fırınlarında karbotermik redüksiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Mekanik olarak aktive edilmiş tozların, sadece karıştırılmış tozlara oranla çok daha düşük sıcaklıklarda reaksiyona girdiği ve daha düşük partikül boyutlarında elde edildiği gözlemlenmiştir. Böylece düşük sıcaklıkta gerçekleşen karbotermik reaksiyon süreçleri ile borür-karbür tozları maliyet etkin ve avantajlı bir yöntem ile üretilmiştir. Elde edilen tozların ayrıntılı karakterizasyon çalışmaları XRD, SEM/EDS, TEM ve DSC cihazları kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Borür, karbür, mekanik öğütme, karbotermik redüksiyon

1. GİRİŞ

Borür ve karbürler, yüksek sıcaklık, korozyon ve aşınma direnci gibi sahip olduğu üstün özellikler sayesinde, ülkemizin öncelikli bilim/teknoloji alanlarında kullanım yeri bulma potansiyeline sahip olan ileri teknoloji malzemeleridir. Borür/karbür malzemelerin birçok alanda yarattığı yüksek katma değerler göz önüne alındığında; tozlarının maliyeti düşük yöntemlerle yüksek safiyette ve düşük partikül boyutlarında elde edilmesi büyük önem taşımaktadır. Yerli bor kaynaklarının ve ucuz hammadde olan metal oksitlerin kullanılması ile sentezlenen metal borür esaslı malzemelerin üretim koşullarının araştırılması, ülkemizde bora dayalı sanayinin gelişmesi açısından önem taşımaktadır [1-5].

Borür ve karbür malzemelerin üretimine yönelik yapılmış birçok çalışma mevcuttur. Geleneksel olarak yüksek sıcaklıkta doğrudan katı-faz reaksiyonu, borotermal/karbotermal redüksiyon prosesleri, ark ergitme veya kimyasal buhar biriktirme yöntemleri ile üretilirler. Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi, düşük sıcaklıkta otoklavda sentez ve mekanik öğütme/mekanokimyasal sentezleme yöntemleri, borür esaslı malzemelerin üretimine yönelik son dönemlerde geliştirilmiş yeni yöntemlerdendir [6-13]. Öte yandan, borürlerin üretiminde yüksek sıcaklık koşullarının, oldukça pahalı hammaddelerin ve/veya karmaşık makine/teçhizatın kullanılması, ihtiyaç bulunan alanlarda tüketilmesini kısıtlamaktadır. Geleneksel yöntemlerin, yüksek sıcaklık uygulama koşulları, proses sırasında istenmeyen yan ürünlerin oluşumu ve tane büyümesi gibi son ürün özelliklerini etkileyen negatif yönleri bulunmaktadır. İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Partikül Malzemeler Laboratuvarlarında (PML) gerçekleştirilen çalışmalar kapsamında, borür esaslı malzemeler, termodinamik olarak gereken sıcaklığın altındaki düşük sıcaklıklarda öğütme destekli katı-hal sentezleme yöntemleri ile üretilmiştir.

Bu çalışmanın öncelikli amacı, borür esaslı kompozit tozların, oksit hammaddeleri ve yerli bor kaynağı (B_2O_3) kullanılarak, redükleyici ajan yardımıyla (C) ekonomik yoldan yüksek safiyette eldesidir. Bu çalışmada, bir doktora tez çalışmasının bir bölümü olan ve bir bilimsel araştırma

projesi kapsamında deneyleri tamamlanan niyobyum borür-niyobyum karbür tozlarının üretim koşulları ve karakterizasyonu örnek olarak özetlenmiştir [14-16]. Niyobyum borür-niyobyum karbür tozlarının üretimi için, $Nb_2O_5-B_2O_3-C$ toz karışımlarının mekanik öğütme ve takip eden redüksiyon prosesleri, değişen öğütme süreleri göz önüne alınarak incelenmiştir. Farklı miktarlarda NbC içeren NbB_2 esaslı kompozit tozlar, karbotermik yöntem ile mekanik öğütme sayesinde, literatürde raporlanan çalışmalara nazaran daha düşük sıcaklıklarda ve yüksek safiyette elde edilmiştir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. YÜKSEK ENERJİLİ DEĞİRMENLERDE MEKANİK AKTİVASYON

Nb_2O_5 (Alfa Aesar), B_2O_3 (Eti Maden) ve Mg (MME) tozları hammadde olarak kullanılmış ve sitokiyometrik miktarlarda hazırlanan karışımlar SPEX değirmenlerde (1200 devir/dk), sertleştirilmiş çelik kaplar ve bilyalar yardımıyla farklı öğütme sürelerinde (0 – 5 saat) öğütülerek mekanik olarak aktive edilmiştir. Bilya-toz oranı 10/1 olarak seçilmiş ve öğütme işlemleri Ar atmosferi altında yapılmıştır. Öğütme işlemi sonunda çok ince yapıda aktif toz elde edildiğinden dolayı, bir sonraki aşamada gerçekleştirilen tavlama işlemi termodinamik olarak gereken sıcaklıkların (FactSage termodinamik yazılımına göre gereken minimum sıcaklık $\sim 1600^\circ C$) altında uygulanmıştır.

2.2. KARBOTERMİK REDÜKSİYON

Ham ve aktifleştirilmiş tozlar, $1400^\circ C$ sıcaklıkta yatay tüp fırında (Protherm) Ar atmosferi altında 12 saat süre ile reaksiyona tabi tutulmuştur.

NbC oluşumuna katılmayan redükthan karbonun sistemden gazlaşarak (CO gaz ürün) ayrılıyor olması, son ürünlerin yüksek safiyette başarıyla elde edilebilmesine imkan tanımıştır.

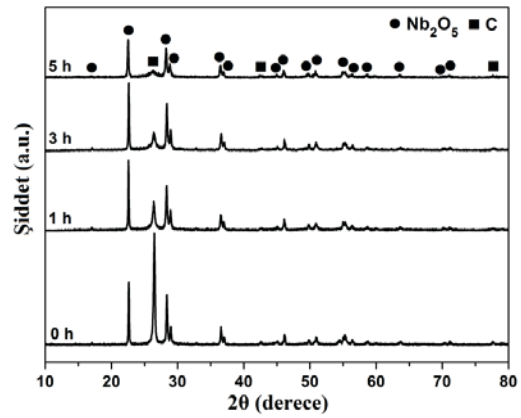
2.3. TOZ KARAKTERİZASYONU

Elde edilen ürünler (öğütme ve/veya karbotermik redüksiyon sonrası) ayrıntılı karakterizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Tozların faz analizi ve mikroyapısal karakterizasyonu, PML bünyesindeki X-ışınları difraktometresi (Bruker D8) yardımıyla gerçekleştirilmiştir.

Tozların borür ve karbür miktarı oranları Rietveld analizi ile belirlenmiştir. Tozların mikroyapısal karakterizasyonu, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tozların termal analizleri ise PML bünyesindeki diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazında uygulanmıştır.

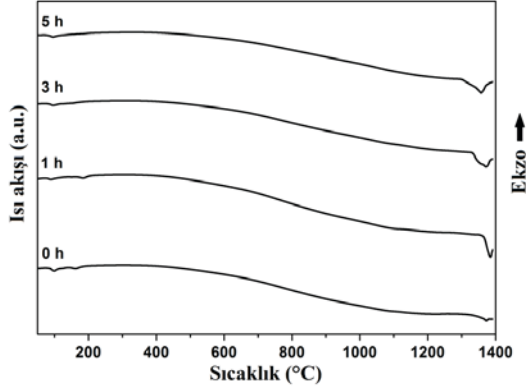
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Şekil 1'de $Nb_2O_5-B_2O_3-C$ tozlarının öğütme öncesi ve sonrası XRD paternleri sunulmuştur. Şekilde görüldüğü üzere, hammaddeler arasında bir reaksiyon gerçekleşmemesine rağmen, C piklerinin şiddeti, öğütme süresinin 5 saate uzatılmasıyla birlikte, önemli oranda azalmıştır. XRD paternlerinden elde edilen kristalit boyutu hesaplamalarına göre, karbon partiküllerinin kristal boyutu ortalama 68 nm'den 3 nm'ye kadar düşürülmüştür (ham tozun 5 saat öğütülmesi ile) ve yüksek oranda aktive olmuş C partikülleri elde edilmiştir.



Şekil 1. $Nb_2O_5-B_2O_3-C$ tozlarının öğütme öncesi ve sonrası XRD paternleri.

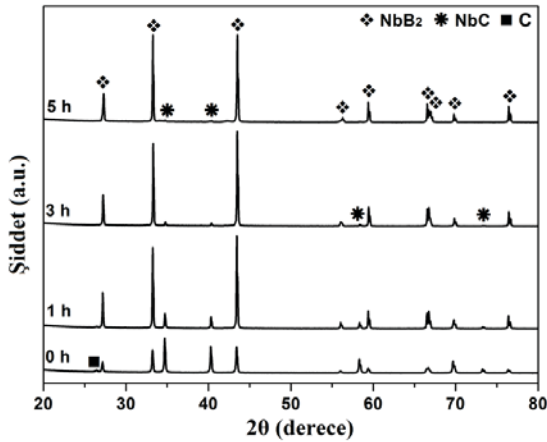
Şekil 2'de $Nb_2O_5-B_2O_3-C$ tozlarının öğütme öncesi ve sonrası DSC analizi sunulmuştur. Tozların termal analizleri, tozlara öğütme işleminin uygulanması ve öğütme süresinin artması ile birlikte NbC-NbB₂ fazlarının oluşum sıcaklıklarının düştüğünü kanıtlar niteliktedir. Bu durum, öğütme işlemi ile aktive edilen partiküllerin, aktive halde olmayan ham toza oranla daha kolay reaksiyona girdiğini desteklemektedir. XRD analizi verilerine göre, 1, 3 ve 5 sa öğütülmüş tozların DSC analizi sonrasında yapısında NbC ve C fazlarının bulunduğu gözlemlenmiştir. DSC eğrisinde $1300-1350^\circ C$ sıcaklıklar arasında bulunan endotermik pikler NbC fazının oluşumundan kaynaklanmaktadır.



Şekil 2. $Nb_2O_5-B_2O_3-C$ tozlarının öğütme öncesi ve sonrası DSC analizi.

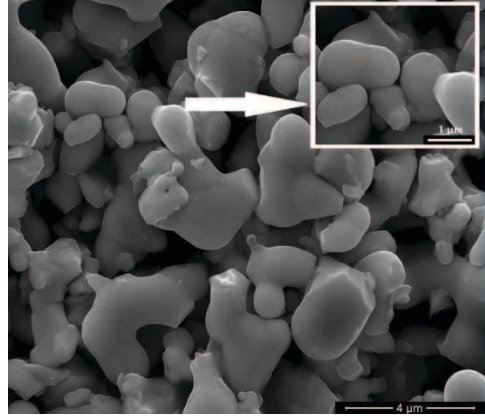
Şekil 3'te $Nb_2O_5-B_2O_3-C$ tozlarının öğütülmesi ve $1400^\circ C$ sıcaklıktaki redüksiyonu sonrası elde edilen XRD paternleri verilmiştir. Ham tozun $1400^\circ C$ 'deki reaksiyonu sonucu elde edilen toz, içinde önemli miktarda C içermektedir. Tozların öğütülmesi ile birlikte aynı sıcaklıkta C reaksiyona girmekte ve 1 sa sonrası öğütmelerde tamamen yok olmaktadır. Öğütme süresinin artması ile birlikte toz karışımlarındaki NbC miktarı azalmakta ve NbB_2 miktarı artmaktadır. Rietveld analizine göre, 5 sa öğütme ve $1400^\circ C$ 'de redüksiyon sonrasında, yapısında % 2 NbC içeren NbB_2-NbC toz karışımı elde edilmiştir.

DSC analizi sonrasında borür oluşumu gözlemlenmezken, yüksek sıcaklık fırınında karbotermik redüksiyon sonrasında düşük oranda karbür içeren borür esaslı toz elde edilmesi, 12 sa süren kararlı tavlama işleminin önemli bir sonucudur. NbB_2 fazı, redüksiyon işlemindeki bekleme süresi esnasında, NbC, B_2O_3 ve C fazlarının reaksiyonu sonucu oluşmaktadır.



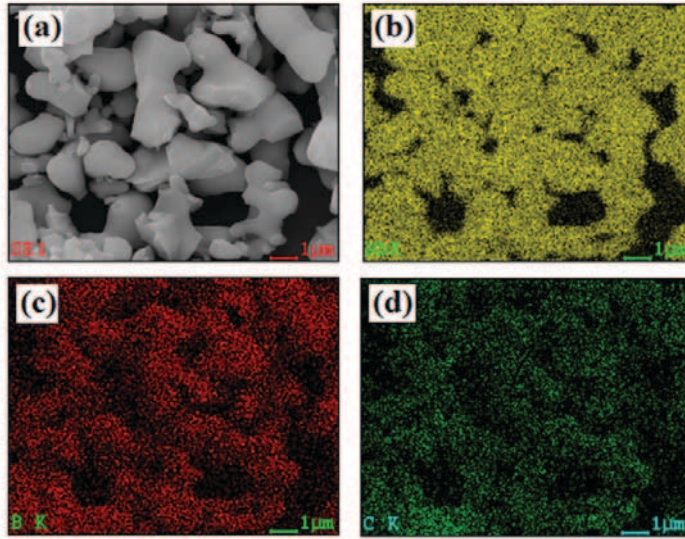
Şekil 3. $Nb_2O_5-B_2O_3-C$ tozlarının öğütme/redüksiyon ($1400^\circ C$) öncesi ve sonrası XRD paternleri.

Şekil 4'te NbB_2 - ağı. % 2 NbC tozunun SEM görüntüsü verilmiştir. SEM görüntüsünden gözlemlendiği üzere, bazı bölgelerde kısmi sinterlenmelerden kaynaklanan boyun vermeler vardır. $1400^\circ C$ sıcaklık uygulaması, öğütülmüş tozların tavlama sonrası tane boyutlarının artmasına neden olmuştur. Elde edilen son tozların partikül boyutları 500 nm ile $3,5\text{ }\mu\text{m}$ arasında değişmektedir. Bu aralık, ham tozların redüksiyonu sonucu elde edilen ortalama $4\text{ }\mu\text{m}$ partikül boyutundan daha düşüktür.



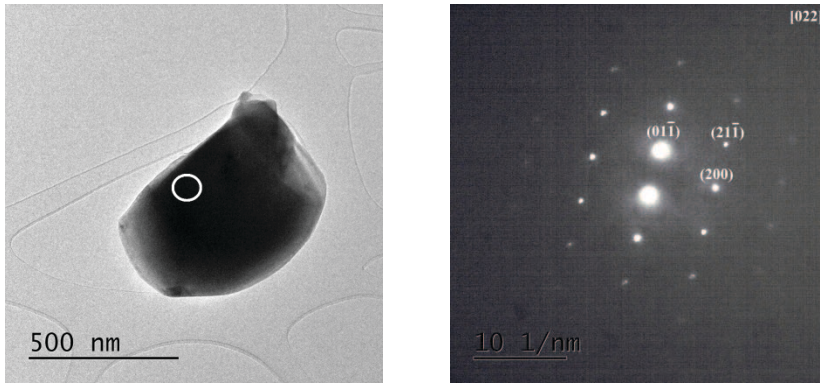
Şekil 4. NbB_2 - ağı. % 2 NbC tozunun SEM görüntüsü.

Şekil 5'te NbB_2 - ağı. % 2 NbC tozunun SEM/EDS haritalaması sunulmuştur. Şekil 5(b) ve (c)'de verilen Nb ve B elementel analizlerinin birbiriyle tam olarak örtüşmesi, XRD paterni ile birlikte değerlendirildiğinde, niyobyum borür fazının yapıda bulunduğunu kanıtlamaktadır. Ayrıca C fazının (Şekil 5(d)) belli bölgelerde diğer elementlerle örtüşmesi NbC fazının aynı tane içinde NbB_2 fazı ile birlikte bulunduğunu desteklemektedir. XRD paternleri ve SEM/EDS analizleri ile, yapısında empürte içermeyen yüksek safiyette NbB_2-NbC kompozit tozlarının elde edildiği kanıtlanmaktadır.



Şekil 5. NbB₂ - a.g. % 2 NbC tozunun SEM/EDS haritalaması. (a) SEM görüntüsü, (b) Nb, (c) B ve (d) C elementel analizi.

Şekil 6'da NbB₂ - a.g. % 2 NbC tozunun TEM analizi sunulmuştur. TEM görüntüsü verilen partikülden alınan seçilmiş alan difraksiyon paterni hekzagonal yapısına sahip NbB₂ fazını kanıtlamaktadır (Kamera uzunluğu: 80 cm, Zone eksen: [022]). Tozun farklı bölgelerinde uygulanan TEM analizleri de NbB₂ fazının yapıda bulunduğunu göstermiştir. Sonuç olarak, TEM analizi ile yapıda baskın olan hekzagonal NbB₂ fazı kanıtlanmıştır.



Şekil 6. NbB₂ - a.g. % 2 NbC tozunun TEM analizi.

Sonuç olarak, XRD, DSC, SEM, SEM/EDS ve TEM analizleri ile elde edilen tozların ayrıntılı karakterizasyonları yapılmıştır. Farklı miktarlarda NbC ihtiva eden NbB₂-NbC tozları başarıyla sentezlenmiştir.

4. GENEL SONUÇLAR

Öğütme destekli karbotermik redüksiyon yöntemi, borür-karbür kompozit tozlarının ekonomik, basit ve kitlesel üretimi için oldukça avantajlı görünmektedir. Termodinamik olarak gereken sıcaklığın daha altındaki sıcaklıklarda çalışmaya imkan veren bu yöntem sayesinde, borür esaslı ileri teknoloji toz malzemeler kolaylıkla istenen miktarlarda üretilebilmektedir. Bu yöntemde kullanılan başlangıç hammaddelerin oldukça ucuz (metal oksit ve grafit tozları) olması, yöntemin diğer önemli avantajlarından. Üretim koşullarının değiştirilmesi ile birlikte, farklı oranlarda karbür fazı içeren borür esaslı kompozit tozlar sentezlenebilmektedir.

TEŞEKKÜRLER

Bu çalışma, İTÜ BAP tarafından "Niyobyum Borür/Karbür Kompozit Tozlarının Mekanik Aktivasyon ve Karbotermik Redüksiyon Yöntemi ile Üretimi" isimli ve 37812 numaralı proje tarafından desteklenmiştir. Danışman hocalarımız Prof. Dr. İsmail DUMAN ve Prof. Dr. M. Lütfi ÖVEÇOĞLU'na teşekkürlerimizi sunarız.

KAYNAKLAR

[1] Gasch M.J., Ellerby D.T. and Johnson S.M. (2004). Ultra high temperature ceramic composites. In: N.P. Bansal (Ed.), Handbook of Ceramic Composites (pp. 197–224). New York: Springer.

[2] Goldschmidt, H.J. (1967). Borides, Interstitial Alloys. London, England: Butterworth & Co. Publishers.

[3] Rudneva, V.V. and Galevskii, G.V. (2007). Investigation of Thermal Oxidation Resistance of Nanopowders of Refractory Carbides and Borides, Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 48(2), 143–147.

[4] Samsonov, G.V., Fomenko, V.S. and Kunitskii, Y.A. (1972). Thermal electron emission from some group IV-VI transition-metal borides and its relationship to their valence-electron structure, Soviet Physics Journal, 15(4), 502-505.

[5] Samsonov, G.V., Kovenskaya, B.A. (1977). II. The Nature of the Chemical Bond in Borides. In V.I. Matkovich (Ed.), Boron and Refractory Borides (pp. 19-30). Berlin, Germany: Springer-Verlag.

[6] Pastor, H. (1977). XIV. Metallic Borides: Preparation of Solid Bodies - Sintering Methods and Properties of Solid Bodies. In V.I. Matkovich (Ed.), Boron and Refractory Borides (pp. 457-493). Berlin, Germany: Springer-Verlag.

[7] German, R. M. (1994). Powder Metallurgy Science. Princeton, N.J.: Metal Powder Industries Federation.

[8] Wiczorek-Ciurowa, K., Oleszak, D. and Gamrat, K. (2007). Mechanochemical synthesis and process characterization of some nanostructured intermetallics-ceramics composites, Journal of Alloys Compounds, 434-435, 501-504.

[9] Peshev, P., Leyarovska, L. and Bliznakov, G. (1968). On the borothermic preparation of some vanadium, niobium and tantalum borides, Journal of the Less-Common Metals, 15, 259-267.

[10] Shi, L., Gu, Y., Chen, L., Yang, Z., Ma, J. and Qian, Y. (2005). Synthesis and oxidation behavior of nanocrystalline niobium carbide, Solid State Ionics, 176, 841-843.

[11] Torabi, O., Naghibi, S., Golabgir, M.H., Tajizadegan, H. and Jamshidi, A. (2015). Mechanochemical synthesis of NbC-NbB₂ nanocomposite from the Mg/B₂O₃/Nb/C powder mixtures, Ceramics International, 41, 5362-5369.

[12] Tsuchida, T. and Kakuta, T. (2005). Synthesis of NbC and NbB₂ by MA-SHS in air process, Journal of Alloys and Compounds, 398, 67-73.

[13] Tsuchida T. and Kakuta, T. (2007). MA-SHS of NbC and NbB₂ in air from the Nb/B/C powder mixtures, Journal of the European Ceramic Society, 27, 527-530.

[14] Balcı Ö., "Fabrication of Vanadium and Niobium Boride and their Composite Powders via different Solid State Synthesis Methods", Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Temmuz 2015.

[15] Balcı, Ö., Ağaoğulları, D., Ovalı D., Öveçoğlu, M. L. and Duman, İ. (2015). In situ synthesis of NbB₂-NbC composite powders by milling-assisted carbothermal reduction of oxide raw materials, Advanced Powder Technology, 26 (4), 1200-1209.

[16] Balcı Ö., Ağaoğulları D., Ovalı D., Duman İ. and Öveçoğlu M.L. (2014). Synthesis of niobium boride-niobium carbide powders via mechanical milling and annealing processes, 3th International Ceramic Glass Porcelain Enamel Glaze and Pigment Congress, SERES 2014, Ekim 15-17, Eskişehir, Türkiye (Poster Ödülü İkincilik Derecesi).