

ZrO₂-HfO₂-B₂O₃-Mg sisteminin SHS yöntemi ile redüksiyon şartlarının belirlenmesi ve termodinamik olarak modellenmesi

 Serkan Başlayıcı^{a,*}

^a*İstanbul Medipol Üniversitesi, Meslek Yüksekokulu, İnşaat Teknolojisi Departmanı, 34810, İstanbul/ Türkiye.*

MAKELE BİLGİSİ

Makale Geçmişi:

Geliş 28 Ocak 2025

Düzeltilme 7 Mart 2025

Kabul 27 Mart 2025

Çevrimiçi mevcut

Anahtar Kelimeler:

HfB₂

ZrB₂

HfB₂-ZrB₂ kompoziti

SHS

Kompozit

Liç

İleri seramik

ÖZET

İleri seramikler üstün mekanik, elektriksel, manyetik kimyasal ve termal özellikleri nedeniyle önemli uygulama alanları bulmaktadır. Bu malzemelerin birleştirilmesiyle sert metal bileşiklerinin nanometre ölçeğindeki kompozitlerinin üretimi sonucunda bu önemli özellikler elde edilebilmektedir. Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS), bu tür nanopartiküllerin üretimi için öne çıkan yöntemlerden biridir. SHS bir yanma sentez yöntemidir. Bu çalışmada, ZrB₂-HfB₂ nanokompozit tozları SHS yöntemi ile sentezlenmiştir. Termokimyasal simülasyon ve hesaplamalı stokiometrik optimizasyon için FactSage yazılımı kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda kütlece HfO₂-B₂O₃-Mg karışımı, ZrO₂-Mg-B₂O₃ karışımına %10, 20, 30, 40 oranlarında ilave edilmiş, optimum redüksiyon koşulları belirlenmiştir. Deneylerde magnezyum tozu indirgeyici madde olarak kullanılmıştır. Daha sonra HCl liç işlemi gerçekleştirilmiş ve asit konsantrasyonu optimize edilmiştir. Ürünler XRD, SEM analizi ile karakterize edilmiştir. Oldukça yüksek yüzey alanına, ince parçacık boyutuna ve yüksek gözenekliliğe sahip HfB₂-ZrB₂ kompozit tozu makul saflıkta sentezlenebildi.

Determination of reduction conditions and thermodynamic modeling of ZrO₂-HfO₂-B₂O₃-Mg system by SHS method

ARTICLE INFO

Article history:

Received 28 January 2025

Received in revised form 7 March 2025

Accepted 7 March 2025

Available online

Keywords:

HfB₂

ZrB₂

HfB₂-ZrB₂ composite

SHS

Composites

Leaching

Advanced ceramics

ABSTRACT

Advanced ceramics are widely used in applications due to their superior mechanical, electrical, magnetic, chemical and thermal properties. By combining these materials, these important properties can be achieved as a result of the production of nanometer-scale composites of hard metal compounds. Self-propagating high temperature synthesis (SHS) is a combustion synthesis method which is one of the prominent methods for the production of such nanoparticles. In this study, ZrB₂-HfB₂ nanocomposite powders were synthesized by SHS method. FactSage software was used for thermochemical simulation and computational stoichiometric optimization. In experimental studies, HfO₂-B₂O₃-Mg mixture was added to ZrO₂-Mg-B₂O₃ mixture at 10, 20, 30, 40% by mass and optimum reduction conditions were determined. Magnesium powder was used as a reducing agent in the experiments. Then, HCl leaching process was carried out and acid concentration was optimized. The products were characterized by XRD, SEM analyses. HfB₂-ZrB₂ composite powder with extremely high surface area, fine particle size and high porosity could be synthesized with reasonable purity.

I. GİRİŞ

Zirkonyum diborür (ZrB_2) yüksek sıcaklık uygulamaları için kullanılabilecek potansiyel bir malzemedir. Yüksek ergime sıcaklığı, üstün mekanik özellikleri ve kimyasal inertliği sayesinde uçak-uzay endüstrisinde tercih edilmektedir. Hafniyum diborür (HfB_2), önemli özellikleri nedeniyle kendisine oldukça geniş bir yelpazede kullanım alanı bulma potansiyeline sahiptir. Bu özellikler, yüksek ergime sıcaklığı, oksidasyon direnci, üstün mekanik özellikleri, elektriksel ve termal iletkenliği olarak sıralanabilir. Özellikle fırın elemanı olarak, refrakter astar ve oksidasyona dayanıklı kaplama şeklinde kullanılabilir. ZrB_2 'ye benzer şekilde, Her iki malzemede yüksek nötron absorpsiyon kapasitesine sahiptir ve bu sebeple her iki malzeme de nükleer reaktörlerde zarf malzemesi olarak kullanılırlar. Yüksek mekanik ve termal özellikleri ile bu malzemeler tüm zorlu kimyasal ve mekanik şartlarda rahatlıkla kullanılabilirler [1–4].

ZrB_2 , katı hal reaksiyonu, Spark plazma sinterleme ve kimyasal buhar biriktirme gibi yöntemler kullanılarak sentezlenebilir. Katı hal reaksiyonu, ZrB_2 sentezlemenin en yaygın yöntemidir. Bu yöntemde ZrB_2 genellikle Zr/HfO_2 ve element B/ B_4C arasında meydana gelen 1500 °C'nin üzerindeki yüksek sıcaklık reaksiyonları yoluyla üretilir. Reaksiyon, ZrO_2 'nin B_4C tarafından indirgenmesi ve ardından Zr ve B_4C arasındaki katı hal reaksiyonu yoluyla ZrB_2 'nin oluşması yoluyla ilerler. Elektrokimyasal yöntemler, mekanik alaşımlama, solvotermal sentez, kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS), sol-jel yöntemleri ve kimyasal buhar biriktirme (CVD), ZrB_2 üretimi için kullanılan diğer yöntemlerdir. HfB_2 üretimi de ZrB_2 üretimine paralellik göstermektedir [5–8].

Kompozit malzeme, esas olarak birbirleri içinde çözünmeyen ve farklı şekil ve/veya malzeme bileşimlerine sahip iki veya daha fazla makro bileşenin karışımından veya kombinasyonundan oluşan bir malzeme sistemidir. Kompozitler tek başına tek bir malzemenin sahip olmadığı ancak iki veya daha fazla malzemenin bir araya gelerek haiz olduğu özellikleri elde edebilmek ve malzemelerin özelliklerini geliştirmek için üretilen malzemelerdir. Kompozit malzemeler yüksek mukavemet, yüksek rijitlik, yüksek yorulma dayanımı, yüksek aşınma direnci, yüksek korozyon dayanımı ve yüksek ısı iletkenliği gibi özellikleri vaat ederler. Bu sebeple iki malzemenin kompozit haline getirilmesi daha üstün özellikler sunacaktır [9–11].

Katı hal sentezi yöntemi, yüksek sıcaklık ve zaman gereksiniminden ötürü maliyeti oldukça yüksek bir prosestir. Bu malzemelerin ana üretim yöntemi bu metottur. Dolayısıyla üretim maliyetini düşürmek için alternatif uygulamalar bulunması faydalı olacaktır. Literatürde bu malzemelerin sentezinde kullanılan diğer bir yöntem mekanik alaşımlama tekniğidir. Bu yöntemin 4 ile 72 saatlik proses süreleri malzemenin sentezi için oldukça yüksek bir zaman gereksinimine sahiptir. Kimyasal buhar biriktirme yönteminde gaz fazda katı yüzey üzerine ancak bir ince film kaplama yapılabilir. Bu durum zaten malzemenin toz ya da bulk olarak bu yöntemle sentezlenemediğinin göstergesidir. Sol-jel yöntemi de kimyasal buhar biriktirmeye benzer biçimde bir kaplama yöntemidir. Yüksek miktarlarda malzeme eldesi mümkün değildir. Dolayısıyla arzu edilen malzemenin sentezi için uygun bir yöntem değildir. Spark plazma sinterlemede hazır olan ticari kalitedeki tozlar birleştirilerek kompozit haline getirilebilmektedir. Bu yöntem ancak sentezlenmiş tozların birleştirilmesi prosesidir. Dolayısıyla bu yöntemle de malzemelerin üretilmesi mümkün değildir [12–20].

Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi yöntemi dışardan ilave bir enerji gereksinimi olmadan saniyeler içinde gerçekleşen ekonomik bir prosestir. Reaksiyonlarının egzotermik doğası sebebiyle kendi enerjisini kendisi üretebilmektedir. SHS'i kontrollü bir şekilde gerçekleştirmek için özgül ısı değeri 2250- 4500 J/g olmalıdır. Reaksiyonun gerçekleşebilmesi için adyabatik sıcaklık değerinin minimum 1527 °C olması gerekmektedir. Bu

değere ulaşmak için herhangi bir ısıtma ve yüksek proses süreleri gereksiniminin olmaması yöntemi alternatiflerine göre oldukça avantajlı kılmaktadır. ZrO_2 , HfO_2 , B_2O_3 ve Mg kullanarak ZrB_2 - HfB_2 'yi kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık senteziyle üreterek, oksit yapılarını indirgeyerek malzemeleri sentezlemek mümkün hale gelmiştir. Bu yöntem birçok borür, karbür ve nitrürü sentezlemek için kullanılır. Ayrıca katı hal reaksiyonları sonucu ortaya çıkan CO_2 salımı bu prosesle meydana gelmemektedir. Paris iklim anlaşması gereğince karbon ayak izinin düşürülmesi hedefi bu çevre dostu yöntemle sağlanmaktadır. Bu üstün özelliklerinden dolayı bu çalışmada sentez yöntemi olarak kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık yöntemi kullanılmıştır [21, 22].

Ülkemizde dünyadaki Bor rezervlerinin yaklaşık %76'sı bulunmaktadır. Ancak sadece MTA tarafından borik asit ve bor oksit üretimi yapılarak cevherden önemli bir ekonomik katkı elde edilememektedir. Bu sebeple Nitelikli bor ürünlerinin sentezi stratejik olarak büyük önem arz etmektedir. Sunduğu üstün özellikler göz önüne alındığında üretilmesi hedeflenen bu malzeme bahsi geçen katma değer için önemli bir potansiyele sahiptir [23]. Ülkemizde 2023 yılında Balıkesir ili Bandırma ilçesinde Bor karbür üretim tesisi açılmıştır.

Bu çalışmada ZrO_2 - HfO_2 - B_2O_3 -Mg sisteminin çalışma koşulları ilk kez incelenmiştir. Redüksiyon sistemi Factsage 7.1 termokimyasal simülasyon programı ile modellenmiş, bulgular gerçek deney sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda istenmeyen Mg bazlı fazlar liç yöntemiyle uzaklaştırılmıştır. Numuneler Taramalı Elektron Mikroskobu "SEM" ve X-Işını Kırınımı "XRD" yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

II. DENEYSEL METOT / TEORİK METOT

Bu çalışmanın ilk aşamasında, termodinamik simülasyon için Factsage 7.1 programı kullanılmıştır. Bu programın "Equilibrium Modülü" kullanılarak değişen magnezyum stokiometrisiyle oluşacak muhtemel fazlar modellenmiştir. FT oxide ve SGTE databaselerinden faydalanılmıştır. Program bir Gibbs serbest enerji minimize edici olarak çalışır. Bu şekilde, veri tabanı adyabatik sıcaklığı ve karışımların olası fazlarını gösterir. FactSage, karmaşık proses simülasyonları gerçekleştirebilen Windows tabanlı bir termokimyasal bilgisayar programıdır. FactSage veri tabanları yüzlerce alaşım, sıvı ve katı oksit ve cüruf, erimiş ve katı tuz, mat, sulu çözelti ve binlerce saf bileşik için termodinamik verileri içerir. FactSage, modülleri ile oksitlerin ve alaşımların kimyasal reaksiyonlarını, basınç-sıcaklık, Eh-pH (EF), denge ve faz diyagramı hesaplamalarını gerçekleştirebilir. Factsage, çeşitli mühendislik alanlarında araştırmacılara deneylerini tasarlarken termodinamik hesaplamalarında ciddi kolaylıklar sağlamaktadır.

Bir yanma sentezi prosesinde, termodinamik hesaplamalar adyabatik sıcaklığı (T_{ad}) ve son ürünleri tahmin etmek için gerçekleştirilir. Adyabatik sıcaklık, reaksiyon enerjisi yalnızca ürünü adyabatik koşullar altında ısıtmak için kullanıldığında reaksiyon ürünlerinin ulaşabileceği en yüksek sıcaklık anlamına gelir. Reaksiyon enerjisi veya reaksiyon ısı (Q), reaktanlar ve ürünler arasındaki standart oluşum entalpisi farkları ile hesaplanır, (eşitlik 1). Ürünlerde faz dönüşümü yoksa, T_{ad} ürünlerin ısı kapasitelerinin (CP) entegrasyonunu elde ederek kolayca hesaplanır, (eşitlik 2). Ürünlerde meydana gelen faz dönüşümleri (erime, kaynama, allotropik dönüşüm, vb.) varsa, T_{ad} hesaplaması sırasında enerji gereksinimleri de dikkate alınmalıdır. Bir ürünün faz dönüşümü için geçiş sıcaklığında ($T_{tr.} < T_{ad}$), gereken gizli ısı (ΔH_{LH}°) ve dönüştürülmüş ürünün T_{tr} arasındaki standart entalpi değişimleri ve T_{ad} ($\Delta H_{tr.}^\circ$) dönüştürülmüş ürünün ($X_{tr.}$) mol kesrine bağlı olarak reaksiyonun ısısından

çıkarılmalıdır. Birden fazla faz dönüşümü varsa, tüm dönüştürülmüş ürünlerin gizli ısı ve standart entalpi değişimlerinin toplamı Tad hesaplaması için kullanılmalıdır, (eşitlik 3) [22].

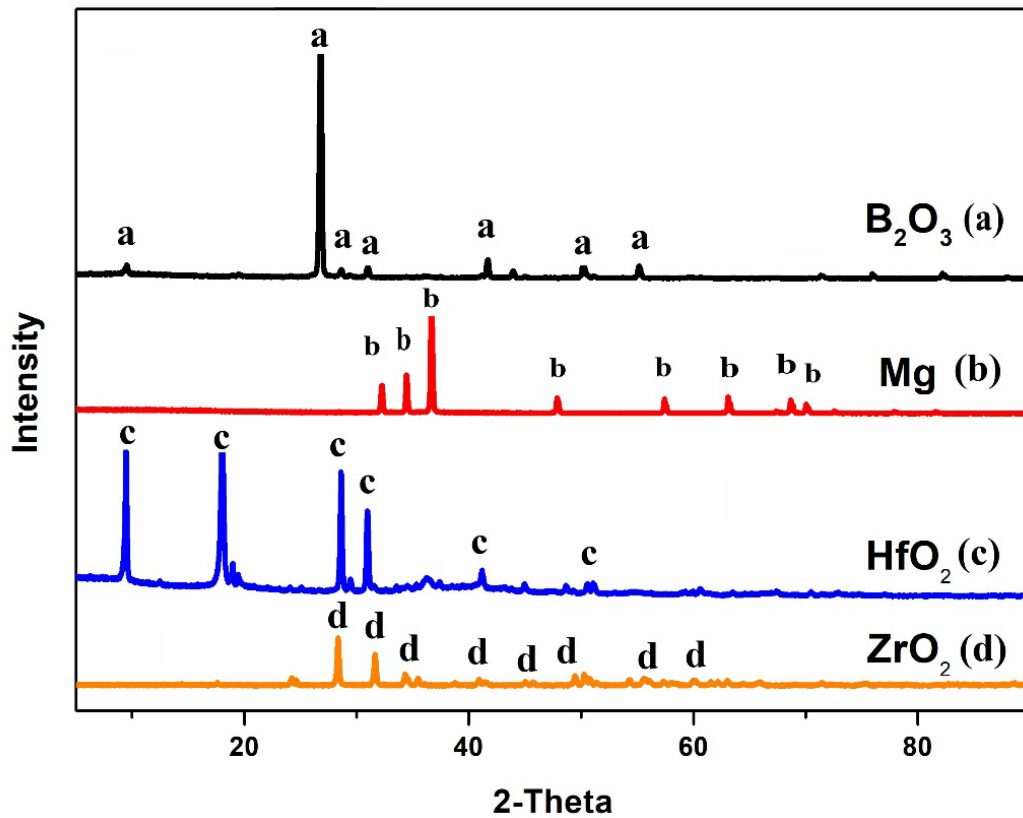
$$Q_T = (\sum \Delta H_{f,T}^\circ)_{reactants} - (\sum \Delta H_{f,T}^\circ)_{products} \quad (1)$$

$$Q_T = \int_T^{T_{ad}} C_P \cdot dT \quad (2)$$

$$Q - \sum_{i=1}^n (\Delta H_{LH}^\circ)_i - \sum_{i=1}^n (X_{tr.})_i \times (\Delta H_{tr.}^\circ)_i = \int_T^{T_{ad}} C_P \cdot dT \quad (3)$$

Tad hesaplaması son ürünlere bağlıdır. Bu nedenle, hangi ürünlerin elde edileceğine dair varsayımlar Tad hesaplamalarından önce yapılmalıdır. Çok bileşenli bir sistem gözlemlenecekse Tad hesaplaması ve denklemi daha karmaşıktır. Çünkü son ürünler çok açıktır. Bu nedenle, ilk önce son ürünler araştırılmalı ve ardından Tad hesaplaması yapılabilir. Dengedeki son ürünleri belirlemek ve sistemin Tad'ını hesaplamak için birkaç bilgisayar tabanlı yazılım programı ve bunların veri tabanı vardır. Bu çalışmada FactSage 7.1 programı kullanılmıştır [22, 24].

Termodinamik incelemeler tamamlandıktan sonra, toz karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Şekil 1'de, metal oksitlerin ve indirgeyici malzemelerin XRD sonuçları verilmiştir. Şekil 1'e göre, Şekil 1a B₂O₃, Şekil 1b Mg, Şekil 1c HfO₂, ve Şekil 1d ZrO₂ kristal yapısını göstermektedir. XRD analizlerine göre kullanılan tozların tamamı safsızlık içermemektedir.

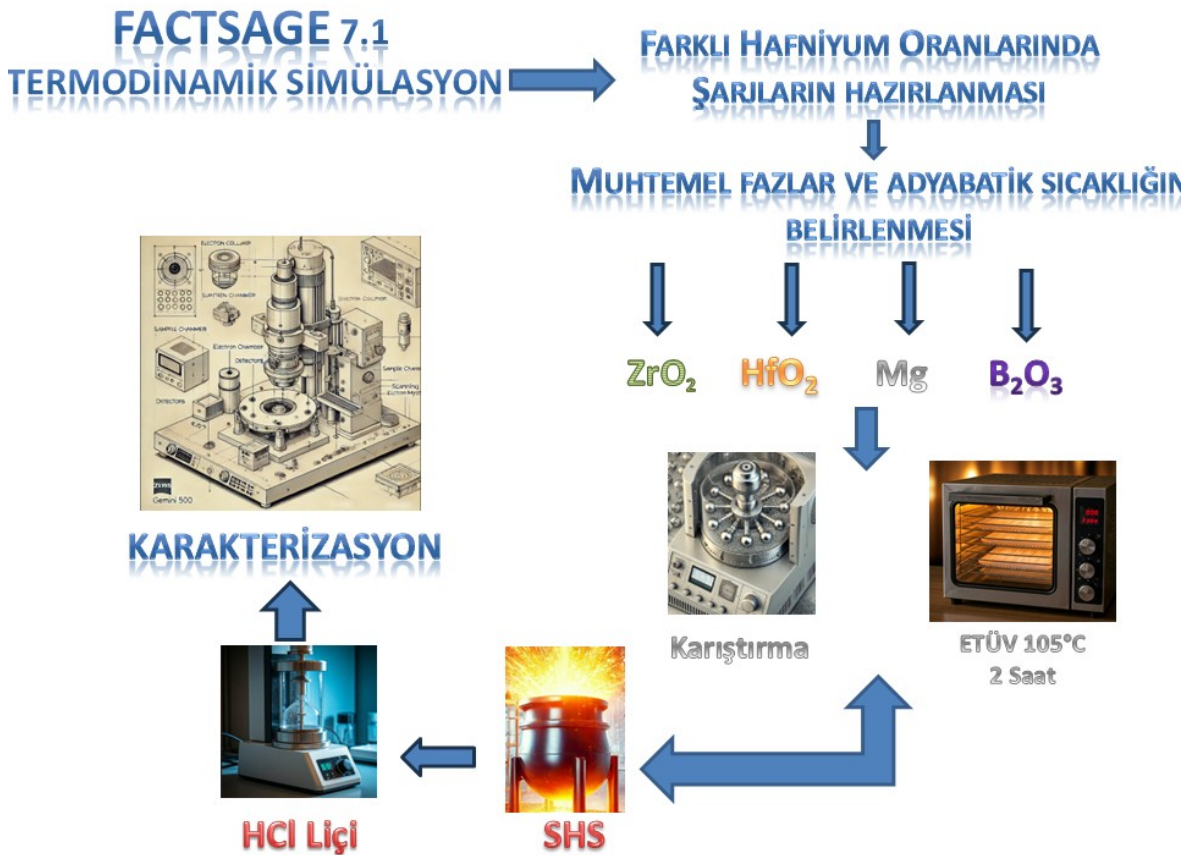


Şekil 1. Kullanılan Metal oksitler ve indirgeyici malzemelerin XRD sonuçları

ZrO₂, HfO₂ ve B₂O₃'ü redükleyebilecek magnezyum miktarı %100 stokiometrik oran (eşitlik 1, 2 ve 3) olarak belirlenmiş ve buna göre %10, %20, %30 %40 HfB₂ oluşturacak şekilde her biri toplam ağırlığı 100 gram olan şarjlar hazırlanmıştır.



Daha sonra, bu tozlar hidroklorik asit liçi ile saflaştırılmıştır. Bu çalışmada, ZrB₂ tozları, bir yanma sentezi yöntemi olan Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi (SHS) ile elde edilerek nanometre ölçeğinde sentezlenmiştir. eşitlik 6), ardından Hidroklorik asit liçi yapılmıştır ve tozlar MgO esaslı safsızlıklardan arındırılmıştır (eşitlik 7). 10 M HCl literatürdeki Mg içeren sistemlerle yapılan SHS çalışmalarında optimum değer olarak bulunmuştur (referanslar). Bu sebeple 10 M HCl kullanılmıştır. 600 rpm karıştırma hızında 1e 10 katı-sıvı oranında 80 °C liç deneyleri gerçekleştirilmiştir. Üretilen SHS ürünleri ve liç sonrası safsızlaştırılan nihai ürünler Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve X ışını kırınımı (XRD) ile karakterize edilmiştir. Şekil 2, deneysel çalışmaların akış şemasını göstermektedir.

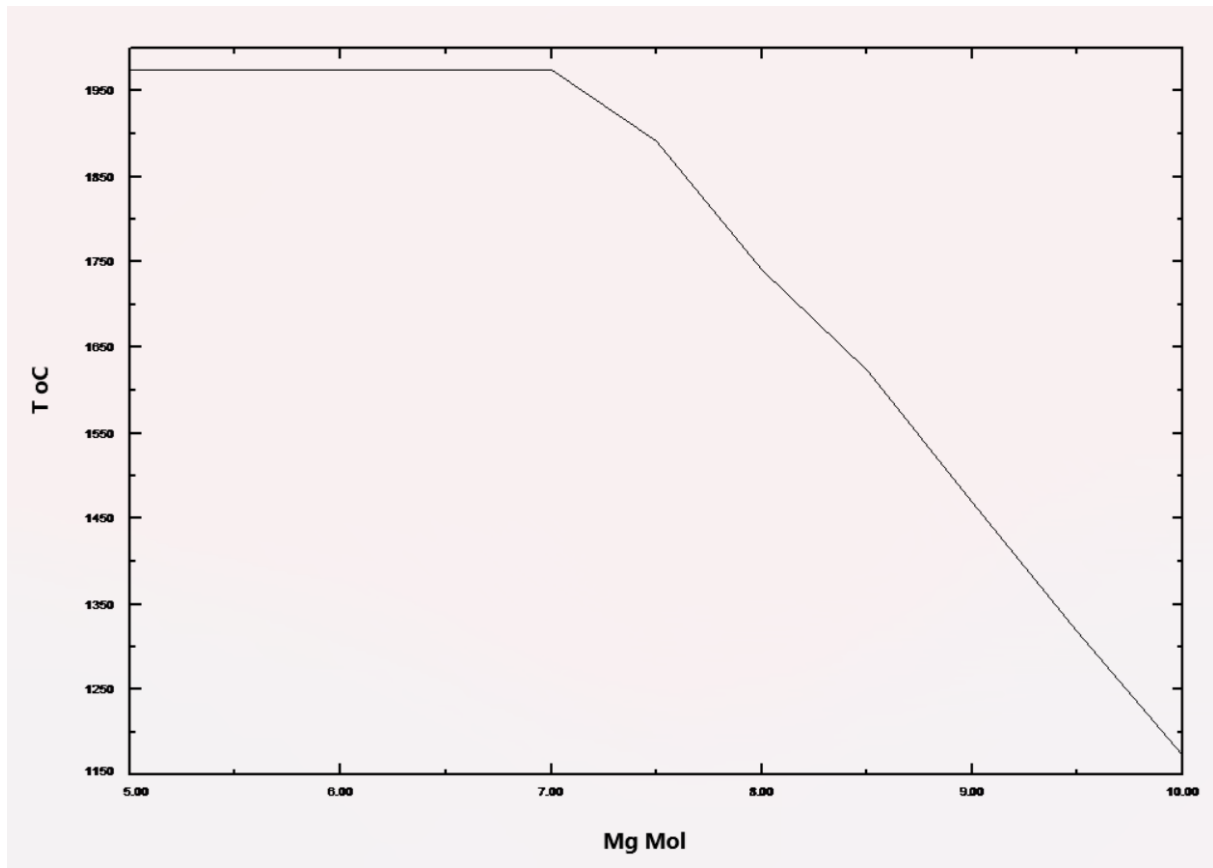


Şekil 2. Deneysel çalışmaların akış şemasını

Şekil 2'ye göre termodinamik simülasyonun ardından %10, %20, %30, %40 Hafniyum oranlarında Şarjlar hazırlanmış, muhtemel fazlar ve adyabatik sıcaklık belirlendikten sonra Şarjlar etüvlenmiş ve karıştırılmıştır. 4 farklı oranda Hf içeren şarjlar SHS yöntemi ile redüklenmiş ardından istenmeyen fazların giderilmesi için HCl liğine tabi tutulmuştur. Çıkan ürünler karakterize edilmiştir.

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

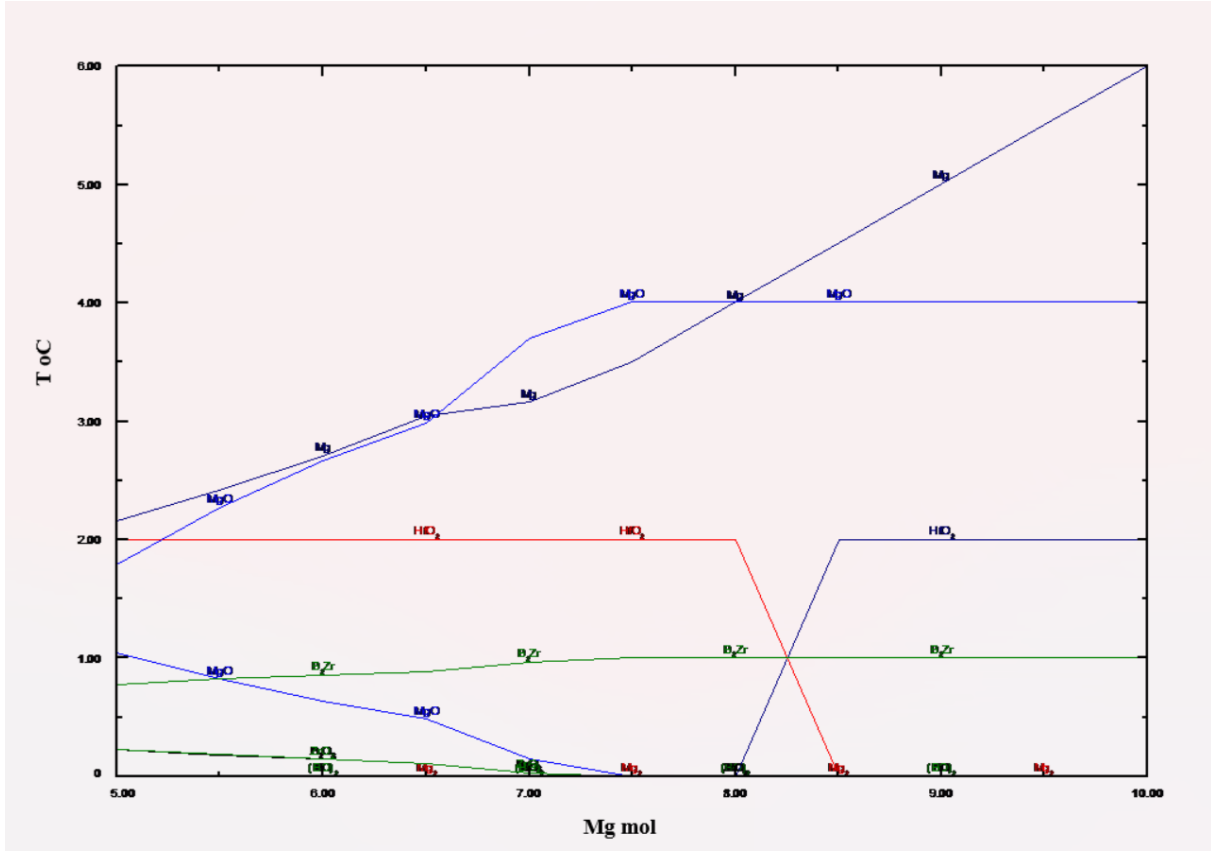
HfB₂-ZrB₂ elde etmek amacıyla oluşturulan redüksiyon sisteminde ilk olarak reaksiyonların artan Mg stokiyometrisindeki adyabatik sıcaklık değişimleri araştırılmıştır. Bulgular şekil 3'te gösterilmiştir. Şekil 3'e göre artan Mg stokiyometrisi ile 7 mol Mg ilavesine kadar sistemin adyabatik sıcaklığının stabil bir biçimde 1950 °C' de seyrettiği sonrasında dramatik bir düşüş sergilediği görülmektedir. Bu durum 7 mol Mg ilavesinden sonra Mg'un oluşan MgO yapılarını redüklediği anlamına gelmektedir.



Şekil 3. Artan Mg oranıyla adyabatik sıcaklık değişimi

Termodinamik incelemenin son aşamasında, artan Mg miktarına göre oluşabilecek olası fazlar Factsage 7.1 programı ile belirlenmiştir. Şekil 4'e göre 5 mol Mg miktarından itibaren ZrB₂ fazı oluşum göstermiş, 7.5 mole kadar oluşum miktarı yükseliş gösterip sonrasında sabit bir biçimde her mol oranında muhteviyatını korumuştur. Ancak HfO₂ yapısı 8 mole kadar redüklenmemiş, bu mol oranından sonra da HfB₂ oluşturmayıp, kafes yapısını monoklinikten, tetragonale çevirerek yeni bir HfO₂ yapısı doğurmuştur[25]. Termokimyasal benzetim

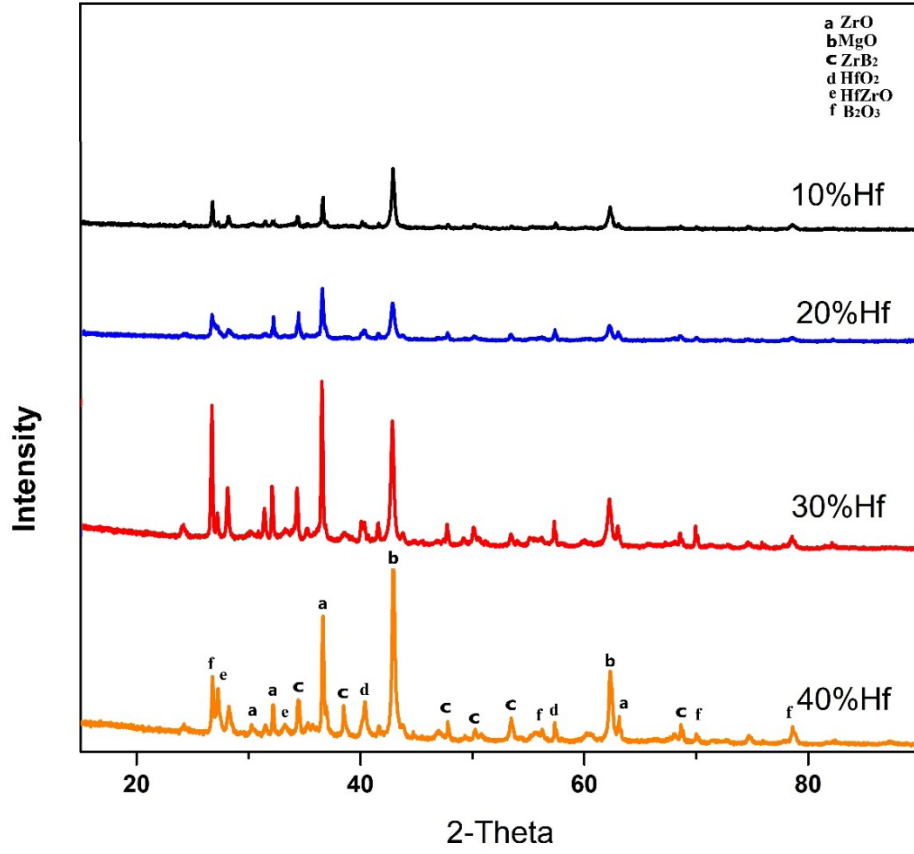
çalışmalarında Hf-B içeren bileşimlerin eldesi mümkün görünmese de deneysel çalışmalarda zirkonyum oksitin redüklenmesinden ortaya çıkacak yüksek enerjinin hafniyum içeren yapıların da redüklenmesinde etkisi olacağı düşünülmüş ve değişen HfO₂ oranları içeren şarjlar hazırlanmıştır.



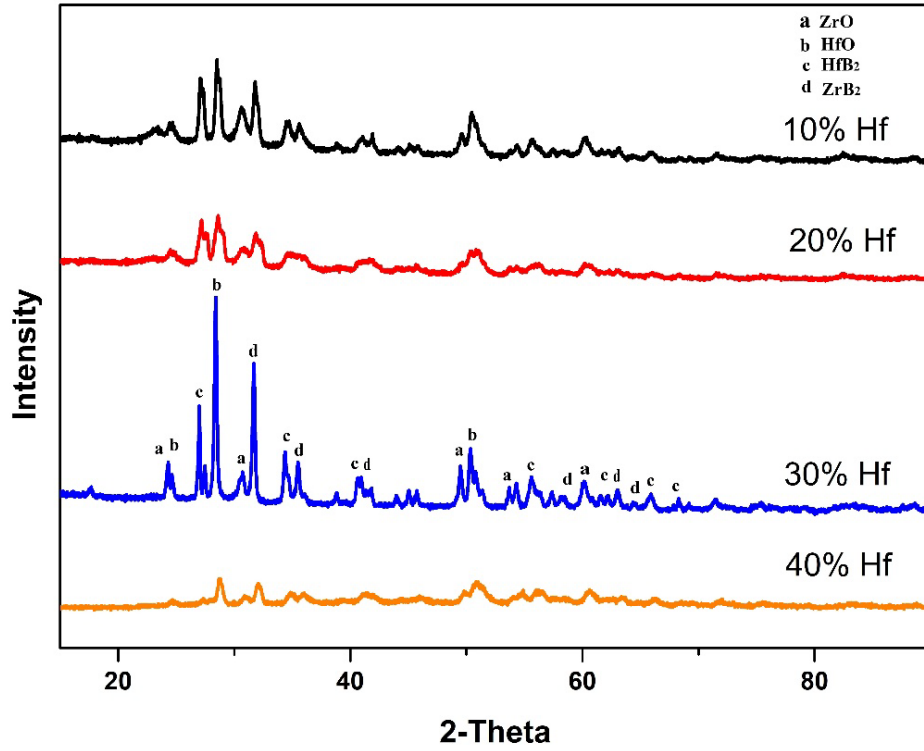
Şekil 4. Artan Mg miktarı ile oluşabilecek muhtemel fazlar

Şekil 5, SHS ürünlerinin XRD sonuçlarını göstermektedir. Buna göre; yapılan deneyler sonucunda karışımdaki HfO₂ oranı arttıkça fazların oluşumlarının daha keskin bir biçimde ortaya çıktığı belirlenmiştir. Yapıda ana faz tüm bileşim oranlarında MgO'dur. Bunun yanı sıra redüklenmemiş ZrO₂, HfO₂ ve B₂O₃ bunlara ek olarak ZrB₂ ve HfZrO fazları gözlemlenmiştir. Bu da ZrB₂ yapısının SHS deneyleri sonucunda elde edilebildiğini ve ortaya çıkan enerji ile Hf ile Zr'un bağ yaparak HfZrO yapısını oluşturduğunu göstermektedir.

Şekil 6 liç ürünlerinin XRD sonuçlarını göstermektedir. Buna göre; %30 Hf içeren karışımda hem HfB₂ hem de ZrB₂ fazlarının eldesi sağlanmıştır. Önceki oranlarda HfB₂ eldesi sağlanamamıştır. Kütlece %40 oranında Hf ilavesi ile piklerin şiddetinde düşüş görülmüş ama yine de arzu edilen fazlar elde edilebilmiştir. Ancak yapıda borürlerin yanı sıra HfO₂ ve ZrO₂'nin de bulunduğu görülmüştür. Liç işlemi başlangıç itibari ile Mg içeren safsızlıkları gidermek amacıyla yapılmıştır. %30'luk ve %40'luk şarjlarda bu hedef tutturulmuştur. Ancak Termodinamik incelemelerde de görüldüğü üzere sistemin Mg ile redüklendiği şartlarda HfB₂ oluşumu çok güçtür. Bu ancak %30'luk oranda Zr'a katıldığı optimum şartlarda mümkün olmuştur. Dolayısıyla sistemde oksitli metalik fazların bulunması normaldir. Özetle liç işlemi neticesinde bütün Mg içerikli kirleticiler yapıdan uzaklaştırılmış, reaksiyona girmemiş bir miktar oksitli yapılar HfB₂ ve ZrB₂ ile birlikte elde edilmiştir.

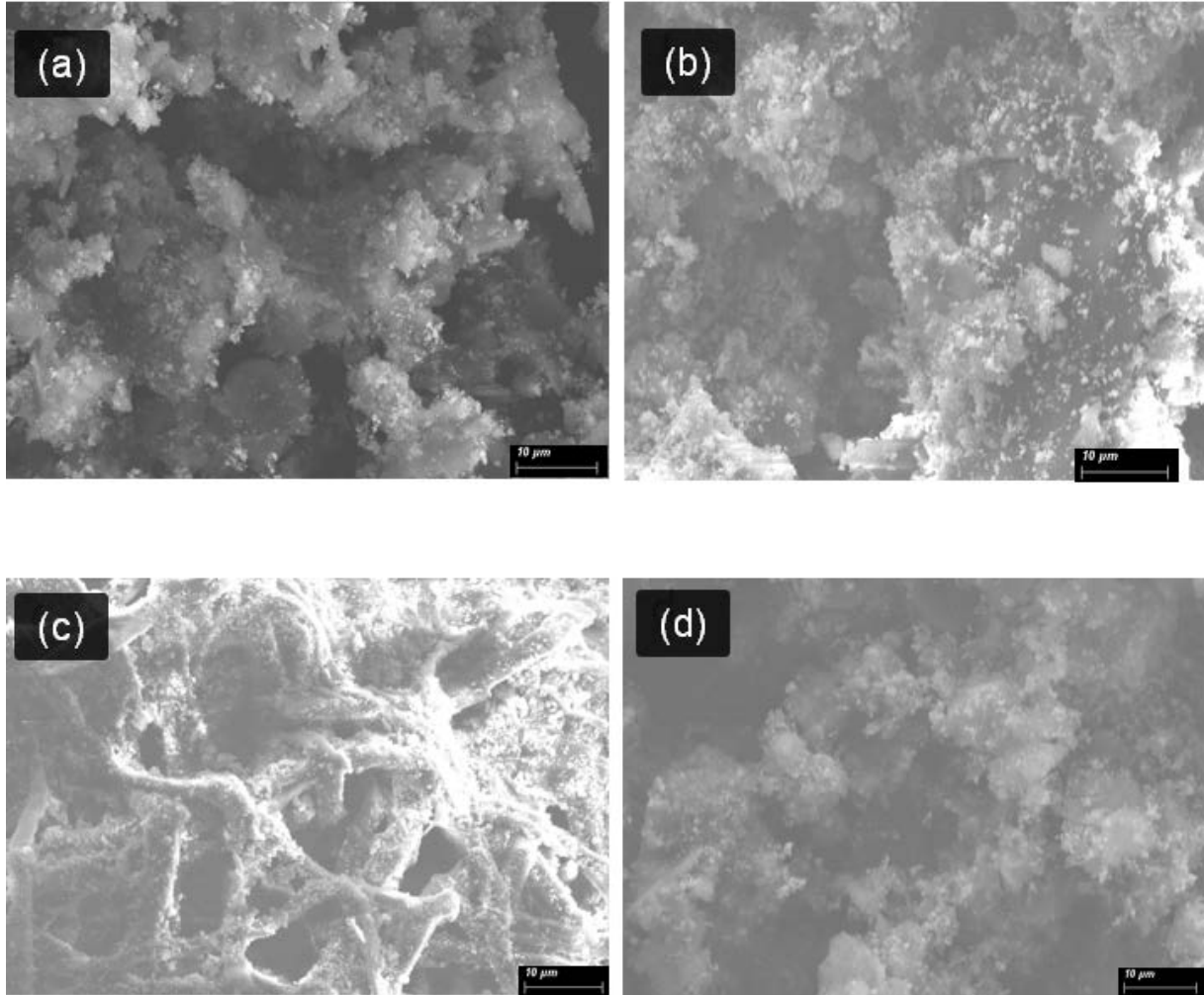


Şekil 5. SHS ürünlerinin XRD sonuçları



Şekil 6. liç ürünlerinin XRD sonuçları

Şekil 7a 10Hf, 7b 20Hf, 7c 30Hf 7d 40Hf içeren şarjların liç işlemi sonrası SEM görüntülerini göstermektedir. SEM görüntüleri XRD analizleri ile paralellik göstermektedir. Şekil 7c diğerleri ile kıyaslandığında safsızlıkları gidermede daha iyi sonuç vermiş ve gözenekli, dallanmış yapı görülmektedir. Şekil 7a ve 7b de görülen Mg esaslı kalıntılar 7c’de görülmemektedir.



Şekil 7. liç ürünlerinin 1000 büyütmedeki SEM görüntüleri a) 10Hf b) 20Hf c) 30Hf d) 40Hf

IV. SONUÇLAR

İleri seramik malzemelerin üstün özelliklerini bir araya getirebilmek için kompozit tozların sentezi büyük önem taşımaktadır. Bu çalışmada, oksit hammaddeler kullanılarak liç destekli SHS yöntemi ile $\text{HfB}_2\text{-ZrB}_2$ kompozit tozları başarıyla sentezlenebilmiştir. Bazı çalışmalarda benzer seramik tozlarının üretiminde mekanik aktivasyon, argon gazı kullanımı ve vakum atmosferi gibi proseslerin ürün kalitesini arttırdığı gösterilmiştir. Ancak bu çalışmada, üretim maliyetini arttıran bu prosesleri yapmadan, prosesleri iyileştirerek ürün kalitesini arttırmak hedeflenmiştir. Bu amaçla, SHS prosesi için reaktanların stokiometrik optimizasyonu ve yük stokiometrisi optimizasyonu yapılmıştır. Liç prosesi için asit konsantrasyonunun optimize edilmesine ek olarak, proses boyunca

zamana bağlı pH ve sıcaklık değişimleri kontrol edilmiştir. Ayrıca, HCl liç prosesine kimyasallar eklenerek prosesin iyileştirilmesi hedeflenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre:

1. %30 HfO₂ sarf ilavesi ile arzu edilen ürünlerin tamamı elde edilebilmiştir.
2. Liç sonucunda bütün Mg bazlı kirleticiler elemine edilebilmiştir.
3. SEM görüntülerine göre yüzeyi kaplayan impüriteler %30 hafniyum oksit içeren numune giderildiğinde poroz bir yapı ortaya çıkarmıştır.

Bütün bu veriler göz önüne alındığında oksitli tozlardan hareketle magnezyotermik redüksiyon sonucunda oluşan ürünler liç edilmiş ve HfB₂-ZrB₂ yapıları elde edilebilmiştir. Yapıda bu fazların yanı sıra az miktarda reaksiyona girmemiş oksitli yapılarda kalmış, bunların giderimi sağlanamamıştır.

KAYNAKLAR

1. Bugdayci M, Turan A, Benzesik K, et al (2016) Production of nano B₄C-ZrB₂ composite powders via self-propagating high-temperature synthesis (SHS) and effects of functional additives on the SHS of monolithic ZrB₂. Nano studies. 17-18: 5–16
2. Akkas B, Alkan M, Derin B, Onuralp Y (2010) Production of zirconium diboride powder by self propagating high temperature synthesis. In: 12th International Ceramics Congress Part B. Trans Tech Publications Ltd, pp 251–256.
3. Kavakeb K, Balak Z, Kafashan H (2019) Densification and flexural strength of ZrB₂-30 vol% SiC with different amount of HfB₂. Int J Refract Metals Hard Mater. <https://doi.org/10.1016/j.jirmhm.2019.104971>
4. Bugdayci M, Baslayici S, Coban O, Kaya F (2024) Self-propagating high temperature synthesis (SHS) of ZrC-TiC nanocomposites: Comparison of Mg and Al reductant usage and process optimization. Journal of the Australian Ceramic Society. <https://doi.org/10.1007/s41779-024-01062-2>
5. Coban O, Bugdayci M, Acma ME (2022) Production of B₄C-TiB₂ composite powder by self-propagating high-temperature synthesis. Journal of the Australian Ceramic Society 58:777–791. <https://doi.org/10.1007/s41779-022-00714-5>
6. Turan A, Bugdayci M, Yucel O (2015) Self-propagating High Temperature Synthesis of TiB₂. High Temperature Materials and Processes 34:185–193. <https://doi.org/10.1515/htmp-2014-0021>
7. Coban O, Bugdayci M, Ozer SÇ, et al (2025) Spark plasma sintering of B₄C-TiB₂ composite: Effect of combustion synthesized nanoparticle on sinterability and mechanical properties. Journal of the Australian Ceramic Society. <https://doi.org/10.1007/s41779-024-01113-8>
8. Hassan R, Omar S, Balani K (2019) Solid solutioning in ZrB₂ with HfB₂: Effect on densification and oxidation resistance. Int J Refract Metals Hard Mater. <https://doi.org/10.1016/j.jirmhm.2019.105041>
9. Bugdayci M, Turan A, Benzesik K, Yucel O (2018) Production of nano ZrB₂-TiB₂ composite powder mixtures via self-propagating high-temperature synthesis. Nano Studies. 13: 191-204
10. Wang Z, Gao J, Song J (2022) High-temperature oxidation behavior of TiB₂-HfB₂-Ni Cermet Material. Materials. <https://doi.org/10.3390/ma15248860>
11. Balak Z (2019) Shrinkage, hardness and fracture toughness of ternary ZrB₂-SiC-HfB₂ composite with different amount of HfB₂. Mater Chem Phys. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.05.094>
12. Bai Y, Shen W, Fang C, et al (2023) Preparation and properties of HfB₂-HfC and HfB₂-HfC-MoB composites by reactive spark plasma sintering. Journal of Asian Ceramic Societies. <https://doi.org/10.1080/21870764.2023.2198860>
13. Höhn M, Krug M, Matthey B (2024) Novel ZrB₂ and HfB₂ metaldiboride coatings by LPCVD. Surf Coat Technol. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2023.130298>
14. Odaş ÖC, Bugdayci M, Kan S, et al (2021) Effects of reductant type on the combustion synthesis of NiB. Solid State Sci 111:106447. <https://doi.org/10.1016/J.SOLIDSTATESCIENCES.2020.106447>
15. Dodi E, Balak Z, Kafashan H (2021) HfB₂-doped ZrB₂-30 vol.% SiC composites: Oxidation resistance behavior. Mater Res Express. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/abdf1a>
16. Xu J, Zou B, Zhao S, et al (2014) Fabrication and properties of ZrC-ZrB₂/Ni cermet coatings on a magnesium alloy by atmospheric plasma spraying of SHS powders. Ceram Int. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.07.029>

17. Xu J, Ma P, Zou B, Yang X (2023) Reaction behavior and formation mechanism of ZrB_2 and ZrC from the Ni-Zr- B_4C system during self-propagating high-temperature synthesis. *Materials* 16. <https://doi.org/10.3390/ma16010354>
18. Sabahi Namini A, Delbari SA, Shahedi Asl M, et al (2021) Characterization of reactive spark plasma sintered (Zr,Ti) B_2 - ZrC - SiC composites. *J Taiwan Inst Chem Eng.* <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2021.02.020>
19. Yeh CL, Liu KT (2022) Synthesis of $TiB_2/TiC/Al_2O_3$ and $ZrB_2/ZrC/Al_2O_3$ composites by low-exotherm thermite combustion with PTFE activation. *Journal of Composites Science.* <https://doi.org/10.3390/jcs6040111>
20. Acicbe RB, Goller G (2013) Densification behavior and mechanical properties of spark plasma-sintered ZrC - TiC and ZrC - TiC -CNT composites. *J Mater Sci.* <https://doi.org/10.1007/s10853-012-7024-8>
21. Yeh CL, Wang YH (2021) Preparation of ZrB_2 - SiC - Al_2O_3 composites by SHS method with aluminothermic reduction. *Ceram Int* 47. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.12.245>
22. Coban O, Bugdayci M, Baslayici S, Acma ME (2023) Combustion synthesis of B_4C - TiB_2 nanocomposite powder: effect of Mg particle size on SHS and optimization of acid leaching process. *Journal of Superhard Materials.* <https://doi.org/10.3103/S1063457623010033>
23. Coban O, Bugdayci M, Acma ME (2022) Production of B_4C - TiB_2 composite powder by self-propagating high-temperature synthesis. *Journal of the Australian Ceramic Society.* <https://doi.org/10.1007/s41779-022-00714-5>
24. Tan X, Su X, Yan Y, et al (2021) New criteria for the applicability of combustion synthesis: The investigation of thermodynamic and kinetic processes for binary chemical reactions. *J Alloys Compd.* <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158465>
25. Schuster B, Seeck O, Trautmann C, Fujara F (2011) Stabilization of high-pressure phase in HfO_2 Materials Science, Physics. GSI Scientific Report. (Project No. FU 308/12) PNI-MR-02.