



Üstün özelliklere sahip ileri teknoloji seramiği: Titanyum diborür

Fatih Akkurt^{1*}, Emine Kalender², Abdulkerim Yörükoğlu³

¹Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 06570 Çankaya, Ankara, Türkiye
ORCID ID orcid.org/0000-0002-3509-2246

²Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü, 06520 Çankaya, Ankara, Türkiye

³Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü, 06520 Çankaya, Ankara, Türkiye ORCID ID orcid.org/0000-0003-3194-3901

MAKALE BİLGİSİ

Makale geçmişi:

İlk gönderi 02 Eylül 2019
Revize gönderi 18 Aralık 2019
Kabul 28 Aralık 2019
Online 31 Aralık 2019

Derleme Makalesi

DOI: [10.30728/boron.614471](https://doi.org/10.30728/boron.614471)

Anahtar kelimeler:

Titanyum diborür,
Seramik,
Kompozit.

ÖZET

İnsanoğlu, varlığının başlangıcından itibaren doğa ile iç içe olmuş ve doğayı taklit ederek çeşitli aletler icat etmiştir. Bu icatların gelişiminde ise en etkili faktör malzeme bilimi olmuştur. Son yıllarda gelişen teknolojilerle malzeme biliminin önemi artmış ve yeni malzemelerin bulunması zorunlu hale gelmiştir. Seramik malzemeler de insanoğlu için her zaman büyük öneme sahip olmuştur. İleri teknoloji seramikleri uzun ömürlü kullanımı, yüksek performansı, üstün özellikleri ve uygun maliyeti sayesinde birçok ticari uygulamada kullanılmaktadırlar. Titanyum diborür (TiB₂), yüksek sertlik, yüksek ergime noktası, mükemmel aşınma ve korozyon direnci gibi özellikleri ile ileri teknoloji seramikleri arasında oldukça önemli bir yere sahiptir. Aşınmaya dayanıklı parçaların üretimi, alüminyum elektrolizi, koruyucu film tabakaları, askeri uygulamalar (zırh vb.) gibi çok çeşitli uygulama alanları bulunmaktadır. Bu makalede, ileri teknoloji seramikler arasında oldukça önemli bir yere sahip olan titanyum diborürün (TiB₂) fiziksel ve kimyasal özellikleri, üretim yöntemleri, kullanım alanları ve son yıllarda yapılmış çalışmalar kısaca sunulmaktadır.

Advanced technology ceramics with superior properties: Titanium diboride

ARTICLE INFO

Article history:

Received 02 September 2019
Received in revised form 18 December 2019
Accepted 28 December 2019
Available online 31 December 2019

Review Article

DOI: [10.30728/boron.614471](https://doi.org/10.30728/boron.614471)

Keywords:

Titanium diboride,
Ceramics,
Composite.

ABSTRACT

Humanity has been communed with nature since the beginning of its existence and has invented various instruments by imitating the nature. The most effective factor in the development of these inventions was material science. The importance of the material science has increased with the developing technologies in recent years, and it has become mandatory to find new materials. Ceramic materials have always been of great importance for human. Advanced technology ceramics are used in many commercial applications due to their long life, high performance, superior properties and cost-effectiveness. Titanium diboride (TiB₂) with its hardness, high melting point, excellent abrasion and corrosion resistance has a very important place among advanced technology ceramics. There are a wide range of applications such as the production of wear-resistant parts, aluminum electrolysis, protective film layers, military applications (armor), etc. In this article, the physical and chemical properties, production methods, usage areas and the studies carried out in recent years of titanium diboride (TiB₂), which has a very important place among the advanced technology ceramics, are briefly presented.

1. Giriş (Introduction)

Seramikler, bir veya birden fazla metalin, metal olmayan elementler ile bileşik oluşturması sonucu ortaya çıkan inorganik bileşiklerdir. Kendi içinde geleneksel seramikler ve ileri teknoloji seramikleri olmak üzere iki gruba ayrılır.

Geleneksel seramikler, doğada var olan hammaddelerden elde edilen bileşiklerdir ve üç ana bileşenden oluşurlar: Kil (Kaolin: Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O), silika (Saf

kum:SiO₂) ve feldispat (K₂O veya Na₂O·Al₂O₃·6SiO₂). Tuğla, porselen, kiremit, yalıtım malzemeleri ve camlar bu seramiklere örnek olarak verilebilir.

İleri teknoloji seramik malzemeler, diğer adıyla ileri seramikler, sahip oldukları üstün özellikler sayesinde günümüzde birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Geleneksel seramiklerden farklı olarak hammaddeleri yapay olarak sentezlenir. Bu sayede elde edilen seramik malzemeler saf halde ve istenmeyen özelliklerinden arındırılmış olmaktadır [1]. İleri seramik

*Sorumlu yazar: fatihakkurt@gazi.edu.tr

malzemeler hem aşınma ve korozyona karşı koruyucu olarak yüzeylere kaplama halinde uygulanabilir hem de nano parçacık, visker, fiber veya levha şeklinde polimer veya metal malzemeler ile kompozit halinde kullanılabilir [2].

İleri seramikler oksit ve oksit olmayan seramikler olarak iki gruba ayrılır: Oksit olmayan seramikler karbürler, nitrürler, sülfürler, silisitler ve borürlerden oluşmaktadır. Bunlar arasında öne çıkan borürler, bor elementinin metal ve ametallerle oluşturduğu bileşiklere verilen genel bir isimdir. Borürler genellikle diborür formunda olup iki adet bor elementi içermektedir [3]. Magnezyum diborür (MgB_2), zirkonyum diborür (ZrB_2) gibi metal diborürler arasında en yaygın kullanıma sahip olanlardan bir tanesi de titanyum diborürdür (TiB_2).

1.1. Titanyum diborür (Titanium diboride)

Titanyum diborür (TiB_2) bir geçiş metali borürü olup, Ti-B sistemine ait ağırlıkça % 31,1 bor içeren bir metal borürdür. Titanyum diborür, yüksek sertlik, yüksek ergime noktası, yüksek elastik modülü, yüksek sürtünme katsayısı, mükemmel aşınma ve korozyon direnci, iyi termal ve elektrik iletkenliği, 1700 °C'ye kadar ısı ve kimyasal kararlılık, ergimiş metallere, hidroklorik ve hidroflorik aside karşı dayanıklılık gibi benzersiz özellikleri bir arada bulundurmaktadır [4-14].

Titanyum diborür ilk olarak 20. yüzyılın ilk yarısında E. Wedekind ve M. Koestlein tarafından titanyum ve borun elektrik ark ocağındaki reaksiyonu sonucu ortaya

çıkıştır. Daha sonra 1950'li yıllarda J.E. Campbell TiB ve titanyum diborürü hidrojen atmosferinde $TiCl_4$ ve bor klorür (BCl_3) karışımından meydana getirmiştir [15].

Titanyum diborür yapısı Ti-Ti, Ti-B ve B-B bağlarından oluşur. Atomlar arasında kuvvetli kovalent bağlar vardır, bu da yüksek ergime noktası ve yüksek sertlik anlamına gelir [16,17]. Titanyum diborür, zirkonyum diborür (ZrB_2), hafniyum diborür (HfB_2) gibi geçiş metali diborürleri arasında en yüksek mikro sertliğe sahip borürdür. Ayrıca alüminyum elektrolizinde, ergimiş kriyolit ve metalik alüminyuma karşı yüksek korozyon direncine sahiptir ve erozyon direnci oldukça yüksektir [8,13,18].

Geçiş metallerin diborürleri yüksek sertlik, mukavemet ve yüksek ergime sıcaklığının yanında yüksek oksidasyon direnci de gösterirler. Titanyum diborürün ise bu özelliklerin yanında ıslanabilirliğinin çok iyi olduğu, yüksek sıcaklıklarda daha mukavemetli, Si_3N_4 'den daha iyi kırılma tokluğuna ve wolfram karbür (WC)'den daha yüksek sertliğe sahip olduğu söylenebilir [16,19]. Titanyum diborür 2920°C ile oldukça yüksek bir ergime sıcaklığına sahiptir. Bu özelliğiyle borürler arasında en kararlılardan biridir. Birçok uygulamada malzemede aranılan özellik düşük yoğunluktur. Bu açıdan bakıldığında 4,52 g/cm³ teorik yoğunluğa sahip titanyum diborür, çelikten düşük (7,75-8,00 g/cm³) ancak bor karbürden (B_4C) yüksek yoğunluğa sahiptir [8,20-22]. Aşağıda titanyum diborürün genel özellikleri tablo halinde verilmiştir (Çizelge 1).

Çizelge 1. Titanyum diborürün fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri (Physical, chemical and mechanical properties of titanium diboride) [3,16,23].

Kimyasal Formül		TiB_2
Kristal Yapısı		Hegzagonal
Renk		Gri
Mol Ağırlığı (g/mol)		69,54
Yoğunluk (g/cm ³)		4,52
Ergime Sıcaklığı (°C)		2920
Oluşum Entalpisi [kJ/mol]		-323,84 (25°C)
		-326,59 (727 °C)
Gibbs Serbest Enerjisi [kJ/mol]		-319,69 (25°C)
		-308,34 (727 °C)
Isı Kapasitesi, Cp [J/kg.K]		44,28 (25 °C)
		76,89 (727 °C)
Termal Genleşme Katsayısı α ($10^{-6}/K$)	300-1300 K	4,6
	1300-2300 K	5,2
Termal İletkenlik Katsayısı κ (W/m.K)	300-1300 K	24
	1300-2300K	26,3
Isıl Genleşme Katsayısı [$10^{-6}/K$]		6,4 (20 °C)
		7 (500 °C)
		7,7 (1000 °C)
Elektriksel Direnç [$10^{-8} \Omega.cm$]		9 (25 °C)
Sertlik [GPa]		25
Vickers Sertliği [HV]		3370
Kırılma Tokluğu ($MPa.m^{1/2}$)		6,2 (20 °C)
Eğme Mukavemeti, $\sigma_{eğme}$ (MPa)		450 \pm 70
Basma Mukavemeti, σ_{basma} (MPa)		1350
Çekme Mukavemeti, σ_c (MPa)		127

Titanyum diborürün kimyasal kararlılığı yüksektir. Hidroklorik asit içerisinde çözünürlüğü çok azdır. Bunun yanında sülfürik asit ve nitrik asit içerisinde çözünmektedir. Ancak titanyum diborür ergimiş demir dışı malzemeler (Cu, Zn ve Al) ile reaksiyona girmemektedir. Bu özelliği sayesinde birçok uygulama için çok önemli bir malzeme olmaktadır [20,24,25].

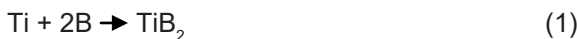
Bu özelliklerin yanında titanyum diborür oldukça yüksek sertliğe (25,5 GPa) sahiptir. Bu yüksek sertliğinden dolayı pek çok sanayi alanında tercih edilmesine rağmen nispeten yüksek yoğunluğu ve şekil almadaki zorluğu, işlenebilirliğini zorlaştırdığı için titanyum diborür tek başına kullanılmaktan ziyade kompozit olarak kullanılmaktadır [16]. Ayrıca titanyum diborür borürler arasında en iyi elektrik iletkenliğine sahip olanıdır. Titanyum diborürün bir diğer önemli özelliği aşınma direncidir. Yüksek sıcaklıktaki aşınmaya karşı direnç gerektiren uygulamalarda bile kullanılabilir [26,27].

1.2. Titanyum diborürün üretim yöntemleri (Production methods of titanium diboride)

Titanyum diborürün literatürde yer alan çok çeşitli üretim yöntemleri vardır. Bunlar titanyum ve borun katı hal reaksiyonu, karbotermik indirgeme, metalotermik indirgeme, ergimiş tuz elektrolizi, aerosol prosesi ve PVD yöntemleridir [6,16,28].

1.2.1. Titanyum ve borun katı hal reaksiyonu ile üretimi (Production by solid state reaction of titanium and boron)

Titanyum ve elementel bor arası reaksiyon ile titanyum diborür üretimi, üretim yöntemleri arasında en direk olanıdır (Tepkime 1). Bu yöntemle titanyum diborür üretimi toz formda ve yüksek saflıkta ürün elde edilmesine olanak tanıdığı gibi kompozisyon kontrolü de mümkündür [29]. Bu yöntemin avantajları olduğu gibi dezavantajları da vardır. Titanyum (Ti) ve bor (B) tozları oksijen ile çok reaktiftirler. Bu yüzden yüzeylerinde oksit tabakaları oluşabilir. Ayrıca güçlü ekzotermik reaksiyonlar sonucu tehlikelere sebep olabilirler. Tüm bu dezavantajlar nedeniyle TiB_2 üretimi için elementel titanyum ve bor kullanımı yerine oksitleri tercih edilmektedir [30]. Reaksiyonun aktivasyon enerjisi 539 kJ'dür [31].



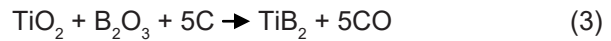
1.2.2. Karbotermal yöntem ile üretimi (Production by carbotermal method)

Karbotermal indirgeme yöntemi karmaşık üretim prosesi olmaksızın, ucuz hammaddelerden dolayı yaygın kullanılan basit bir yöntemdir [4,7]. Karbotermal indirgeme karbür, borür veya nitrür seramik tozlarının üretiminde kullanılan bir yöntemdir. Borürlerin sentezi için metal oksit ve karbonun yanı sıra bor kaynağı olarak

elementel bor veya bor içeren bir karbon kaynağı kullanılması gereklidir. Bütün karbotermal indirgeme reaksiyonları yan ürün olarak CO gazı açığa çıkarır [7,32].

Bu yöntemle titanyum diborür üretimi, çok enerji gerektiren bir prosestir. Özellikle hammaddelerin reaksiyona girmesi için ısıtılıp daha sonra da reaksiyonun gerçekleşmesi için büyük miktarda enerji harcanır. Bu yöntemle sinterlenebilir toza kadar olan tüm enerji kademeleri için toplam enerji gereksinimi 33-36 kWh/kg'dır [33]. Bu yolla hazırlanan tozlar nispeten büyük tanecik boyutuna sahip olmaktadır. İnce tane boyutu istenen durumlarda başka işlemlerden geçmesi gerekmektedir [4].

Karbotermal yolla titanyum diborür üretimi için önerilen iki ayrı tepkime vardır [15,16,28].

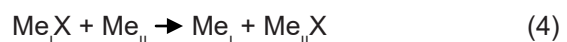


Kimyasal sistem olarak iki reaksiyon birbirine çok benzer, fakat Tepkime (2) sonucu oluşan CO miktarı daha azdır ve 3. Tepkimeye göre daha az sıcaklık ve enerji gerektirir [16]. Genellikle tepkime (2), TiB_2 üretiminde daha çok tercih edilen reaksiyondur [15,28].

Tepkime (2)'deki reaksiyon ile titanyum diborür üretimi, termodinamik olarak 1173°C'un üzerinde başlamaktadır. 3. Tepkimedeki reaksiyonun termodinamik olarak başlama sıcaklığı ise 1430°C civarındadır. Bu iki reaksiyonun termodinamik olarak başlangıç sıcaklıkları, ürün olarak yalnızca titanyum diborür ve karbon monoksitin (CO) elde edileceği ön şartına göre hesaplanmıştır. Ancak indirgeme mekanizması sırasında meydana gelen reaksiyonlar son derece karmaşıktır. Ellingham diyagramından 1173 °C olarak hesaplanan titanyum diborür oluşumunun termodinamik olarak başlangıç sıcaklığı, ara reaksiyonlar neticesinde oluşan ara ürünlerin tekrar parçalanması daha fazla enerji gerektirdiği için 1437 °C olarak verilmektedir [3].

1.2.3. Metalotermik indirgeme yöntemi ile üretimi (Production by metallothermic reduction method)

Literatürde, metalotermik titanyum diborür üretimi titanyum oksit (TiO_2) ve borik asitin (B_2O_3) uygun bir reductory ajan ile indirgenmesi ile gerçekleştirilmektedir. Metalotermik indirgeme, bir metal oksit veya metal halojenür ile diğer bir metal arasında meydana gelen bir yer değiştirme reaksiyonudur (Tepkime 4).

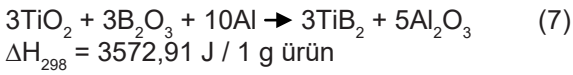
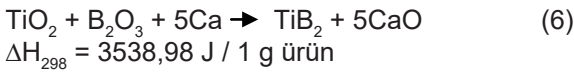
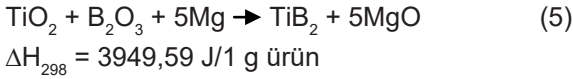


(X=oksijen, halojen)

Termodinamik olarak tepkime (4)'ün gerçekleşmesi için reaksiyonun Gibbs serbest enerjisinin negatif olması gereklidir, bu da Me_{ii} 'nin oksijene veya halojenürlere olan ilgisinin Me_i 'e göre daha fazla olmasını

gerektirmektedir. Metalotermik indirgeme genelde oksitlerin indirgenmesi ile metal ve metal alaşımları üretiminde kullanılan bir yöntemdir.

Metalotermik indirgemedede kullanılan indirgeyiciler silisyum (Si), alüminyum (Al), magnezyum (Mg) ve kalsiyumdur (Ca). Titanyum oksit termodinamik olarak silisyum ile indirgenemediği için silisyum, titanyum diborür üretimi için uygun bir indirgeyici değildir. Alüminyum, magnezyum ve kalsiyum hem titanyum oksiti hem de borik asidi indirgeyebildiği için, literatürde titanyum diborür üretimi için kullanılan indirgeyicilerdir (Tepkime 5,6,7) [3,28,34-36].



Magnezyum ile titanyum diborür üretiminde, gerçekleşen reaksiyon sonucu oluşan magnezyum oksitin hidroklorik asit ile liç edilerek sistemden uzaklaştırılabilmesi ve bu sayede yüksek saflıkta titanyum diborür üretmek mümkün olduğundan magnezyum, alüminyuma göre tercih edilmektedir [37].

1.2.4. Ergimiş tuz elektrolizi yöntemi ile üretimi (Production by Melted salt electrolysis method)

Titanyum diborür, ZrB_2 , TaB_2 , YbB_6 , SrB_6 gibi çeşitli borür bileşiklerinin ergimiş tuz elektrolizi ile elektrokimyasal olarak sentezlenmesi mümkündür [38,39]. Titanyum diborür, $\text{NaCl-KClTiCl}_3\text{-KBF}_4$, $\text{LiF-KF-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ve $\text{KCl-KF-K}_2\text{TiF}_6\text{-KBF}_4$ gibi elektrolit çözeltileri kullanılarak üretilmektedir [38].

1.2.5. Aerosol prosesi ile TiB_2 tozu sentezi (TiB_2 powder synthesis by aerosol process)

Aerosol prosesleri, gaz fazında gerçekleşen reaksiyonlar vasıtası ile toz üretimini amaçlayan proseslerdir. Hammaddenin gaz veya parçacık (katı veya sıvı) olmasına göre iki ana gruba ayrılmaktadır. Bu prosesler, tek aşamalı üretime yönelik, fazla reaksiyon kademesi içermeyen ve katı hammaddeler ile gerçekleştirilen işlemlere göre daha kısa süreler gerektiren süreçlerdir. Aerosol prosesleri yüksek saflıkta ürünlerin yüksek verimlerle üretilmesini sağlayabilen yöntemlerdir [32].

1.2.6. PVD yöntemi (PVD method)

PVD çeşitli refrakter malzemeleri ergime sıcaklıklarının altındaki sıcaklıklarda kaplama olarak kullanmaya izin veren bir yöntemdir. Bu teknik ile süreye bağlı olmak üzere, kalınlığı bir mikronla birkaç milimetre arasında değişen kaplamalar yapmak mümkündür [40].

Titanyum diborür 1000-1300°C arasında, 1 atm basınçta titanyum tetraklorür ve bor tetraklorürün hidrojen ile indirgenmesi ile üretilmektedir (Tepkime 8).



Bu reaksiyon güçlü bir ekzotermik reaksiyondur. Reaksiyonun gerçekleştiği sıcaklıklarda hızla tane büyümesi olduğundan bu yöntemle küçük tane boyutlu titanyum diborür üretimi imkânsızdır [40]. Bu sorunun çözümü için alternatif olarak Tepkime (9)'daki reaksiyon kullanılmaktadır [41].



Bu yöntem ile mikron altı titanyum diborür üretimi mümkündür.

1.3. Titanyum diborürün kullanım alanları (Application areas of titanium diboride)

Titanyum diborür esaslı malzemelerin sertlik, termal ve elektriksel özelliklerinin kombinasyonu bu malzeme için birçok mühendislik uygulaması için cazip hale getirmektedir [18].

Yüksek sertliği, Young modülü ile yüksek sıcaklıklarda yüksek mukavemeti ve kimyasal kararlılığıyla aşınmaya dayanıklı kısımlar ve kesici takım uçlarının üretiminde, kuşlama ve sert partiküllerin püskürtüldüğü nozüllerde alaşımlandırma ve tane boyutlarının modifikasyonlarında da kullanılmaktadır [4,7,10,13,42].

Monolitik titanyum diborür, Hall Héroult hücrelerinde alüminyum elektrolizinde kullanılmaktadır. Titanyum diborür ergimiş alüminyum ve kriyolite karşı inert olmanın yanı sıra yüksek elektrik iletkenliğine sahip olması, bu malzemenin alüminyum metalurjisinde katot, elektrot ve termoçift kılıfı olarak kullanılmasını sağlamaktadır. Aşınma, erozyon, korozyon ve oksidasyona karşı üretilen ince koruyucu film tabakaları için mükemmel seçenektir. Bunların dışında askeri uygulamalarda seramik zırh olarak, metal ve seramik matris kompozitlerde dispersan olarak, fiber optik kabloların koruma altlığı ve refrakter malzemesi olarak uygulama alanı bulmaktadır [4,10,11,13,14,16,43,44].

Titanyum diborür esaslı seramikler, hipersonik uçaklar, yeniden kullanılabilir fırlatma araçları veya roket motorları için olası malzeme olmaya ve 1800°C'nin üzerindeki hipersonik yeniden giriş alanı araçlarındaki ön kenar parçaları için termik koruma yapıları olmaya öncü bir adaydır [8]. Ayrıca nötron absorblama özelliği bulunduğundan, yüksek sıcaklık nükleer reaktörlerde kontrol çubuk malzemesi olarak kullanılmaktadır.

1.4. TiB_2 kompozitleri (TiB_2 composites)

Kompozit malzeme; tek başına istenen amaç için uygun olmayan, şekil ve kimyasal bileşimleri farklı iki veya daha fazla malzeme fiziksel olarak bir araya

getirerek elde edilen malzemelerdir [45]. Bu özellikteki bileşenler ile malzemeden beklenen farklı fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikler sağlanır [18]. Yüksek mukavemet, yüksek aşınma direnci, yüksek sertlik gibi yüksek performans karakterine sahip malzemeler gelişmiş kompozit, başka bir deyişle modern yapısal kompozit malzemelerin özellikleridir [32].

Kompozit malzemelerin çeşitli avantaj ve dezavantajları vardır. Avantajları; yüksek dayanım, ağırlık azalması, farklı yükleme koşulları, yüksek korozyon direnci, uzun ömür, düşük üretim maliyetleri, artırılmış veya azaltılmış termal ve elektriksel iletkenlikleridir. Dezavantajları ise; yüksek hammadde ve işleme maliyeti, değişken özelliklerde olası zayıflıklar, düşük tokluk, geri dönüşümünün olmaması ve birleştirmede görülen zorluklardır [14,32,47,48,49].

Yıllık titanyum diborür üretiminin çoğu TiB_2 -BN-AlN kompozitleri olarak, vakum altında alüminyum buharlaştırılmaya yarayan kayıkçıklar şeklinde kullanılmaktadır. Kompozitlerin üretimi 2000 °C ta sıcak presleme ile yapılmaktadır. Presleme ile üretilen ürünler daha sonra işlenerek kayıkçık haline getirilmektedir. Literatürde en çok incelenen sistemler B_4C - TiB_2 , TiB_2 - Al_2O_3 ve TiC - TiB_2 kompozitleridir. Bunların dışında TiB_2 - Ni_3Al , TiB_2 -Cu, TiB_2 -kübik BN, TiB_2 -AlTiB, Si_3N_4 - TiB_2 , TiB_2 -AlN-SiC, TiB_2 -SiC-TiN kompozit sistemleri de bulunmaktadır [3, 50].

Son yıllarda karbon nanopartikül [51], grafen [52] içeren TiB_2 hibrit kompozitleri ile ilgili olarak literatürde çalışmalar ter almakta olup, bu tür hibrit kompozitlerin eğme dayanımları, sertlik değerleri ve toklukları başta olmak üzere üstün mekanik özelliklere sahip oldukları ifade edilmektedir.

2. Sonuç (Conclusion)

Bu çalışmada, ileri teknoloji seramikleri arasında yer alan titanyum diborür bileşiğinin özellikleri, üretim yöntemleri ve kullanım amaçlarının öz olarak sunulması amaçlanmıştır. Titanyum diborürün yüksek sertlik ve ergime noktası, mükemmel aşınma ve korozyon direnci gibi özelliklere sahip olmasından dolayı savunma sanayi başta olmak üzere farklı sektörlerde kullanımının daha da artacağı değerlendirilmektedir. Buna ilave olarak, son yıllarda yapılan çalışmalarda ifade edildiği üzere titanyum diborür içeren hibrit kompozitlerinin üstün mekanik özellikler sergilemesi bu bileşiğin önemini vurgulamaktadır.

Kaynaklar (References)

- [1] Özcömert M., İleri Malzeme Teknolojileri Sektör Raporu, İstanbul Ticaret Odası, İstanbul, Ekim 2005.
- [2] Dehghanpour H., İleri Seramiklerin Özellikleri ve Kullanım Alanları, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, 2011.
- [3] Yücel O., Derin B., Kol İ., Alkan M., Magnezyotermik Yöntemle TiB_2 Tozu Üretimi, İstanbul, Nisan 2008.

- [4] Yu J., Ma L., Abbas A., Zhang Y., Gong H., Wang X., Zhou L., Liu H., Carbothermal reduction synthesis of TiB_2 ultrafine powders, *Ceram. Int.*, 42,3916-3920, 2016.
- [5] Farid A., Guo S., Cui F., Feng P., Lin T, TiB_2 and TiC stainless steel matrix composites, *Mater. Lett.* 61, 189-191, 2007.
- [6] Frage N., Dariel M. P., Kalabukhov S., Zaretsky E., Impact Response of TiB_2 - TiB composites, *Int. J. Impact Eng.* 77 59-67, 2015.
- [7] Shahbahrami B., Fard G. F., Sedghi A, The effect of processing parameters in the carbothermal synthesis of titanium diboride powder, *Adv. Powder Technol.*, 23, 234-238, 2012.
- [8] Cui K., Li Y., Fabrication mechanical properties and thermal shock resistance of laminated TiB_2 -based ceramic, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 54, 148-153, 2016.
- [9] Demirskyi D., Agrawal D., Ragulya A., Tough ceramics by microwave sintering of nanocrystalline titanium diboride ceramics, *Ceram. Int.*, 40, 1303-1310, 2014.
- [10] Karimi Y., Mehdipoor A., Alizadeh A., Consolidation of bulk TiB_2 by underwater explosive compaction, *Ceram. Int.*, 42 (10), 11543-11547, 2016.
- [11] Zarrinpoor H., Firoozi S., Milani V, Ignition and chemical mechanisms of volume combustion synthesis of titanium diboride, *Ceram. Int.*, 42 (10) , 11217-11223, 2016.
- [12] Bhaumik S.K., Divakar C., Singh A. K., Upadhyaya G. S., Synthesis and sintering of TiB_2 and TiB_2 - TiC composite under high pressure, *Mater. Sci. Eng., A*, 279, 275-281, 2000.
- [13] Ay N., Töre İ., Borlu seramiklerin Karakterizasyonu, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, IV. Uluslararası Bor Sempozyumu, Eskişehir, 2009.
- [14] Şahin U., Bor Karbür ve titanyum tozlarından hareketle Spark Plazma Sinterleme tekniği ile bor karbür esaslı kompozit üretimi ve Karakterizasyonu, yüksek lisans tezi, Fen bilimleri Enstitüsü, İTÜ, İstanbul,2015.
- [15] Kim J. J., McMurty C.H., TiB_2 Powder Production for Engineered Ceramics, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 6, 1313-1320, 1985.
- [16] Aktop S., Mikronaltı Bor Karbür Katkısının ve Reaksiyon Sinterlemenin Bor Karbür- Titanyum Diborür Kompozitlerine Etkilerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Haziran 2010.
- [17] Perottoni C. A., Pareira A. S., Jornada J. A. H., Periodic Hartree – fock linear combination of crystalline orbitals calculation of the structure, equation of state and elastic properties of titanium diboride, *J. Phys.: Condens. Matter*, 12, 7205-7222, 2000.
- [18] Ergün E., Alüminyum Elektroliz Hücrelerinde Taban Kaplama Malzemesi Adayı TiB_2 -BN Kompozitlerinin Bileşime Bağlı Olarak Aşınma Dayanımlarının Ölçülmesi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Ağustos 2012.
- [19] Sepin O. A., Bor Karbür – Titanyum Diborür Kompozitlerinin Sıcak Presleme ile Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Mayıs 2004.

- [20] Akarsu C. A., Titanyum Diborür Katkılı Sıcak Preslenmiş Bor Karbür – Silisyum Karbür Kompozitlerinin Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Ocak 2009.
- [21] Mroz C., Titanium Diboride, American Ceramic Society Bulletin, 74, 158-159, 1995.
- [22] Yuhua Z., Aiju L., Yansheng Y., Ruixia S., Yingcai L., Reactive and Dense Sintering of Reinforced – Toughened B_4C Matrix Composites, Mater. Res. Bull., 39, 1615-1625, 2004.
- [23] Özkalafat P., Ergimiş Tuz Elektrolizinde Ortak Redüksiyon ile Titanyum Diborür Sentezi ve Kaplama Parametrelerinin Optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Ocak 2014.
- [24] Adams R. M., Boron, Metallo – Boron Compounds and Boranes, Interscience Publishers, New York, 1964.
- [25] Schwartz M., Encyclopedia of Materials, Parts and Finishes, CRC Press, New York, 2002.
- [26] Skorokhod V., Pressureless Sintering and Mechanical Properties of B_4C - TiB_2 Particulate Ceramic Composites, Queen's University, 1998.
- [27] Weimer A. W., Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing, 90-91-94-131188-236-23 -Champan&Hall, Colorado, 1997.
- [28] Şahin U., Bor Karbür ve Titanyum Tozlarından Hareketle Spark Plazma Sinterleme Tekniği ile Bor Karbür Esaslı Kompozit Üretimi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2015.
- [29] Campbell I. E., High-Temperature Materials and Technology, Wiley, New York, 1967.
- [30] Hausner H. H., Modern Materials Vol.2, Academic Press, New York, 1960.
- [31] Holt J. B., Kingman D. D., Bianchini G. M., Kinetics of Combustion Synthesis of TiB_2 , Materials Science and Engineering, 71, 321-327, 1985.
- [32] Üstünova A. B., Bor Karbür Titanyum Diborür Kompozitlerinin Reaktif Spark Plazma Sinterleme Yöntemiyle Üretilmesi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Haziran 2012.
- [33] Öztürk C., B_4C - TiB_2 -WC Seramiklerinin Sıcak Pres Tekniği ile Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, İstanbul, 2004.
- [34] Zavitsanos P. D., Morris J. R., Synthesis of titanium diboride by a self – propagating reaction, Ceram. Eng. Sci. Proc., 4, s624-633, 1983.
- [35] Logan K. V., Process for Making Highly Reactive Sub-micron Amorphous Titanium Diboride Powder and Products Made Therefrom, U. S. Patent No: 5160716, 1989.
- [36] Logan K.V., Material Made From Highly Reactive Sub-Micron Amorphous Titanium Diboride Powder and Products Made Therefrom, U. S. Patent No: 5275781, 1994.
- [37] Mohanty, R.M., Balasubramanian, K. and Seshadri, S.K., Multiphase formation of boron carbide in B_2O_3 -Mg-C based micro-pyretic process, J. Alloys Compd., 441, 85-93, 2007.
- [38] Kaptay G., Kuznetsov S. A., Electrochemical Synthesis of Refractory Borides from Molten Salts, Plasma and Ions, 2, 45-56, 1999.
- [39] Schlain D., McCawley F., Wyche C., Electrodeposition of Titanium Diboride Coatings, J. Electrochem. Soc., 116, 1227- 1228, 1969.
- [40] Campbell I. E., Powell C. F., Nowicki D. H., Gonser B. W., The Vapor – Phase Deposition of Refractory Materials, J. Electrochem. Soc., 96, 318-333, 1949.
- [41] Brynestad J., Bamberger C. E., Heatherly D. E., Land J. F., Synthesis of Submicron Titanium Diboride Powders, High Temp. Sci., 19, 41, 1985.
- [42] Aypar A., Elektrokimyasal Yöntemle Titanyum ve Titanyum Alaşımlarının Borlanması ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Ağustos 2010.
- [43] Jiang Z., Rhine W. E., Preparation of Titanium Diboride from the Borothermic Reduction of TiO_2 , $TiOx(OH)_y$, or $Ti(O-n-Bu)_4$ – Derived Polymers, J. Eur. Ceram. Soc., 12, 403- 411, 1993.
- [45] Richerson D. W., Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing and Use in Design, Second Ed., 444-460, 1992.
- [46] Demirkesen E., Kompozit Malzemeler, Malzeme Karakterizasyonu Ders Notları, İTÜ, İstanbul, 2009.
- [47] Şahin F.Ç. ve Yeşilçubuk A., B_4C - ZrB_2 kompozitlerinin reaktif sıcak presleme ile B_4C - TiB_2 kompozitlerinin reaktif sıcak presleme ve sıcak presleme ile eldesi, BOREN-TÜBİTAK Proje No: 105M342, 2007.
- [48] Schaffer P. T. B., Ceramic and Glasses, Prepared by ASM International Handbook Committee, Vol. 4, pp. 805-806, 1991.
- [49] Geçkinli E., İleri Teknoloji Malzemeleri, İTÜ, İstanbul, 1992.
- [50] Gençkan D.H., Reaktif S ark Plazma Sinterleme Yöntemi ile B_4C - Si Kompoziti Eldesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2009.
- [51] Asl, M. S., Delbari, S. A., Shayesteh, F., Ahmadi, Z., Motalebzadeh, A., Reactive spark plasma sintering of TiB_2 -SiC-TiN novel composite, Int. J. Refract. Met. Hard Mater., 81, 119-126, 2019.
- [52] Orooji Y., Ghasali E., Moradi M., Derakhshandeh M. R., Alizadeh M., Asl M. S., Ebadzadeh T., Preparation of mullite- TiB_2 -CNTs hybrid composite through spark plasma sintering, Ceram. Int., 45, 16288-16296, 2019.
- [53] Nazari M., Eskandari H., Khodabakhshi F., Production and characterization of an advanced AA6061-Graphene- TiB_2 hybrid surface nanocomposite by multi-pass friction stir processing, Surf. Coat. Technol., 377, 124914, 2019.