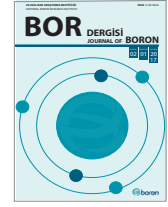




# BOR DERGİSİ

## JOURNAL OF BORON

<http://dergipark.gov.tr/boron>



## Otoklavda sentezlenen $ZrB_2$ - $ZrO_2$ tozlarının farklı tekniklerle sinterlenmesi ve yığın yapıların mikroyapısal ve bazı mekanik özelliklerinin incelenmesi

Özge Balcı<sup>1\*</sup>, Nazlı Akçamlı<sup>2</sup>, Duygu Ağaoğulları<sup>2</sup>, M. Lütfi Öveçoğlu<sup>2</sup>, İsmail Duman<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Koç Üniversitesi, Kimya Bölümü, 34450 Sarıyer, İstanbul, Türkiye

<sup>2</sup>İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 34469 Maslak, İstanbul, Türkiye

### MAKALE BİLGİSİ

#### Makale geçmişi:

İlk gönderi 11 Temmuz 2016

Revize gönderi 16 Ağustos 2016

Kabul 17 Ağustos 2016

Online yayınlanması 16 Mart 2017

#### Araştırma Makalesi

#### Anahtar kelimeler:

Zirkonyum diborür,  
Zirkonyum oksit,  
Otoklavda sentezleme,  
Sinterleme,  
Karakterizasyon

### ÖZET

Bu çalışmada,  $ZrB_2$ - $ZrO_2$  tozlarının ve sinter ürünlerinin, mekanik aktivasyon destekli otoklavda sentezleme ve basınçsız sinterleme (PS) veya spark plazma sinterleme (SPS) teknikleri kullanılarak üretimi amaçlanmıştır. Hammaddede olarak  $ZrCl_4$ ,  $B_2O_3$  ve Mg kullanılmış olup, toz karışımları yüksek enerjili öğütme sisteminde 5 dk süre ile mekanik olarak aktive edilmiştir. Mekanik olarak aktive edilmiş toz karışımları, 450°C'de 12 sa süre ile otoklavda reaksiyona tabi tutulmuş ve ardından HCl çözeltisi ile liç işlemi uygulanarak saflaştırılmıştır. Saf tozlar, basınçsız sinterleme (1700°C, 6 sa) ve spark plazma sinterleme (1700°C, 60 MPa, 15 dk) yöntemleriyle yığın yapıya getirilmiştir. Elde edilen toz ve sinter ürünlerin karakterizasyonu, XRD, SEM, SM, OM, partikül boyutu, Arşimet yoğunluk ölçümü, mikrosertlik ve aşınma testi çalışmalarını kapsamaktadır. Elde edilen tozlar, ağırlıkça % 78,5  $ZrB_2$  fazı ihtiva eden  $ZrB_2$ - $ZrO_2$  tozları olup hiçbir empürite içermemektir ve 203 nm ortalama partikül boyutuna sahiptir. PS ve SPS metotları ile elde edilen yığın yapıdaki ürünler, sırasıyla % 92,8 ve % 99,3 rölatif yoğunluk değerlerine sahiptir ve mikrosertlik ortalama 12,6 GPa değerine ulaşmaktadır. SPS ile elde edilen numunedeki aşınma hacimsel kayıp  $8,52 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$  olup; aşınma izi, derin oyuklar yerine malzemenin yüzeysel olarak aşındığını göstermektedir.

## Autoclave processing and sintering of $ZrB_2$ - $ZrO_2$ powders and investigation of microstructural and some mechanical properties of bulk products

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 11 July 2016

Received in revised form 16 August 2016

Accepted 17 August 2016

Available online 16 March 2017

#### Research Article

#### Keywords:

Zirconium diboride,  
Zirconium oxide,  
Autoclave process,  
Sintering,  
Characterization

### ABSTRACT

In this study, the production of  $ZrB_2$ - $ZrO_2$  powders and their sintered bodies was aimed by utilizing mechanical activation assisted autoclave process and pressureless sintering (PS) or spark plasma sintering (SPS) techniques.  $ZrCl_4$ ,  $B_2O_3$  and Mg powders were used as starting materials and the powder mixtures were mechanically activated for 5 min by using high energy ball milling system. Mechanically activated powders were heated in an autoclave at 450°C for 12 h and subsequently purified by HCl leaching. Pure powders were consolidated by PS (1700°C, 6 h) and SPS (1700°C, 60 MPa, 15 min) to obtain the bulk samples. Characterization studies of the powders and sintered products involve the XRD, SEM, SM, OM techniques, particle size and Archimedes density measurements, microhardness and wear tests. Synthesized powders comprise of  $ZrB_2$  and  $ZrO_2$  phases with 78.5 % wt.  $ZrB_2$  content and have an average particle size of 203 nm. The bulk samples produced by PS and SPS techniques have relative densities of 92.8 % and 99.3 %, respectively and the microhardness reaches to the value of 12.6 GPa. The bulk sample fabricated by SPS technique having a wear volume loss of  $8,52 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$  reveals a smooth wear track instead of micro-grooves along the sliding direction.

\*Sorumlu yazar: obalcı@ku.edu.tr

## 1. Giriş (Introduction)

IVB grubu metal borürlerinden olan zirkonyum borürler, ultra yüksek sıcaklık malzemesi olarak birçok alanda kullanım yeri bulmakta olup, ileri teknoloji refrakter seramik malzemeler olarak adlandırılırlar [1]. Zirkonyum borürler, çok yüksek ergime noktası, yüksek dayanım, yüksek rijitlik, yüksek kimyasal kararlılık, yüksek termal şok direnci, düşük elektriksel direnç, düşük termal genleşme katsayısı, yüksek iletim kararlılığı, yüksek akım ve gerilim kapasitesi ve yüksek nötron absorpsiyon kapasitesi ile karakterize edilirler [1]. Zr-B ikili faz diyagramına göre, zirkonyum borür fazları olarak, ZrB (927°C'ye kadar), ZrB<sub>12</sub> (1720-2030°C aralığında) ve ZrB<sub>2</sub> (3227°C'ye kadar) bileşikleri mevcuttur ve bunlar arasında en kararlı faz ZrB<sub>2</sub>'dir [2].

Zirkonyum diborür (ZrB<sub>2</sub>), pota ve termokupl astarı yapımında, alüminyum elektrolizinde katot kaplamasında, kesme ve aşındırma takımlarında, hipersonik uçakların ve roket atış sistemlerinin termal korumasında, nozullarda, zırh uygulamalarında ve nükleer reaktörlerde durdurucu olarak kullanılmakta veya kullanıma aday görülmektedir [3-5]. Ayrıca zirkonyum diborürün süperiletkenlik davranışları literatürde incelenmiş ve güncel olarak da incelenmeye devam etmektedir [6-7]. Çeşitli oksit ya da karbür katkıları ile geliştirilen zirkonyum borür esaslı kompozit malzemeler (ZrB<sub>2</sub>-ZrC, ZrB<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub>-SiC, ZrB<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub>-B<sub>4</sub>C, vb.) mükemmel fiziksel ve mekanik özellikler göstermektedirler [8]. Ayrıca, bu borür tozları, metal ve seramik kompozitlerde dispersan ya da tane küçültücü katkı malzemesi olarak kullanıldığında, kompozit özelliklerinde oldukça önemli iyileşmeler sağlamaktadır. Dolayısıyla, zirkonyum borür esaslı malzemelerin, metalurjiden elektronik sektörüne, kimya endüstrisinden uzay teknolojisine kadar çok geniş bir alanda uygulaması mevcuttur.

Geçiş metal borürleri, geleneksel olarak yüksek sıcaklık fırınlarında metalotermik, karbotermik veya borotermik redüksiyon yoluyla metal oksitlerinden üretilmişlerdir [1]. Bu yöntemde sentezleme, 1400-2000°C gibi yüksek sıcaklıklarda ve uzun reaksiyon sürelerinde gerçekleşmektedir. Literatürde, zirkonyum borürün karbotermik ve borotermik redüksiyon yoluyla üretimi ZrO<sub>2</sub>, B<sub>4</sub>C/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve C/B hammaddelerinin kullanılması ile 1400-1600°C sıcaklık aralıklarında gerçekleştirilmiştir [9-10]. Çalışma grubumuz tarafından yapılan bir çalışmada ise kompozit hammaddesi olarak kullanılmak üzere ince taneli ZrB<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> seramik tozlarının üretimi, mekanik olarak aktifleştirilmiş ZrO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/B toz karışımının 1200-1400°C gibi nispeten düşük bir sıcaklık aralığındaki karbotermik redüksiyonu ile gerçekleştirilmiştir [11]. Ekonomik hammaddelerle ve tavlama öncesi mekanik aktivasyon uygulanmasıyla geleneksel yöntemlerden daha düşük sıcaklıklarda ZrB<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> seramik tozları üretilmiştir [11-12].

Yüksek sıcaklık yöntemleri olan metalotermik, karbotermik ve borotermik redüksiyonlarda, büyük miktarlardaki borür tozlarının üretimi ucuz hammaddelerden sağlanmaktadır, buna rağmen enerji tüketiminin çok fazla olması ve tozların iri taneli olarak elde edilmesi yöntemin en büyük dezavantajlarından biridir. Bu yöntemler endüstriyel uygulamalarda kullanılmakla birlikte, son ürün safiyeti en fazla % 98'e kadar çıkabilmektedir. Bu da borür tozlarının yüksek safiyet gerektiren uygulamalarda kullanımını kısıtlamaktadır. Geleneksel proseslerdeki yüksek enerji tüketiminin üstesinden gelmek üzere, yanmanın tutuşma sıcaklığında başlayıp, reaksiyonun kendiliğinden devam ettiği kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentez (SHS) yöntemi denenmiştir. Buna örnek bir çalışmada, zirkonyum borürün üretimi için ZrO<sub>2</sub>-H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-Mg ve Zr-B toz hammaddeleri kullanılmıştır [13-14]. Zirkonyum borürlerin üretilmesinde kullanılan bir diğer yöntem de, ergimiş tuz elektrolizidir: Bu yöntemle ZrO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ya da Zr-B içeren Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> eriyiği ve nikel katot kullanılarak ZrB<sub>2</sub> sentezlenmiştir [15-16].

Ayrıca, literatürde zirkonyum borürlerin kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD) ile üretimi konusunda yapılmış birçok çalışma mevcut olup, bu yöntem esasen Zr(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub> ya da ZrCl<sub>4</sub>-BCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub> gazlarının kızgın altlık yüzeyinde termal olarak ayrıştırılması prensibine dayanmaktadır [17-19]. Son yıllarda yeni araştırılmaya başlanan ve oldukça ilgi gören bir konu ise, oda sıcaklığında mekanokimyasal sentezlemedir. ZrH<sub>2</sub> ve B hammaddelerinden hareketle gezegen değirmende öğütme yapılmış ve ardından 800-1200°C arasında yapılan tavlama işlemleri ile ZrB<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> tozları elde edilmiştir [20]. Ayrıca, ZrO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Mg tozlarından hareketle düşük devirli/dakikalık değirmenlerde 15 ve 30 sa öğütme süreleri ve sonrasında uygulanan liç işlemleri ile son ürün olarak ZrB<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> tozları elde edilmiştir [21-22]. Son dönemde yapılan yeni çalışmalarda, yine ZrO<sub>2</sub>/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> toz karışımlarının Al ve Mg varlığında mekanokimyasal olarak sentezlenmesi ile nanokristalin yapıda ZrB<sub>2</sub> tozları elde edilmiştir [23]. Otoklavda sentezleme yöntemi ise, mikron ya da mikron altı toz üretiminin yanı sıra, nano boyuttaki tozların oldukça düşük sıcaklıklarda sentezine olanak tanınması açısından son yıllarda ilgi görmeye başlamıştır [24]. Otoklavda sentezleme, hammaddelerin otoklav içinde yüksek basınç sayesinde nispeten düşük sıcaklıklarda sentezlenebildiği bir kimyasal metalurji yöntemidir [25]. Sıcaklık, süre, basınç gibi parametrelerin kontrolü ile istenen şekillerde (küresel, iğnesel, çubuk, tel, vb.) ve boyutlarda (mikron, mikron altı, nano) toz üretimi mümkündür [24]. Literatürde, zirkonyum borürlerin otoklavda sentezlenmesini içeren çok kısıtlı sayıda çalışmalar olup, bunlar genel olarak ZrCl<sub>4</sub> ve NaBH<sub>4</sub> hammaddelerinin 500-700°C sıcaklık aralığındaki ve 4-24 sa sürelerdeki reaksiyonuna dayanmaktadır [24-25].

ZrB<sub>2</sub>-esaslı seramikler, ZrB<sub>2</sub> başlangıç tozları ve ZrO<sub>2</sub>, SiC, ZrC, MoSi<sub>2</sub>, AlN, B<sub>4</sub>C, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, C, WC, TiC, LaB<sub>6</sub>,

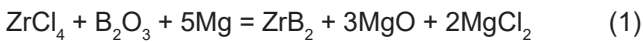
TaSi<sub>2</sub>, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, BN gibi katkıları ile spark plazma sinterleme, sıcak presleme, basınçsız sinterleme, mikrodalga sinterleme ve lazer sinterleme gibi teknikler kullanılarak üretilmektedir [26-30]. Özellikle, bu katkıları ile 2100°C'ye ulaşan sıcaklık değerlerinde 2-3 sa süren basınçsız sinterleme işlemleri sonrasında maksimum %99,3 yoğunluk değeri elde edildiği bildirilmiştir [29]. ZrB<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> kompozit seramiklerini konu alan ve literatürde yer alan birçok araştırmada, ticari ZrB<sub>2</sub> ve ZrO<sub>2</sub> tozları ayrı ayrı temin edilip çeşitli yöntemler ile sinterlenmekte ve nihai ürün haline getirilmektedir [26-28, 31-33]. Ayrıca literatürde, Cu, Mo, Ni, Fe vb. metalik katkıların ZrB<sub>2</sub>'nin sinterlenebilirliğine olan etkisi araştırılmıştır [34-36]. Son yıllarda, ZrB<sub>2</sub> kompozitlerinin spark plazma sinterlenmesi (SPS) ile ilgili pek çok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalarda, ZrB<sub>2</sub> yapısına çeşitli oranlarda Cu, MoSi<sub>2</sub> ya da SiC gibi katkıları yapılarak SPS metodu ile sinterlenmesi sonrasındaki son ürün özellikleri incelenmiştir [30, 37-39].

Bu çalışmada, ZrB<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> tozlarının ZrCl<sub>4</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg toz karışımlarından hareketle düşük sıcaklıkta mekanik aktivasyon destekli otoklavda sentezleme yöntemi ile eldesinin koşulları araştırılmıştır. Sentezlenen tozlar, basınçsız sinterleme (PS) ve spark plazma sinterleme (SPS) olmak üzere iki farklı yöntem ile yığın yapıya getirilmiştir. Elde edilen tozların sinter davranışları ve yığın yapıdaki son ürünlerin mikroyapısal ve bazı mekanik özellikleri birbirleriyle karşılaştırılmıştır. Çalışmanın sonuçlarının, hem toz üretim yönteminin yeniliği hem de farklı yöntemler ile elde edilen sinter ürünlerin özelliklerinin karşılaştırılması açısından literatüre önemli bir katkı yapacağı düşünülmektedir.

## 2. Malzemeler ve yöntemler (Materials and methods)

### 2.1. Toz sentezleme çalışmaları (Synthesis of powders)

Bu çalışmada, ZrCl<sub>4</sub> (Alfa Aesar, % 99,5 safiyet, <150 µm partikül boyutu), B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Eti Maden, % 98 safiyet, 467 µm ortalama partikül boyutu) ve Mg (MME, % 99,7 safiyet, 145 µm ortalama partikül boyutu) tozları hammadde olarak kullanılmıştır. Toz karışımları eşitlik (1)'de verilen reaksiyona göre stokiometrik oranlarda hazırlanmıştır.



Hazırlanan toz karışımlarına (6 g), Spex karıştırıcı/ öğütücü (Hız: 1200 devir/dk) kullanılarak 5 dk süre ile mekanik aktivasyon işlemi uygulanmıştır. Öğütme deneylerinde paslanmaz çelik öğütme kapları (50 ml kapasiteli) ve bilyeler (6 mm çaplı) kullanılmıştır ve bilye/toz oranı 10/1 olarak sabit tutulmuştur. Tüm toz hazırlama işlemleri (vakum ve Ar ile temizlenen) Plaslabs kapalı ortam kutusunda gerçekleştirilmiştir. Stokiometrik miktarlarda hazırlanan ve mekanik

aktivasyon uygulanan toz karışımları, 316L paslanmaz çelik iç aksamı Amar otoklavda 450°C'de 12 sa süre ile reaksiyona tabi tutulmuştur. Otoklavdaki deneyler, otojen basınç koşullarında gerçekleştirilmiştir. Yani, 1 bar başlangıç Ar basıncı ile gerçekleştirilen deneyler sırasında, reaksiyon sıcaklığının maksimumuna ulaşması ile birlikte, Ar gazının genişlemesinden ve metal klorürün buharlaşmasından dolayı sistem basıncı 16 bara kadar ulaşmaktadır. Reaksiyon sonucu oluşan MgCl<sub>2</sub> ve MgO gibi yan ürünlerin giderilmesi için, otoklavdan çıkan toz ürünlere sırasıyla distile su ile yıkama ve HCl (6 M) ile liç işlemleri uygulanmıştır. Yapıda kalabilecek B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazının ve öğütme ortamının aşınması sonucu oluşabilecek Fe empüresinin giderilmesi de su ile yıkama ve HCl liçi işlemleri sırasında sağlanmıştır. Ayrıca, liç sonrası yapıdaki kalıntı klor miktarı, son yıkama suyu AgNO<sub>3</sub> çözeltisine damlatılarak kontrol edilmiş ve herhangi bir AgCl çökeleği oluşumu gözlemlenmeye kadar tozlar tekrarlı olarak yıkanarak klor tamamen uzaklaştırılmıştır. Liç işlemleri sonrasında tekrarlı santirifüjleme-dekantasyon-yıkama ve kurutma proseslerinin ardından saf tozlar elde edilmiştir.

### 2.2. Sinterleme çalışmaları (Sintering)

Saflaştırılan tozlar, basınçsız sinterleme (PS) ve spark plazma sinterleme (SPS) uygulanarak iki farklı yöntemle yığın (bulk) yapılar haline getirilmiştir. PS öncesi tozlar, 10 ton kapasiteli MSE marka tek eksenli hidrolik pres kullanılarak oda sıcaklığında preslenmiş, pekiştirilerek ham bünyeler (green bodies) haline getirilmiştir. Presleme işlemi, yaklaşık 6,36 mm çapa sahip, silindirik şeklindeki çelik kalıp kullanılarak 800 MPa basınç altında gerçekleştirilmiştir. Preslenen numunelerin basınçsız sinterleme işlemleri, 8 L sıcak bölge hacmi olan Linn™ HT-1800 yüksek sıcaklık sinter fırını kullanılarak 1700°C'de 6 sa bekleme süresi ile Ar atmosferinde yapılmıştır. SPS çalışmaları, FCT Systeme HP D25 SPS sistemi kullanılarak vakum altında yapılmıştır. Tozlar, 20 mm iç çapa sahip grafit bir kalıba yerleştirilmiş ve 1700°C'de 15 dk süre ve 60 MPa basınç koşullarında sinterlenmiştir.

### 2.3. Karakterizasyon çalışmaları (Characterization)

Üretilen tozların faz analizleri ve mikroyapısal karakterizasyonu, X-ışınları difraktometresi (XRD, Bruker D8) ve taramalı elektron mikroskopu (SEM, JEOL JC-6000 Neoscope) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. XRD bünyesinde bulunan Rietveld analiz programı ile de faz yüzdeleri yarı-kantitatif olarak hesaplanmıştır. Tozların partikül boyutu ve dağılımı, NANO-Flex Zeta Potansiyeli/Nano Partikül Ölçüm Cihazı ile belirlenmiştir. Tozların düşük büyütmedeki genel morfolojilerinin görüntülenmesi amacıyla Zeiss Axiocam ERc5s yüksek çözünürlüklü dijital kamera ile donatılmış Zeiss Discovery V12 stereo mikroskop (SM) kullanılmıştır.

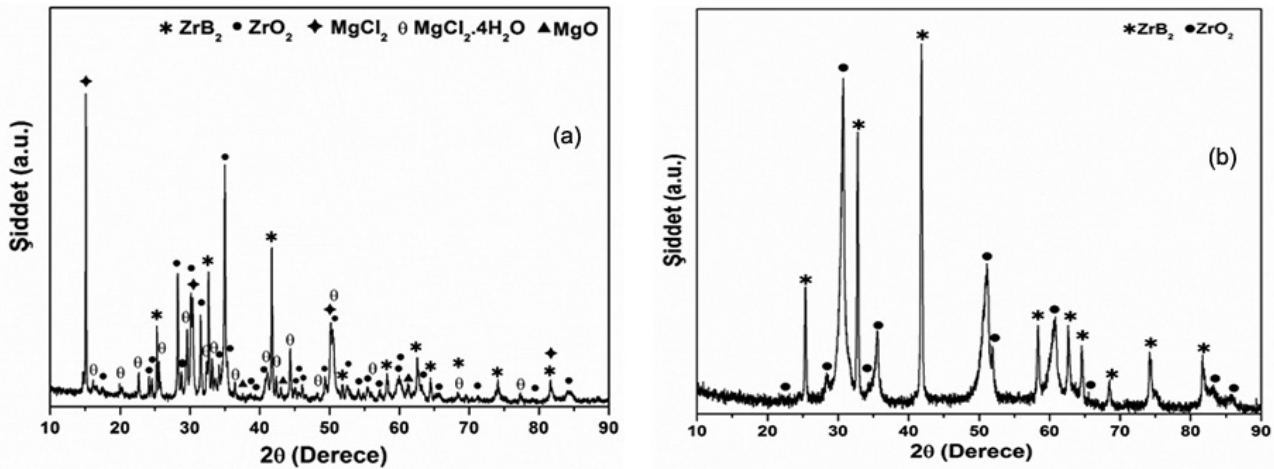
Sinter ürünlerin düşük büyütmedeki genel mikroyapısal görüntüleri Nikon Eclipse marka optik mikroskop (OM) yardımıyla alınmıştır. Sinter ürünlerinin yoğunluk ölçümleri; Arşimet yöntemi (Arşimet kitli terazi) ve gaz piknometresi ile belirlenmiştir. Arşimet ve piknometre yoğunluk sonuçları, sırasıyla 3 ve 10 adet ölçümün ortalamaları alınarak verilmiştir. Son ürünlerin sertlik değerleri Shimadzu™ Vickers mikrosertlik cihazı ile ölçülmüş (200 g yük ve 15 s süre ile) ve sonuçlar 20 ölçümün ortalaması olarak verilmiştir. Sinter yapıların aşınma testleri, karşıt hareketli bilye-disk aşınma cihazı (Tribotech™) ile laboratuvar atmosferinde 6 mm'lik alümina top kullanılarak, 4 N yük ve 6 mm/s kayma hızı uygulanarak yapılmıştır. Aşınma izlerinin derinlik ve genişliklerinin ölçülmesi için Veeco™, Dektak 6M profilometre kullanılmıştır.

### 3. Sonuçlar ve tartışma (Results and discussion)

#### 3.1. Otoklavda sentezlenen $ZrB_2$ - $ZrO_2$ tozlarının faz ve mikroyapı analizleri (Phase and microstructural analyses of synthesized $ZrB_2$ - $ZrO_2$ powders)

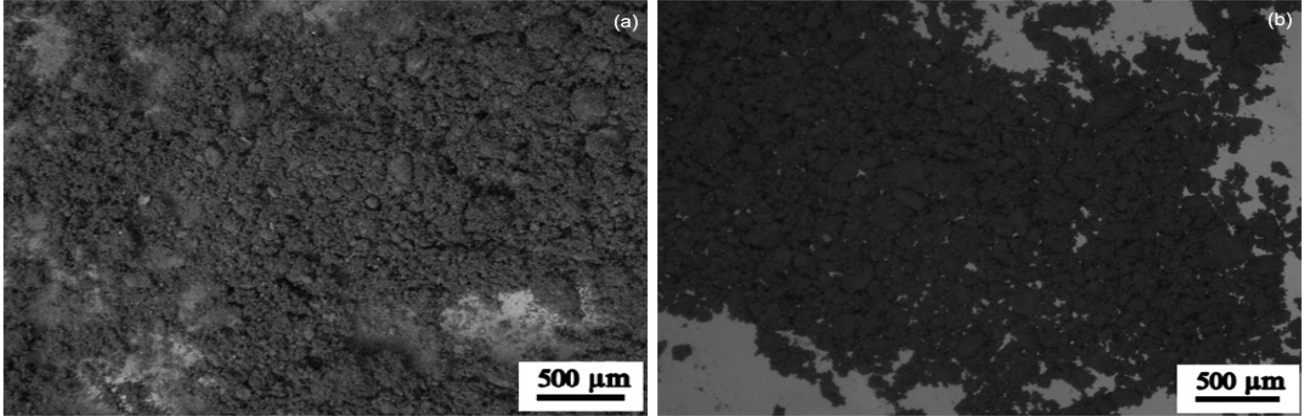
Bu bölümde, kısa süreli mekanik aktivasyon işlemi uygulanmış  $ZrCl_4$ - $B_2O_3$ -Mg toz sisteminin otoklavda düşük sıcaklık/otojen basınç koşullarındaki reaksiyonlarına (450°C, 12 sa) ait sonuçlar ve tartışması sunulmuştur. Mekanik aktivasyon işlemi uygulandığında, toz partikül boyutlarında bir miktar azalma meydana gelirken, partiküllerin ara yüzeylerinde darbe enerjisinin depolanması ile reaktivite artar [40]. Mekanik aktivasyonun kısa süreli olarak (5-15 dk) uygulanmasının temel nedeni ise, tam bir indirgenme ve/veya redoks reaksiyonunun meydana gelmesini engellemek ve sadece partiküllerin yüzey alanlarının ve enerjilerinin artırılmasını sağlamaktır [40]. Şekil 1'de  $ZrCl_4$ - $B_2O_3$ -Mg sistemine ait toz karışımlarının 5 dk mekanik aktivasyon ve takiben otoklavda 450°C'de 12 sa süren reak-

siyonları ve liç sonrası XRD paternleri verilmiştir. Şekil 1(a)'da görüldüğü üzere, otoklav reaksiyonu sonucu yapıda  $ZrB_2$  (ICDD Kart No: 34-0423, Bravais Kafesi: Basit Hekzagonal),  $ZrO_2$  (ICDD Kart No: 089-9066, Bravais Kafesi: Basit Monoklinik) fazları ile birlikte  $MgCl_2$ ,  $MgCl_2 \cdot 4H_2O$  ve  $MgO$  yan ürünleri oluşmaktadır ve bu eşitlik (1)'deki reaksiyonun tamamlandığının kanıtıdır. 6 M HCl liçi sonrasında empüriler başarıyla giderilmekte ve  $ZrB_2$  ve  $ZrO_2$  fazlarını içeren saf tozlar elde edilmektedir (Şekil 1(b)). Yarı kantitatif Rietveld analizine göre, toplam tozun ağırlıkça % 78,5'i  $ZrB_2$  fazından oluşmaktadır.  $B_2O_3$ 'ün oksijen içeren bir bor kaynağı olması dolayısıyla yapıda  $ZrO_2$  faz oluşumu kaçınılmazdır (Şekil 1(b)). Ayrıca, XRD analizlerinde herhangi başka bir faza rastlanmamış olması nedeniyle tozların yüksek safiyette olduğu söylenebilir. Su ile yıkama ve HCl liçi sonrasında uygulanan klor uzaklaştırma işlemi sayesinde, nihai ürünlerin safiyet derecesinin % 98'in üzerinde olduğu belirlenmiştir.  $ZrO_2$  fazının kuvvetli asit karışımlarında sıcak liç ile bütünüyle giderilmesi çok mümkün olmasa da, toz karışımındaki miktarı azaltılabilmektedir. Bununla birlikte,  $ZrB_2$ 'nin yüksek sıcaklık direncini arttırmak amacıyla bünyede  $ZrO_2$  bulunmasına izin vermek yaygın bir uygulamadır. Örneğin, kalın çelik sacların oksit-asetilenle kesiminde kullanılan  $ZrB_2$ 'den yapılmış şalümo kafalarında,  $ZrO_2$ 'nin yüzeye difüze olarak burada termal direnci arttıran seramik bir kaplama oluşturması sağlanmaktadır [41]. Bu durum, elde ettiğimiz  $ZrB_2$  fazı baskın olan  $ZrB_2$ - $ZrO_2$  tozlarının kullanım alanları için bir alternatif oluşturmaktadır. Ayrıca, literatürde  $ZrB_2$ - $ZrO_2$  kompozit seramiklerini konu alan birçok araştırmada,  $ZrO_2$  tozu ticari  $ZrB_2$  tozuna *ex-situ* katılarak nihai ürünün sinter davranışları ve özellikleri incelenmiştir [27-29]. Bu çalışmadaki yöntemin avantajı ise, ucuz klorür ve oksit hammaddelerden hareketle  $ZrB_2$ - $ZrO_2$  toz karışımının *in-situ* olarak elde edilebilmesidir.

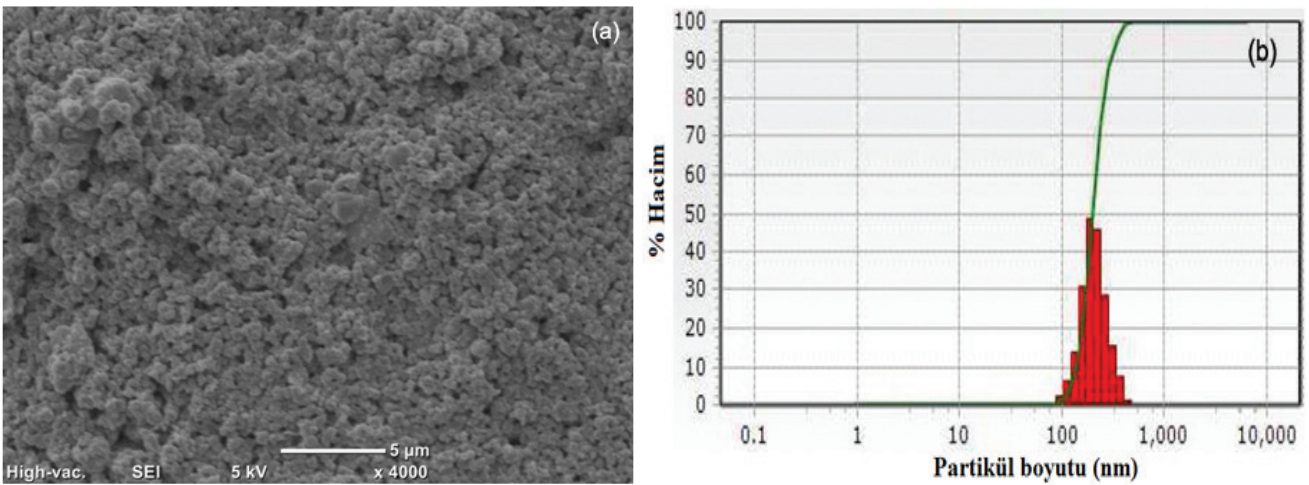


Şekil 1.  $ZrCl_4$ - $B_2O_3$ -Mg sistemine ait toz karışımlarının 5 dk mekanik aktivasyon sonrası otoklavda 450°C'de 12 sa süren reaksiyonları ve liç sonrası XRD paternleri: (a) 5 dk mekanik aktivasyon ve otoklavda reaksiyon sonrası elde edilen ürün ve (b) liç sonrası elde edilen ürün (XRD patterns of the  $ZrCl_4$ - $B_2O_3$ -Mg powders mechanically activated for 5 min after autoclave processing at 450°C for 12 h and leaching process: (a) after autoclave processing, and (b) after leaching)

Şekil 2'de  $ZrCl_4-B_2O_3-Mg$  sistemine ait toz karışımlarının 5 dk mekanik aktivasyon, otoklavda  $450^\circ C$ 'de 12 sa süren reaksiyon ve liç işlemi sonrası SM görüntüleri verilmiştir. Tozların genel morfolojileri, SM görüntülerindeki genel görünüm ve renk farklılığından takip edilebilmektedir. Şekil 2(a)'dan, mekanik aktivasyon ve otoklav reaksiyonu sonrasında tozlarda homojenitenin sağlandığı gözlemlenmektedir ve yapıda bulunan Mg bazlı empüriteler (Şekil 1(a)) açık renkli flu bir görünüme sebep olmaktadır. HCl liçi uygulamasından sonra ise, yapıdaki empüriteler giderilmekte ve daha belirgin partiküllerden oluşan koyu renk bir morfoloji açığa çıkmaktadır (Şekil 2(b)). Şekil 1(b)'deki XRD paterni ve Şekil 2(b)'deki SM görüntüsü birlikte düşünüldüğünde, gri renkteki saf  $ZrB_2-ZrO_2$  tozlarının elde edildiği gözlemlenmektedir.



**Şekil 2.**  $ZrCl_4-B_2O_3-Mg$  sistemine ait toz karışımlarının 5 dk mekanik aktivasyon sonrası otoklavda  $450^\circ C$ 'de 12 sa süren reaksiyonları ve liç sonrası SM görüntüleri: (a) 5 dk mekanik aktivasyon ve otoklavda reaksiyon sonrası elde edilen ürün ve (b) liç sonrası elde edilen ürün (SEM images of the  $ZrCl_4-B_2O_3-Mg$  powders mechanically activated for 5 min after autoclave processing at  $450^\circ C$  for 12 h and leaching process: (a) after autoclave processing, and (b) after leaching)



**Şekil 3.**  $ZrCl_4-B_2O_3-Mg$  sistemine ait toz karışımlarının 5 dk mekanik aktivasyon sonrası otoklavda  $450^\circ C$ 'de 12 sa süren reaksiyonları ve liç sonrası SEM ve partikül boyut analizleri: (a) SEM görüntüsü ve (b) partikül boyut dağılım grafiği (SEM and particle size analyses of the  $ZrCl_4-B_2O_3-Mg$  powders mechanically activated for 5 min after autoclave processing at  $450^\circ C$  for 12 h and leaching process: (a) SEM image, and (b) particle size distribution graph)

### 3.2. Saf $ZrB_2-ZrO_2$ tozlarından sinterlenen yapıların mikroyapı analizleri ve mekanik özellikleri (Microstructural analysis and mechanical properties of sintered bodies obtained from pure $ZrB_2-ZrO_2$ powders)

Bu bölümde, sentezlenen saf  $ZrB_2-ZrO_2$  tozlarının soğuk presleme/basınçsız sinterleme ( $1700^\circ C$ , 6 sa) ve spark plazma sinterleme ( $1700^\circ C$ , 15 dk, 60 MPa) teknikleriyle yığın yapıya getirilmesi için yapılan çalışmalara ait sonuçlar ve tartışma sunulmuştur. Her iki sinterleme sonrasında yapılan XRD analizlerinde, tozların ihtiva ettiği fazlarda herhangi bir değişim gözlemlenmemiştir.

Şekil 4'de basınçsız sinterleme ve spark plazma sinterleme yöntemleriyle yığın yapıya getirilmiş ürünlere ait OM görüntüleri verilmektedir. Şekil 4(a) ve (b)'deki OM görüntüleri, tozların her iki sinter tekniğiyle neredeyse hiç boşluk içermeyecek şekilde yığın yapıya getirildiğinin en açık kanıtıdır. Şekil 4(a) ve (b)'deki mikroyapı farklılığının nedeninin, PS ve SPS'deki farklı mekanizmaların, tozların sinter davranışları üzerindeki farklı etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. SPS sırasında tozlar, 60 MPa gibi yüksek bir basınçla sıkıştırılmakta, yüksek şiddete sahip akım, toz kompaktına direkt olarak nüfuz etmekte ve böylece daha homojen bir mikroyapı elde edilmektedir [36,38]. Bu durum daha önce niyobyum borür ve hafniyum borür esaslı seramiklerin sinterlenmesi sırasında da gözlemlenmiştir [42-43].

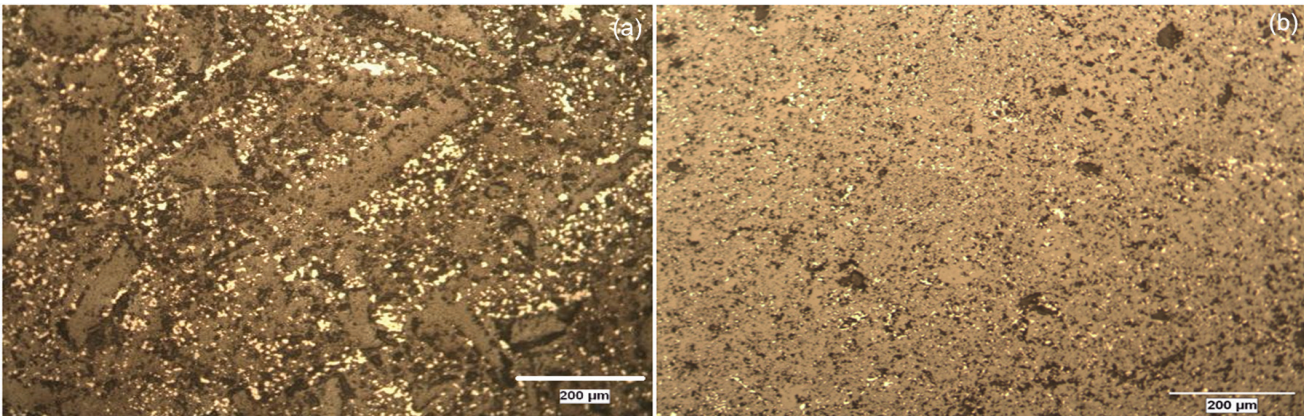
Çizelge 1'de basınçsız sinterleme ve spark plazma sinterleme yöntemleriyle yığın yapıya getirilmiş ürünlere ait yoğunluk, rölatif yoğunluk ve mikrosertlik değerleri verilmektedir. Çizelge 1'de görülen piknometre yoğunluk değerlerinin Arşimet yoğunluk değerlerine göre daha düşük olmasının nedeni, yoğunluk ölçümü sırasında He gazının kapalı gözeneklere de nüfuz etmesidir. Tozların rölatif yoğunlukları, Arşimet yoğunluğunun, tozların içerdiği  $ZrB_2$  ve  $ZrO_2$  faz miktarlarına göre hesaplanan teorik yoğunluklarına ( $d_{teorik}=5,99 \text{ g/cm}^3$ ) oranlanması ile hesaplanmıştır. SPS ile elde edi-

len ürünün Arşimet yoğunluğu  $5,95 \text{ g/cm}^3$  olup neredeyse teorik yoğunluğa ulaşmıştır. PS ile elde edilen yığın yapıdaki ürünün rölatif yoğunluğu (% 92,8), SPS uygulaması ile % 99,3'e yükselmektedir. Çizelge 1'de sunulduğu üzere, SPS yöntemiyle elde edilen  $ZrB_2-ZrO_2$  sinter ürünlerin mikrosertlik değerlerinin, PS ile elde edilen sinter ürünlerinkine oranla oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Yığın yapının sertliği ortalama  $7,60 \text{ GPa}$ 'dan  $12,60 \text{ GPa}$ 'a yükselmektedir. Sinter ürünlerin yoğunluk ve mikrosertlik değerleri, Şekil 4'de verilen mikroyapı görüntüleri ile uyum içindedir. Daha homojen mikroyapıya sahip SPS sonrası elde edilen ürünler, daha yüksek yoğunluk ve mikrosertlik değerleri sunmaktadır.

**Çizelge 1.** Sinter ürünlere ait yoğunluk, rölatif yoğunluk ve mikrosertlik değerleri (Density, relative density and microhardness values of the sintered products)

Sinterleme Tekniği	Arşimet Yoğunluğu ( $\text{g/cm}^3$ )	Piknometre Yoğunluğu ( $\text{g/cm}^3$ )	Rölatif Yoğunluk (%)	Mikrosertlik ( $\text{GPa}$ )
Basınçsız sinterleme	5,56	5,12	92,8	$7,60 \pm 1,12$
Spark plazma sinterleme	5,95	5,53	99,3	$12,60 \pm 2,71$

Literatürde metal borürlerin yapısına katkılanıran metalik ajanların, borürlerin basınçsız sinterlenme davranışlarını iyileştirdiği yönünde yapılan çalışmalar mevcuttur [42,44]. Ancak  $ZrB_2$  üzerine yapılan çalışmalarda, metalik ilavelerin sinterlenebilirlik üzerindeki etkisi sınırlıdır. Cheng ve Gadalla, Cu ve Mo katkısının  $ZrB_2$ 'nin sinterlenebilirliğine olan etkisini araştırmışlardır. % 22,1 Mo ilavesinin  $2100^\circ C$ 'de 30 dk boyunca sinterlenen  $ZrB_2$ 'yi % 88 yoğunluğa çıkardığı belirtilmiştir [34]. Yan ve diğerleri (2006), % 4 Mo katkısının  $2250^\circ C$ 'de 2 sa boyunca sinterlenen  $ZrB_2$ -% 20 SiC yapısını % 97 yoğunluk değerine ulaştırdığını bulmuşlardır [45]. Cu ilavesinin sinterleme proseslerine yüksek buhar basıncı sebebiyle olumlu katkı yapmadığı ve numunelerin yapısında daha çok porozite meydana getirdiği açıklanmıştır [34]. Khanra



**Şekil 4.** Sinter ürünlere ait OM görüntüleri: (a) Basınçsız sinterleme, (b) Spark plazma sinterleme (OM images of the sintered products: (a) pressureless sintering, (b) spark plasma sintering)

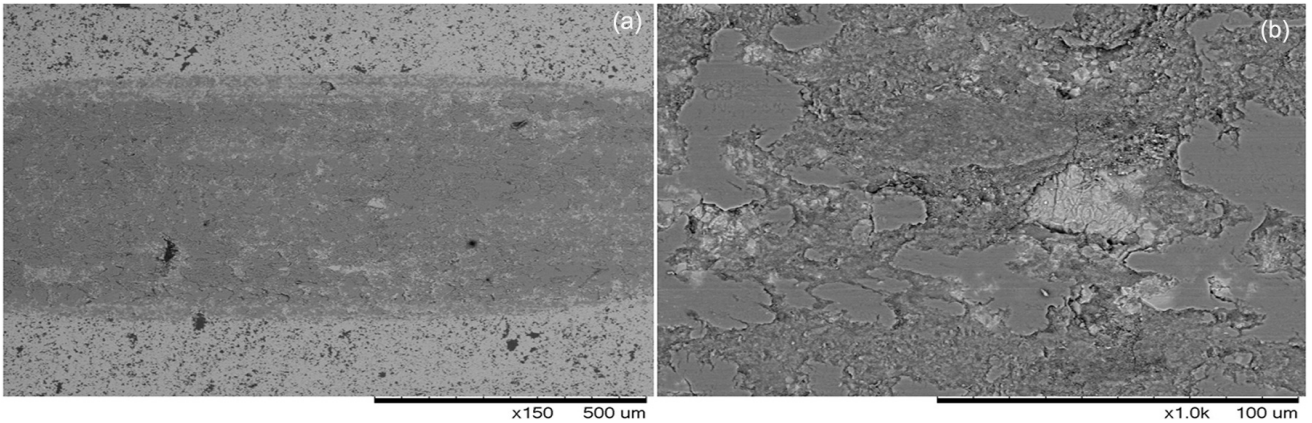
ve Godkhindi (2005) yaptıkları bir çalışmada, 1300-1600°C sıcaklık aralığında PS ile elde edilen  $ZrB_2$  yapısına Ni ilavesinin etkilerini incelemişlerdir. Ni içeriğinin ve sıcaklığın artması ile sinter yoğunluğunun arttığı bulunmuştur. Bu durum sıvı faz sinterlenmesi mekanizması ile ve  $Ni_3Zr$  intermetalik fazının oluşumu ile açıklanmıştır [35]. Mishra ve diğerleri (2002), Fe ve Cr katkısının  $ZrB_2$ 'nin sinterlenebilirliğine olan etkisini incelemişlerdir. Ağırlıkça % 10'a kadar yapılan Fe katkısının  $ZrB_2$ 'nin yoğunluğunu arttırdığı belirtilmiştir [36]. Ayrıca,  $ZrB_2$  matrisine yapılan Cr ilavesinin, numunelerin şişmesine ve çatlak oluşmasına sebep olduğu bulunmuştur [36]. Diğer yandan, metalik katkıları yerine kullanılan karbür ya da oksit seramik bileşiklerinin  $ZrB_2$ 'nin yoğunluk ve sertlik değerleri üzerinde daha olumlu etkileri bulunmaktadır [29]. Sonuç olarak, bu çalışmada *in-situ* sentezlenen  $ZrB_2$ - $ZrO_2$  tozlarının yapısında bulunan  $ZrO_2$  fazının bir nevi sinterleme ajanı işlevi gördüğü ve hem PS hem de SPS prosesleri sırasında,  $ZrB_2$ 'nin sinterlenebilirliği üzerinde olumlu etkide bulunduğu düşünülmektedir. Böylece, elde edilen yoğunluk değerleri, literatürde raporlanan değerlerden oldukça yüksek olmaktadır.

Bunların yanında, literatürde raporlanan SPS çalışmaları, karbür ve silisit gibi seramiklerin  $ZrB_2$  yapısına *ex-situ* katılması ile 1700-2000°C sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir.  $ZrB_2$ -% 20 SiC yapısının 2000°C'de 5 dk boyunca SPS metodu ile sinterlenmesi sonrasında, % 99 yoğunluk değeri elde edilmiştir [30,38]. Balbo ve Sciti (2008),  $ZrB_2$ -% 15  $MoSi_2$  kompozitlerini hem SPS hem de sıcak presleme metotları ile aynı koşullarda üretmişlerdir: Her iki yöntemle elde edilen ürünlerde mikroyapısal ve mekanik özellikler açısından fark olmadığı belirtilmiştir [39]. Fakat SPS yönteminin yüksek ısıtma hızına ve daha verimli ısıtma prosesine sahip olduğu vurgulanmıştır [39]. Sciti ve diğerleri (2006),  $ZrB_2$ -% 15  $MoSi_2$  kompozitini 1700°C sıcaklıkta ve 7 dk sürede SPS ile üretmişler ve % 98 yoğunluğa sahip numuneler elde etmişlerdir [46]. Literatürde  $ZrB_2$ 'nin katkısız olarak sinterlendiği çalışma ise oldukça kısıtlıdır. Chamberlain ve arkadaşları (2006) yaptıkları

çalışmada  $ZrB_2$  tozlarının basınçsız sinterlenmesi sırasında hacimsel küçülmenin ancak 2100°C'den sonra başladığını ve 2150°C'de 9 sa sinterlemenin ardından numunelerin %98 rölatif yoğunluğa ulaştığını ve ortalama tane boyutunun 9,0  $\mu m$  olduğunu belirtmişlerdir [47]. Guo ve diğerleri (2008), % 100  $ZrB_2$ 'nin SPS metodu ile sinterlenmesinin en ideal koşullarını, 1900°C sıcaklık ve 3 dk tutma süresi olarak tanımlamışlardır. 1900°C üzerindeki sıcaklıklarda tane büyümesi gözlemlenmiştir [8]. Sonuç olarak, bu çalışmada 1700°C'de 15 dk süre ile uygulanan SPS ile literatürde raporlanan yoğunluk değerlerinden daha yüksek değerler görece düşük sıcaklıkta elde edilmiştir.

Şekil 5'de spark plazma sinterleme yöntemiyle yığın yapıya getirilmiş ürüne ait aşınma izinin SEM görüntüleri farklı büyütmelerde verilmektedir. Aşınma izinin derinlik ve genişlik ölçümleri göz önüne alınarak yapılan hesaplamalara göre, aşınma hacimsel kayıp  $8,52 \times 10^{-3} mm^3$  olarak bulunmuştur. Elde edilen bu değer, PS yoluyla elde edilen diğer metal borürlere oranla oldukça azdır [42,48]. Şekil 5(a)'da görülen aşınma izi, derin oyuklar yerine malzemenin yüzeysel olarak aşındığını göstermektedir. Bunlar da elde edilen sinter ürünün yüksek aşınma direncine sahip olduğuna işaret etmektedir. Şekil 5(b)'deki daha yüksek büyütmedeki görüntüde ise, aşınmanın mekanizmasına dair daha ayrıntılı bir izlenim elde edilmektedir. Alümina bilyenin malzeme yüzeyini aşındırması sırasında, büyük topraklanmaların olduğu bölgeler, bölgesel kopmalara/ayrılmalara neden olmakta ve kopan tozlar malzeme yüzeyinde daha derin aşınmalara sebebiyet vermektedir (Şekil 5(b)).  $ZrB_2$ - $ZrO_2$  sinter ürünlerde elde edilen aşınma direnci, literatürde aynı yöntemle elde edilen  $HfB_2$ - $HfO_2$  sinter ürünlerine kıyasla daha yüksektir [43].

Literatürde karbür ve oksit katkılı borür kompozitlerinin geliştirilmesine yönelik birçok çalışma bulunmaktadır [8]. Bu çalışmaların çoğunda, bu katkıların sinterlenmeyi kolaylaştırıcı etkisi olduğu ve son ürün özelliklerinde iyileşmeye yol açtığı kanıtlanmıştır [28-29, 49-50]. Li ve diğerleri (2009) yaptıkları çalışmada, ticari



**Şekil 5.** Spark plazma sinterleme ile elde edilen sinter ürüne ait aşınma izleri: (a) 150 X büyütmede SEM görüntüsü (b) 1000 X büyütmede SEM görüntüsü (Worn surface SEM images of the spark plasma sintered product: (a) SEM image in 150 X magnification (b) SEM image in 1000 X magnification)

ZrB<sub>2</sub> tozları içine farklı miktarlarda ticari ZrO<sub>2</sub> tozlarını katkılanarak ZrB<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> tozlarını elde etmişler ve bu tozların sıcak preste sinterlenme davranışını incelemişlerdir. Optimum orandaki ZrO<sub>2</sub> katkısı ile (hacimce % 30) yüksek yoğunluk, sertlik ve kırılma tokluğuna sahip borür kompozitler elde edilmiştir [28]. Bu çalışmada, yüksek orandaki ZrO<sub>2</sub> katkılarının kompozitin ortalama tane boyutunun düşürülmesine yardımcı olduğu ve mukavemeti arttırdığı özellikle belirtilmiştir [28]. Bir başka çalışmada, ZrO<sub>2</sub> katkısının kırılma tokluğunu 6,0 MPa.m<sup>1/2</sup> değerine kadar arttırdığı rapor edilmiştir [29].

Sonuç olarak, bu çalışmadaki en önemli çıktılardan biri de ucuz hammaddelerden hareketle (klorür ve oksit) kısa süreli mekanik aktivasyon sonrasındaki otoklav prosesi ile borür-oksit tozlarının elde edilebilmesidir. Dolayısıyla, yapısında oksit fazını bulunduran borür- esaslı kompozit tozların sinterlenme aşamasında büyük bir avantaj yarattığı ve üretilen bu tozların borür- esaslı kompozitlerin eldesinde başlangıç hammaddesi olarak kullanılmasının hem ekonomik açıdan hem de proses kolaylığı açısından oldukça uygun olduğu düşünülmektedir.

#### 4. Genel sonuçlar (Conclusions)

Bu çalışmada, ZrCl<sub>4</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Mg toz karışımlarından hareketle mekanik aktivasyon destekli otoklavda sentezleme ve basınçsız sinterleme (PS) veya spark plazma sinterleme (SPS) teknikleri kullanılarak ZrB<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> tozlarının ve sinter ürünlerinin üretimi gerçekleştirilmiştir. 5 dk süre ile mekanik olarak aktive edilen ZrCl<sub>4</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Mg toz karışımlarının otoklavda 450°C'de 12 sa süre ile reaksiyonu sonucu ZrB<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> fazları ile birlikte MgCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O ve MgO yan ürünlerini içeren tozlar sentezlenmiştir. 6 M HCl liçi sonrasında empüriteler başarıyla giderilmiş ve % 78,5 ZrB<sub>2</sub> fazı ihtiva eden ZrB<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> tozları elde edilmiştir. Uygulanan liç ve klor uzaklaştırma işlemleri sonrasında, sentezlenen tozların herhangi bir empürite veya yan ürün içermeyecek şekilde yüksek safiyette (> % 98) elde edildikleri belirlenmiştir. Son ürün tozlar, 203 nm ortalama partikül boyutuna sahiptir. Elde edilen saf tozlar, PS (1700°C'de 6 sa) ve SPS (1700°C, 60 MPa, 15 dk) teknikleriyle sırasıyla % 92,8 ve % 99,3 rölatif yoğunluk değerlerinde yığın yapıya getirilmiştir. PS tekniğiyle elde edilen son ürünün sahip olduğu 7,6 GPa mikrosertlik değeri, SPS tekniği uygulandığında 12,6 GPa'a kadar yükselmektedir. SPS ile elde edilen numunedeki aşınma hacimsel kayıp 8,52 × 10<sup>-3</sup> mm<sup>3</sup> olup, numunedeki aşınma izi görüntüsü, derin oyuklar yerine malzemenin yüzeyssel olarak aşındığını göstermektedir.

#### Teşekkürler (Acknowledgements)

Bu çalışma, "Çeşitli Uygulama Alanlarına Yönelik Refrakter Metal Borürlerin Üç Farklı Üretim Tekniği Kullanılarak Katı, Sıvı ve Gaz Hammaddelerden Sentezlenmesi, Sinterlenmesi, Karakterizasyonu, Yöntem ve

Ürünlerin Karşılaştırılması" isimli ve 112M470 numaralı TÜBİTAK projesi tarafından desteklenmiştir. Spark plazma sinterleme deneylerindeki destekleri için Prof. Dr. Servet Turan'a ve mekanik testlerdeki yardımları için Prof. Dr. Hüseyin Çimenoglu'na ve Yük. Müh. Faiz Muhaffel'e teşekkürlerimizi sunarız.

#### Kaynaklar (References)

- [1] Riedel R., Handbook of Ceramic Hard Materials (Vol. 1). Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2000.
- [2] Franke P., Neuschütz D., "B-Zr (Boron-Zirconium)", Landolt-Börnstein-Group IV Physical Chemistry, 19B5, 1-4 2007.
- [3] Fahrenholtz W. G., Hilmas G. E., Refractory diborides of zirconium and hafnium, J. Am. Ceram. Soc., 90, 1347-1364, 2007.
- [4] Chamberlain A. L., Fahrenholtz W. G., Hilmas G. E., Ellerby D. T., High-strength zirconium diboride-based ceramics, J. Am. Ceram. Soc., 87, 1170-1172, 2004.
- [5] Monteverde F., Bellosi A., Scatteia L., Processing and properties of ultra-high temperature ceramics for space applications Mater. Sci. Eng. A, 485, 415-421, 2008.
- [6] Shein I. R., Ivanovskii A. L., Band structure of ZrB<sub>2</sub>, VB<sub>2</sub>, NbB<sub>2</sub>, and TaB<sub>2</sub> hexagonal diborides: Comparison with superconducting MgB<sub>2</sub>, Phys. Solid State, 44, 1833-1839, 2002.
- [7] Shein I. R., Medvedeva N. I., Ivanovskii A. L., Effect of metal vacancies on the band structure of Nb, Zr and Y diborides, Phys. Solid State, 45, 1617-1621, 2003.
- [8] Guo S., Densification of ZrB<sub>2</sub>-based composites and their mechanical and physical properties: A review, J. Eur. Ceram. Soc., 29, 995-1011, 2009.
- [9] Zhang G., Guo W., Ni D., Kan Y., Ultrahigh Temperature Ceramics (Uhtcs) Based on ZrB<sub>2</sub> and HfB<sub>2</sub> Systems: Powder Synthesis, Densification and Mechanical Properties, J. Phys. Conf. Ser., 176, 2009.
- [10] Qiu H. Y., Guo W. M., Zou J., Zhang G. J., ZrB<sub>2</sub> powders prepared by boro/carbothermal reduction of ZrO<sub>2</sub>: The effects of carbon source and reaction atmosphere, Powder Technol., 217, 462-466, 2012.
- [11] Balci Ö., Ağaoğulları D., Duman İ., Öveçoğlu M. L., Carbothermal production of ZrB<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> ceramic powders from ZrO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/B system by high-energy ball milling and annealing assisted process, Ceram. Int., 38, 2201-2207, 2012.
- [12] Ağaoğulları D., Balci Ö., Öveçoğlu M. L., Duman İ., Microstructural Evaluation of ZrB<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> Ceramic Powders, Kona Powder Part. J., online baskı 30 Haziran 2016, doi:10.14356/kona.2017002.
- [13] Radev D. D., Klissurski D., Mechanochemical synthesis and SHS of diborides of titanium and zirconium, J. Mater. Synth. Process., 9, 131-136, 2001.
- [14] Khanra A. K., Pathak L. C., Godkhindi M. M., Double SHS of ZrB<sub>2</sub> powder, J. Mater. Process. Technol., 202 386-390, 2008.
- [15] Frazer E. J., Anthony K. E., Welch B. J., Electrodeposi-



- tion of zirconium diboride from oxides dissolved in molten cryolite, *Electrodepos. Surface Treat.*, 3, 169-177, 1975.
- [16] Devyatkin S. V., Electrosynthesis of zirconium boride from cryolite-alumina melts containing zirconium and boron oxides, *Russ. J. Electrochem.*, 37 (12), 1308-1311, 2001.
- [17] Wang A., Male G., Thermodynamics of the heterogeneous system  $ZrCl_4$ - $BCl_3$ - $H_2$ , *Calphad*, 16, 243, 1992.
- [18] Berthon S., Pichelin G., Male G., Thermodynamics of the system Zr-B-H-Cl: A contribution at low temperature, *Calphad*, 19, 155, 1995.
- [19] Deng J., Cheng L., Hong Z., Su K., Zhang L., Thermodynamics of the production of condensed phases in the chemical vapor deposition process of zirconium diboride with  $ZrCl_4$ - $BCl_3$ - $H_2$  precursors, *Thin Solid Films*, 520, 6, 2331-2335, 2012.
- [20] Guo S., Hu C., Kagawa Y., Mechanochemical processing of nanocrystalline zirconium diboride powder, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 3643-3647, 2011.
- [21] Setoudeh N., Welham N. J., Formation of zirconium diboride ( $ZrB_2$ ) by room temperature mechanochemical reaction between  $ZrO_2$ ,  $B_2O_3$  and Mg, *J. Alloys Compd.*, 420, 225-228, 2006.
- [22] Akgün B., Çamurlu H. E., Topkaya Y., Sevinç, N, Mechanochemical and volume combustion synthesis of  $ZrB_2$ , *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 29, 601-607, 2011.
- [23] Jalaly M., Bafghi M. S., Tamizifar M., Gotor F. J., An investigation on the formation mechanism of nano  $ZrB_2$  powder by a magnesiothermic reaction", *J. Alloys Compd.*, 588, 36-41, 2014.
- [24] Zhu Y., Li Q., Mei T., Qian Y., Solid state synthesis of nitride, carbide and boride nanocrystals in autoclave, *J. Mater. Chem.*, 21, 13756-13764, 2011.
- [25] Chen L., Gu Y., Yang Z., Shi L., Ma J., Qian Y., Preparation and some properties of nanocrystalline  $ZrB_2$  powders, *Scr. Mater.*, 50, 959-961, 2004.
- [26] Hong C., Zhang X., Li W., Han J., Meng S., A novel functionally graded material in the  $ZrB_2$ -SiC and  $ZrO_2$  system by spark plasma sintering, *Mater. Sci. Eng. A*, 498 437-441, 2008.
- [27] Deng J., Li B., Li Y., Oxidation behavior and mechanical properties degradation of hot-pressed  $Al_2O_3/ZrB_2/ZrO_2$  ceramic composites, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, 27, 747-753, 2009.
- [28] Li W., Zhang X., Hong C., Han W., Han J., Preparation, microstructure and mechanical properties of  $ZrB_2$ - $ZrO_2$  ceramics, *J. Eur. Soc.*, 29, 779-786, 2009.
- [29] Sonber J. K., Suri A. K., Synthesis and consolidation of zirconium diboride: Review, *Adv. Appl. Ceram*, 110 (6), 321-334, 2011.
- [30] Akin İ., Hotta M., Şahin F. Ç., Yücel O., Göller G., Goto T., Microstructure and densification of  $ZrB_2$ -SiC composites prepared by spark plasma sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 29, 2379-2385, 2009.
- [31] Zhang X., Li W., Hong C., Han W., Han J., A novel development of  $ZrB_2/ZrO_2$  functionally graded ceramics for ultrahigh-temperature application, *Scripta Materilia*, 59, 1214-1217, 2008.
- [32] Basu B., Vleugels J., Biest O., Development of  $ZrO_2$ - $ZrB_2$  composites, *J. Alloys Compd.*, 334, 200-204, 2002.
- [33] Zhu T., Li W., Zhang X., Hu P., Hong C., Weng L., Damage tolerance and R-curve behavior of  $ZrB_2$ - $ZrO_2$  composites, *Mater. Sci. Eng. A*, 516, 297-301, 2009.
- [34] Cheng Y. M., Gadalla A. M., Synthesis and analysis of  $ZrB_2$ -based composites, *Mater. Manuf. Processes*, 11 (4), 575-587, 1996.
- [35] Khanra A. K., Godkhindi M. M., Effect of Ni additives on pressureless sintering of SHS  $ZrB_2$ , *Adv. Appl. Ceram.*, 104 (6), 273, 2005.
- [36] Mishra S. K., Das S. K., Ray A. K., Ramachandrarao P., Effect of Fe and Cr addition on the sintering behavior of  $ZrB_2$  produced by self-propagating high-temperature synthesis, *J. Am. Ceram. Soc*, 85 (11), 2846-2848, 2002.
- [37] Venkateswaran T., Basu B., Raju B., Kimb D. Y., Densification and properties of transition metal borides-based cermets via spark plasma sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 26, 2431-2440, 2006.
- [38] Carney C. M., Mogilvesky P., Parthasarathy T. A., Oxidation behavior of zirconium diboride-silicon carbide produced by the spark plasma sintering method, *J. Am. Ceram. Soc.*, 92 (9), 2046-2052, 2009.
- [39] Balbo A., Sciti D. Spark plasma sintering and hot pressing of  $ZrB_2$ - $MoSi_2$  ultra-high-temperature ceramics, *Mater. Sci. Eng., A*, A475, 108-112, 2008.
- [40] Suryanarayana C., Mechanical Alloying and Milling, *Prog. Mater Sci.*, 46, 1-184, 2001.
- [41] Li B., Deng J., Wu Z. Effect of cutting atmosphere on dry machining performance with  $Al_2O_3/ZrB_2/ZrO_2$  ceramic tool, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, 49, 459-467, 2010.
- [42] Balci Ö., Ağaoğulları D., Muhaffel F., Öveçoğlu M. L., Çimenöğlu H., Duman İ., Effect of sintering techniques on the microstructure and mechanical properties of niobium borides, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 36, 3113-3123, 2016.
- [43] Akçamlı N., Ağaoğulları D., Balci Ö., Öveçoğlu M. L., Duman İ., Mechanical activation-assisted autoclave processing and sintering of  $HfB_2$ - $HfO_2$  ceramic powders, *Ceram. Int.*, online baskı 15 Haziran 2016, doi:10.1016/j.ceramint.2016.06.087.
- [44] Ağaoğulları D., Gökçe H., Öveçoğlu M. L., Duman İ., Influences of metallic Co and mechanical alloying on the microstructural and mechanical properties of  $TiB_2$  ceramic prepared via pressureless sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 32, 1949-1956, 2012.
- [45] Yan Y., Huang Z., Dong S., Jiang D., Pressureless sintering of high-density  $ZrB_2$ -SiC ceramic composites, *J. Am. Ceram. Soc.*, 89 (11), 3589-3592, 2006.
- [46] Sciti D., Monteverde F., Guicciardi S., Pezzotti G., Bellosi A. Microstructure and mechanical properties of  $ZrB_2$ - $MoSi_2$  ceramic composites produced by different

- sintering techniques, Mater. Sci. Eng. A, A434, 303-309, 2006.
- [47] Chamberlain A. L., Fahrenholtz W. G., Hilmas G. E., Pressureless Sintering of Zirconium Diboride, J. Am. Ceram. Soc., 89, 450-456, 2006.
- [48] Ağaoğulları D., Balcı Ö., Öveçoğlu M. L., Suryanarayana C., Duman İ., Synthesis of bulk nanocrystalline samarium hexaboride, J. Eur. Ceram. Soc., 35 (15), 4121-4136, 2015.
- [49] Monteverde F., Progress in the Fabrication of Ultra-High-Temperature Ceramics: In-situ Synthesis, Microstructure and Properties of a Reactive Hot-Pressed HfB<sub>2</sub>-SiC Composite, Compos. Sci. Technol., 65, 1869-1879, 2005.
- [50] Brouchu M., Gauntt B. D., Boyer L., Loehman R. E., Pressureless reactive sintering of ZrB<sub>2</sub> ceramics, J. Eur. Ceram. Soc., 29, 1493-1499, 2009.