



POLİTEKNİK DERGİSİ

JOURNAL of POLYTECHNIC

ISSN: 1302-0900 (PRINT), ISSN: 2147-9429 (ONLINE)

URL: <http://dergipark.org.tr/politeknik>



Mekanokimyasal yöntemle elementlerinden magnezyum diborür (MgB_2) sentezi ve enerjetik madde olarak kullanımı

Synthesis of magnesium diboride (MgB_2) from its elements by mechanochemical method and usage as energetic agent

Yazar(lar) (Author(s)): Bilal CANÖZ¹, Ayşegül Ülkü METİN², Metin GÜRÜ³

ORCID¹: 0000-0002-0165-7560

ORCID²: 0000-0001-8494-601X

ORCID³: 0000-0002-7335-7583

Bu makaleye şu şekilde atıfta bulunabilirsiniz (To cite to this article): Canöz B., Metin A. Ü. ve Gürü M., "Mekanokimyasal yöntemle elementlerinden magnezyum diborür (MgB_2) sentezi ve enerjetik madde olarak kullanımı", *Politeknik Dergisi*, 24(3): 933-941, (2021).

Erişim linki (To link to this article): <http://dergipark.org.tr/politeknik/archive>

DOI: 10.2339/politeknik.740555

Mekanokimyasal Yöntemle Elementlerinden Magnezyum Diborür (MgB₂) Sentezi ve Enerjetik Madde Olarak Kullanımı

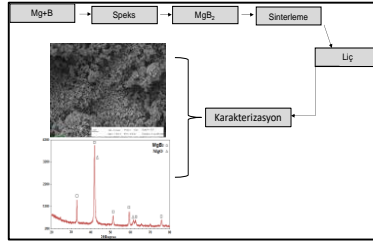
Synthesis of Magnesium Diboride (MgB₂) from Its Elements by Mechanochemical Method and Usage as Energetic Agent

Önemli noktalar (Highlights)

- ❖ Magnezyumdiborür (Magnesium diboride)
- ❖ Mekanokimyasal sentez (Mechanochemical synthesis)
- ❖ Enerjik madde (Energetic material)

Grafik Özet (Graphical Abstract)

Roket yakıtlarında kullanılabilecek enerji değerine sahip MgB₂'ün yüksek çarpımlı mekanokimyasal öğütme yöntemi ile sentezlenme koşulları araştırıldı. (Synthesis conditions of MgB₂, which has an energy value that can be used in rocket fuels, were investigated by mechanochemical method).



Şekil. Mekanokimyasal Yöntem ile MgB₂ üretim prosesinin şematik gösterimi /Figure. Schematic representation of MgB₂ production process by mechanochemical method

Amaç (Aim)

(Bu çalışmanın amacı, elemental magnezyum (Mg) ve elemental Bor (B) kullanılarak mekanokimyasal yöntem ile MgB₂ sentezlemektir)/(The aim of this study is to synthesize of magnesium diboride using elemental magnesium (Mg) and elemental Boron (B) by mechanochemical method).

Tasarım ve Yöntem (Design & Methodology)

(Magnezyum diborür sentezi, elemental magnezyum (Mg) ve elemental Bor (B) kullanılarak mekanokimyasal yöntem ile argon gazı atmosferinde gerçekleştirildi. Elde edilen ürünler, XRD ve SEM-EDS kullanılarak analiz edildi). / (Magnesium diboride synthesis was carried out using elemental magnesium (Mg), and elemental boron (B). The products obtained were analyzed by using XRD and SEM-EDS).

Özgünlük (Originality)

(Mg kolaylıkla okside olabilen kararsız bir elementtir. Bu nedenle, kararlı bir yapıya sahip olan MgB₂'ün roket yakıtlarında kullanılabilecek enerji değerine sahip olduğu düşünülmektedir). / (Mg is an unstable element that can be easily oxidized. For this reason, MgB₂, which has a stable structure, is thought to have an energy value that can be used in rocket fuels).

Bulgular (Findings)

(MgB₂ sentezi için optimum koşullar: bilye/toz kütle oranı 8/1, öğütme süresinin 7 saat, bor fazlalığında (%10 B fazlası) ve sinter işlem sıcaklığı ise 650 °C olarak belirlendi). / (Optimum conditions are determined as follows: ball/powder mass ratio is 8/1, milling time is 7 hours, ratio of reactants are determined as 10% B excess and sinter process temperature is 650 °C).

Sonuç (Conclusion)

(Üretim ve saflaştırma basamaklarının ardından verim %87,1 olarak hesaplandı ve elde edilen MgB₂ 'ün kalorifik enerji değeri 9,2 kcal/g olarak ölçüldü). / (After the production and purification steps, the yield was calculated as 87.1% and the calorific energy value of the obtained MgB₂ was measured as 9.2 kcal/ g).

Etik Standartların Beyanı (Declaration of Ethical Standards)

Bu makalenin yazar(lar)ı çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan ederler. / The author(s) of this article declare that the materials and methods used in this study do not require ethical committee permission and/or legal-special permission.

Mekanokimyasal Yöntemle Elementlerinden Magnezyum Diborür (MgB_2) Sentezi ve Enerjetik Madde Olarak Kullanımı

Araştırma Makalesi / Research Article

Bilal CANÖZ¹, Ayşegül Ülkü METİN², Metin GÜRÜ^{3*}

¹Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Savunma Teknolojileri ABD, Kırıkkale

²Kırıkkale Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Kırıkkale

³Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara

(Geliş/Received : 31.03.2020 ; Kabul/Accepted : 27.05.2020 ; Erken Görünüm/Early View : 08.06.2020)

ÖZ

Magnezyum diborür, roket yakıtlarında başlatıcı ve hızlandırıcı olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle, yüksek verimlilikte veya saflıkta sentezlenmesi savunma sanayinde önemli bir yer tutmaktadır. Bu çalışmada, Magnezyum diborür sentezi, elementel magnezyum (Mg) ve elementel Bor (B) kullanılarak mekanokimyasal yöntem ile argon gazı atmosferinde gerçekleştirildi. Öğütme süresi, bilye/toz kütle oranı, reaksiyon girdilerinin oranı ve sinter sıcaklığı gibi çeşitli parametrelerin MgB_2 sentezi üzerine etkisi araştırıldı. Elde edilen ürünler, X-Işını Kırınımı (XRD) ve Taramalı Elektron Mikroskopisi-Element Dağılım Spektroskopisi (SEM-EDS) kullanılarak analiz edildi. X ışını kırınımı desenlerinden mekanokimyasal öğütme sonrasında MgB_2 'e ait pikler gözlemlendi. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda MgB_2 sentezi için optimum koşullar: bilye/toz kütle oranı 8/1, öğütme süresinin 7 saat, bor fazlalığında (%10 B fazlası) ve sinter işlem sıcaklığı ise 650 °C olarak belirlendi. İşlem sonunda safsızlık oluşturan fazlar, HCl çözeltisi (0,1 M) ile 30 dakika liç işlemi ile uzaklaştırıldı. Üretim ve saflaştırma basamaklarının ardından verim %87,1 olarak hesaplandı ve elde edilen MgB_2 'ün kalorifik enerji değeri 9,2 kcal/g olarak ölçüldü.

Anahtar Kelimeler: Mekanokimyasal yöntem, MgB_2 , liç, enerjetik madde.

Synthesis of Magnesium Diboride (MgB_2) from Its Elements by Mechanochemical Method and Usage as Energetic Agent

ABSTRACT

Magnesium diboride is used as an initiator and accelerator in rocket fuels, and has an important place in high-yielding or purity-based defense industry. Therefore, its synthesis with high efficiency or purity has an important issue in the defense industry. Magnesium diboride synthesis was carried out using elementary magnesium (Mg), and elementary boron (B). The experiments were carried out by mechanochemical method under argon. The effect of various parameters such as milling time, ball/powder mass ratio, reactant ratio, and sintering process temperature on MgB_2 synthesis were investigated. The products obtained were analyzed by using X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM-EDS). After mechanochemical milling, one of the X-ray diffraction patterns, peaks of depicts the MgB_2 were observed. Optimum conditions are determined as follows: ball/powder mass ratio is 8/1, milling time is 7 hours, ratio of reactants are determined as 10% B excess and sinter process temperature is 650 °C. At the end of the process, the impurities were removed with HCl solution (0.1 M) by 30 minutes leaching step. After the production and purification steps, the yield was calculated as 87.1% and the calorific energy value of the obtained MgB_2 was measured as 9.2 kcal /g.

Keywords: Mechanochemical method, MgB_2 , leaching, energetic material.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Metal borür, yarı metal bir element olan borun, metallere gibi kendisinden daha elektropozitif elementlerle bileşik oluşturması anlamına gelmektedir. Yapısında As gibi yarı metal olan elementler ile oluşturduğu bileşiklerin tamamı borür [1], metal bulunan bileşikler ise metal borür olarak adlandırılmaktadır. Metal borürlerin tamamı metalik özelliklere sahip, sert, yüksek ergime sıcaklığı,

çok iyi elektrik ve termal iletkenliği, korozyon ve aşınma direnci olan bileşiklerdir [1, 2].

Yüksek sıcaklık uygulamaları için uygun malzemeler olan metal borürler, aynı zamanda alışılmamış kimyasal, elektriksel ve ısıl özelliklere de sahiptir. Örneğin, Zirkonyum diborür (ZrB_2) ve Titanyum diborür (TiB_2)'ün elektriksel ve ısıl iletkenliği, metalik Zr ve Ti'dan birkaç kat ve erime noktaları da metallere erime noktalarından yaklaşık 1000 °C daha yüksektir. Nadir toprak heksaborürleri ise bilinen en iyi "termoionik yayıcı"lardır. Arsenik ve Fosforun

*Sorumlu Yazar (Corresponding Author)
e-posta : mguru@gazi.edu.tr

borürleri ise iyi birer yüksek sıcaklık yarı iletkeni olup, kimyasal etkilere karşı oldukça dayanıklıdır [3].

Metal borürleri farklı yöntemler kullanarak üretmek mümkündür. Bu yöntemler, kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi, kimyasal buhar biriktirme yöntemi, karbotermik yöntem, ergitme, sinterleme ve sıcak presleme ile elementlerden sentezleme olarak sıralanabilir. Bahsedilen yöntemlerin yüksek maliyeti sebebiyle günümüzde endüstriyel uygulaması bulunmamaktadır. Bununla birlikte, yüksek sıcaklıkta indirgenme reaksiyonuna dayanan yöntem, endüstriyel açıdan yaygın olarak uygulanan metal borür üretim yöntemidir [4, 5].

Metal borürler, sergiledikleri üstün özellikler ile son dönemlerde dikkat çeken, elementel bor ya da metal yakıtlara bir alternatif olarak ortaya çıkan önemli bileşiklerdir. AlB_2 , AlB_{12} , MgB_2 ve LiB_2 gibi borürlerin roket yakıtı olarak kullanılabilme özellikleri, araştırmacılar tarafından test edilmiş ve metal borürlerin iyi yanma özellikleri gösterdiği belirlenmiştir. Magnezyum diborürün (MgB_2), teorik yanma ısısı 9,2 kcal/g'dır. Bu değer elementel magnezyumun (Mg) yanma ısısından (5,9 kcal/g) oldukça yüksektir [6]. Süper iletken davranışının yanı sıra, Mg-B bileşiklerinin katı roket yakıtlarında itici olarak kullanımı da oldukça önemlidir. Özellikle, ramjet motor için yapılan çalışmalar ile yakıt teknolojisi açısından en popüler konulardan biri haline gelmiştir [7].

Mekanokimyasal yöntem, mekanik enerjiden yararlanarak, elementel tozların reaksiyonu temeline dayanan homojen malzeme üretme yöntemidir. Yöntemin en önemli özelliği işlem sırasında plastik deformasyon ve kimyasal reaksiyonun eş zamanlı olarak yürümesidir [8, 9]. Bununla birlikte, geleneksel yöntemlerle üretilmesi zor olan malzemelerin oda sıcaklığında elde edilebilmesidir. Bu yöntem ile oda sıcaklığında, saf metalleri, nanokompozitleri ve ticari olarak kullanılacak birçok malzemeyi üretmek mümkündür. Bununla birlikte, üretim sırasında ikincil fazların çok oluşmaması [10], mikro ya da nano boyutta ürün elde edilebilmesi yöntemin öne çıkan özellikleri arasındadır [11,12]. Bu yöntemle, Ni-esaslı süper alaşımlardan, yarı-kararlı nanokristallere, amorf alaşımlara kadar birçok önemli malzemeyi üretmek mümkündür [13]. Mekanokimyasal öğütme yöntemi ile MgB_2 üretilmesine yönelik olarak manyetik öğütücü [14] ve plenary tipi öğütücünün [15] kullanıldığı çalışmalar rapor edilmiştir.

Bu çalışmada, elementel Magnezyum (Mg) ve Bor (B) kullanılarak mekanokimyasal yöntem ile Spex tipi yüksek enerji çarpımlı bilyeli değirmende, argon gazı atmosferinde Magnezyum diborür katı faz reaksiyonu gerçekleştirildi. Optimum proses koşullarının belirlenmesi için, bilye/toz oranı ve öğütme süresi parametre olarak seçildi, bilye çapı ve dönme hızı sabit tutuldu. Elde edilen ürünün kalorifik değeri kalorimetre bombası ile tayin edildi. Her bir işlem basamağında elde edilen ürün argon atmosferinde sinterlenerek X-Işını

Kırınım yöntemi (XRD) ve Taramalı Elektron Mikroskopisi- Element Dağılım Spektroskopisi (SEM-EDS) kullanılarak analiz edildi.

2. MATERYAL VE METOD (MATERIAL and METHOD)

Kimyasal Maddeler ve Cihazlar (Chemicals and Instruments)

Magnezyum (Mg, yaklaşık 44 µm tanecik boyutunda ve %95 saflıkta) ve bor (B, 2,0 µm tanecik boyutunda, %98 saflıkta) elementleri Merck firmasından temin edildi. Kullanılan diğer bileşikler analitik saflıkta olup, Merck firmasından sağlanmıştır. Elementel Mg ve B tozlarının açık havada kolaylıkla oksitlenmesi nedeniyle, başlangıç tozları argon atmosferinde glove box (Eldivenli kabin; Mbraun marka Labstar) içerisinde hazırlandı ve Katı hal reaksiyonu ile MgB_2 üretimi yüksek enerji çarpımlı (Spex Mixer/Mill 8000D) öğütücüde gerçekleştirildi.

Mekanokimyasal öğütme, sinterleme ve liç işlemi sonunda elde edilen tüm numunelerin X-ışını kırınım desenleri (XRD, Philips X`Pert Powder) kullanılarak, 0,5 derece/dakika tarama hızı, $\theta = 0^\circ - 80^\circ$ arasında ve $CuK\alpha$ ışın kaynağı ile oda sıcaklığında elde edildi. Deneysel çalışmalar sonucu elde edilen ürünün morfolojik yapısı ve elementlerin yüzeyde dağılımı Taramalı Elektron Mikroskopu (FEI Quanta 400 MK2 SEM) kullanılarak belirlendi. MgB_2 'ün kalorifik değeri IKA C 6000 marka adyabatik kalorimetre kullanılarak belirlendi.

MgB_2 üretimi için ilk olarak hammaddeler, her bir deney için glove box içerisinde hassas terazide tartılarak potalara yerleştirildi. Toz karışım ile birlikte, çalışılan bilye/toz kütle oranına göre bilyeler de pota içerisine konularak potanın ağzı sıkıca kapatıldı. Daha sonra Argon gazı atmosferinde, potalar yüksek enerji çarpımlı öğütücüye bağlanarak belirlenen sürelerde öğütme işlemleri gerçekleştirildi. Öğütme işlemi sonrası elde edilen toz, argon gazı atmosferinde 900°C 'de 2 saat süre ile sinterleme işlemine tabi tutuldu. Sinterleme işleminin sonunda, ısıtma işlemi durdurularak tüp fırın yavaş yavaş soğumaya bırakıldı. MgB_2 üretiminin son aşamasında, sinterleme işleminin ardından, reaksiyona girmemiş olan elementel Mg ve B ya da oluşabilecek MgO gibi yan ürünleri uzaklaştırmak ve yüksek saflıkta MgB_2 elde edebilmek amacıyla liç işlemi uygulandı. Bu amaçla, farklı konsantrasyonlardaki Hidroklorik asit (HCl; 0,1, 0,5, 1,0 M) çözeltileri kullanıldı. Öğütme, sinterleme ve saflaştırma işlemlerinden sonra elde edilen tüm ürünlerin XRD cihazı ile yapıları aydınlatıldı.

Optimum proses koşullarının belirlenebilmesi için, bilye/toz oranı, öğütme süresi ve reaktif oranları değişken olarak seçilmiş, bilye çapı ve dönme hızı sabit tutulmuştur. Öğütme süresinin MgB_2 üretimine etkisini belirlemek amacıyla, öğütme işlemi 4-13 saat aralığında, bilye/toz oranının etkisini belirleyebilmek amacıyla, stokiometrik oranda B ve Mg reaktifleri bilye/toz kütle oranı 6/1, 8/1, 10/1 ve 12/1 koşullarında çalışıldı. Sinterleme sıcaklığının etkisinin belirlenmesi için 600-900 °C aralığında 2 saat argon atmosferinde çalışıldı.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

MgB_2 , Mg ve B elementlerinden yola çıkılarak mekanokimyasal yöntem ile spex tipi öğütücü kullanılarak üretilmiştir. Öğütme işlemlerinde, pota doluluk oranı ve karıştırma hızı sabit tutularak, MgB_2 üretim prosesine, öğütme süresi (4-13 saat), bilye/toz kütle oranı (6/1-12/1), ve sinter işlem sıcaklığı (600°C-900°C) gibi parametrelerin etkisi incelendi.

Öğütme Süresinin Etkisi: (Effect of ball-milling process time)

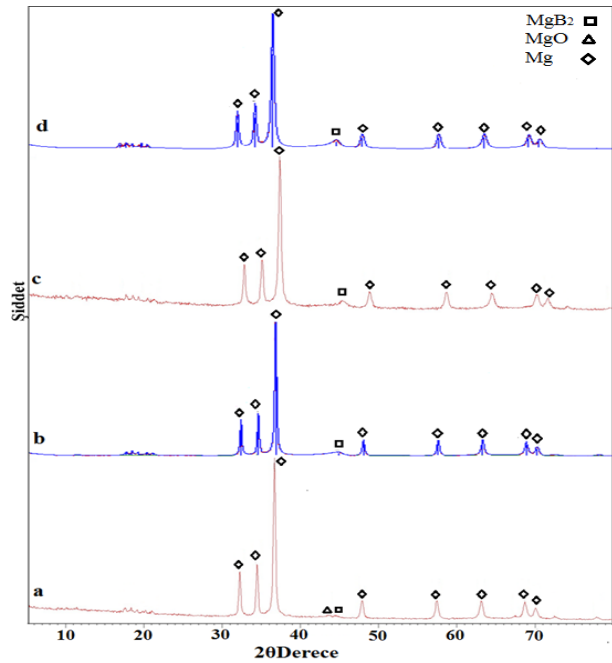
Öğütme süresinin ürün verimliliği üzerine etkisini araştırmak amacıyla, 4 ile 13 saat aralığında farklı öğütme sürelerinde çalışılarak, öğütücüden alınan toz numunelerin XRD desenleri elde edildi (Şekil 1). X-ışınları kırınım desenlerinden, çalışılan tüm öğütme sürelerinde elde edilmek istenen MgB_2 'e ait pikin ($2\theta = 44,3^\circ$) oluştuğu belirlendi. Bununla birlikte, öğütme süresi 4 saat olduğunda, X-ışınları kırınım desenlerinden, MgB_2 'ye ait pik ile birlikte ($2\theta = 44,3^\circ$), dönüştürülemeyen elementel Mg'a ait piklerin şiddetlerinin ($2\theta = 32,3^\circ, 34,6^\circ, 36,7^\circ, 47,8^\circ, 57,5^\circ, 63,2^\circ, 68,8^\circ$ ve $70,2^\circ$) de yüksek olduğu gözlemlendi [16]. Bu nedenle 4 saatlik öğütmenin yeterli olmadığı sonucuna varıldı (Şekil 1a).

Öğütme süresinin artırılması ile birlikte, Mg'a ait piklerin şiddetinde azalma olduğu belirlendi. Bununla birlikte, öğütme süresinin 7 saatten fazla olduğu durumlarda, öğütücüden alınan numunelerde çok fazla toplanma oluştuğu, numunenin fiziksel yapısının toz halinden daha çok parçacık hale geldiği gözlemlendi. Ayrıca, numunenin öğütme haznesinden kolay bir şekilde ayrılamayarak, büyük bir bölümünün de haznede kaldığı belirlendi (Şekil 2b). Öğütme süresi 13 saat olduğunda ise, MgB_2 yapısına ait olan $2\theta = 44,3^\circ$ de daha keskin ve yüksek bir pik izlenmiş, bununla birlikte, numunede çok büyük oranda kısmi ergime olduğu görülmüştür (Şekil 2c).

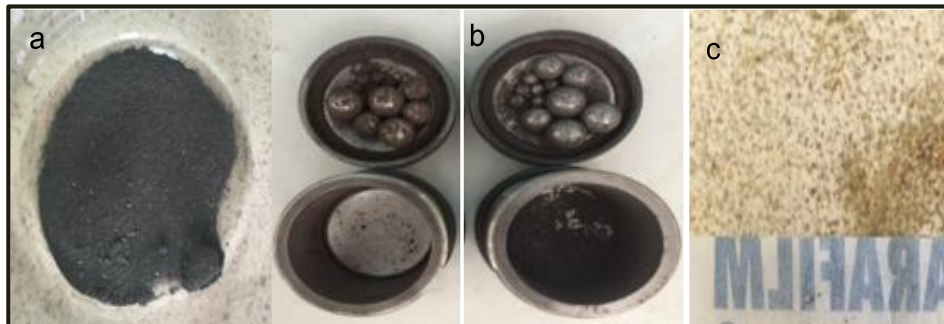
Öğütücüde farklı sürelerde öğütülen numuneler daha sonra 900 °C de argon atmosferinde 2 saat süreyle sinte edildi. Elde edilen numunelerin X-ışınları kırınım desenleri elde edilerek Şekil 3'de verildi. Tüm kırınım desenlerinde, $2\theta = 25,2^\circ, 33,5^\circ, 42,3^\circ, 51,7^\circ, 60,2^\circ, 63,3^\circ$

ve $66,1^\circ$ gözlenen piklerin MgB_2 'e ait olduğu belirlendi [17]. Öte yandan, $2\theta = 42,3^\circ$ deki MgB_2 'e ait ana pik ile birlikte, başta MgO ($2\theta = 7,1^\circ, 43,5^\circ$ ve $62,7^\circ$) olmak üzere farklı fazların da MgB_2 ile birlikte oluştuğu belirlendi [18]. MgB_2 'nin keşfinden bugüne yapılan çalışmalarda en sık rastlanan safsızlık fazı MgO olduğu belirtilmiştir [19].

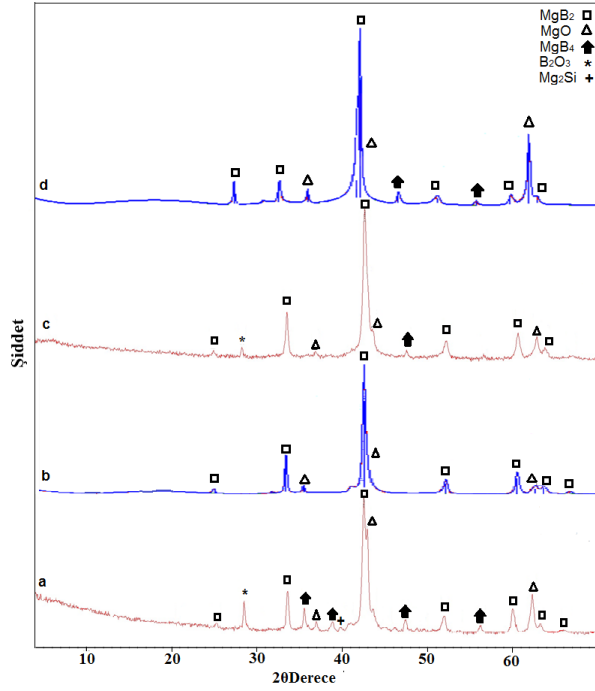
Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, bundan sonraki işlemlerde öğütme süresi 7 saat olarak belirlenerek devam edildi. Yüksek enerji çarpımlı mekanokimyasal öğütme ile elde edilen optimum süre, literatürde daha önce yer almış plenary tipi ve manyeto değirmene göre oldukça avantajlıdır. Varin ve Chiu, Mg ve B elementlerinden MgB_2 'ün manyeto değirmende sentezi için optimum sürenin 100 saat olduğunu bildirmiştir [14]. Bununla birlikte, Gümbel ve arkadaşları plenary tipi öğütücü ile MgB_2 sentezi için optimum süreyi 20 saat olarak bildirmiştir [15].



Şekil 1. Öğütme süresinin MgB_2 üretim prosesine etkisi a) 4 saat b) 7 saat c) 10 saat d) 13 saat (Mg:B (1:2); bilye/toz oranı: 8/1) (Effect of ball-milling time on MgB_2 production process a) 4 h b) 7 h c) 10 h d) 13 h (Mg: B (1: 2); ball / powder ratio: 8/1)

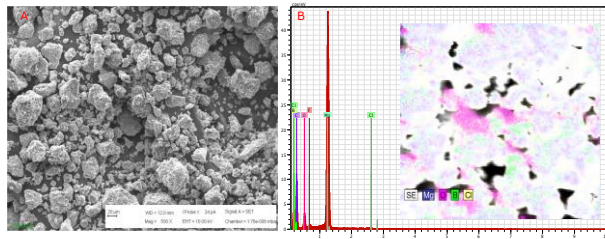


Şekil 2. Farklı öğütme sürelerinde, değirmen çıkışı numune ve pota görüntüleri: a) 7 saat b) 10 saat c) 13 saat (Images of sample after ball milling process and landles at different milling times: a) 7 h b) 10 h c) 13 h)



Şekil 3. Öğütme süresine sinterleme işleminin etkisi: a) 4 saat b) 7 saat c) 10 saat d) 13 saat; Mg:B (1:2), bilye/toz oranı: 8/1, sinter işlem sıcaklığı: 900 °C; sinter işlem süresi: 2 saat) (The effect of sintering process on the ball milling time: a) 4 h b) 7 h c) 10 h d) 13 h; Mg:B (1: 2), ball / powder ratio: 8: 1, sintering process temperature: 900 °C; sintering process time: 2 h)

X-ışınları kırınım desenlerinden belirlenen optimum öğütme süresi sonunda ve sinterleme işleminden sonra elde edilen numunenin SEM görüntüleri ile EDS pik şiddetleri ve harita görüntüleri sırasıyla Şekil 4' ve Şekil 5'de yer almaktadır. Öğütücü çıkışında alınan numunenin SEM fotoğrafından, partikül boyutunun Mg ve B elementlerinin başlangıç partikül boyutu aralığında olduğu ve numunede aglomerasyon meydana geldiği görüldü (Şekil 4A)

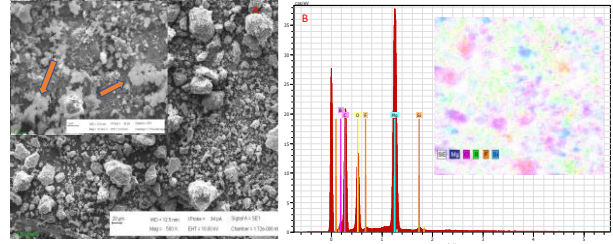


Şekil 4. Öğütücü çıkışında numunelerin SEM görüntüsü (A) ve EDS spektrum ve haritası (B) (Mg:B (1:2); öğütme süresi: 7 saat; bilye/toz oranı: 8/1

(SEM image and EDS spectrum and mapping of samples after ball-milling process (Mg: B (1:2); ball-milling time: 7 h; ball / powder ratio: 8/1)

Sinterleme işleminden sonra, aglomerasyonun azalmakla birlikte devam ettiği, partikül boyutunun ise sinterleme işlemi ile daha küçüldüğü gözlemlendi. Bununla birlikte, X-ışını kırınım deseninde ikincil faz olarak gözlenen MgO'nun, MgB₂ ile birlikte bulunduğu, SEM mikrografında gözlenen parlak partiküllerin MgO'ya ait olduğu düşünülmektedir [20] (Şekil 5A). Diğer taraftan,

sinterleme işleminden sonra, elementlerin homojene yakın bir şekilde dağıldığı görülmektedir (Şekil 5B).

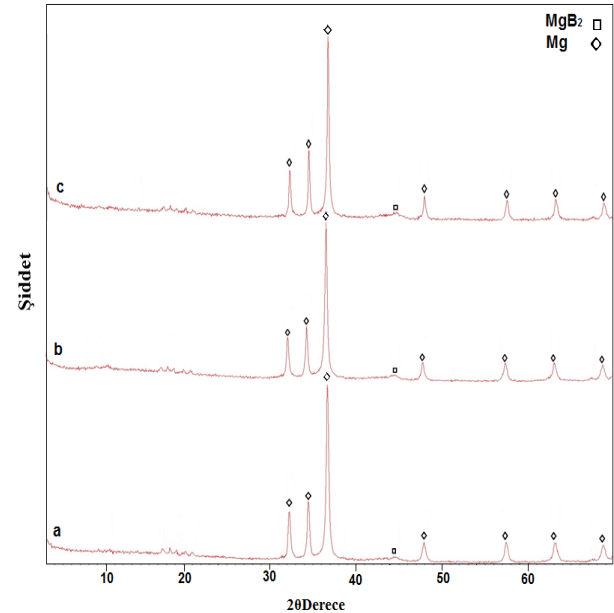


Şekil 5. Sinter işleminden sonra numunenin SEM görüntüsü (A) ve EDS spektrum ve haritası (B) (Sinterleme sıcaklığı 900 °C; sinterleme işlem süresi: 2 saat)

(SEM image (A) and EDS spectrum and mapping of samples (B) after sintering process (sintering process temperature 900 °C; sintering process time: 2 h)

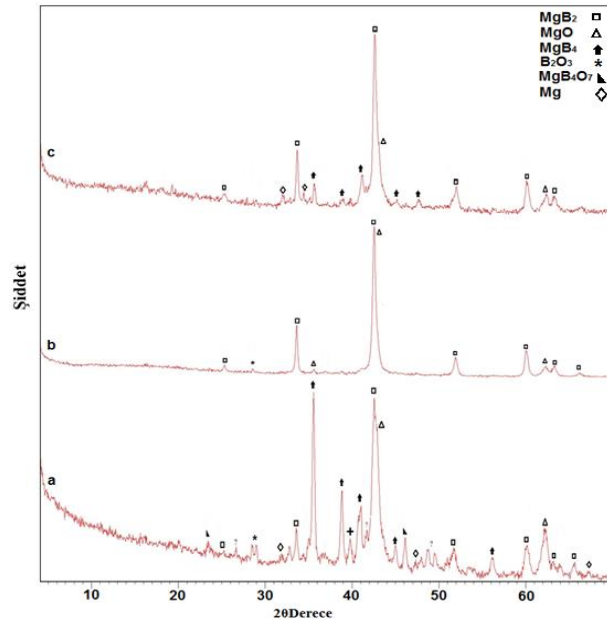
Bilye/Toz Kütleli Oranın Etkisi: (Effect of ball/powder mass ratio)

Mekanokimyasal öğütme ile MgB₂ üretimine, Bilye/toz kütleli oranının etkisi, 6/1 ile 12/1 bilye/toz aralığında çalışıldı. Öğütücü çıkışı ve sinterleme işlemi sonrası elde edilen tozların X-ışını kırınım desenleri Şekil 6'da verildi. Bilye/toz kütleli oranı olan 6/1 olduğunda, öğütücüden alınan numunenin X-ışını kırınım deseninde $2\theta = 45,7^\circ$ gözlenen pikin MgB₂ ait olduğu, $2\theta = 32,1^\circ, 34,3^\circ, 36,8^\circ, 48,8^\circ, 57,3^\circ, 63,1^\circ$ ve $68,7^\circ$ izlenen diğer piklerin ise dönüşmeden kalan Mg elementi ile eşleştiği belirlendi [20] (Şekil 6). Daha yüksek bilye/toz oranlarında ise, X-ışınları kırınım desenlerinde MgB₂'ye ait pik ($2\theta=45,7^\circ$) görüldü. Bununla birlikte, bilye oranının artmasıyla numune içinde kekleşme oranının arttığı gözlemlendi. Sonuç olarak, 6/1 bilye/toz oranının MgB₂ oluşumu için pota içerisinde yeterli çarpışma frekansının yakalanarak, reaksiyon için gerekli enerjinin sağlanması için yeterli olduğu görülmüştür.



Şekil 6. Bilye/toz kütleli oranının etkisi: Öğütücü çıkışı numunelerin X-ışını kırınım desenleri: a) 6/1, b) 10/1, c) 12/1 (Mg:B (1:2); öğütme süresi: 7 saat) (Effect of ball/powder mass ratio: X-ray diffraction patterns of samples after ball-milling process: a) 6/1 b) 10/1, c) 12/1 (Mg:B (1: 2) milling time: 7 hours)

Öğütme işleminin ardından her bir numune 900 °C de sinterlendiğinde, X-ışını kırınım desenlerinde MgB₂ fazına ait piklerin yanı sıra, MgO ve farklı Mg:B bileşiklerine ait piklerin de varlığı izlendi (Şekil 7). 6/1 bilye/toz oranı kullanılarak elde edilen sinterlenmiş numunelerin X-ışını kırınım desenlerinde, 2θ = 25,2°, 33,5°, 51,7°, 60,2°, 63,3° ve 2θ = 42,7° deki piklerin MgB₂ fazına ait olduğu, MgO'nun de MgB₂ ile beraber bulunduğu belirlendi (Şekil 7a). Bu bileşiklerin yanı sıra, 2θ = 33,7° ve 46,1° de gözlenen piklerin MgB₄O₇ [21], 2θ = 35,7°, 38,9°, 41,2°, 45° ve 56° de gözlenen piklerin MgB₄ [22] ve 2θ = 28° ve 29° piklerin ise, B₂O₃ ait olduğu belirlendi [17]. Yüksek sinterleme sıcaklıklarında magnezyumun uçuculuğundan dolayı MgB₄ gibi farklı fazların oluştuğu ve bu durumun reaksiyon stokiometrisinin de değişmesine sebep olduğu düşünülmektedir [23, 24]. MgB₄ fazının oluşumunun genellikle MgB₂'nin tane sınırlarında meydana geldiği ve MgB₂'e zayıf bir etkileşim ile bağlandığı bildirilmiştir [25]. Bilye/toz oranının 8/1 (Şekil 3b) ve 10/1 (Şekil 7b) olduğu numunelerin X-ışını kırınım desenlerinin benzer olduğu, öte yandan bilye/toz oranı 12/1 olduğunda ise, MgB₂'nin yanında diğer Mg:B yapılarını işaret eden piklerin varlığı belirlenmiştir.



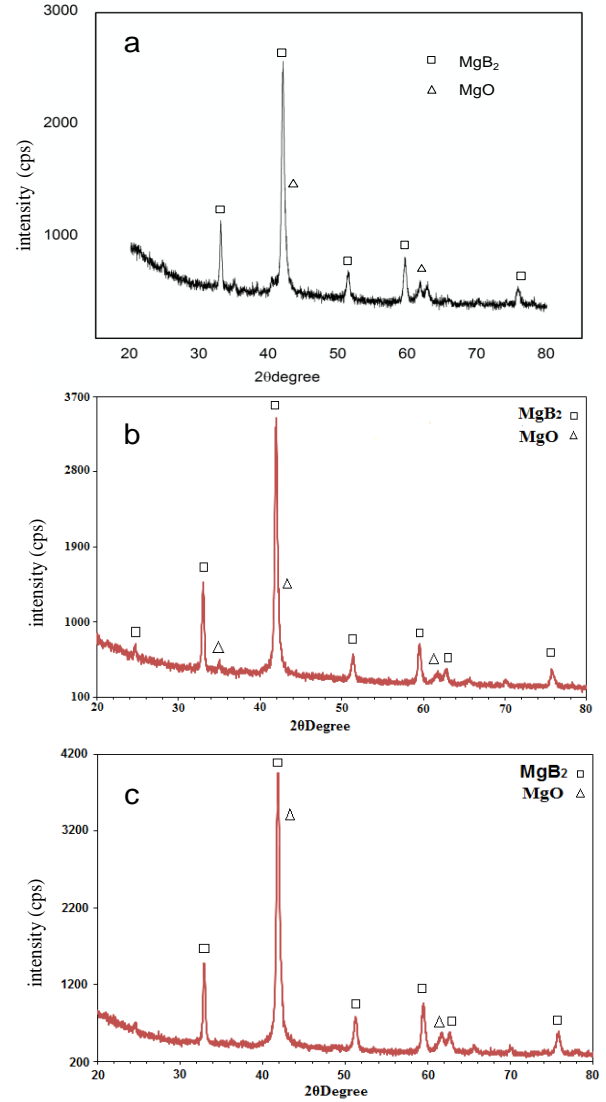
Şekil 7. Farklı bilye/toz kütle oranlarında numunelerin sinterleme sonrası elde edilen X-ışını kırınım desenleri: a) 6/1, b)10/1, c) 12/1 (sinterleme sıcaklığı 900 °C; sinterleme işlem süresi: 2 saat)

(X-ray diffraction patterns of samples after sintering process at different ball / powder mass ratios: a) 6/1 b) 10/1, c) 12/1 (sintering temperature 900 °C; sintering process time: 2 hours)

Reaktif Oranlarının Etkisi: (Effect of reactants ratio)

Reaktif oranlarının MgB₂ sentezine etkisini belirlemek için, mekanokimyasal öğütme stokiometrik oran dışında, %10 Mg ve %10 B fazlalığında gerçekleştirildi. Elde

edilen numuneler sinterlendi ve X-ışını kırınım desenleri elde edildi (Şekil 8). X-ışınları kırınım desenlerinden, tüm kompozisyonlarda MgB₂'ye sadece MgO fazının eşlik ettiği görülmektedir [19]. Bununla birlikte, MgB₂'e ait piklerin şiddetleri karşılaştırıldığında, %10 Mg ve %10 B fazlalığında dönüşümün daha yüksek olduğu görüldü. En yüksek dönüşüm ise, %10 B fazlalığında elde edildi (Şekil 8c).



Şekil 8. Reaktif oranlarının MgB₂ üretimine etkisi: a) stokiometrik Mg:B (1:2); b) Kütlece aşırı Mg (%10); c) Kütlece aşırı B (%10) (öğütme süresi: 7 saat; sinterleme sıcaklığı 900 °C; sinterleme işlem süresi: 2 saat, Bilye/toz oranı: 8/1)

(The effect of reactants ratio on MgB₂ production: a) stoichiometric Mg: B (1: 2); b) excess of Mg by mass (10%); c) excess B by mass (10%) (milling time: 7 hours, sintering temperature 900 °C; sintering process time: 2 hours, Ball /powder ratio: 8/1)

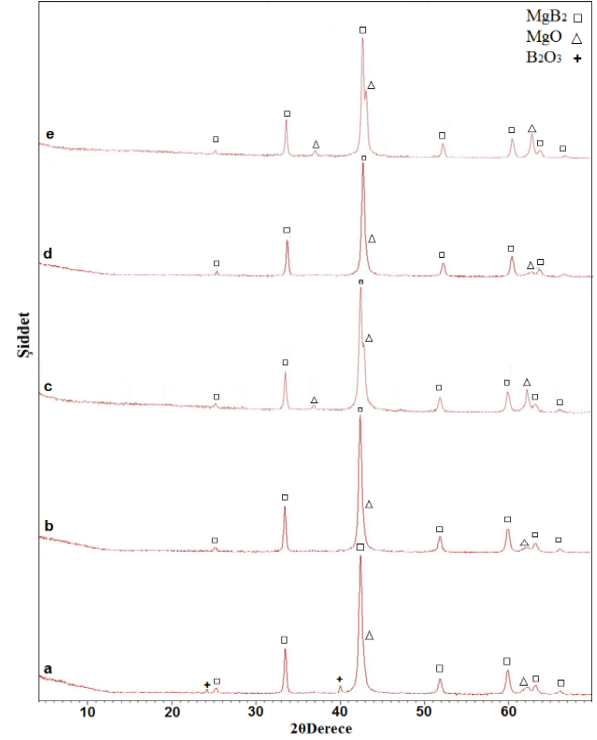
Sinterleme İşlem Sıcaklığının Etkisi: (Effect of sintering process temperature)

Sinterleme işlem sıcaklığının MgB₂ üretimine etkisini araştırmak için sinterleme işlemi, şimdiye kadar çalışılan

900 °C'nin dışında, 600 °C - 800 °C aralığında da yapılarak numunelerin X-ışını kırınım desenleri elde edildi (Şekil 9). Şekil 9'den görülebileceği gibi, belirtilen koşullarda yapılan öğütme sonrası çalışılan tüm sinter sıcaklıklarında ana fazın MgB₂ olduğu, MgO de ikincil faz olarak bulunmaktadır (Şekil 9). Bununla birlikte, sinterleme sıcaklığı arttıkça, MgB₂ fazına ait $2\theta = 42,5^\circ$ deki ana pikin şiddetinde azalma görüldü. Azalan sinterleme sıcaklığı ile MgB₂ fazının ($2\theta = 42,5^\circ$) pikinin daha dar ve daha keskin olması 600 °C ve 650 °C'de sinterlenen örneklerde kristal yapıların düzgünlüğünün arttığını göstermektedir. MgB₂ üretimi için yapılan farklı çalışmalarda, farklı sinter sıcaklıkları optimum olarak belirlemiştirler. Feng ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, MgB₂ fazının oluşumu için en ideal sinterleme sıcaklığının 750-850 °C aralığında olduğunu ve 980 °C üstündeki sıcaklıklarda magnezyumun buharlaşmasından dolayı MgB₂ fazının yok olduğunu bildirmiştir [26]. Xu ve arkadaşları, artan sinterleme sıcaklığı ve zamanı ile MgB₄'ün tane büyüklüğünün ve bu faza ait pik şiddetlerinin arttığını, süper iletken olarak kullanılmak üzere sentezledikleri MgB₂ için ideal sinterleme işlem sıcaklığı ve zamanının 800 °C ve 1-3 saat olduğunu bildirdi [27]. Bu çalışmada 650 °C'de 2 saat süreyle yapılan sinterleme işlemi sonucunda MgB₂ fazına ait pikin ($2\theta = 42,5^\circ$) keskin ve şiddetinin yüksek olması, ayrıca oluşan yan ürünlerin uygun saflaştırma işlemleri ile kolaylıkla uzaklaştırılabilecek türden olması önemli bir avantaj oluşturmaktadır. Öte yandan, mekanokimyasal yöntem ile MgB₂ çekirdeğinin elde edilmesi, daha düşük sinterleme işlem sıcaklığında MgB₂ fazının elde edilmesine olanak tanıdığı düşünülmektedir. Bu da yöntemi ekonomik yönden avantajlı hale getirmektedir.

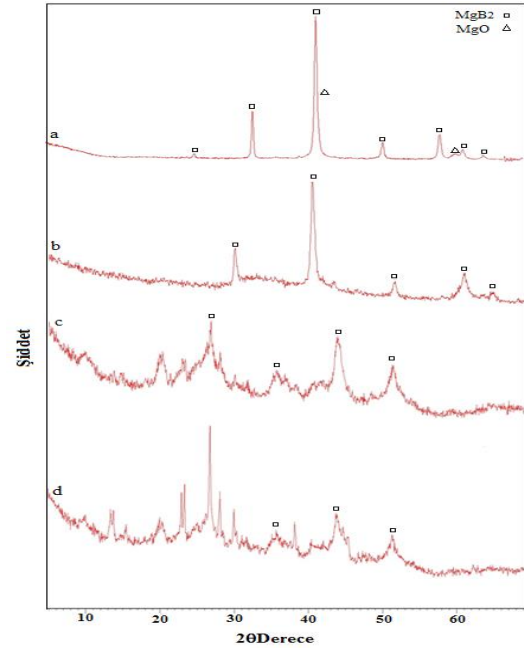
Liç İşlemi (Leaching Process)

Optimum koşullarda gerçekleştirilen mekanokimyasal öğütme ve sinterleme işlemleri sonrasında, MgB₂ ana fazının yanında ikincil faz olarak MgO yapıdan uzaklaştırılması için liç işlemi uygulandı. MgO, hidroklorik asit çözeltisinde çözünürlüğünün yüksek olduğu bilinmektedir [28]. Çeşitli metal borürlerin saflaştırılmasında farklı derişimlerde HCl çözeltilerinin etkin bir ajan olarak kullanılabileceği bildirilmiştir [28]. Bu doğrultuda, sinter işleminden sonra numuneler, farklı derişimlerdeki HCl çözeltileri ile oda sıcaklığında 30 dakika muamele edildi, daha sonra süzülerek alınan toz, asit tamamen uzaklaştırılıncaya kadar saf su ile yıkandı. Örnekler kurutularak, X-ışını kırınım desenleri elde edildi (Şekil 10).



Şekil 9. Sinterleme işlem sıcaklığının MgB₂ üretimine etkisi a) 600°C b) 650°C c) 700°C d) 750°C e) 800°C (Mg:B (1:2); öğütme süresi: 7 saat; bilye/toz oranı: 8/1)

(Effect of sintering process temperature on MgB₂ production a) 600°C b) 650°C c) 700°C d) 750°C e) 800°C (Mg:B (1:2); milling time: 7h; ball/powder ratio: 8/1)

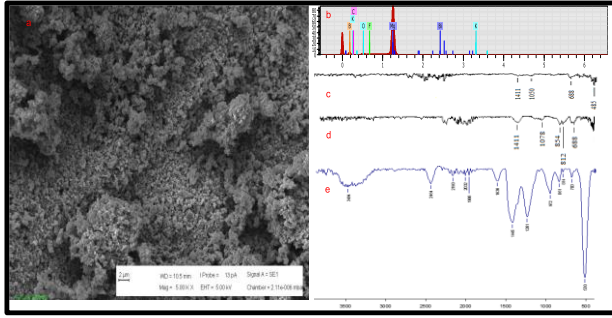


Şekil 10. HCl çözelti derişiminin MgB₂ saflığına etkisi; a) 0 M b) 0,1 M c) 0,5 M d) 1,0 M

(Effect of concentration of HCl solutions on MgB₂ purity; a) 0 M b) 0,1 M c) 0,5 M d) 1,0 M)

Sinter işlemi sonrası ve farklı derişimlerde liç işlemine tabi tutulan numunelerin X-ışınları kırınım desenlerinden, MgB₂ saflaştırılması işleminde 0,1 M HCl çözeltisinin kullanılmasının yeterli olduğu (Şekil 10b),

asit derişimi arttıkça MgO'ya ait pikin giderek kaybolduğu belirlendi (Şekil 10c-d). Ancak, yüksek derişimli asit çözeltileri ile yapılan liç işlemleri sonunda numunelerde yapısal değişimler meydana geldi. Benzer bir gözlem, Lityum borürü saflaştırmak amacıyla yüksek derişimlerde HCl çözeltilisinin kullanıldığı çalışmada da kaydedilmiştir [29,30]. Bu nedenle, 0,1 M'lik derişimin, numune kaybını en aza indirdiği ve yapısal bozunmaya uğramadan saflaştırmaya izin verdiği için uygun olduğu düşünölmektedir.



Şekil 11. Liç işlemleri sonrası MgB₂'nin SEM görüntüsü 500Kx (a) EDS spektrumu (b); FTIR spektrumu öğütme (c), sinter (d), liç (e)

(SEM image of MgB₂ 500Kx (a); EDS spectra (b); FTIR spectra: ball-milling (c), sintering process (d), leaching process (e))

Liç işlemleri ile, üretim sonunda oluşan aglomerasyonun giderildiği görölmektedir (Şekil 11a). SEM analizi ile birlikte numunenin EDS pik şiddetlerine bakıldığında, Mg ve B ile birlikte O elementinin de hala var olduğu ancak pik şiddetinin Mg ve B'a göre daha düşük olduğu göröldü (Şekil 11b).

Ayrıca, öğütücü çıkışı, sinter ve liç işlemleri sonrasında elde edilen numunelerin FTIR spektrumları elde edildi ve Şekil 11c-e'de verildi. Sinterleme ve liç işlemi ile birlikte Mg-B bağına ait olan ~ 813 cm⁻¹ ve ~1400 cm⁻¹'de [31-33] zayıf olan bu piklerin şiddetinin arttığı göröldü (Şekil 11d-e). Bununla birlikte, liç işlemleri sonunda oldukça keskin olan ~864 cm⁻¹ ve ~973 cm⁻¹'deki piklerin, B-O-H bağının simetrik ve asimetrik gerilimidir [34]. Yaklaşık 1460 cm⁻¹ ve ~ 1382 cm⁻¹ de birbiri üzerine binmiş olan bantların Mg-B ve Mg-B-O'ya ait olduğu [31-33], ayrıca tüm spektrumlarda gözlenen ~ 680-710 cm⁻¹ aralığında gözlenen bandın B-B bağının düzlem içi [35] gerilmesine ait olduğu düşünölmektedir (Şekil 11c-e). Das ve arkadaşları, kimyasal olarak modifiye ettikleri MgB₂ nano yapılarının FTIR spektrumunda benzer sonuçları kaydetmişlerdir [36]. Bununla birlikte, yaklaşık 3400 cm⁻¹ ve 1640 cm⁻¹ de gözlenen piklerin metal borürün metal atomu tarafından bağlanan -OH grubuna ait olduğu söylenebilir (Şekil 11e) [33].

4. SONUÇ (CONCLUSION)

Bu çalışmada,

1. Enerjik malzeme olarak kullanılabilen MgB₂, yüksek çarpımlı speks tipi öğütücü kullanılarak sentezlendi.
2. Öğütme süresi, sinter işlem sıcaklığı ve reaktif oranları gibi çeşitli proses parametrelerinin etkisi araştırıldı ve değerlendirmeler X-ışını difraksiyonu, SEM ve Infrared spektroskopisi ile gerçekleştirildi.
3. Optimum koşullar, bilye/toz kütle oranı 8/1, öğütme süresi 7 saat, bor fazlalığında (%10 B fazlası) ve sinter işlem sıcaklığı ise 650 °C olarak belirlendi.
4. Safsızlık oluşturan fazlar, HCl çözeltilisi (0,1 M) ile 30 dakika liç işlemleri ile uzaklaştırıldı.
5. Üretim ve saflaştırma basamaklarının ardından verim %87,1 olarak hesaplandı ve elde edilen MgB₂ 'ün kalorifik enerji değeri 9,2 kcal/g olarak ölçöldü.

Bununla birlikte, Mg kolaylıkla okside olabilen kararsız bir elementtir. Bu nedenle, kararlı bir yapıya sahip olan MgB₂'ün roket yakıtlarında kullanılabilen enerji değerine sahip olduğu düşünölmektedir. Ayrıca, bu çalışmada kullanılan yüksek çarpımlı mekanokimyasal öğütme yöntemi, geleneksel olarak kullanılan termokimyasal yöntemlere göre daha düşük maliyete sahip olması açısından önemli bir avantaj sunmaktadır.

ETİK STANDARTLARIN BEYANI (DECLARATION OF ETHICAL STANDARDS)

Bu makalenin yazar(lar)ı çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan ederler.

YAZARLARIN KATKILARI (AUTHORS' CONTRIBUTIONS)

Bilal CANÖZ: Deneyleri yapmış ve sonuçlarını analiz etmiştir.

Ayşegöl Ülkü METİN: Sonuçları analiz etmiş ve makalenin yazım işlemlerini gerçekleştirmiştir.

Metin GÜRÜ: Sonuçları analiz etmiş ve makalenin yazım işlemlerini gerçekleştirmiştir.

ÇIKAR ÇATIŞMASI (CONFLICT OF INTEREST)

Bu çalışmada herhangi bir çıkar çatışması yoktur.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Barış, M., Şimşek, T., Yılmaz, O., Bilen, M., Akkurt A., "Mekanokimyasal Yöntemle WB₂ Nanoparçacıklarının Sentezlenmesi" *7 th International Powder Metallurgy Conference and Exhibition*, Ankara-Turkey, (2014).
- [2] Habashi, F., "Handbook of Extractive Metallurgy", 4, 2002-2005, *Wiley-VCH*, NewYork, (1997).

- [3] Koyuncu U., "Bazı Metal Borürlerin Sentezi" (*Yüksek Lisans Tezi*), Bozok Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, (2009).
- [4] Post, B., "*Boron, Metallo-Boron Compounds and Boranes*" Ed: by R. M. Adams. John Wiley & Sons, Inc., New York, (1964).
- [5] Thompson, R. "*Progress in Boron Chemistry*" Ed: by R. J. Brotherton, H. Steinberg. Pergamon Press, Hungary, (1970).
- [6] Gany, A. and Netzer, D. W., "Fuel Performance Evaluation for the Solid-Fueled Ramjet", *International Journal Turbo Jet-Engines*, 2 (2): 157-168, (1985).
- [7] Zhao, F., Xing, X., Xiao, C., Hu, R., Xue, L., Gao, H., Xiao, L. and An, T., "Study on Thermodynamics and Kinetics for the Reaction of Magnesium Diboride and Water by Microcalorimetry", *American Journal of Analytical Chemistry* 2(2): 270-275, (2011).
- [8] Suryanarayana, C., "Mechanical Alloying and Milling", *Marcel Dekker*, New York, 26-94, (2004).
- [9] Bensebaa, F., "Dry Production Methods", *Interface Science Technology*, 19: 147-184, (2013).
- [10] Casati, R. and Vedani, M., "Metal Matrix Composites Reinforced by Nano-Particles A Review", *Metals*, 4: 65-83, (2014).
- [11] Ağaogulları D., Aynibal F., Demirhan O. C. and Duman İ., "Mechanochemical Synthesis and Characterization of Titanium Diboride Powder", *138th Annual Meeting and Exhibition*, s. 26-30, San Francisco- California, USA (2009).
- [12] Balcı O., Ağaogulları D., Aynibal F., Demirhan O.C., and Duman I., "Thermogravimetry Differential Thermal Analyses and X-Ray Diffraction Studies on the Mechanochemical Reaction Mechanism of TiO₂-B₂O₃-Mg and Ti-B₂O₃-Mg Systems". *Romanian Conference on Advanced Materials*, s.118, Romanya, (2009).
- [13] Avar B., "Al-Cu-Fe Kuazikristal Alaşımların Mekaniksel Öğütme (Mechanical Alloying), Normal Katılaştırma (Conventional Solidification) ve Hızlı Katılaştırma (Rapid Solidification) ile Üretilmesi ve Özelliklerinin İncelenmesi" (*Yüksek Lisans Tezi*). Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş, (2007).
- [14] Varin R.A. and Chiu, C., "Synthesis of nanocrystalline magnesium diboride (MgB₂) metallic superconductor by mechano-chemical reaction and post-annealing", *Journal of Alloys and Compounds*, 407: 268-273 (2006).
- [15] Gumbel, A., Eckert, J., Fuchs, G., Nenkov, K., Müller, K.-H. and Schultz, L., "Improved superconducting properties in nanocrystalline bulk MgB₂" *Applied Physics Letters*, 80: 2725-2727, (2002).
- [16] Shiraia, Y., Kobayashia, H., Takegamia, T., Hikawaa, K., Shiotsua, M., Tatsumotob, H., Naruoc, Y., Kobayashic, H., Inatanic, Y., and Kinoshita, K., "Over current properties of HTC superconducting wire cooled by liquid hydrogen", *Physics Procedia*, 36: 1384-1389, (2012).
- [17] Liu, Y., Cheng, F., Qiu, W., Ma, Z., Hossain M. S., and Dou, S. X., "High performance MgB₂ superconducting wires fabricated by improved internal Mg diffusion process at a low temperature", *Journal of Materials Chemistry C*, 4: 9469-9475, (2016).
- [18] Güneş, İ., Uygunoğlu, T., Erdoğan, M., "Saf Magnezyumun Bazı Özellikleri Üzerine Sinterleme Süresinin Etkisi", *Toz Metalürjisi ve Metal Seramikleri*, 54 (3): 156-165, (2015).
- [19] Zhang, H., Rui, X.F., Chen, J., Chen, X., and Guo, W "Doping effect of nano- alumina on MgB₂", *Physica C*, 412-414:312-315, (2004).
- [20] Aksu E., "Study of MgB₂ phase formation by using XRD, SEM, thermal and magnetic measurements", *Journal of Alloys and Compounds*, 552: 376-381, (2013).
- [21] Souza, L. F., Vidal, R. M., Souza, S. O., and Souza, D. N., "Thermoluminescent dosimetric comparison for two different MgB₄O₇:Dy production routes", *Radiation Physics and Chemistry*, 104:100-103, (2014).
- [22] Sun, Y. and Yu, D., "Phase evolution of MgB₂ prepared under high pressure", *Powder Diffraction*, 23(4): 334-33, (2008).
- [23] Hinks, D.G., Jorgensen, J.D., Zheng, H. and S. Short. "Synthesis and Stoichiometry of MgB₂", *Physica C*, 382: 166-176, (2002).
- [24] Chen, G., "The Influence of Unidirectional Copper Alloying on the Critical Current Density of MgB₂", *Superconducting Science and Technology*, 19: 116-121, (2006).
- [25] Zhao, Y., Feng, Y., Huang, D.X., Machi, T., Cheng, C.H., Nakao, K., Chikumoto, N., Fudamoto, Y. and Koshizuka, N., "Doping Effect of Zr and Ti on the Critical Current Density of MgB₂ Bulk Superconductors Prepared Under Ambient Pressure", *Physica C*, 378-381: 122-126, (2002).
- [26] Feng, Y., Yan, G., Zhao, Y., Liu, C., Fu, B.Q., Zhou L., Cao, L.Z., and Ruan, K.Q., "Superconducting Properties of MgB₂ Wires and Tapes with Different Metal Sheaths", *Physica C*, 368: 598-602, (2003).
- [27] Xu, G.J., Pinholt, R., Grivel, J., Abrahamsen A.B. and Andersen, N. H., "Effect of Starting Composition and Annealing Temperature on Irreversibility Field and Critical Current Density in Mg_{1-x}B₂", *Physica C*, 434: 67-70, (2006).
- [28] Akgün B., "Formation of Zirconium Diboride And Other Metal Borides By Volume Combustion Synthesis And Mechanochemical Process", (*Graduate Thesis*), ODTÜ, Ankara, (2008).
- [29] Önder O., "Synthesis of Lithium Borides By Mechanochemical Process" (*Graduate Thesis*), ODTÜ, Ankara, (2009).
- [30] Akyüz, Y., Biçer, A. and Gürü, M., "Synthesis and processing of Al sheathed MgB₂ by powder in tube method and determination of superconducting and mechanical properties", *Materials & Design*, 28(9): 2500-2504, (2007).
- [31] Rodríguez, M. G., Kharissova, O. V., and Ortiz-Mendez, U. "Formation of boron carbide nanofibers and nanobelts from heated by microwave", *Review Advanced Material Science*, 7: 55-60, (2004).
- [32] Sainsbury, T. Satti, A., May, P., Wang Z., McGovern, I., Gunko, Y.K., and Coleman, J. "Oxygen Radical Functionalization of Boron Nitride Nanosheets", *Journal of American Chemical Society*, 134 (45): 18758-18771, (2012).
- [33] Frost, R. L., López, A., Xi, Y., Malen, R., Lima, F., Scholz, R., and Granja, A., "The Molecular Structure Of The Borate Mineral inderite Mg(H₄B₃O₇)(OH)5H₂O- A

- Vibrational Spectroscopic Study", *Spectrochimica Acta A*, 116: 160–164, (2013).
- [34] Peak, D., Luther, III. G. W., and Sparks, D. L., "ATR-FTIR Spectroscopic Studies of Boric Acid Adsorption on Hydrous Ferric Oxide", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67: 2551–2560, (2003).
- [35] Tsou, H. T., and Kowbel, W., "Design of multilayer plasma-assisted CVD coatings for the oxidation protection of composite materials", *Surface and Coatings Technology*, 79: 139–150, (1996).
- [36] Das, S. K., Bedar, A., Kannan, A., Jasuja, K., "Aqueous Dispersions Of Few-Layer-Thick Chemically Modified Magnesium Diboride Nanosheets By Ultrasonication Assisted Exfoliation", *Scientific Reports*, 5:10522, (2015).