

## TaB/TaB<sub>2</sub> Tozlarının Mekanokimyasal Sentezleme ile Üretimi ve Karakterizasyonu

Sıddıka MERTDİNÇ<sup>1</sup>, Duygu AĞAOĞULLARI<sup>2</sup>, M. Lütfi ÖVEÇOĞLU<sup>3</sup>

<sup>1,2,3</sup> Istanbul Technical University, Chemical and Metallurgical Engineering Faculty, Metallurgical and Materials Engineering Department, Particulate Materials Laboratories (PML), 34469 Maslak, Istanbul, Turkey.

e-posta: mertdinc@itu.edu.tr ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-2376-2062>, bozkurtdu@itu.edu.tr, ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-0623-5586>, ovecoglu@itu.edu.tr ORCID ID <http://orcid.org/0000-0002-1536-4961>

Geliş Tarihi: 27.08.2019; Kabul Tarihi: 25.09.2019

### Öz

Bu çalışmada, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Mg başlangıç tozları kullanılarak mekanokimyasal sentezleme ve takibindeki liç işlemiyle TaB/TaB<sub>2</sub> tozları üretilmiştir. Mekanokimyasal sentezleme süreçlerinde, başlangıç toz karışımlarının bileşimi ve öğütme süresi, proses parametreleri olarak incelenmiştir. Stokiyometrik oranda ve ağırlık % 50 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ağırlık % 75 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve ağırlık % 50 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mg fazla miktarlarda kullanılarak farklı harmanlar hazırlanmıştır. Hazırlanan farklı toz harmanları, 8 sa, 10 sa ve 12 sa yüksek enerjili öğütücüde (1200 devir/dk) bilya/toz oranı 10/1 olacak şekilde öğütülmüştür. Sertleştirilmiş çelik öğütücü kaplar ve bilyalar kullanılmıştır. Toz karışımları, öğütücü kaplara kapalı ortam kutusu içerisinde Ar atmosferi altında yerleştirilmiştir. Öğütme sonrasında, sentezlenen tozlar tepkime yan ürünü olan MgO içermektedir. 6 M HCl asit ile yapılan liç işlemi sonucunda MgO uzaklaştırılarak, sadece TaB ve TaB<sub>2</sub> tozları elde edilmiştir. Sentezlenen tozların faz analizleri X-ışınları difraktometresi (XRD) kullanılarak yapılmıştır. Sentezlenen tozların mikroyapısı taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile analiz edilmiştir. Ayrıca, toz numunelerin mikroyapısal karakterizasyonu kapsamında, enerji dağılımlı spektrometre (EDS) analizleri ve elementel haritalama gerçekleştirilmiştir. Tozların partikül boyutları ise, lazer partikül boyutu ölçüm cihazı ile belirlenmiştir. Karakterizasyon çalışmaları sonucunda, mekanokimyasal sentezleme ve takibindeki liç işlemiyle TaB/TaB<sub>2</sub> tozlarının sentezi gerçekleştirilmiştir. Stokiyometrik oranda hazırlanan harmanlar öğütüldüğünde büyük oranda TaB fazı oluşmuştur. Harman karışımı fazla B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içerdiğinde TaB<sub>2</sub> fazının baskın olduğu görülmüştür.

### Anahtar kelimeler

Mekanokimyasal sentezleme; Liç; Tantal borür; Faz analizleri; Mikroyapısal karakterizasyon.

## Mechanochemical Synthesis and Characterization of TaB/TaB<sub>2</sub> Powders

### Abstract

In this study, TaB/TaB<sub>2</sub> powders were obtained via mechanochemical synthesis and leaching processes using Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Mg powders as initial materials. The composition of initial powder blends and milling time were investigated as proses parameters during mechanochemical synthesis. Powder blends were prepared in stoichiometric amounts and excess amounts of 50 wt.% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 75 wt.% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 50 wt.% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mg. Powder blends were milled using high-energy ball mill (1200 rpm) with 10/1 ball-to-powder weight ratio. Hardened steel vials and balls were used for milling media. Powder blends were loaded into milling vials in a glove box under Ar atmosphere. After milling, synthesized powders contained MgO phase as the by-product of the reaction. The unwanted MgO phase was removed by 6 M HCl leaching, yielding only TaB and TaB<sub>2</sub> powders. Phase analysis of the synthesized powders was carried out using an X-ray diffractometer (XRD). Microstructural investigations of the synthesized powders were conducted using a scanning electron microscope (SEM). Additionally, energy dispersive spectrometer (EDS) analysis and elemental mappings were also performed for microstructural characterization. Particle sizes of the powders were determined by using a laser particle size measurement device. According to the characterization studies, resultant powders comprise a mixture of TaB and TaB<sub>2</sub> phases. Synthesized powders that milled from the stoichiometric amount of blends included major TaB phase. However, when the blended powders included excess amount of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

### Keywords

Mechanochemical synthesis; Leaching; Tantalum borides; Phase analysis; Microstructural characterization

## 1. Giriş

Tantal borürler, diğer geçiş metali borürleri (TiB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub>, HfB<sub>2</sub>, NbB<sub>2</sub>, NbB, VB, vb.) gibi yüksek ergime noktası, sertliği, aşınma ve korozyon direnci, ısı ve elektriksel iletkenliğinden dolayı yüksek sıcaklık uygulamaları için kullanılmaya elverişli malzemelerdir (Gürcan et al. 2019; Musa et al. 2011; Silvestroni et al., 2012; Yeh & Huang, 2014; Zhang, Hilmas, & Fahrenholtz, 2008). Güneş enerjisi sistemlerinde, nükleer santrallerde, havacılık ve uzay uygulamalarında tercih edilen malzemelerdendir (Gürcan et al., 2019; Zoli et al. 2018). Ta-B sistemi; TaB<sub>2</sub>, Ta<sub>3</sub>B<sub>4</sub>, TaB, Ta<sub>2</sub>B ve Ta<sub>3</sub>B olmak üzere 5 farklı faz içermektedir. Bunlardan TaB ve TaB<sub>2</sub> kararlı olan fazlardır (Al Zain and Masoudi 2017; Jalaly and Gotor 2018; Zhang et al. 2008). TaB<sub>2</sub> yüksek ergime noktasına (3200°C) sahiptir. Hekzagonal kristal yapıda (P6/mmm), yoğunluğu 12,6 g/cm<sup>3</sup> ve sertliği ise 24,5 GPa'dır. Ayrıca yüksek korozyon direncine, kimyasal kararlılığa sahip olması, ısı ve elektrik iletkenliğinin iyi olmasından dolayı yüksek sıcaklık gerektiren uygulamalarda ve kesici takımlarda tercihen kullanılmaktadırlar (Ren et al. 2017; Yeh and Huang 2014; Zhang et al. 2008). TaB ise 14,2 g/cm<sup>3</sup> yoğunluğa, 23,1 GPa sertliğe, 2040°C ergime noktasına sahip hekzagonal yapıda (P6<sub>3</sub>/mmc) bir fazdır (Zhao and Wang 2009).

Tantal borür sentezi için yapılmış çalışmalarda farklı üretim yöntemleri kullanılmıştır. Katı fazda üretim yöntemlerinden olan karbotermal sentezleme, borotermal sentezleme, yanma sentezi ve SPS tekniği ile Ta-B tozları sentezlenmiştir (Guo et al. 2017; Gürcan et al. 2019; Ren et al. 2017; Taha et al. 2018). Laszkiewicz-Łukasik ve diğerleri (2016) yaptığı çalışmada, Ta ve B tozlarını kullanarak spark plazma sinterleme ile TaB<sub>2</sub> sentezlemişlerdir (Laszkiewicz-Łukasik et al. 2016). Yeh ve diğerleri (2014) ise TaB-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve TaB<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kompozit

tozlarını mekanokimyasal yollarla sentezlemiştir. Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Al-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B başlangıç harmanlarından kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi ile borotermik indirgeme sonucu TaB-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve TaB<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazları sentezlenmiştir (Yeh and Huang 2014). Alüminotermik reaksiyonlar sonucu elde edilen borür fazının saf olarak kazanılması zor olduğundan magnezyotermik tepkimeler kullanılmaktadır (Jalaly and Gotor 2018). Bir başka çalışmada, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-B-Mg tozları kullanılarak borotermal indirgeme ile sentezleme incelenmiştir ve yan ürün olarak oluşan MgO asit liçi ile uzaklaştırılmıştır (Jalaly and Gotor 2018). Gürcan ve diğerleri (2019) ise yaptığı çalışmada başlangıç tozları olarak Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mg kullanarak öğütme ve takibindeki tavlama ile Ta borür tozları üretmiştir. Değişen öğütme süresi (1, 3, 5 ve 7 sa), öğütme ortamı (çelik, WC, ZrO<sub>2</sub> öğütme kabı) ve tavlama sıcaklığını (1350 ve 1650°C) inceleyerek oluşan fazları optimize etmeye çalışmışlardır. Isıl işlem sırasında grafit pota kullanılmasından kaynaklı TaC fazı içeren TaB<sub>2</sub> tozları sentezlenmiştir (Gürcan et al., 2019).

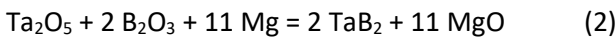
Metal oksitler, bor oksit (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ve Mg kullanılarak magnezyotermik tepkimeler sonucunda pek çok borür fazı mekanokimyasal sentezleme ve takibindeki liç işlemi ile üretilmiştir (Ağaoğulları, et al. 2015; Ağaoğulları et al. 2012; Balcı et al. 2016; Mertdinç et al. 2018). Mekanokimyasal sentezlemede, hazırlanan harman karışımları yüksek enerjili öğütücüde öğütüldüğünde bilyalar, öğütme kabı ve tozlar arasındaki etkileşim ile açığa çıkan sıcaklık, mekanik enerjinin kimyasal enerjiye dönüşmesine olanak sağlayarak, sentez tepkimelerini gerçekleştirmektedir (Gennari and Andrade-Gamboa 2018; Suryanarayana 2001). Dolayısıyla, mekanokimyasal sentezleme kolay uygulanabilir ve ekonomik bir yöntem olarak, geleneksel yöntemlerle yüksek sıcaklıkta

üretilebilen malzemelerin oda sıcaklığındaki üretimine imkan sağlamaktadır.

Bu çalışmada, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Mg başlangıç tozları kullanılarak magnezyotermik tepkimeler ile gerçekleşen mekanokimyasal sentezleme ve takibindeki liç işlemiyle saf TaB/TaB<sub>2</sub> tozlarının sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Mg kullanıldığında oluşan yan ürün MgO, HCl asit liçi uzaklaştırılabilmektedir. Ayrıca, tantal borür tozları, ısı işlem ortamından kaynaklanan safsızlıklar içermeyecek şekilde ısı işlem yapmadan düşük enerji tüketimi ile sentezlenmeye çalışılmıştır. Çalışma kapsamında, mekanokimyasal sentezleme süreçlerinde başlangıç tozlarının bileşimi (stokiyometrik oranda veya ağırlıkça fazla B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mg içerecek şekilde) ve yüksek enerjili öğütücüdeki öğütme süresi, proses değişkenleri olarak belirlenmiş ve bunların sentezlenen fazlar üzerine etkileri incelenmiştir. Liç işlemi ile de safsızlıklardan arındırılmış TaB/TaB<sub>2</sub> tozları son ürün olarak elde edilmiştir.

## 2. Materyal ve Metot

Tantal oksit (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Alfa Aesar, % 99 saflık), bor oksit (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ETİ Maden, % 98 saflık) ve magnezyum (Mg, MME, % 99,7 saflık) başlangıç tozlarından hareketle tantal borür sentezi için (1) ve (2) tepkimeleri kullanılarak karışımlar hazırlanmıştır.



WAB™ T2C Turbula karıştırıcıda 30 dk boyunca başlangıç tozları harmanlanmıştır. Hazırlanan harmanlar 8 sa yüksek enerjili öğütücüde (Spex™ 8000D Mixer/Mil, 1200 devir/dk) öğütülmüştür. Sertleştirilmiş çelik öğütme kabı (kapasite: 50 ml) ve bilyalar (çap: 6 mm) kullanılmıştır. Bilya/toz ağırlık oranı ise 10/1 olarak belirlenmiştir. Harman karışımları öğütme kaplarına Ar (Linde™, % 99,999 saflık) atmosferi altında Plaslabs™ marka kapalı ortam kutusu içerisinde yerleştirilmiştir. Sentez reaksiyonları gerçekleştiğinde yan ürün olarak MgO oluşmuştur. MgO, 6 M HCl (Merck™, % 37) asit liçi kullanılarak uzaklaştırılmıştır. Katı/sıvı oranı 1 g/10 cm<sup>3</sup> olacak hazırlanan liç çözeltisi, Bandelin™ Sonorex ultrasonik karıştırıcıda 30 dk boyunca

karıştırılmıştır. Daha sonra 15 dk boyunca santrifüjleme (Hettich™ Rotofix 32A, 3500 devir/dk) yapılmış ve çözüldüden çöktürülen tozlar saf su ile tekrarlı olarak yıkanmıştır. Yıkama sonunda elde edilen saf borür tozları etüvde 120°C'de 24 sa bekletilerek kurutulmuştur.

Tepkime 1 stokiyometrisinde harman karışımı hazırlanarak 8 sa öğütülmüş ve öğütülen tozlara liç işlemi uygulanmıştır. Bir diğer çalışma olarak, tepkime 2 stokiyometrisinde harman karışımı hazırlanarak 8 sa öğütülmüş ve öğütülen tozlara liç işlemi uygulanmıştır. Tepkime 2 kullanıldığında elde edilen borür fazlarının başlangıç malzemelerinin molce fazla kullanılmasına bağlı olarak değişimini incelemek için ağırlıkça % 50 fazla B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve hem ağırlıkça % 50 fazla B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hem de ağırlıkça % 50 Mg içerecek şekilde hazırlanan harmanlar 10 sa öğütülmüş ve liç yapılmıştır. Öğütme süresinin etkisi incelenmek için ağırlıkça % 50 fazla B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeren tozlar 12 sa öğütülerek liç yapılmıştır. Ayrıca, ağırlıkça % 75 fazla B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeren tozlar 12 sa öğütülerek liç yapılmıştır.

Çizelge 1'de hazırlanan deney setlerinin sadeleştirilmiş isimleri bulunmaktadır. Çalışmanın ilerleyen bölümlerinde numuneler bu şekilde isimlendirilecektir.

**Çizelge 1.** Deney setlerinin isimlendirilmesi.

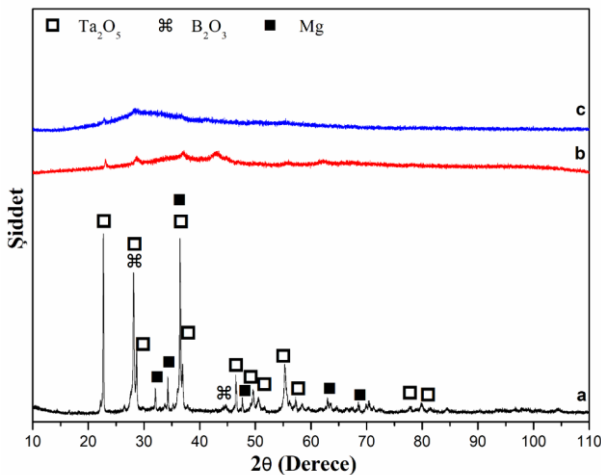
Numune	İsmlendirme
Tepkime 1, stokiyometrik, harman	TaB_harman
Tepkime 2, stokiyometrik, harman	TaB <sub>2</sub> _harman
Tepkime 1, stokiyometrik, 8 sa	TaB_8sa
Tepkime 2, stokiyometrik, 8 sa	TaB <sub>2</sub> _8sa
Tepkime 1, stokiyometrik, 8 sa, liç	TaB_8sa_liç
Tepkime 2, stokiyometrik, 8 sa, liç	TaB <sub>2</sub> _8sa_liç
Tepkime 2, % 50 fazla B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 10 sa	TaB <sub>2</sub> _50B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _10sa
Tepkime 2, % 50 fazla B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ve Mg, 10 sa	TaB <sub>2</sub> _50B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _Mg_10sa
Tepkime 2, % 50 fazla B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 12 sa	TaB <sub>2</sub> _50B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _12sa
Tepkime 2, % 75 fazla B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 12 sa	TaB <sub>2</sub> _75B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _12sa

Sentezlenen tozların faz analizleri Bruker™ D8 Advanced Series X-ışınları difraktometresi (XRD) kullanılarak yapılmıştır. CuK<sub>α</sub> radyasyonu kullanılmış ve çalışma koşulları 35 kV, 40 mA, 2θ=10-110°, 5°/dk tarama hızı olarak belirlenmiştir. XRD desenlerini temel alan TOPAS programı yardımıyla, Rietveld analizleri gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen tozların mikroyapısal incelemesi JEOL™ NeoScope JCM6000 Plus taramalı elektron mikroskopu ile yapılmıştır. Taramalı elektron mikroskopuna akuple enerji dağılımlı spektrometre (EDS) ile mikroyapılar üzerinden elementel analizler

yapılmıştır. Sentezlenen tozların partikül boyutları NanoFlex™ lazer partikül boyutu ölçüm cihazı ile belirlenmiştir. Partikül boyut ölçümleri tozların saf su ortamında ultrasonik homojenizatör vasıtasıyla karıştırılarak homojenize edilmesi sonucunda gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen tozların termal davranışları TA™ Instruments Q600 diferansiyel termal analiz cihazı ile belirlenmiştir.

### 3. Bulgular ve Tartışma

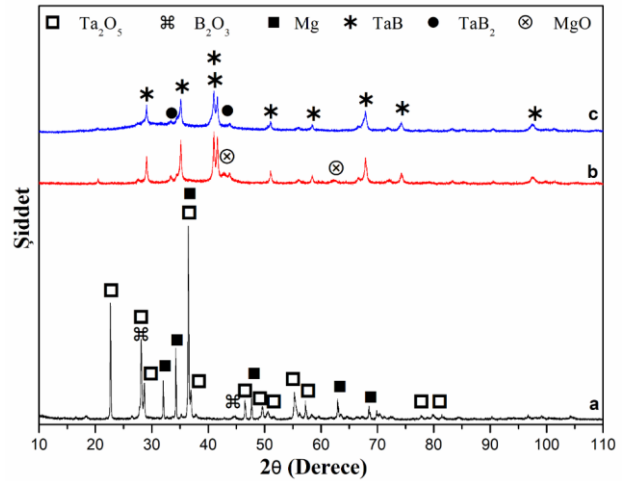
Şekil 1'de reaksiyon 1'e göre hazırlanan harmanlanmış, 8 sa öğütülmüş, 8 sa öğütülmüş ve liç yapılmış tozlara ait XRD desenleri bulunmaktadır. Stokiyometrik oranda hazırlanarak harmanlanmış toz karışımında başlangıç tozlarına ait fazlar bulunmaktadır. Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (ICDD kart numarası: 01-089-2843), B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ICDD kart numarası: 00-044-1085) ve Mg (ICDD kart numarası: 03-065-3365) fazlarına ait pikler harman karışımında görülmektedir. 8 sa öğütme sonrasında piklerin çoğunda amorflaşma görülmüştür. Yine de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> fazına ait piklerin varlığı tespit edilmiştir. 8 sa öğütülmüş tozlara liç yapıldığında da ulaşılmak istenen borür fazlarına ilişkin pikler net olarak elde edilememiştir.



Şekil 1. Sentezlenen TaB\_harman a, TaB\_8sa b, TaB\_8sa\_liç c tozlarına ait XRD desenleri.

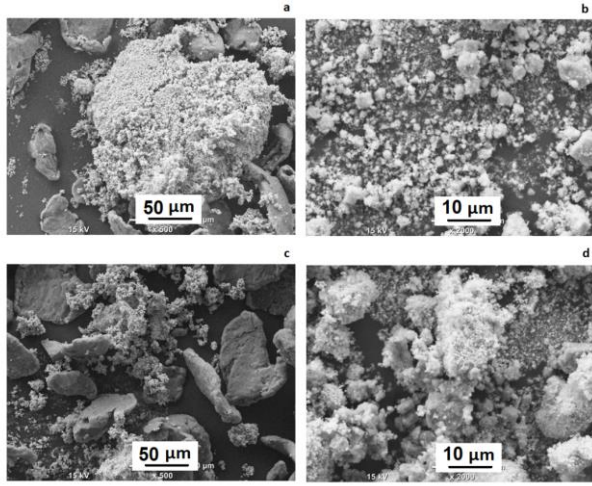
İstenilen borür fazı elde edilemediğinden TaB sentezleyecek şekilde harman hazırlamak yerine (Tepkime (1) kullanılarak), TaB<sub>2</sub> sentezleyecek

şekilde harman hazırlanarak (Tepkime (2) kullanılarak) öğütme yapılmıştır. TaB<sub>2</sub> stokiyometrisinde hazırlanan harmanlanmış, 8 sa öğütülmüş, 8 sa öğütülmüş ve liç yapılmış tozlara ait XRD desenleri Şekil 2'de gösterilmiştir. Harman karışımında başlangıç tozları olan Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Mg fazları görülmektedir (Şekil 2a). 8 sa öğütme sonrasında tepkime gerçekleşerek elde edilen tozlar, TaB (ICDD kart numarası: 00-006-0565), TaB<sub>2</sub> (ICDD kart numarası: 01-075-0966) ve MgO (ICDD kart numarası: 00-043-1022) fazlarına dönüşmüştür. Baskın faz olarak TaB oluşmuştur, ayrıca küçük miktardaki TaB<sub>2</sub> piklerinin varlığı da tespit edilmiştir (Şekil 2b). XRD cihazının limitleri dahilinde sentezlenen tozlarda öğütme ortamından kaynaklı herhangi bir kirliliğe ait pikler bulunmamaktadır. 8 sa öğütme sonrasında liç yapılmış tozların XRD deseninde ise (Şekil 2c), MgO fazının kaybolduğu görülmektedir.



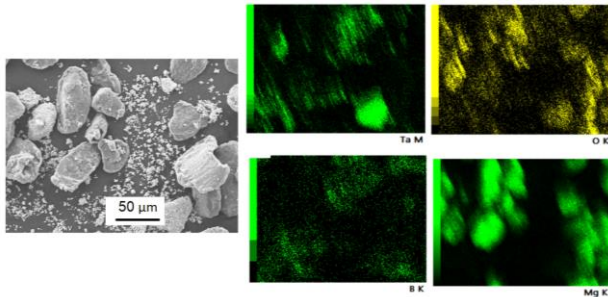
Şekil 2. Sentezlenen TaB<sub>2</sub>\_harman a, TaB<sub>2</sub>\_8sa b, TaB<sub>2</sub>\_8sa\_liç c tozlarına ait XRD desenleri.

Şekil 3'de reaksiyon 1 ve 2 uyarınca hazırlanan harmanlanmış (Şekil 3a ve 3c) ve 8 sa öğütülmüş (Şekil 3b ve 3d) tozlara ait SEM görüntüleri bulunmaktadır. 8 sa öğütme sonunda MgO aglomere partikülleri içerisine gömülmüş daha küçük boyutlu partiküllerin varlığı tespit edilmiştir.



**Şekil 3.** Sentezlenen TaB\_harman **a**, TaB\_8sa **b**, TaB<sub>2</sub>\_harman **c**, TaB<sub>2</sub>\_8sa **d**, tozlarına ait SEM görüntüleri.

Şekil 4'de reaksiyon 1 uyarınca hazırlanan harmanlanmış tozlardan yapılan elementel haritalama analizi sonuçları gösterilmiştir. Şekil 3a'da da görülen harmanlanmış karışımdaki düşük partikül boyutunda olan düzensiz şekilli tozların Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zengini bölgeler olduğu söylenebilir. Haritalama görüntülerindeki kaba partiküllerin Mg tozuna ait bölge olduğu açıkça görülmektedir. Tantal, bor ve oksijen elementlerine ait haritalama görüntülerinin de birbirini tamamladığı ve bunların Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ve B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> partiküllerine ait bölgeler olduğu anlaşılmaktadır.

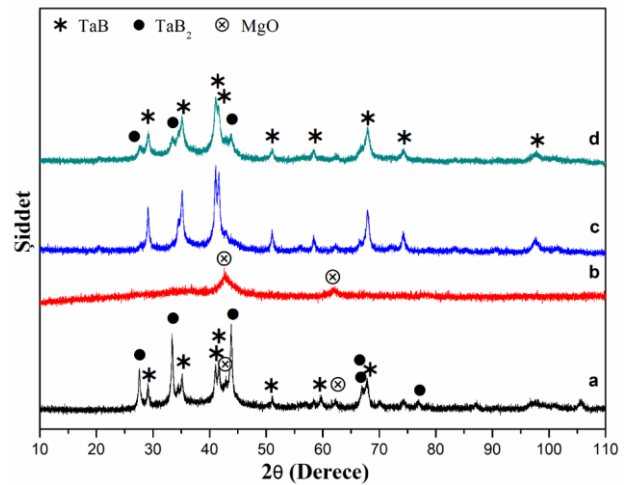


**Şekil 4.** Reaksiyon 1 uyarınca harmanlanmış tozlara ait elementel haritalama görüntüleri.

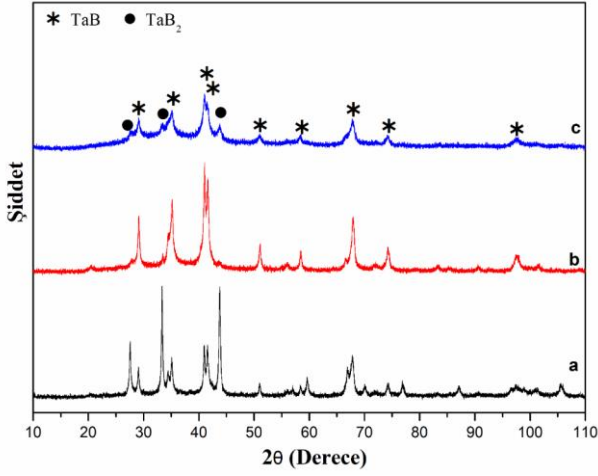
Şekil 5'de ağırlıkça fazla B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Mg kullanılarak reaksiyon 2 uyarınca hazırlanan farklı harmanların öğütülmeleriyle elde edilen tozların XRD desenleri bulunmaktadır. Şekil 5a'da 10 sa öğütülmüş ağırlıkça % 50 fazla B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeren tozların XRD deseni görülmektedir. Sentezlenen tozlar TaB<sub>2</sub> fazı baskın olmak üzere TaB fazını da içermektedir. Tepkime yan ürünü olan MgO fazının varlığı da görülmektedir. Reaksiyon 2 uyarınca stokiometrik oranda hazırlanan ve 8 sa öğütülen tozlarda TaB

fazı baskın olmasına rağmen (Şekil 2b), B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarının artması yapıda TaB<sub>2</sub> fazının baskın olmasına yol açmıştır (Şekil 5a). Ağırlıkça % 50 fazla B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Mg içeren 10 sa öğütülmüş tozların XRD deseni Şekil 3b'de verilmiştir. Sadece MgO fazına ait pikler görülmekte ve fazla miktardaki MgO fazı diğer pikleri bastırmaktadır. 12 sa öğütülmüş ağırlıkça % 50 ve % 75 fazla B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeren tozlarda ise, baskın faz olarak TaB ortaya çıkmıştır, yapıda TaB<sub>2</sub> ve MgO fazları da bulunmaktadır. Ağırlıkça % 50 fazla B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kullanılması durumunda yapılan 2 saatlik ilave öğütme, baskın TaB<sub>2</sub> fazının tekrar TaB fazına dönüşmesine neden olmuştur (Şekil 5a ve 5c). 12 sa öğütme süresi sabit tutulduğunda B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarındaki ağırlıkça % 25'lik artış, yine TaB fazının baskın olarak ortaya çıkmasını sağlamıştır (Şekil 5c ve 5d). 12 sa öğütülmüş ve ağırlıkça % 50 ve 75 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeren tozların XRD desenleri kıyaslandığında, % 75 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeren tozdaki TaB<sub>2</sub> şiddetinin % 50'dekine oranla bir miktar daha yüksek olduğu da görülmektedir.

Şekil 6'da ağırlıkça % 50 ve % 75 fazla B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kullanılarak hazırlanan 10 sa ve 12 sa öğütülmüş tozların liç sonrası XRD desenleri bulunmaktadır. Şekil 6a-c'deki XRD desenlerinde MgO fazının liç ile ortadan kalktığı görülmektedir. Liç sonrası tüm XRD desenlerinde görüldüğü gibi saf TaB/TaB<sub>2</sub> tozları sentezlenmiştir.

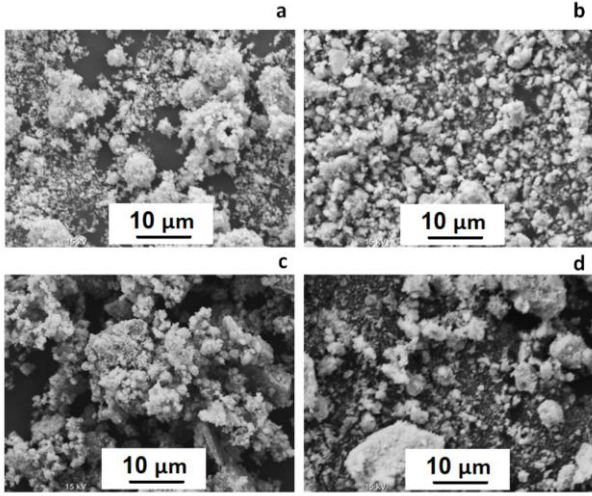


**Şekil 5.** Sentezlenen TaB<sub>2</sub>\_50B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_10sa **a**, TaB<sub>2</sub>\_50B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_Mg\_10sa **b**, TaB<sub>2</sub>\_50B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_12sa **c**, TaB<sub>2</sub>\_75B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_12sa **d** tozlarına ait XRD desenleri.



**Şekil 6.** TaB<sub>2</sub>\_50B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_10sa\_liç **a**, TaB<sub>2</sub>\_50B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_12sa\_liç **b**, TaB<sub>2</sub>\_75B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_12sa\_liç **c** tozlarına ait XRD desenleri.

Şekil 7'de sentezlenen farklı bileşim ve öğütme sürelerindeki tozlara ait SEM görüntüleri verilmiştir. Tüm tozlarda topaklanmalar görülmektedir. 10 sa ve 12 sa öğütmeler sonunda partikül boyutunun düştüğü homojen morfolojide tozlar elde edildiği görülmektedir.

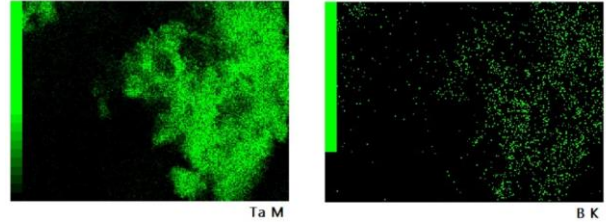
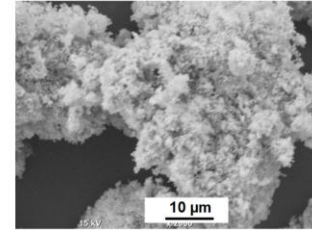


**Şekil 7.** TaB<sub>2</sub>\_50B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_10sa **a**, TaB<sub>2</sub>\_50B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_Mg\_12sa **b**, TaB<sub>2</sub>\_50B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_12sa **c**, TaB<sub>2</sub>\_75B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_12sa **d** tozlarına ait SEM görüntüleri.

Şekil 8'de 10 sa öğütüldükten sonra liç yapılmış tozlara ait SEM görüntüsü ve haritalama analizi

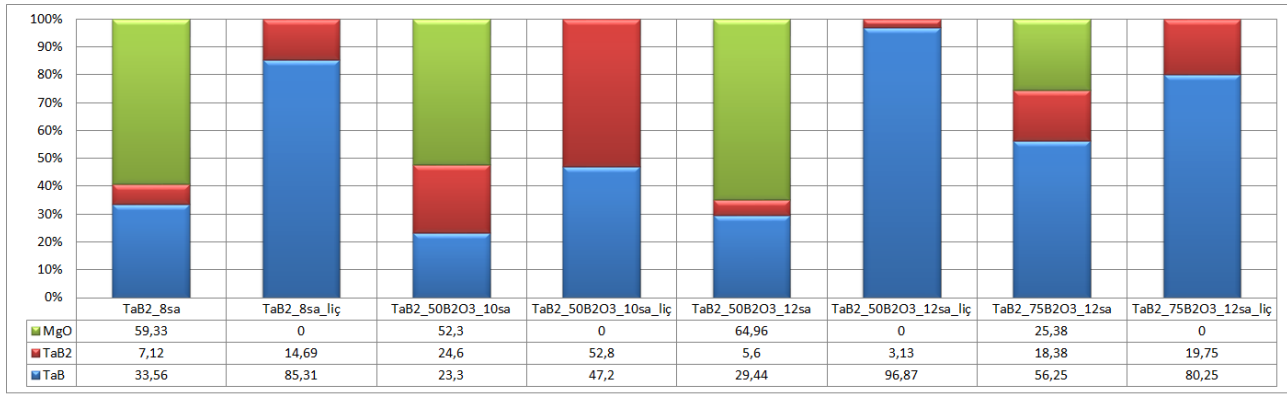
sonuçları verilmektedir. Küçük partikül boyutuna sahip tozların aglomerasyonu açıkça görülmektedir. Yapıda Ta ve B elementlerine ait haritalama görüntülerinin birbirini tamamladığı ve bunlarında Ta borür fazlarına işaret ettiği anlaşılmaktadır.

Şekil 8'de TOPAS™ programı kullanılarak yapılan Rietveld analizi sonucunda elde edilen fazların miktarları gösterilmiştir. Liç öncesinde 8 sa öğütülmüş stokiometrik oranda hazırlanan tozların yaklaşık % 59'u MgO fazı içermektedir. HCl asit liçi ile MgO uzaklaştırıldığında sentezlenen fazın ağırlıklı olarak (% 85,3) TaB olduğu görülmüştür. Ağ.% 50 fazla B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kullanılarak hazırlanan harmanlar 10 sa öğütüldüğünde MgO miktarı düşmüştür.

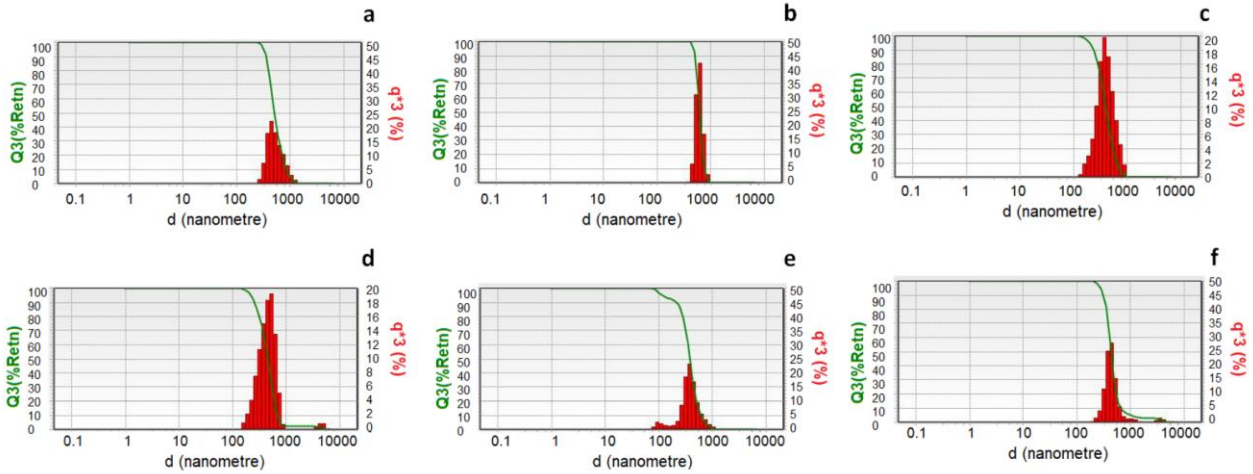


**Şekil 8.** TaB<sub>2</sub>\_50B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_10sa\_liç tozlarına ait haritalama görüntüleri.

Liç sonucunda ise TaB<sub>2</sub> fazının TaB fazından bir miktar fazla (% 5,6) oluştuğu görülmüştür. 12 sa öğütme sonrasında ise MgO miktarının arttığı görülmektedir. Fakat saflaştırılan tozlardaki TaB<sub>2</sub> fazı miktarı oldukça azdır (% 3,1). Ağ.% 75 fazla B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kullanılarak hazırlanan harmanlar 12 sa öğütüldüğünde MgO oluşum miktarının azaldığı görülmüştür. Ağırlıklı olarak sentezlenen fazın TaB olduğu görülmektedir (% 80,25).



Şekil 9. Rietveld analizi (TOPAS™ yazılımı) sonucu fazların dağılımı.

Şekil 10. Sentezlenen TaB<sub>2</sub>\_8sa\_liç a, TaB<sub>2</sub>\_8sa\_liç b, TaB<sub>2</sub>\_50B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_10sa\_liç c, TaB<sub>2</sub>\_50B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_Mg\_10sa\_liç d, TaB<sub>2</sub>\_50B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_12sa\_liç e, TaB<sub>2</sub>\_75B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_12sa\_liç f tozlarına ait partikül boyutu dağılımları.

Şekil 10'da ise sentezlenen tozların partikül boyutu dağılımları bulunmaktadır. Harmanlanmış tozların partikül boyutları NanoFlex™ partikül boyut ölçüm cihazının ölçüm aralığının dışında olduğundan yapılmamıştır. 8 sa öğütülmüş stokiyometrik tozlar (a-b) ve 10 sa öğütülmüş ağ.% 50 fazla B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (c) içeren tozlar homojen partikül boyutu dağılımı göstermiştir. Ağ.% 50 fazla B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Mg içeren 10 sa öğütülen tozlar (d) ile 12 sa öğütülüp ağ.% 50 (e) ve % 75 (f) fazla B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeren tozlar bimodal partikül boyut dağılımına sahiptir. Sentezlenen tozların ortalama partikül boyutu değerleri Çizelge 2'de gösterilmiştir.

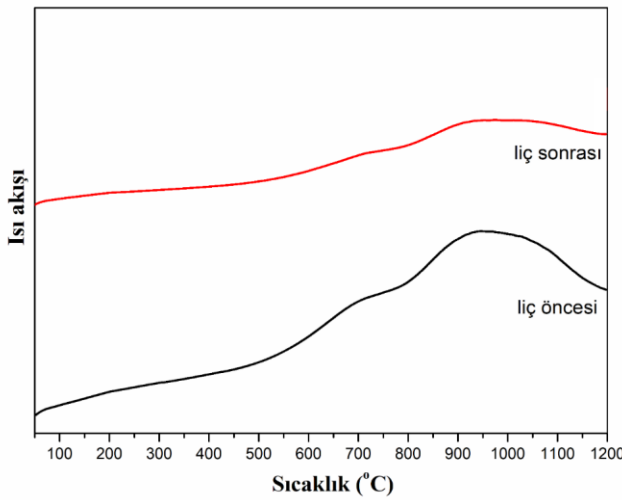
**Çizelge 2.** Sentezlenen tozların ortalama partikül boyutu değerleri.

Numune	Ortalama partikül boyutu (nm)
TaB_8sa_liç	546
TaB <sub>2</sub> _8sa_liç	614
TaB <sub>2</sub> _50B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _8sa_liç	408
TaB <sub>2</sub> _50B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _Mg_8sa_liç	413
TaB <sub>2</sub> _50B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _10sa_liç	535
TaB <sub>2</sub> _50B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _12sa_liç	395
TaB <sub>2</sub> _75B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _12sa_liç	546

Ortalama partikül boyutlarının 395-614 nm arasında değiştiği görülmüştür. En düşük ortalama partikül boyutu, reaksiyon 2 uyarınca hazırlanmış ağ.% 50 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeren 12 sa öğütülmüş ve liç yapılmış TaB/TaB<sub>2</sub> tozlarında elde edilmiştir. Artan öğütme süresini ve kullanılan fazla başlangıç tozu miktarının ortalama partikül boyutu arasında bir korelasyon bulunamamıştır. Fakat tüm tozların ortalama partikül boyutları birbirine yakın değerlerde olup

mikronaltı boyutlardadır. Ayrıca SEM görüntülerinden de anlaşılacağı gibi, tozlarda aglomerasyonlar görüldüğünden partikül boyutu değerlerinde kısmi artışlar görülmektedir.

10 sa öğütülmüş ağ.% 50 fazla B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeren tozlara liç öncesi ve liç sonrası DSC analizi yapılmış ve sonuçlar Şekil 11’de gösterilmiştir. 1200°C’ye kadar herhangi bir faz dönüşümünün olduğu görülmemiştir, bu nedenle tozların saf bir şekilde elde edildiği söylenebilir. Isı akışındaki değişim, öğütme sırasındaki mekanik etki ile malzeme içerisinde meydana gelen kalıntı gerilmenin gevşemesinden kaynaklanmaktadır.



**Şekil 11.** Liç öncesi ve liç sonrası TaB<sub>2</sub>\_50B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_10sa tozlarına ait DSC eğrileri.

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Mg başlangıç tozları kullanılarak magnezyotermik tepkimeler ile gerçekleşen mekanokimyasal sentezleme ve takibindeki liç işlemiyle saf TaB/TaB<sub>2</sub> tozlarının sentezi gerçekleştirilmiştir.

- 8 sa, 10 sa ve 12 sa öğütme sonrasında TaB ve TaB<sub>2</sub> fazları birlikte elde edilmiştir. Ağ.% 50 ve % 75 fazla B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kullanıldığında da oluşan fazlar aynı olmakla birlikte, baskın fazlarda değişimler görülmektedir. Ağ.% 50 fazla B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Mg kullanıldığında borür fazları açık bir şekilde elde edilememiştir.
- HCl liçi sonrasında tepkime yan ürünü olan MgO uzaklaştırılarak sadece borür fazlarından

oluşan tozların elde edildiği XRD analizleri ile doğrulanmıştır.

- Ağ.% 50 fazla B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeren 10 sa öğütülmüş tozlarda ağırlıklı elde edilen faz TaB<sub>2</sub>'dir. Diğer bileşimlerdeki tozlarda TaB fazı zengindir.
- Sentezlenen tozlar mikronaltı boyutlardadır ve homojen veya bimodal partikül boyut dağılımı göstermektedirler.
- Termal analizler yapıdaki safsızlıklardan meydana gelebilecek faz dönüşümlerinin olmadığını göstermiştir.

#### 5. Kaynaklar

- Ağaoğulları, D., Balci, Ö., Öveçoğlu, M. L., Suryanarayana, C., & Duman, I. 2015. Synthesis of bulk nanocrystalline samarium hexaboride. *Journal of the European Ceramic Society*, **35**(15), 4121–4136.
- Ağaoğulları, D., Duman, İ., & Öveçoğlu, M. L. 2012. Synthesis of LaB<sub>6</sub> powders from La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Mg blends via a mechanochemical route. *Ceramics International*, **38**(8), 6203–6214.
- Al Zain, O. A., & Masoudi RS, A. 2017. Solid and Liquid Synthetic Routes of Vanadium, Niobium and Titanium Nano-metal Borides. *Journal of Nanomedicine & Nanotechnology*, **8**(05).
- Balci, Ö., Ağaoğulları, D., Öveçoğlu, M. L., & Duman, İ. 2016. Synthesis of niobium borides by powder metallurgy methods using Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Mg blends. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, **26**(3), 747–758.
- Gennari, F. C., & Andrade-Gamboa, J. J. 2018. A Systematic Approach to the Synthesis, Thermal Stability and Hydrogen Storage Properties of Rare-Earth Borohydrides. *Emerging Materials for Energy Conversion and Storage*. Elsevier Inc.
- Guo, W. M., Zeng, L. Y., Su, G. K., Li, H., Lin, H. T., & Wu, S. H. 2017. Synthesis of TaB<sub>2</sub> powders by borothermal reduction. *Journal of the American Ceramic Society*, **100**(6), 2368–2372.
- Gürcan, K., Ayas, E., & Gaşan, H. 2019. Formation of TaB<sub>2</sub> powders from high energy ball milling and borothermal reduction process. *Materials Chemistry and Physics*, **235**.
- Jalaly, M., & Gotor, F. J. 2018. A new combustion route for synthesis of TaB<sub>2</sub> nanoparticles. *Ceramics International*, **44**(1), 1142–1146.
- Laszkiewicz-Łukasik, J., Jaworska, L., Putyra, P., Klimczyk, P., & Garzeł, G. 2016. The influence of SPS heating rates on the synthesis reaction of tantalum diboride. *Boletín de La Sociedad Española de*



*Ceramica y Vidrio*, **55**(4), 159–168.

Mertdinç, S., Ağaoğulları, D., & Öveçoğlu, M. L. 2018. Mechanochemically synthesized Fe<sub>2</sub>B nanoparticles embedded in SiO<sub>2</sub> nanospheres. *Ceramics International*, **44**, 14834-14843.

Musa, C., Orrù, R., Licheri, R., & Cao, G. 2011. Spark plasma synthesis and densification of TaB<sub>2</sub> by pulsed electric current sintering. *Materials Letters*, **65**(19–20), 3080–3082.

Ren, X., Feng, P., Guo, L. T., Tao, X. Y., Li, Z., Shi, H., ... Wang, H. 2017. Synthesis of ultra-fine TaB<sub>2</sub> nano powders by liquid phase method. *Journal of the American Ceramic Society*, **100**(12), 5358–5362.

Silvestroni, L., Guicciardi, S., Melandri, C., & Sciti, D. 2012. TaB<sub>2</sub>-based ceramics: Microstructure, mechanical properties and oxidation resistance. *Journal of the European Ceramic Society*, **32**(1), 97–105.

Suryanarayana, C. 2001. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, **46**(1–2), 1–184. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(99\)00010-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00010-9)

Taha, M. A., Elkomy, G. M., Mostafa, H. A., & Gouda, E. S. 2018. Effect of ZrO<sub>2</sub> contents and ageing times on mechanical and electrical properties of Al–4.5 wt.% Cu nanocomposites prepared by mechanical alloying. *Materials Chemistry and Physics*, **206**, 116–123.

Yeh, C. L., & Huang, Y. S. 2014. Effects of excess boron on combustion synthesis of alumina-tantalum boride composites. *Ceramics International*, **40**(2), 2593–2598.

Zhang, X., Hilmas, G. E., & Fahrenholtz, W. G. 2008. Synthesis, densification, and mechanical properties of TaB<sub>2</sub>. *Materials Letters*, **62**(27), 4251–4253.

Zhao, W. J., & Wang, Y. X. 2009. Structural, mechanical, and electronic properties of TaB<sub>2</sub>, TaB, IrB<sub>2</sub>, and IrB: First-principle calculations. *Journal of Solid State Chemistry*, **182**(10), 2880–2886.

Zoli, L., Galizia, P., Silvestroni, L., & Sciti, D. 2018. Synthesis of group IV and V metal diboride nanocrystals via borothermal reduction with sodium borohydride. *Journal of the American Ceramic Society*, **101**(6), 2627–2637.