

Proje No: 105M352

**Bor Esaslı Alaşım ve Bileşiklerin Elektro-Deoksidasyon Yöntemi
ile Oksitlerinden Doğrudan Üretimi**

Prof.Dr. Tayfur ÖZTÜRK
Prof.Dr. İřhak KARAKAYA
Prof.Dr. M.Kadri AYDINOL
Taylan ÖRS

ANKARA

Ocak 2008

ÖNSÖZ

Bu çalışma, metalurji sektörünü yapısal olarak değiştirmeye aday bir prosesin - elektrodeoksidasyon yöntemi- bor esaslı bileşiklere uyarlanmasını hedeflemektedir. Bu yöntemin demir-çelik, alüminyum, bakır gibi nispeten hacimli üretimi olan malzemelerin metalurjisini etkilemesi beklenmemektedir. Yöntem bu metallerden daha çok tüketimi nispeten az olan -diğer bir ifade ile büyük ölçek ekonomisine sahip olmayan- metal, alaşım ve bileşiklerin üretimi açısından büyük avantajlar sağlamaktadır. Elektro-deoksidasyon yöntemi, halen periyodik tablonun bir kaç elementine dayalı metalurji sektörünü periyodik tablonun genişliğine açmakta şimdiye kadar üretimi ekonomik olmayan pek çok element alaşım ve bileşiğın ekonomik olarak üretimini mümkün kılma potansiyeline sahiptir.

Yukarıdaki tanımlama bor içeren metal alaşım ve bileşiklere özellikle uygun düşmektedir. Yöntem, küçük ölçekte üretime yatkındır. Bu şekilde üretilen ürünler - pazar olması halinde büyük ölçekli üretim kadar düşük olmasa bile- makul sayılabilecek maliyetlerde olabilmektedirler.

Bu çalışmanın ana ağırlığı bor esaslı bileşikler için elektro-deoksidasyon yönteminin geliştirilmesidir. Projede hedef ürün olarak seçilen TiBAl ve Fe-B tüketimi az olan malzemeler olarak yukarıdaki tanımlamaya uymaktadır. Hedef ürün olarak seçilen Ti-B-Al tane incileticilerin ülke içi tüketimi senelik yaklaşık 250-300 ton mertebesinde dir. Diğ er hedef ürün Fe-B'nin halen ülke içersindeki tüketimi son derece sınırlıdır. Bu ürün tarfo sacları özelinde önem kazanmaktadır. Fe- B bileşikleri (örneğ in Fe- % 4 B) amorf(cam) yapıda levha olarak üretilmeleri halinde trafo ve benzeri uygulamalarda enerji kayıplarını azaltmaktadırlar. Amorf sacların takiben kristalleşmesi ile oluşan nanokristal yapılarda kayıplar daha düşük düzeye inmektedir.

Bu çalışmada önce elektro deoksidasyon yöntemi irdelenmekte takiben TiBAl ve Fe-B üretimine ilişkin olarak elde edilen deneysel sonuçlar verilen sıra içersinde ele alınmaktadır.

Çalışma TÜBİTAK (proje kod no: 105M352) desteğ i ile gerçekleştirilmiştir.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	2
İÇİNDEKİLER	3
TABLO VE ŞEKİL LİSTELERİ	4
ÖZET (ABSTRACT)	5
Elektrodeoksidasyon Yöntemi	7
TiBAI'ın Elektro-Deoksidasyon Yöntemi ile Oksitlerinden Doğrudan Üretimi	10
Giriş.....	10
Malzeme ve Yöntem.....	12
Bulgular ve Tartışma.....	14
Sonuç.....	15
Ferroborun Elektro-Deoksidasyon Yöntemi ile Oksitlerinden Doğrudan Üretimi	16
Giriş.....	16
Malzeme ve Yöntem.....	17
Bulgular ve Tartışma.....	17
Sonuç.....	20
SONUÇ.....	21
REFERANSLAR	22
EKLER	24

TABLO VE ŞEKİL LİSTELERİ

Şekil 1 Elektro-deoksidasyon Yöntemi	8
Şekil 2 Alüminyumda döküm yapısı.....	10
Şekil 3 Katı hal oksijen giderme test düzeneği.....	13
Şekil 4 $TiO_2 + 0.1 \text{ mol } B_2O_3$ numunesinde elektroliz sonrası X-ışınları kırınım diyagramı....	14
Şekil 5 Sinterlenmiş peletde tarama elektron mikroskobu görüntüleri	18
Şekil 6 Sinterleme sonrası $Fe_2O_3 - B_2O_3$ peletinde X-Işınları Kırınımı (Cu $K\alpha$)	18
Şekil 7 $Fe_2O_3- B_2O_3$ peletinde oluşan Akım –Zaman grafiği.	18
Şekil 8 Kısmen indirgenmiş palette tespit edilen X-Işınları Kırınımı (Fe-B) (Cu $K\alpha$)	19
Şekil 9 İndirgeme sonrası elde edilen X-Işınları Kırınımı (Fe-B) (Cu $K\alpha$).	19
Çizelge 1 Fe_2O_3, B_2O_3 oksit sistemlerin bozunma potansiyel değerleri.	20

ÖZET (ABSTRACT)

Bu çalışma TiBAI ve Ferrobor (Fe - %4.6 B) un oksitlerinden doğrudan sentezini konu almaktadır. Bu malzemelerden TiBAI alüminyum ve alüminyum alaşımlarının dökümünde tane inceltici olarak, Fe-%4.6B alaşımı ise yumuşak manyetik malzeme olarak kullanım alanı bulmaktadır. Elektrodeoksidasyon yöntemi ile yapılan sentezlemede başlangıç malzemesi olarak B₂O₃ ve diğer ilgili oksitler kullanılmıştır. Uygun oranda oksit tozların harmanlanması ve sinterlenmesi ile hazırlanan başlangıç malzemesi elektroliz hücresine katod olarak bağlanmış ve elektroliz işlemi 850-900 °C da CaCl₂ tuz banyosu içerisinde grafit anod kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmada Ti-TiB karışımı oksitlerinden doğrudan sentezlenebilmiş ancak TiBAI de aktif madde niteliğindeki TiB₂'nin sentezi düşük oksit ergime sıcaklığı nedeni ile mümkün olamamıştır. İkinci kompozisyon için yapılan çalışma başarılı sonuç vermiş ve ağırlıkça Fe - % 4,6 B oksitlerinden başarı ile indirgenmiştir. İndirgeme Fe₂O₃ve borik asidin 900 °C sinterlenmesi ile elde edilen oksit karışımının 850 °C'de katı halde, ergimiş CaCl₂ tuzu içerisinde elektrolizi ile sağlanmıştır. İşlem sonucu hedeflenen kompozisyon kristal yapıda başarı ile elde edilmiştir. Çalışma karmaşık kompozisyonlu ürünlerin oksit karışımlarından doğrudan sentezlenebileceğini göstermesi, ve bu şekilde klasik üretim yöntemlerine göre maliyet düşürücü potansiyeli nedeni ile önem arz etmektedir.

Anahtar Sözcükler: *Borik asit; Ferrobor; Elektrodeoksidasyon; TiBAI, TiB₂; Yumuşak Manyetik Malzemeler*

ABSTRACT

A study is carried out into the possibility of synthesizing TiBAl and Fe-4.6%B directly from their oxides. Of these TiBAl is a grain refiner used for casting of aluminum and aluminum alloys and Ti-4.6%B is a soft magnetic material used for transformer core or for other similar applications. The alloys were synthesized using the method of electro-deoxidation for which B_2O_3 and the other related oxides were used as the starting material. For this purpose, oxides were mixed in the right proportions and were sintered at temperatures around 900 °C. The oxide mixture connected to current collector as cathode were electrolyzed in a molten salt ($CaCl_2$) maintained at 850 °C using a graphite anode. It has been shown that the synthesis of Ti-TiB is possible from their oxides, but the composition which are richer in B such as TiB_2 , i.e. the active ingredient in TiBAl is not possible for the conditions employed in this work. The use of a salt which has much lower melting point than $CaCl_2$ would be necessary for the synthesis of TiB_2 or TiBAl. For the latter alloy, the electrodeoxidation, with parameters used in the present work, yielded the composition Fe-4.6%B. The deoxidation was achieved by mixing the boric acid with Fe_2O_3 which were then sintered at 900 °C electrolysed in $CaCl_2$ at 850 °C. The process yielded Fe-4,6%B powder in crystalline form. The study have demonstrated that the synthesis of boron bearing compounds are possible with processes which can be implemented on a smaller scale than the conventional ones.

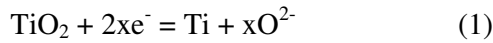
Keywords: *Boric acid; Ferrobor; Electro-deoxidation; TiBAl, TiB_2 ; Soft Magnetic Materials*

Elektrodeoksidasyon Yöntemi

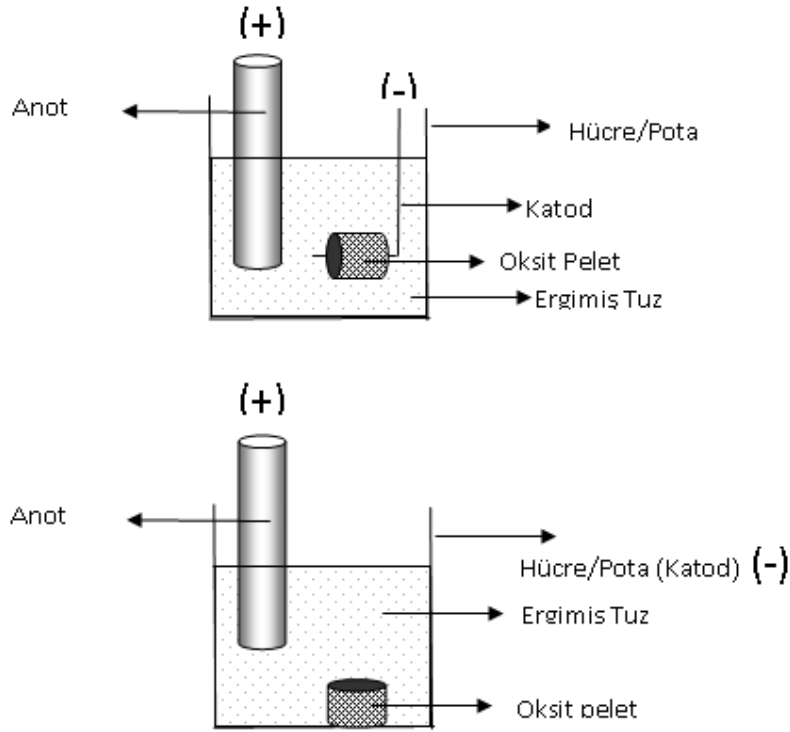
Elektro-deoksidasyon yöntemi, üretim metalurjisinde yaygınca bilinen ergimiş tuz elektrolizine benzerlik gösteren yeni bir teknolojidir. FFC - (Fray-Farthing-Chen)- prosesi olarak ta bilinen bu yöntem Fray ve diğerleri (2000) tarafından geliştirilmiştir.

Yöntem, titanyum özelinde, toz halindeki TiO_2 'in sinterlenerek peletlenmesini ve takiben hazırlanan bu peletin katı halde redüklenmesini- diğer bir ifade ile oksijeninin yapıdan atılmasını- içermektedir. Böyle bir redüklenmenin tuz ortamında elektrolizle mümkün olabileceği ilk kez Okabe ve diğerleri 1992 tarafından öne sürülmüştür. Yöntem, şematik olarak Şekil 1 de verilmektedir. Elektroliz hücrelerini gösteren bu şekilde, elektrolit çoğu kez $CaCl_2$ dür. Yaklaşık $850-900^{\circ}C$ çalıştırılan bu hücrede TiO_2 pelet katot olarak bağlanmaktadır. TiO_2 yapısındaki oksijen $CaCl_2$ içersinde belirli bir eriyebilirliğe sahip olmakta ve uygulanan potansiyel farkı ile ergimiş oksijen anottan (grafit) dışarı atılmaktadır. Okjienin tamamen dışarı atılması ile başlangıçta TiO_2 pelet, elektroliz işlemi sonunda Ti'ye dönüşmektedir.

Elektro-deoksiadasyon yöntemine ilişkin literatürde bilgi kısıtlıdır. Fray ve diğerleri, 2000, tarafından yapılan tekrarlı voltametri ve SEM çalışmaları oksijienin sistemden uzaklaştırılması sırasında CaO oluşmadığını, bunun yerine oksijenin katodda aşağıdaki reaksiyona göre iyonize olduğunu göstermektedir.



Bu çalışmada uygulanan voltaj değeri 3.0 V'dur. Bu değer $CaCl_2$ ayrışma potansiyeli olan 3.1 V'un birazcık altındadır. Nitekim sürecin başarılı olabilmesi ancak uygun nitelikli tuzun seçimi ile mümkündür. $CaCl_2$ seçimi, bu tuzun aşırı kararlılığı, diğer bir ifade ile, ayrışma potansiyelinin yüksekliği temelinde yapıldığı anlaşılmaktadır. Fray ve diğerleri bu çalışmalarında 0.25 μm TiO_2 tozlardan sinterlenmiş peleti 5-24 saatlik bir elektroliz sonucunda 12 μm tane büyüklüğünde saf Ti peletine dönüştürmüşlerdir. Bu işlemde, yaklaşık 10 mm boy x 10 mm çaplık pellet için başlangıçta $\sim 10^4$ A/m² lık bir akım yoğunluğu gözlenmiş, ancak akım yoğunluğu daha sonra düşmüştür.

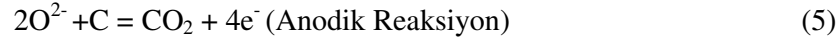
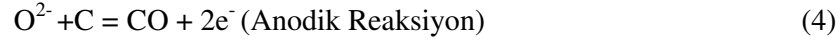
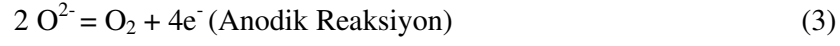
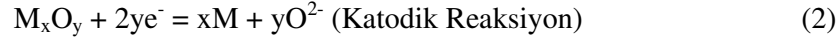


Şekil 1 Elektro-deoksidasyon Yöntemi (şematik) (Fray ve diğerleri 2003)

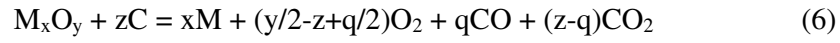
Fray ve diğerleri bu yöntemin esasını; oksijenin katodda iyonlaşması, takiben oluşan iyonun CaCl_2 de çözünmesi ve anoda taşınarak oradan dışarı atılması şeklinde izah etmektedirler. Vardıkları diğer önemli bir sonuç bu ve benzeri süreçlerde oksijenin pelet içerisindeki yayılım hızının önemli olduğu ve yöntemin başarısında belirleyici olabileceği şeklindedir(Fray 2004).

Yukarıda verildiği haliyle yöntemin üstünlüğü Muir Wood ve diğerleri (2003) tarafından yapılan çalışma ile ortaya çıkmaktadır. Muir Wood ve diğerleri(2003) bu yöntemle Ni_2MnGa bileşiğini oksitlerinden doğrudan üretmeyi başarmışlardır. Bu amaçla NiO , MnO_2 , and Ga_2O_3 tozları Ni_2MnGa denk gelecek oranlarda harmanlanmış ve sinterlenmiştir. Bu çalışmada voltaj yukarıdaki ile aynı seçilmiş (3V) ve işlem 26 saatte tamamlanmıştır. Akım yoğunluğu yukarıdakine benzer bir davranış göstermiştir .

Muir Wood ve diğerleri(2003)'ne göre elektrodeoksidasyon yönteminin esası aşağıdaki (modifiye edilmiş) anodik ve katodik reaksiyonlara bağlı olmaktadır.



Yukarıdaki reaksiyonlar sonuçta



toplam reaksiyonunu vermektedir. Muir Wood ve diğerlerine göre grafit yerine inert bir elektrod kullanımı durumunda CO₂ ve CO oluşumu engellenebilmekte ve bu durumda anodik reaksiyon sonucunda sistemde sadece oksijen oluşmaktadır.

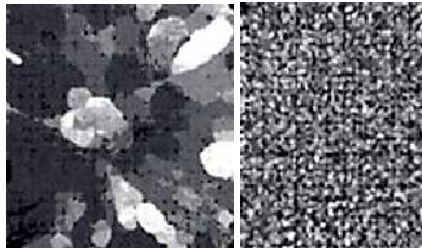
Elektrodeokidasyon yöntemi yukarıdaki örnekler dışında Nb(Yan ve diğerleri, 2002) ve Si (Jin ve diğerleri 2004), ilave olarak Nb₃Sn (Glowacki ve diğerleri 2003) intermetalikğin elde edilmesi amacıyla da kullanılmıştır.

TiBAI'in Elektro-Deoksidasyon Yöntemi ile Oksitlerinden Doğrudan Üretimi

Giriş

Tane inceltme, hemen hemen tüm katılma işlemlerinde başvurulan bir yöntemdir. Alüminyumda bu işlem çoğu kez TiBAI esaslı bileşiklerin sıvı metale katılması şeklinde uygulanmaktadır. İnceltici katılması ile alüminyumda oluşan yapı farklılığına bir örnek Şekil 2'de verilmektedir.

Katılma sırasında kullanılan TiBAI esaslı tane incelticiler farklı formlarda olabilmektedirler. Yaygın kullanım şekli inceltici çubuğun (10 mm çap) belirli bir hızda sıvı metale beslenmesi şeklindedir. Bu çubuklar çoğu kez yaklaşık 200 kg ağırlığında rulolar şeklinde üretilmektedir. Sürekli dökümde kullanılan bu yöntem metalin parti parti eritildiği dökümhanelerde farklılaşmakta, bu sefer inceltici parça çubuk şeklinde (0.5-1m boyunda) sıvı metale ilave edilmektedir. İkinci durumda incelticinin yumru olarak (0.2-3 Kg) veya parça olarak (6.5 kg) sıvı metale ilavesi de oldukça yaygınlık göstermektedir. Sanayiide yerleşmiş bu uygulamalar dışında incelticilerin sıvıya toz olarak ilavesini/enjekte edilmesini konu alan çalışmalar da mevcuttur. (Limmsneevichitr 2003).



Şekil 2 Alüminyumda döküm yapısı. Soldaki şekil inceltici katılmadan yapılan katılma yapısını, sağdaki ise incelticili yapıyı göstermektedir(Cooper ve diğerleri 2000).

Döküm sırasında kullanılacak tane inceltici miktarı yapılan üretimin ayrıntılarına bağlı olmakla beraber, çoğu kez 1-3 Kg/ton aralığındadır (Greer ve diğerleri 2003, Cooper 2000). Ülkemizde alüminyum ve alüminyum alaşımlarının üretiminin yaklaşık 200.000 ton/yıl olduğu düşünülür ise, bu tüketim oranı ülke genelinde senelik yaklaşık 200-250 tonluk bir inceltici tüketime işaret etmektedir.

TiBAl esaslı tane incelticilerin yapısında ana olarak iki bileşen mevcuttur. Bunlar TiB_2 ve Al_3Ti 'dir. TiB_2 genellikle mikron altı büyüklüklerde olmakta ve bu nedenle optik mikroskopta gözlenememektedir. Al_3Ti ise yaklaşık 30-50 μm boyutlarındadır. Burada gerçek tane inceltme fonksiyonu sıvı alüminyumda erimeyen TiB_2 tarafından gerçekleştirilmektedir. Al_3Ti sıvı alüminyumda erimekte ve bu bileşenin inceltimedeki etkisi dolaylı olmaktadır (Johnson ve diğerleri 1993, Cooper ve diğerleri 2000).

TiBAl esaslı tane inceltici alaşımlar genellikle Ti:B oranına göre sınıflandırılmaktadırlar. Sırf TiB_2 oluşumu için bu oranın 2.2 olması gerekmekte ancak çoğu incelticiler Al_3Ti oluşumunun mümkün kılınması için Ti ce daha zengin olarak üretilmektedirler. Tüketimin %70 ni oluşturan 5/1 kompozisyonu tipik olarak %5 Ti ve %1 B içermektedir. Tüketim açısından bunu 3/1 oranlı kompozisyon (%3 Ti, %1 B) takip etmektedir.

TiB_2 içeren tane inceltici alaşımlar değişik üretim teknikleriyle üretilebilmektedir. Aktif madde niteliğindeki TiB_2 , boron karbür (B_4C)'un titanyum dioksit (TiO_2) ile 2000°C de gerçekleşen katı hal reaksiyonu ile elde edilebilmektedir. Bununla beraber bu işlemde reaksiyon sonunda bir miktar B_4C ürün içerisinde kalmakta ve çoğu kez bir ayrıştırma işlemi gerekli olmaktadır. Ayrıca TiB_2 iri parçalar halinde elde edilmekte, ve bir öğütme (WC değirmenlerde) işlemi gerekli olmaktadır.

TiB_2 üretimindeki bu zorluklar nedeniyle, çalışmalar TiB_2 nin alüminyum içerisinde doğrudan üretimi üzerine yoğunlaşmıştır. Bu amaçla kullanılabilir ana olarak iki yöntem mevcuttur. Bunlardan biri B ve Ti içeren tuzların erimiş alüminyum ile reaksiyona sokulmasıdır. Murty ve diğerleri 1999 bu amaçla K_2TiF_6 ve KBF_6 tuzlarını kullanmışlar ve Al-5Ti-1B kompozisyonunu başarı ile elde etmişlerdir.

Tane inceltici kompozisyonların eldesinde diğer bir yöntem elemental tozların doğrudan reaksiyona sokulmasıdır. İntermetalik oluşum ısısından faydalanan bu yöntemde haramanlanan tozlar belirli bir sıcaklığa (900 °C) ısıtılmakta ve bu ısıtma ile tozlar kendiliğinden reaksiyona girmektedir. Nikitin ve diğerleri 1999 bu yöntemle farklı kompozisyonlarda TiBAl alaşımlarını sentezlemişlerdir.

Bu çalışma yukarıdakilerden farklı olarak TiBAl bileşiğinin oksitlerinden doğrudan sentezini hedeflemektedir. İlk aşamada Ti ve B bileşiklerinin oksitlerinden üretimi hedeflenmiş ve

kompozisyonun yukarıda verildiği şekli ile TiBAI'ye adaptasyonu takip eden evreye bırakılmıştır.

Malzeme ve Yöntem

Çalışmada kullanılan oksit malzemeler teknik kalite TiO_2 ve borik asit H_3BO_3 olarak temin edilmiştir. Toz halindeki bu malzemeler TiB_2 , Ti - 20at%B, Ti - 40at%B, ve Ti - 60at%B kompozisyonlarına denk gelecek şekilde değişik oranlarda harmanlanmıştır. Harmanlama işlemi hava ortamında "Spex" değirmeninde 30 dk süre ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen karışım, 110 MPa basınç altında preslenerek 15 mm çaplı peletler elde edilmiştir. Yaklaşık 2 gr ağırlığındaki pelet daha sonra yaklaşık $5^\circ C/dak$ hızla ısıtılarak borik asidin suyunu kaybetmesi sağlanmıştır. Bu şekilde $TiO_2 - B_2O_3$ karışımı $500^\circ C$ ve $900^\circ C$ (Ti - 20at%B için) sıcaklıklarında 1'er saat süre ile sinterlenmiş ve takiben fırında soğutulmuştur.

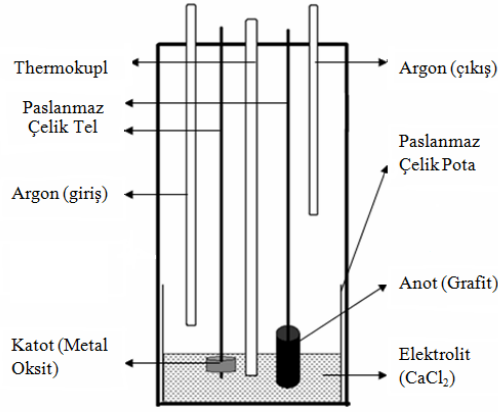
Hazırlanan pelet elektroliz işleminde katot olarak kullanılmıştır. Elektrolit olarak teknik kalite kalsiyum klorür tuzu kullanılmış, yaklaşık 1 kg ağırlığındaki tuz deney öncesi kontrollü olarak ısıtılmak sureti ile içerdiği sudan olabildiğince arındırılmıştır. Anot olarak grafit çubuk kullanılmıştır.

Elektroliz işlemi sızdırmaz özellikte imal edilmiş bir reaktör içine yerleştirilen paslanmaz çelik pota içerisinde yapılmıştır, Şekil 3. Hücre, paslanmaz çelik tellerle bağlı iki katot ve bir anod (grafit) içermektedir. Katotlardan biri boş olarak ön elektroliz amacı ile sisteme dahil edilmiştir. Reaktör elektrot girişlerine ek olarak, tuz sıcaklığını takip ve kontrolü için bir ısı-çift girişi ve reaktör içi atmosfer kontrolü için biri giriş biri çıkış olmak üzere iki adet gaz bağlantısı içermektedir. Tuz banyosunun sıcaklığı potayı çevreleyen bir fırın ve buna bağlı bir kontrolör yardımı ile denetlenmiştir..

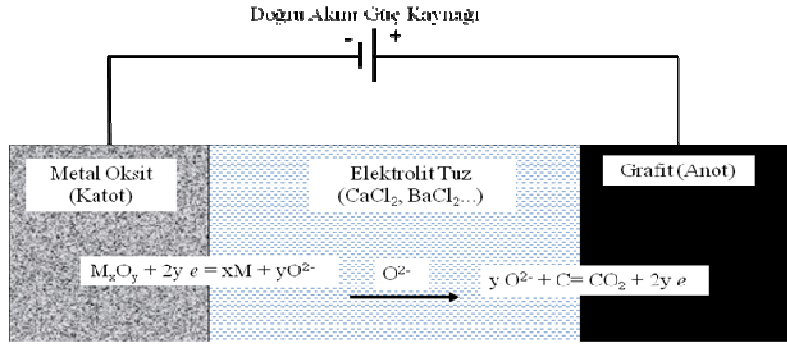
Elektroliz, sabit gerilim altında bir düşük voltaj DC güç kaynağı kullanılmak sureti ile gerçekleştirilmiştir. Akım değerleri bu güç kaynağı üzerinden bir dizüstü bilgisayara kaydedilmek sureti ile takip edilmiştir.



(a)



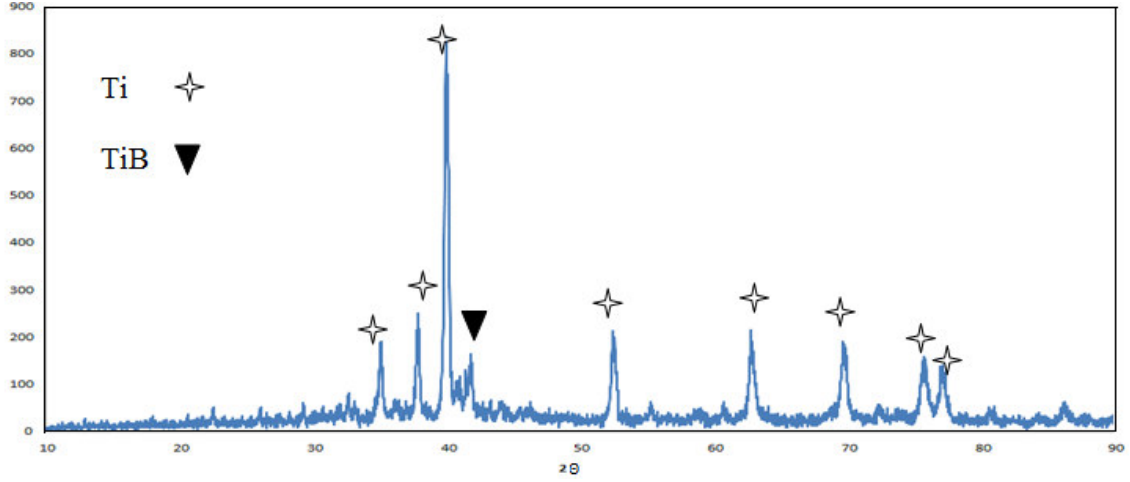
(b)



(c)

Şekil 3 Katı hal oksijen giderme test düzeneği; a) genel görünüm, b) elektroliz hücresinin şematik gösterimi, c) Elektro-deoksidasyon yönteminin şematik gösterimi

Gerçek deneye geçmeden önce tuzda kalan suyun giderilmesi ve sistemde olabilecek diğer “kirliliklerin uzaklaştırılması amacıyla ön-elektroliz işlemi uygulanmıştır. Bu işlem 850 °C’de yedek katodun daldırılması ile grafit anotla 3.0 V gerilim altında 8 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Bu işlem sonrası yedek katot tuz banyosu üzerine çekilmiş ve oksit peletin bağlı olduğu katot tuza daldırılmak sureti ile -ara verilmeden- elektroliz işlemine geçilmiştir. Elektroliz işlemi 3.1 V gerilim altında 12 saat süre ile sürdürülmüştür. Deney sonunda pelet tuz banyosu üzerine çekilmiş ve argon atmosferi altında fırında soğumaya bırakılmıştır. Reaktör açılarak pelet çıkartılmış ve üstündeki birikintiler oda sıcaklığında çeşme suyu ile yıkanmıştır. Arta kalan pelet 100 °C’de kurutulmuş ve inceleme öncesi havanda öğütülmüştür.



Şekil 4 $TiO_2 + 0.1$ mol B_2O_3 oksit numunesinde elektroliz sonrası X-ışınları kırınım diyagramı.

Ti - 20at%B kompozisyonundaki numune, proses için daha önce verilen diğer değişkenler ve ekipman sabit tutulmak suretiyle $900^{\circ}C$ 'de, 3.1 V gerilim altında 48 saat boyunca indirgenmiştir.

Bulgular ve Tartışma

Daha önce belirtildiği gibi TiB_2 bileşiği TiBAI esaslı tane incelticilerin ana bileşenidir. Bu nedenle TiBAI üretimi için öncelikle TiB_2 bileşiğinin sentezlenmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla TiB_2 için gereken oranlarda -birer mol oranında- $TiO_2 - B_2O_3$ oksitleri karıştırılmıştır. Karışım $500^{\circ}C$ 'ye sinterleme amacıyla ısıtılmıştır. B_2O_3 'un düşük ergime sıcaklığı nedeni numunenin bu ısıtma sonucu kısmen eridiği ve pelet şeklini kaybettiği gözlemlenmiştir.

Numune şeklinin muhafazasının mümkün olup olmadığını irdelemek amacıyla, B içeriği TiB_2 'den daha düşük olan bir dizi numune hazırlanmıştır; Bu numuneler Ti - 20at%B, Ti - 40at%B, ve Ti - 60at%B kompozisyonlarında oluşturulmuştur. Yapılan ısıtma işlemi, Ti - 20at%B kompozisyonu hariç diğer kompozisyonların $500^{\circ}C$ 'de erimeye başladığını göstermiştir. Ti - 20at%B kompozisyonu ($TiO_2 + 0.10$ mol B_2O_3) başarı ile sinterlenmiş ve numune şeklini $900^{\circ}C$ 'ye kadar muhafaza edebilmiştir.

TiO₂+ 0.10 mol B₂O₃ karışımının 900 °C sinterlenmesi ile elde edilen numune 900 °C de 48 süre ile 3.1 volt altında indirgenmiştir. Elektroliz sonrası elde edilen x-ışınları kırınımı şekil 4'de verilmektedir.

Görüldüğü gibi burada öngörüldüğü şekli ile TiB₂ kompozisyonunun TiO₂+B₂O₃ karışımından eldesi karışımın düşük ergime sıcaklığı nedeni ile mümkün gözükmemektedir. Burada başvurulabilecek bir yöntem elektrolizde CaCl₂ yerine düşük ergime sıcaklıklı başka bir tuzun kullanılmasıdır Bu şekilde elektroliz işleminin burada kullanılan 900 °C yerine daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi mümkün olabilecektir. Örneğin saf CaCl₂ yerine CaCl₂ – NaCl ötektik kompozisyonunun kullanılması ile tuz ergime sıcaklığı 771 °C den 504 °C çekilebilmektedir.

Sonuç

Bu çalışmanın TiBAl üretimini hedefleyen kısmı ancak kısmen başarılı olmuştur. Bu çalışmada esas alınan çalışma koşullarında Ti+TiB karışımının eldesi mümkün olabilmiş ancak TiBAl'nin tane inceltici olarak işlev gören TiB₂ aktif içeriğini oluşturmak sentezlenmesi ı gereken oksit peletin düşük ergime sıcaklığı nedeni ile mümkün olamamıştır. Ana hedefin TiBAl olması ve bu malzemenin ağırlıklı kısmının Al dan oluşması düşük ergime sıcaklığını çözülmesi gereken bir sorun olarak öne çıkartmaktadır. Bu açıdan B₂O₃'un ergime sıcaklığının altında (450 °C) işlev görecekt uygun nitelikte bir tuzun tespiti önem kazanmaktadır.

Ferroborun Elektro-Deoksidasyon Yöntemi ile Oksitlerinden Doğrudan Üretimi

Giriş

Halen Ülkemizde Ferrobor'un tüketimi son derece sınırlıdır. Bununla birlikte Fe-B özellikle transformatör sacları olarak yaygın tüketim potansiyeline sahiptir. Fe-B esaslı amorf veya nanokristal saclar transformatör yapımında geleneksel olarak kullanılan silisli sacların yerine kullanılabilirler. Amorf veya nanokristal yapıları ile bu saclarda enerji kayıpları silisli saclara oranla %30-80 daha düşük olabilmektedir(Das ve diğerleri 1997). Halen söz konusu saclar Amerika'da Metglas firmasının ve Japonya'da Nippon Amorphous Metals Co., Ltd. tarafından üretilmektedir. Kompozisyon çoğu kez % 80 demir içermekte geriye kalan elementler ağırlık sırasına göre B, Si ve C olmaktadır.

Çoğu kez hızlı katılaştırma yöntemleri ile üretilen söz konusu malzemelerde son yıllarda önemli bir değişiklik amorf veya nanokristal yapıların ince kesit yerine nispeten daha kalın kesitlerde üretilebilmesidir(Akdeniz 2003). Bu yapıdaki malzeme çoğu kez Fe- $\% \approx 4$ B ötektik kompozisyonuna dayalı olmakta ve yakın kompozisyonlarda nispeten kalın (1-2 mm lik) kesitler rahatlıkla üretilebilmektedir (Gürbüz 2004).

Çelik endüstrisinde alaşımlama amacıyla kullanılan Ferrobor çoğu kez borik asidin düşük karbonlu çelikler ile karbotermik reaksiyonu sonucu elde edilmektedir. Ferrobor'un üretimi konusunda Ülkemizde de yürütülen araştırma çalışmaları mevcuttur(Yücel ve diğerleri, 1996). Bununla birlikte bu çalışmada uygulanan üretim yöntemi (elektro-deoksidasyon) nitelik olarak klasik proseslerden çok farklı olduğundan bu çalışmaların ayrıntısına burada değinilmeyecektir.

Bu çalışma, yumuşak manyetik uygulamalar için Fe- ağırlıkça % 4,6 B üretimini hedeflemekte amaçlanan kompozisyonun Fe₂O₃ ve borik asitten tek adımda üretiminin mümkün olabilirliğini irdelemektedir.

Malzeme ve Yöntem

Çalışmada kullanılan oksit malzemeler teknik kalite Fe_2O_3 ve borik asit H_3BO_3 olarak temin edilmiştir. Toz halindeki bu malzemeler Fe-% 4,6 B kompozisyonuna denk gelecek oranlarda karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi hava ortamında “Spex” değirmeninde 30 dk süre ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen karışım, 110 MPa basınç altında preslenerek 15 mm çaplı peletler elde edilmiştir. Yaklaşık 2 gr ağırlığındaki pelet daha sonra yaklaşık 5 °C /dak hızla ısıtılarak borik asidin suyunu kaybetmesi sağlanmıştır. Bu şekilde Fe_2O_3 - B_2O_3 karışımı 900 °C’de 1 saat süre ile sinterlenmiş ve takiben fırında soğutulmuştur.

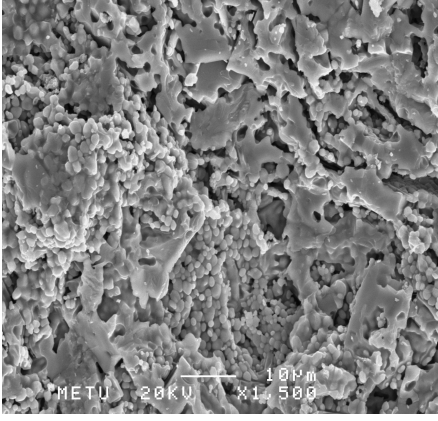
Hazırlanan pelet elektroliz işleminde katot olarak kullanılmıştır. Elektroliz işleminin ayrıntıları yukarıda verilmiştir. Bu çalışmadaki tüm deneyler 850 °C sıcaklıkta ve 3.1 Volt altında gerçekleştirilmiştir

Bulgular ve Tartışma

Sinterlenme işlemi sonrası pelette oluşan yapı Şekil 5’de verilmektedir. Yapı iki fazlı bir oluşuma işaret etmektedir. Aynı yapıdan elde edilen x-ışını kırınım diyagramı Şekil 6’da verilmektedir. Diyagram, sadece Fe_2O_3 fazına ait kırınımları içermektedir. Fe_2O_3 - B_2O_3 sistemi için Çam ve Timuçin 2004 tarafından verilen denge diyagramı bu çalışmada kullanılan karışım için 900 °C de Fe_2O_3 - BFe_3O_6 fazlarını, oda sıcaklığında ise Fe_2O_3 – $BFeO_3$ fazlarının kararlı olduğunu göstermektedir. Yapıda $BFeO_3$ fazı gözlenmemiştir. Bu durum büyük bir ihtimalle 1 saatlik sinterleme süresinin seçilen sıcaklıkta demir borat oluşumu için yeterli olmamasından kaynaklanmaktadır. Yapılan bu gözlemler oda sıcaklığında sinterlenmiş peletin Fe_2O_3 ve amorf yapıdaki B_2O_3 ten oluştuğuna işaret etmektedir .

Deney sırasında kaydedilen akım-zaman grafiği Şekil 7’de verilmektedir. Grafik, akımın önce hızla arttığını ve bir kaç saniye içersinde bir tepe noktasına eriştikten sonra düştüğünü ve zamanla 0.5 A’e yakın bir plato değerinde sabitlendiğini göstermektedir. Gözlemlenen hızlı akım artışı oksit yüzeylerin ilk aşamadaki hızlı metalleşmesine bağlanmaktadır.(Fray & Chen, 1999).

Akım-zaman grafiğinde oluşan düşüşler bazı durumlarda işlemin seyri hakkında bilgi verebilmektedir. Bu nedenle Şekil 7’de verilen deney 3.5 saat sonra kesilmiş ve pelet ayrıntılı faz incelemesine tabii tutulmuştur. Yapılan inceleme pelette indirgenmiş demire ek olarak iki

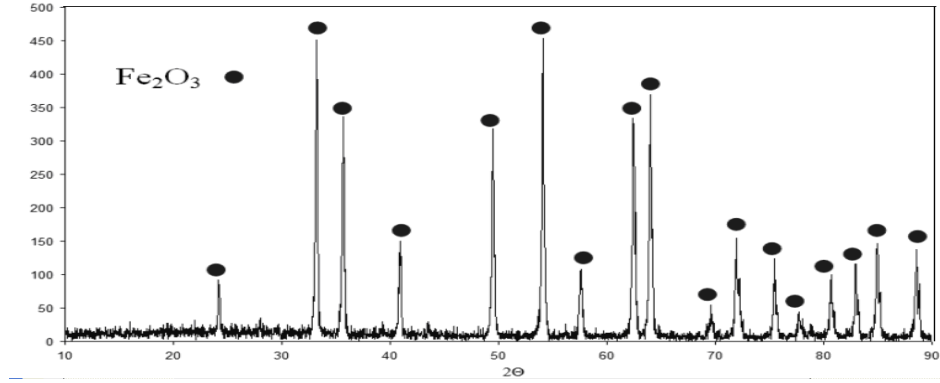


(a)

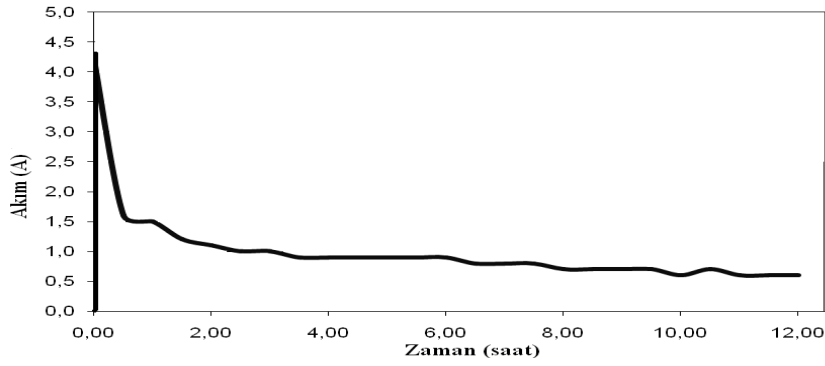


(b)

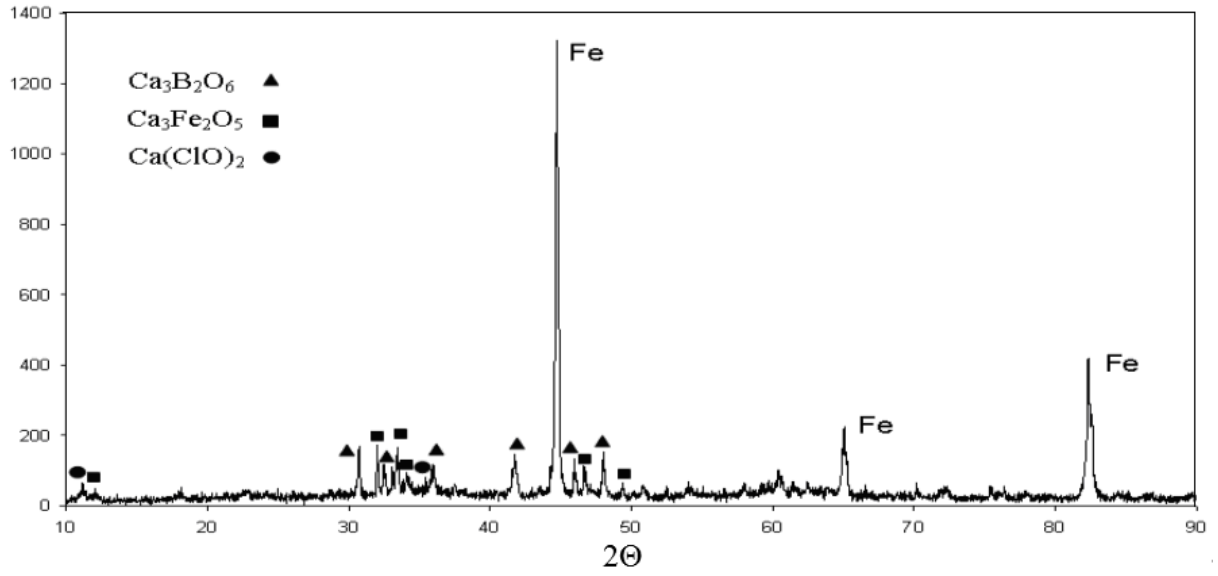
Şekil 5 Sinterlenmiş peletde tarama elektron mikroskobu ile tespit edilen a) ikincil elektron , b) geri saçılmış elektron görüntüleri. Görüntüler iki fazlı bir yapıya işaret etmektedir.



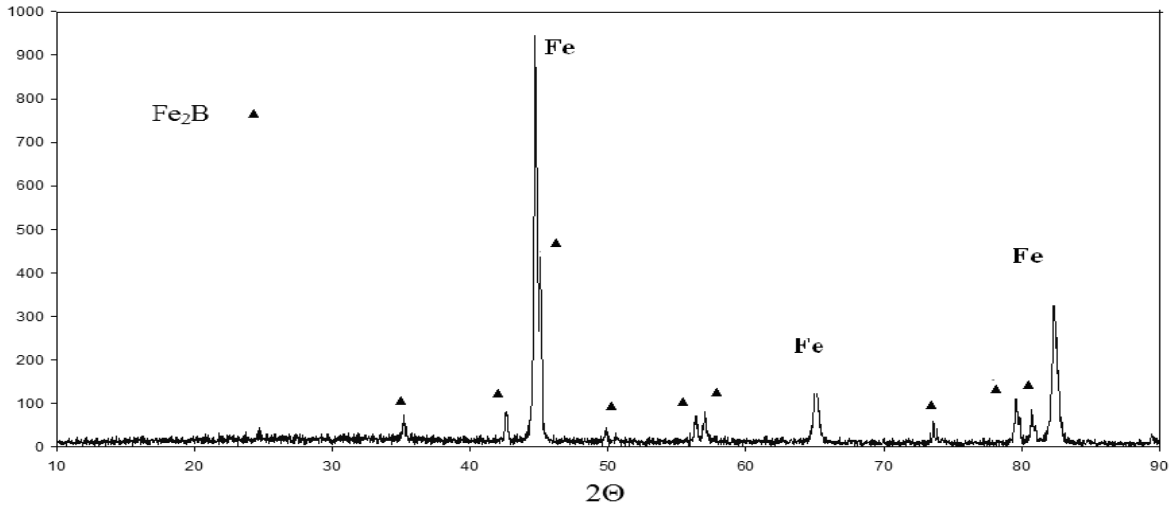
Şekil 6 Sinterleme sonrası Fe_2O_3 - B_2O_3 peletinde X-Işınları Kırınımı (Cu $K\alpha$)



Şekil 7 Fe_2O_3 - B_2O_3 peletinde oksijen giderme sırasında (850 °C, 3.1 Volt) oluşan Akım –Zaman grafiği.



Şekil 8 Kısmen indirgenmiş palette tespit edilen X-Işınları Kırınımı (Cu K α). Indirgeme 850 °C'de 3.1 Volt altında 3.5 saat süre ile yapılmıştır.



Şekil 9 İndirgeme sonrası elde edilen üründe tespit edilen X-Işınları Kırınımı (Cu K α). İndirgeme 12saat süre ile 850 °C, 3.1 Voltta yapılmıştır. Yapı Fe ve Fe₂B'den oluşmaktadır.

Çizelge 1 Fe₂O₃, B₂O₃ oksit sistemlerin bozunma potansiyel değerleri.

<u>Tepkime</u>	<u>850 °C'de Bozunma Potansiyeli</u>
Fe ₂ O ₃ + 3/2 C = 2 Fe + 3/2 CO ₂	-0,1 V
B ₂ O ₃ + 3/2 C = 2 B + 3/2 CO ₂	0,69 V

fazın varlığına işaret etmektedir, Şekil 8. Bunlar Ca₃Fe₂O₅ ve Ca₃B₂O₆ fazlarıdır. 850 °C de ilgili olabilecek reaksiyonların oluşum potansiyeli Çizelge 1'de verilmektedir. Bu değerler Fe₂O₃'ün indirgenmesinin B₂O₃'ten daha kolay olacağına işaret etmektedir. 12 saatlik elektroliz sonrası elde edilen üründe tespit edilen X-ışınları diyagramı Şekil 9 da verilmektedir. Diyagram yapının Fe ve Fe₂B olmak üzere iki fazdan oluştuğunu göstermektedir, Burada oluşan ikinci faz büyük bir ihtimalle önceden indirgenen Fe ile takiben indirgenen B'nin indirgeme olur olmaz reaksiyona girmesi ile oluşmaktadır.

Sonuç

Yumuşak manyetik malzeme geliştirmek amacıyla yapılan bu çalışmada ağırlıkça Fe-%4,6 B kompozisyonunda ferrobör alaşımı oksitlerinden başarı ile indirgenmiştir. İndirgeme Fe₂O₃ ve borik asidin 900 °C sinterlenmesi ile elde edilen oksit karışımının 850 °C'de katı halde, ergimiş CaCl₂tuzu içersinde elektrolizi ile sağlanmıştır. İşlem sonucu hedeflenen kompozisyon kristal yapıda başarı ile elde edilmiştir. Çalışma karmaşık kompozisyonlu ürünlerin oksit karışımlarından doğrudan sentezlenebileceğini göstermesi, ve bu şekilde klasik üretim yöntemlerine göre maliyet düşürücü potansiyeli nedeni ile önem arz etmektedir.

SONUÇ

Bu çalışma TiBAI ve Ferrobor(Fe-%4.6B) un oksitlerinden doğrudan sentezini konu almaktadır. Bu malzemelerden TiBAI alüminyum ve alüminyum alaşımlarının dökümünde tane inceltici olarak, Fe-%4.6B alaşımı ise yumuşak manyetik malzeme olarak kullanım alanı bulmaktadır. Elektrodeoksidasyon yöntemi ile yapılan sentezlemede başlangıç malzemesi olarak B₂O₃ ve diğer ilgili oksitler kullanılmıştır. Uygun oranda oksit tozların harmanlanması ve sinterlenmesi ile hazırlanan başlangıç malzemesi elektroliz hücresine katod olarak bağlanmış ve elektroliz işlemi 850-900 °C da CaCl₂ tuz banyosu içerisinde grafit anod kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmada Ti-TiB karışımı oksitlerinden doğrudan sentezlenebilmiş ancak TiBAI de aktif madde niteliğindeki TiB₂'nin sentezi düşük oksit ergime sıcaklığı nedeni ile mümkün olamamıştır. İkinci kompozisyon için yapılan çalışma başarılı sonuçlar vermiş ve ağırlıkça Fe-%4,6 B bileşimi oksitlerinden başarı ile indirgenmiştir. İndirgeme Fe₂O₃ ve borik asidin 900 °C sinterlenmesi ile elde edilen oksit karışımının 850 °C'de katı halde, ergimiş CaCl₂ tuzu içerisinde elektrolizi ile sağlanmıştır. İşlem sonucu hedeflenen kompozisyon kristal yapıda başarı ile elde edilmiştir. Çalışma karmaşık kompozisyonlu ürünlerin oksit karışımlarından doğrudan sentezlenebileceğini göstermesi, ve bu şekilde klasik üretim yöntemlerine göre maliyet düşürücü potansiyeli nedeni ile önem arz etmektedir.

REFERANSLAR

- CHEN G. Z., Fray D. J., Farthing, T. W., Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten calcium chloride, *Nature* **407**, 361-364 (2000)
- COOPER P., Jacop A. and Detomi A., Additive Developments in the aluminium industry, 1st International Congress of the Aluminium Industry, Sao Paulo, Brazil (2000)
- DAS S.K, Bye R.L., Barth E.P., Spaepen F., Ramanan V.R.V., Vu T., Processing of thick ductile metallic glass, *Mat Sci and Eng A* **226**, 15 (1997)
- FRAY D.J., Farthing T.W., Chen G. Z., Removal of oxygen from metal oxides and solid solutions by electrolysis in a fused salt, *Inter. Pub. No.* WO9964638 (1999)
- GLOWACKI B.A. Fray D.J., Yan X-Y., Chen G., Superconducting Nb₃Sn intermetallics made by electrochemical reduction of Nb₂O₅-SnO₂ oxides *Physica C*, **387**, 242-246 (2003)
- JOHNSON, M., Backerud L., Sigworth G.K., Study of the mechanism of grain refinement of aluminum after additions of Ti containing and B-containing master alloys *Met. Trans. A* **24**, 481-491 (1993)
- LIMMANEEVICHITR C., Eidhed W., Novel Technique for grain refinement in aluminum casting by Al-Ti-B powder injection *Mater. Sci. Eng, A* **355**, 174:179, (2003)
- MURTY B.S., Kori S.A., Venkateswarlu K., Bhat R.R. Chakraborty M. Manufacture of Al-Ti-B Master alloys by the reaction of complex halide salts with molten aluminium *J Mater Process Techn*, **89-90**, 152-158 (1999)
- NIKITIN V.I., Wanqi J.I.E., Kandalova E.G., "Preparation of Al-Ti-B grain refiner by SHS technology" *Scripta Mater*, **42**, 561-566 (2000)
- MUIR WOOD, A.J., Copcutt, R.C., Chen, G.Z. & Fray, D.J., Electrochemical fabrication of Nickel Manganese Gallium alloy powder *Adv. Eng. Mater.* **5**, 650-653 (2003)
- OKABE T.H., Oishi T., Ono K., Deoxidation of titanium aluminide by Ca-Al alloy under controlled aluminium activity, *Met. Trans. B* **23**, 5, 583-590 (1992)

PEHLİVANOĞLU M.K., Akdeniz M.V., Bor A.S., Structural characterization of iron-based bulk metallic glass alloys produced by centrifugal casting , *Chem Eng. Comm.*, **190**, 925-935, (2003)

YAN X.Y. and Fray D.J., Production of Niobium Powder by Direct Electrochemical Reduction of Solid Nb₂O₅ in a Eutectic CaCl₂-NaCl Melt, *Metallurgical and Materials Transactions B* **33B**, 685-693 (2002)

YÜCEL O., Çınar F., Addemir O., Tekin A., The preparation of ferroboron and ferrovanadium by aluminothermic reduction, *High Temperature Materials and Processes* **15**, 1-2, 103-109 (1996)

TÜBİTAK

PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje No: 105M352
Proje Başlığı: Bor Esaslı Alaşım ve Bileşiklerin Elektro-Deoksidasyon Yöntemi ile Oksitlerinden Doğrudan Üretimi
Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar: Prof. Dr. Tayfur Öztürk, Prof. Dr. İshak Karakaya, Doç Dr. Kadri Aydınol
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: Orta Doğu Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü 06531 Ankara
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: TÜBİTAK, Atatürk Bulvarı 221 Kavaklıdere, 06100 ANKARA
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 01.08.2006 – 01.08.2007
Öz (en çok 70 kelime) Bu çalışma TiBAl ve Ferrobor (Fe - %4.6 B) un oksitlerinden doğrudan sentezini konu almaktadır. Bu malzemelerden TiBAl alüminyum ve alüminyum alaşımlarının dökümünde tane inceltici olarak, Fe-%4.6B alaşımı ise yumuşak manyetik malzeme olarak kullanım alanı bulmaktadır. Elektrodeoksidasyon yöntemi ile yapılan sentezlemede başlangıç malzemesi olarak B ₂ O ₃ ve diğer ilgili oksitler kullanılmıştır. Uygun oranda oksit tozların harmanlanması ve sinterlenmesi ile hazırlanan başlangıç malzemesi elektroliz hücresine katod olarak bağlanmış ve elektroliz işlemi 850-900 °C da CaCl ₂ tuz banyosu içerisinde grafit anod kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmada Ti-TiB karışımı oksitlerinden doğrudan sentezlenebilmiş ancak TiBAl de aktif madde niteliğindeki TiB ₂ 'nin sentezi düşük oksit ergime sıcaklığı nedeniyle mümkün olamamıştır. İkinci kompozisyon için yapılan çalışma başarılı sonuç vermiş ve ağırlıkça Fe - % 4,6 B oksitlerinden başarı ile indirgenmiştir. İndirgeme Fe ₂ O ₃ ve borik asidin 900 °C sinterlenmesi ile elde edilen oksit karışımın 850 °C'de katı halde, ergimiş CaCl ₂ tuzu içerisinde elektrolizi ile sağlanmıştır. İşlem sonucu hedeflenen kompozisyon kristal yapıda başarı ile elde edilmiştir. Çalışma karmaşık kompozisyonlu ürünlerin oksit karışımlarından doğrudan sentezlenebileceğini göstermesi, ve bu şekilde klasik üretim yöntemlerine göre maliyet düşürücü potansiyeli nedeniyle önem arz etmektedir.
Anahtar Kelimeler: Borik asit; Ferrobor; Elektrodeoksidasyon; TiBAl, TiB ₂ ; Yumuşak Manyetik Malzemeler