



Selda Akgün Kayral

Manisa Celal Bayar University, selda.akgun@cbu.edu.tr
Manisa-Turkey

<http://dx.doi.org/10.12739/NWSA.2017.12.3.1A0382>

TiB₂-B₄C KOMPOZİT TOZLARININ KARBÜR BORLAMA YÖNTEMİYLE ÜRETİLMESİ

ÖZ

Dünya bor rezervinin %80'ninin Türkiye'de bulunduğu düşünüldüğünde, bu minerallerinin ileri teknoloji bor ürünlerine dönüştürülmesinin büyük önem taşıdığı ortaya çıkmaktadır. Bu açıdan, metal oksitlerin ve bor oksitinin kullanılması ile sentezlenen metal borürlerin üretim koşullarının araştırılması önem taşımaktadır. Titanyumdiborür (TiB₂) aşınma ve yüksek sıcaklık içeren uygulamalar için önem arz eden bir borürdür. B₄C ise, yüksek ergime sıcaklığı, yüksek sertlik, yüksek aşınma dayanımı, düşük yoğunluk, kimyasal maddelere karşı üstün direnç gibi özellikleriyle günümüzün ileri teknoloji seramikleri arasındadır. 1300°C sıcaklıklarda bile sertlik değerinde düşüş meydana gelmemektedir. Bu çalışmada, yüksek ergime sıcaklığına, yüksek sertliğe ve mükemmel kimyasal kararlılığa sahip TiB₂-B₄C kompozit tozlarının üretiminin gerçekleştirmek için yapılmıştır. Böylelikle, B₄C tozunun içerisine zor temin edilen TiB₂ ilavesi yerine, piyasada daha kolay bulunan TiC ve amorf B tozu karbür borlama işlemiyle kimyasal reaksiyona sokularak, TiB₂-B₄C kompozit tozunun eldesi sağlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Amorf B, B₄C, TiB₂, Kompozit Toz, Karbür Borlama

PRODUCTION OF TiB₂-B₄C COMPOSITE POWDERS BY THE CARBIDE BORONIZING PROCESS

ABSTRACT

It is clear that converting the minerals to advanced technology products has a great importance, when Turkey has the 80% of whole boron reserves of world. When viewed from this aspect, investigating production conditions of borides which are synthesised by using metal oxides and boron oxides produced from domestic resources is the main problem. Titaniumdiboride (TiB₂) is a boride has an importance for applications comprising wear and high temperature. B₄C is one of the advanced technology ceramics of present day since it has high melting point, hardness, wear resistance, chemical stability and low density. And it is also keeps its rigidity even at elevated temperatures such as 13000°C. In this study, it is aimed to fabricate TiB₂-B₄C and ZrB₂-B₄C composite powders which have high melting point, hardness and excellent chemical stability. Therefore, it is planned that gaining TiB₂-B₄C composite powder by chemical reaction with boronising the TiC and amorphous boron powder which is easily provided instead of the adding difficultly provided TiB₂ in B₄C powder.

Keywords: Amorph B, B₄C, TiB₂, Composite Powders, Carbide Boronizing

How to Cite:

Akgün Kayral, S., (2017). TiB₂-B₄C Kompozit Tozlarının Karbür Borlama Yöntemiyle Üretilmesi, Engineering Sciences (NWSAENS), 12(3): 141-148, DOI: 10.12739/NWSA.2017.12.3.1A0382.



1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Günümüzde üretilen ileri seramiklerde, 1µm'nin altında tozlar kullanılmakta ve böylece tamamen yoğun seramikler üretilmektedir. İleri seramikler başlıca Bor karbür (B_4C), Alumina (Al_2O_3), Zirkonya (ZrO_2), kübik bornitrür (C-BN), Magnezya (MgO), Berilya (BeO) gibi saf oksitlerden ve oksit olmayan seramiklerden (karbürler, nitrürler, sülfürler, silisitler, borürler) oluşmaktadır [1, 2 ve 7]. İleri seramiklerden en sert ve en hafif seramiklerden B_4C yapısal uygulamaların birçok çeşidinde kullanımını gün geçtikçe arttırmaktadır [3 ve 6]. İçerik bakımından yaklaşık %80 bor bulundurması, bileşiğin yüksek ergime noktasına ve düşük spesifik ağırlığa sahip olmasına, ayrıca iyi kimyasal ve fiziksel kararlılık göstermesine neden olmaktadır [4, 5, 10, 17 ve 18]. Bundan dolayı, B_4C , aşınmaya dayanıklı bileşenler, hafif zırh ürünleri ve nötron radyasyon kalkanları vb. yaygın olarak kullanılmaktadır. Fakat aynı zamanda mekanik özelliklerin uygulamalarını kısıtlayan bazı zayıf yönleri de bulunmaktadır. Örneğin, bor karbürünün kırılma tokluğu, kristal yapısının karakteristiği nedeniyle düşüktür. B_4C 'ün mekanik özelliklerini, özellikle TiB_2 ilavesi ile incelemek için çeşitli çalışmalar yapılmıştır [11]. İlave olarak, B_4C 'nin bu kadar çok özelliğinin yanında işlenebilirliği çok zordur [3 ve 8].

B_4C bir yarı iletken olmasına rağmen EDM ile işlenebilmesi çok zordur. Bu nedenle B_4C kompozitleri kullanılarak anayapıya eklenen yüksek iletkenlikli tozlar ile EDM ile üretimleri mümkün hale gelebilmektedir. TiB_2 ise, diğer geçiş grubu metallere de benzer olarak, yüksek ergime sıcaklığı ve yüksek sertlik değerine sahip olması ile karakterize edilmektedir aynı zamanda metalik tipte elektriksel iletkenlik göstermektedir [9]. Bu özelliklerinden dolayı B_4C anayapılı TiB_2 kompozitlerin kullanımı çok yüksek potansiyele sahip kompozitler olarak karşımıza çıkmaktadır [3]. Bu kompozitler pek çok olumlu özelliklerinden dolayı, basınçsız sinterleme, sıcak presleme ile sinterleme veya darbeli akımlı sinterleme ile sıklıkla üretilmektedir [3, 5, 6 ve 14]. B_4C anayapılı TiB_2 takviyeli kompozitler dışında, yine yüksek sıcaklık uygulamalarında ön plana çıkan ZrB_2-SiC veya ZrB_2-B_4C kompozitler de bu tekniklerle üretilebilmesine rağmen, karbür borlama yöntemiyle üretiminin yapılmaması akademik çalışmaların bu yöne eğilmesi gerektiğini göstermektedir [15 ve 16]. Bu çalışmada, B_4C-TiB_2 kompozitleri karbür borlama metodu ile geleneksel üretim teknikleri kullanılarak üretilmiştir. Karbür borlama yöntemi kullanılarak, kompozit üretim maliyetlerinin düşmesi planlanmaktadır.

2. ÇALIŞMANIN ÖNEMİ (RESEARCH SIGNIFICANCE)

Yüksek sıcaklık ve yüksek aşınma dayanımı istenen yerlerde kullanılan seramik malzemeler, yüksek performansları ancak zor işlenebilme özelliği ile karşımıza çıkmaktadır. Geleneksel üretim yöntemleriyle üretimi zor olan bu malzemelerin işlenebilmesine olanak sağlayabilmek için, içerisine elektriksel iletkenlikleri de yüksek olan malzeme ile birlikte kompozit oluşturulması planlanmıştır. Bu sayede, seramik kompozitlerin tel erozyon ile işlenebilmesinin önü açılacaktır. B_4C-TiB_2 kompozitin üretiminin yapılması amaçlanmıştır.

3. DENEYSEL ÇALIŞMA (EXPERIMENTAL METHOD)

Bu çalışmada nano- TiC ve amorf B tozları kullanılmıştır. Kullanılan tozların teknolojik özellikleri Tablo 1'de verilmektedir.

Tablo 1. Çalışmada kullanılan tozların özellikleri
(Table 1. Properties of the powders used in the study)

	Boyutu	Yüzey Alanı	Saflık
Nano-TiC	55nm	>50m ² /g	%99.99
Amorf B	1.35µm		%99.99

Tozların karışım oranları (Denklem 1)' deki kimyasal eşitlik dikkate alınarak belirlenmiştir.



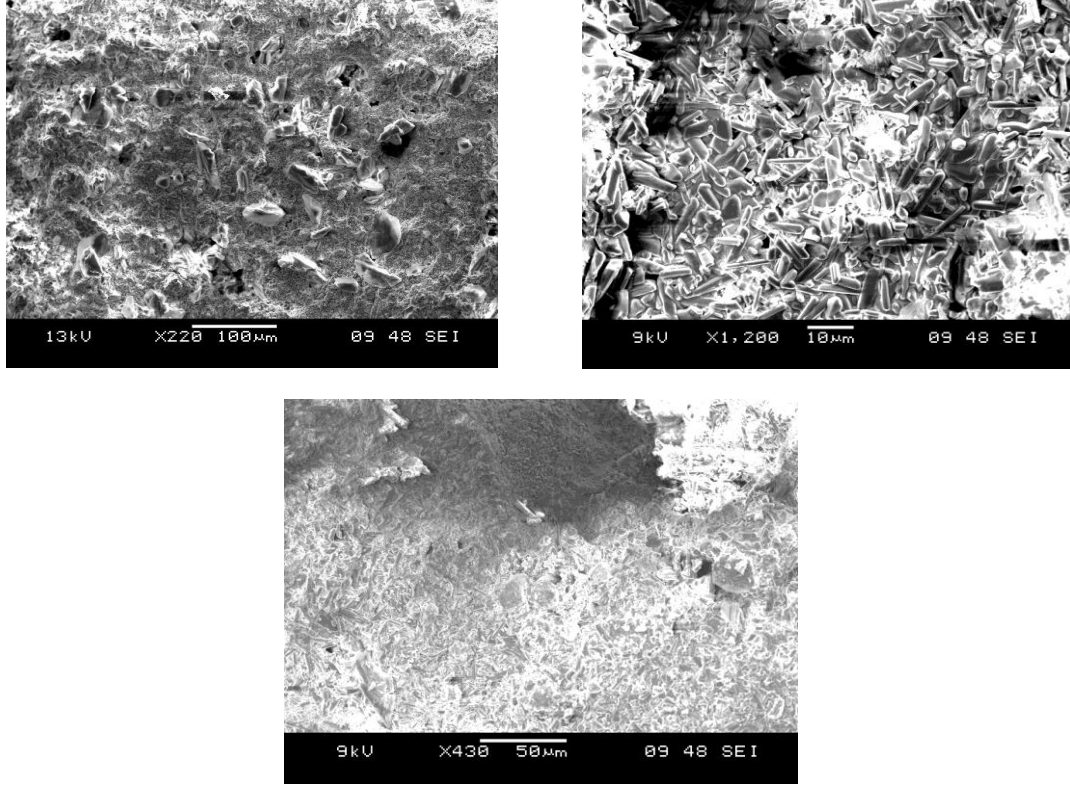
Tozlar, kestamid malzemeden üretilmiş kaplarda, Al₂O₃ bilyalarla 24 saat süresince bilyalı değirmende karıştırılmıştır. Kompozit tozlar, Karıştırma işleminin ardından 80°C'de 30 dakika bekletilerek nem alınmıştır. Presleme esnasında parçanın kalıptan kolayca ayrılabilmesi ve yapışma yaşanmaması için parafin kullanılmıştır. Preslenmiş numuneler, sırasıyla 900°C, 1100°C ve 1300°C'de 1 saat süresince fırın atmosferinde sinterlenmişlerdir. Üretilen kompozitlerin karakterizasyonu için SEM-EDS ve XRD analizleri yapılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR (FINDINGS AND DISCUSSIONS)

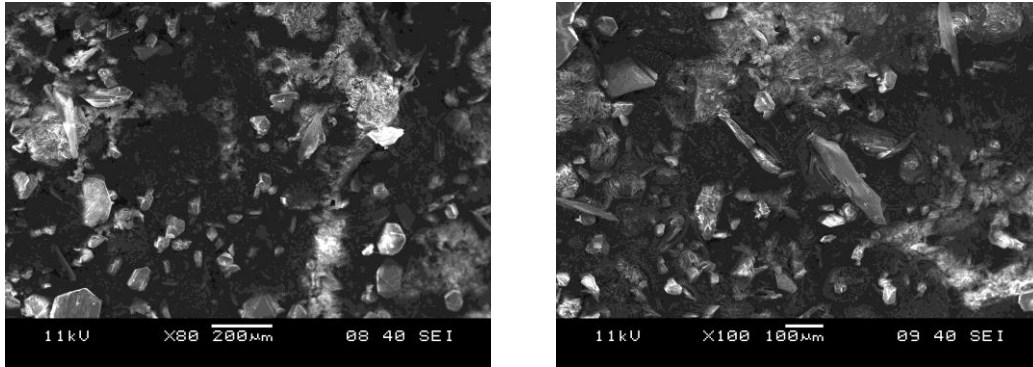
Şekil 1'de TiC-Amorf B toz karışımı ile elde edilen kompozitlerin makro fotoğrafları görülmektedir. Üretilen kompozit malzemelere ait SEM fotoğrafları incelendiğinde (Şekil 2 ve 3) farklı gri ve beyaz aralığında renk geçişleri görülmektedir. Ti, TiB₂ ve B₄C malzemeler atom sayılarının büyüklüklerine göre sırasıyla beyaz ve renklerde görünürler. Bu nedenle SEM fotoğrafları incelendiğinde en parlak olan yapının TiB₂ olduğu koyu renkli yapıların ise TiC ve B₄C olduğu sonucuna varılmaktadır [2 ve 13]. Bunların dışında yapıda farklı oluşumlara da rastlanmıştır. Bunlarında kullanılan altlık malzemesinden geçtiği sonucuna EDS analizleriyle varılmıştır. Kullanılan tozlar nano mertebede olmasına rağmen üretilen kompozitlerde, geleneksel fırında karbür borlama prosesiyle gerçekleştirildiğinden tane boyutunun 10-50µm'ye kadar ulaştığı gözlemlenmiştir. En büyük tane boyutuna 1300°C sinterleme ile üretilen kompozitlerde ulaşılmıştır.



Şekil 1. TiC-Amorf B tozunun farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonucu elde edilen numunelerin makro fotoğrafları a)900°C, b)1100°C, c)1300°C
(Figure 4. Macro photographs of TiC-Amorphous B composites at different sintering temperatures a)900°C, b)1100°C, c)1300°C)

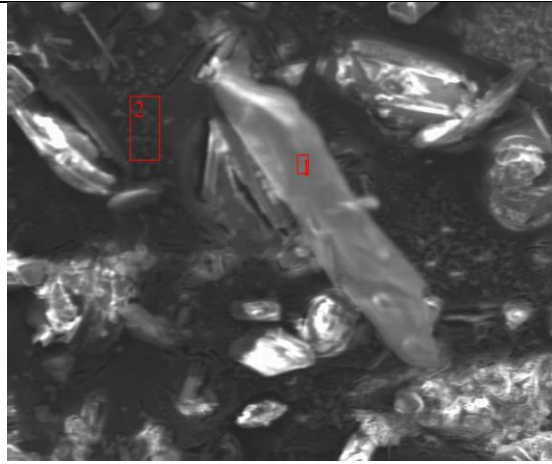


Şekil 2. 1100°C'de sinterlenmiş TiC-Amorf B kompozitinin SEM görüntüleri
(Figure 2. SEM images of the TiC-Amorphous B composite material sintered at 1100°C)



Şekil 3. 1300°C'de sinterlenmiş TiC-Amorf B kompozitinin SEM görüntüleri
(Figure 3. SEM images of the TiC-Amorphous B composite material sintered at 1300°C)

Çalışmada, SEM ve EDS analizleri Dokuz Eylül Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir. Üretilen kompozit malzemeler seramik esaslı olduğundan dolayı inceleme işlemi, numunelerin altın kaplanmasıyla gerçekleştirilmiştir.

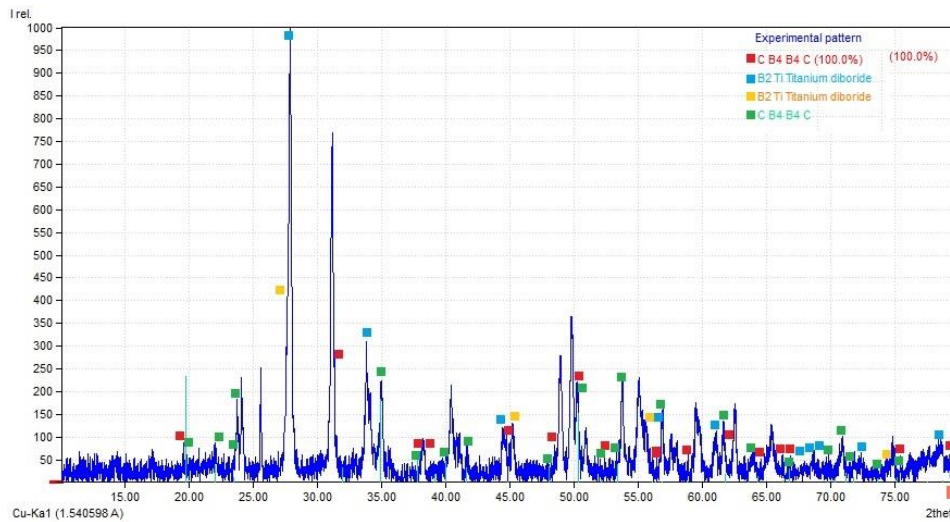


Component	Mole Conc.	Conc.	
B	53.285	43.685	wt.%
O	40.807	49.507	wt.%
Ti	0.465	1.689	wt.%
Cl	0.091	0.245	wt.%
C	5.352	4.874	wt.%
	100.000	100.000	wt.%

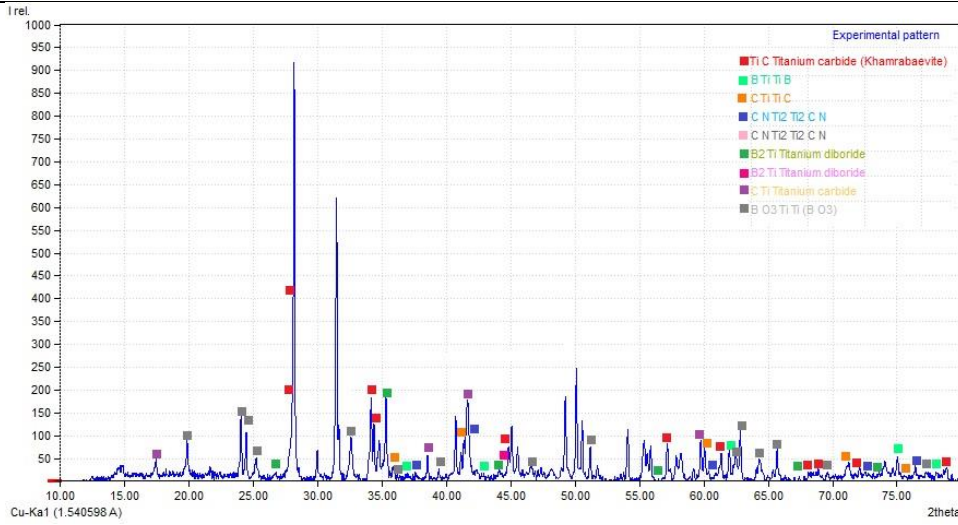
Component	Mole Conc.	Conc.	
B	51.180	41.842	wt.%
O	40.285	48.738	wt.%
Ti	0.325	1.177	wt.%
C	7.563	6.869	wt.%
Si	0.648	1.375	wt.%
	100.000	100.000	wt.%

Şekil 4. 1300°C'de sinterlenen TiC-Amorf B kompozitinin SEM görüntüsü ve EDS analizleri
(Figure 4. SEM image and EDS analysis of TiC-Amorph B composite sintered at 1300°C)

Şekil 4'te ise TiC-Amorf B toz karışımının 2 farklı noktadan yapılmış EDS analizi verilmektedir. 1 numaralı nokta altlıktan geçtiği tahmin edilen kirlilik ile oluşmuş faz üzerinden alınmıştır. Yapıda var olan içerikten farklı atoma rastlanmıştır. Bu da kirliliği net olarak göstermiştir. 2 numaralı noktada da farklı atoma rastlanmıştır. Bu toz karışımı 1300°C'de sinterlendiğinden yüksek sıcaklıkta difüzyon daha hızlı gerçekleşmiş ve böylelikle malzemenin yüzeyinin geneline farklı bileşik oluşumu gözlemlenmiştir. XRD analizleri Manisa Celal Bayar Üniversitesi Deneysel Fen Bilimleri Uygulama ve araştırma Merkezi Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Şekil 5'te TiC-Amorf B toz karışımının 900°C'de sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin XRD analizi bulunmaktadır. Yapılan faz analizi sonucunda çalışmadan beklenen sonuçların elde edildiği ve TiB₂ ve B₄C fazlarının elde edildiği görülmektedir.

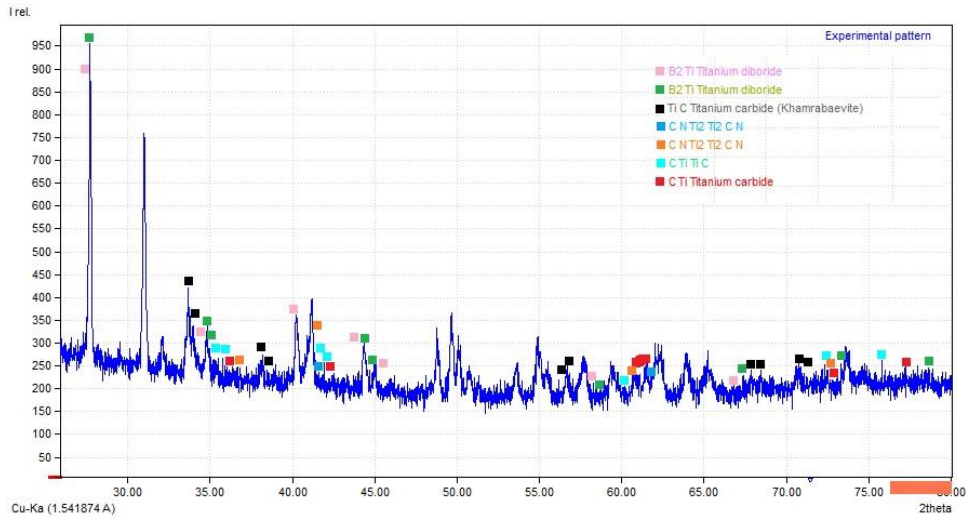


Şekil 5. 900°C'de sinterlenen TiC-Amorf B kompozitinin XRD analizi
(Figure 5. XRD analysis of TiC-Amorph B composite sintered at 900°C)



Şekil 6. 1100°C'de sinterlenen TiC-Amorf B kmpozitinin XRD analizi
(Figure 6. XRD analysis of TiC-Amorph B composite sintered at 1100°C)

Şekil 6'de TiC-Amorf B toz karışımının 1100°C'de sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin XRD analizi bulunmaktadır. Yapılan analiz sonucunda farklı piklerde TiB_2 fazı meydana geldiği, aynı zamanda TiC, $TiBO_3$ ve Ti_2CN fazlarına rastlandığı görülmüştür. Bu da bize fırın atmosferinde sinterleme sonucunda oksitlenme durumunun meydana geldiğini göstermektedir.



Şekil 7. 1300°C'de sinterlenen TiC-Amorf B kmpozitinin XRD analizi
(Figure 7. XRD analysis of TiC-Amorph B composite sintered at 1300°C)

Şekil 7'de TiC-Amorf B toz karışımının 1300°C'de sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin XRD analizi bulunmaktadır. Burada TiB_2 ve TiC fazları farklı piklerde ortaya çıkmıştır. Ayrıca fırın atmosferinde sinterleme yapılmasından dolayı yoğun oksitli ve nitrürlü fazlar bulunmaktadır. Yüksek sıcaklıkta MgO içeren bir refrakter üzerinde bir işlem gerçekleştirildiğinden Mg ile Ti ve B reaksiyona girmiştir. Böylelikle malzemenin içeriğinde olmayan değişik faz dönüşümleri meydana gelmiştir.



5. SONUÇ VE ÖNERİLER (CONCLUSION AND RECOMMENDATIONS)

Çalışmada, ilk olarak TiC-Amorf B toz karışımları farklı sinterleme sıcaklıklarında tutularak TiB_2 ve B_4C fazlarının oluşturulması amaçlanmıştır. Bu çerçevede üretilen malzemelerin SEM ve EDS analizleri ve XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar ve öneriler aşağıda verilmektedir:

- TiC-Amorf B tozunun karıştırılması ve ardından $900^\circ C$ 'de sinterlenmesi ile istenilen reaksiyon gerçekleştirilmiş olup, B_4C ve TiB_2 kompozitleri elde edilmiştir.
- Sıcaklığın artması ile birlikte B_4C fazına rastlanmamakla birlikte aynı zamanda altlık malzemesi ile malzemenin reaksiyona girmesi sonucu farklı fazlar meydana gelmiştir.
- Sinterleme sıcaklığı arttıkça oluşan oksitli ve nitrürlü bileşiklerin çeşitleri ve miktarları artmıştır.
- Sinterleme sıcaklığı arttıkça, nano tozlarla üretilmiş kompozitlerin tane boyutlarının arttığı gözlenmiştir.
- Çalışmanın bundan sonraki kısmında kontrollü atmosfer kullanılması veya vakum ortamında çalışmanın gerçekleştirilmesi daha uygun olacaktır. Böyle bir durumda, sinterleme süresi daha kısa olacağından oksitlenme ürünlerinin daha az olacağı düşünülmektedir.
- Çalışmanın bundan sonraki aşamasında, ZrC ve Amorf B tozu kullanılarak ZrB_2-B_4C kompozitinin üretimi aynı metotla gerçekleştirilebilir.

NOT (NOTICE)

Bu çalışma Manisa Celal Bayar Üniversitesi BAP Koordinatörlüğü 2015-078 no'lu proje desteğiyle gerçekleştirilmiştir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. İleri Malzeme Teknolojileri Sektör Raporu, İstanbul Ticaret Odası, (2005).
2. Geçkinli, E., (1992). İleri Teknoloji Malzemeleri, İstanbul Teknik Üniversitesi.
3. Liu, Z., Wang, D., Li, J., Huang, Q., and Ran, S., (2017). Densification of High-Strength B_4C-TiB_2 Composites Fabricated by Pulsed Electric Current Sintering of TiC-B Mixture, *Scripta Materialia*, 135, 15-18.
4. Cengiz, M., (2016). B_4C Esaslı Kompozitlerin B_4C/Me Başlangıç Tozlarından Hareketle Spark Plazma Sinterleme (SPS) Yöntemi İle Üretilmesi ve Karakterizasyonu, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
5. Junlong, S., Changxia, L., Hongqi, L., and Bin, L., (2016). Effect of Mechanical Properties and Impact Angles on Erosion Behavior of B_4C/TiB_2 Matrix Ceramic Nozzle Materials, *Ceramics International*, 42, 8826-8832.
6. Gao, Y., Tang, T., Yi, C., Zhang, W., Li, D., Xie, W., Huang, W., and Ye, N., (2016). Study of Static and Dynamic Behavior of TiB_2-B_4C Composite, *Materials and Design*, 92, 814-822.
7. Heydari, M.S. and Baharvandi, H.R., (2015), Comparing the Effects of Different Sintering Methods for Ceramics on the Physical and Mechanical Properties of B_4C-TiB_2 Nanocomposites, *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 51, 224-232.
8. Wang, D., Sun, H., Deng, Q., Ding, Z., Ran, S., and Huang, Q., (2014), Synthesis of B_4C-TiB_2 Composite Powders by the Carbide Boronizing Process.



9. Turan, A., (2014). Yerli Hammaddelerden Hareketle TiB_2 Esaslı İleri Teknoloji Seramiklerin Üretilmesi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
10. Zhang, Z., Zhang, Z., Wang, W., Zhang, X., Mu, J., Wang, G., and Fu, Z., (2017). Preparation of B_4C Composites Toughened by TiB_2 - SiC Agglomerates, *Journal of the European Ceramic Society*, 37, 865-869.
11. Gao, Y., Tang, T., Yi, C., Zhang, W., Li, D., Xie, W., Huang, W., and Ye, N., (2016). Study of Static and Dynamic Behavior of TiB_2 - B_4C Composite, *Materials and Design*, 92, 814-822.
12. Wang, D., Ran, S., Shen, L., Sun, H., and Huang, Q., (2015), Fast Synthesis of B_4C - TiB_2 Composite Powders by Pulsed Electric Current Heating TiC - B Mixture, *Journal of the European Ceramic Society*, 35, 1107-1112.
13. Baharvandi, H.R. and Hadian, A.M., (2008). Pressureless Sintering of TiB_2 - B_4C Ceramic Matrix Composite, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 17, 838-841.
14. Huang, S.G., Vanmeensel, K., Malek, O.J.A., Van der Biest, O., and Vleugels, J., (2011). Microstructure and Mechanical Properties of Pulsed Electric Current Sintered B_4C - TiB_2 Composites, *Materials Science and Engineering A*, 528, 1302-1309.
15. Ran, S., Van der Biest, O., and Vleugels, J., (2010). ZrB_2 - SiC Composites Prepared by Reactive Pulsed Electric Current Sintering, *Journal of the European Ceramic Society*, 30, 2633-2642.
16. Guo, W.M., Wu, L.X., You, Y., Lin, H.T., and Zhang, G.J., (2016). Three-Step Reactive Hot Pressing of B_4C - ZrB_2 Ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 36, 951-957.
17. Islak, S., Buytoz, S., and Karagöz, M., (2012). Microstructural Development on AISI 1060 Steel by FeW/B_4C Composite Coating Produced by Using Tungsten Inert Gas (TIG) Process, *Indian Journal of Engineering & Materials Science*, 19, 253-259.
18. Islak, S. and Çelik, H., (2015), Effect of Sintering Temperature and Boron Carbide Content on The Wear Behavior of Hot Pressed Diamond Cutting Segments, *Science of Sintering*, 47(2), 131-143.