

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DİNAMİK / TERMOKİMYASAL YÖNTEMLE
TiB₂, B₄C ve BN SERAMİK TOZLARININ ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Zeynep YILDIZLI

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ali Osman KURT

Mayıs 2019

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DİNAMİK / TERMOKİMYASAL YÖNTEMLE
TiB₂, B₄C ve BN SERAMİK TOZLARININ ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Zeynep YILDIZLI

Enstitü Anabilim Dalı

**: METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**

Bu tez 22/05/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.



**Prof. Dr. Ali Osman
KURT
Jüri Başkanı**



**Prof. Dr. Ramazan
YILMAZ
Üye**



**Doç. Dr. Ayşe Şükran
DEMİRKİRAN
Üye**

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.



Zeynep YILDIZLI

22.05.2019

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca değerli bilgileriyle yolumu aydınlatan, bana farklı bir bakış açısı kazandıran ve benden desteğini hiçbir zaman esirgemeyen değerli danışmanım Prof. Dr. Ali Osman KURT'a, yüksek lisans eğitimim boyunca bana her anlamda destek olan ve bana ışığıyla yol gösteren değerli hocam Doç. Dr. Ayşe Şükran Demirkıran'a ve Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Başkanlığı'na ve çalışanlarına teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında yardımını esirgemeyen Mustafa ÖZÇİFTÇİ'ye ve deneysel çalışmalardan tez yazma sürecine kadar her anımda yanımda olan, bana umut ve güç veren Defne ÖZDEMİR, Gül Nur BARUT, Göknil GÜLPINAR ve Selen ŞAHİN'e teşekkürlerimi sunarım.

Ve belki de en özel teşekkür maddi ve manevi desteklerini tüm hayatım boyunca hissettiğim başta annem Hatice YILDIZLI ve babam Fatih Mehmet YILDIZLI olmak üzere tüm aileme, varlığınızın bana verdiği güç için en içten duygularıyla çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
TABLolar LİSTESİ.....	x
ÖZET.....	xi
SUMMARY.....	xii
 BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
 BÖLÜM 2.	
SERAMİKLER.....	3
2.1. Geleneksel Seramikler.....	3
2.2. İleri Teknolojik Seramikler.....	4
2.2.1. Oksitler.....	5
2.2.2. Karbürler.....	5
2.2.3. Nitrürler.....	5
2.2.4. Borürler.....	6
 BÖLÜM 3.	
ÇALIŞILAN TOZLAR VE ÖZELLİKLERİ.....	7
3.1. Titanyum Diborür ve Özellikleri.....	7
3.1.1. Titanyum diborürün özellikleri.....	7
3.1.2. Titanyum diborürün kullanım alanları.....	9
3.2. Bor Karbür ve Özellikleri.....	10
3.2.1. Bor karbürün özellikleri.....	10

3.2.2. Bor karbürün kullanım alanları.....	12
3.3. Hegzagonal Bor Nitrür ve Özellikleri.....	13
3.3.1. Hegzagonal bor nitrürün özellikleri.....	13
3.3.2. Hegzagonal bor nitrürün kullanım alanları.....	15
 BÖLÜM 4.	
ÇALIŞILAN TOZLARIN ÜRETİM YÖNTEMLERİ.....	18
4.1. Titanyum Diborür Tozu Üretim Yöntemleri.....	18
4.1.1. Karbotermik redüksiyon yöntemi.....	18
4.1.2. Metalotermik redüksiyon yöntemi.....	20
4.1.3. Mekanik alaşımlama ile TiB ₂ üretimi.....	20
4.2. Bor Karbür Tozu Üretimi.....	22
4.2.1. Karbotermik redüksiyon yöntemi ile B ₄ C üretimi.....	22
4.2.2. Magnezyotermik redüksiyon yöntemi ile B ₄ C üretimi.....	23
4.2.3. Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık (SHS) yöntemi ile B ₄ C üretimi.....	23
4.3. Hegzagonal Bor Nitrür Tozu Üretimi.....	24
4.3.1. Bor oksit veya borik asidin amonyakla reaksiyonu.....	26
4.3.2. Borik asit ile azot içeren organik bileşiklerin reaksiyonu	26
4.3.3. Karbotermik redüksiyon ve nitrürleme yöntemi.....	27
 BÖLÜM 5.	
MATERYAL VE YÖNTEM.....	29
5.1. Kullanılan Hammaddeler.....	29
5.1.1. Bor oksit	30
5.1.2. Karbon siyahı.....	31
5.1.3. TiO ₂ tozu.....	31
5.1.4. Bor karbür	31
5.1.5. Kalsiyum karbonat	32
5.1.6. Argon gazı.....	33
5.1.7. Propan gazı.....	33

5.1.8. Azot gazı.....	33
5.2. Kullanılan Donanımlar.....	33
5.3. Deneysel Çalışmalar (DKTİ-(N)) Prosesinin Uygulanması.....	36
5.3.1. Kimyasal kompozisyon belirleme ve homojen karışım hazırlama.....	38
5.3.2. Granülleme işlemi.....	39
5.3.2.1. Manuel granülleme.....	39
5.3.2.2. Granülatör cihazıyla granülleme.....	40
5.3.3. DKTİ-(N) işlemi.....	41
5.3.4. Kimyasal aktivasyon işlemi.....	43
5.3.5. Karbon yakma işlemi.....	43
5.4. Karakterizasyon İşlemleri.....	44
5.4.1. X-Işınları difraksiyon analizi	44
5.4.2. Taramalı elektron mikroskobu	44
5.4.3. Alan emisyon taramalı elektron mikroskobu ile morfoloji inceleme.....	44
BÖLÜM 6.	
BULGULAR VE TARTIŞMA.....	46
6.1. DKTİ-(N) prosesi ile toz üretimi.....	46
6.1.1. Toz üretimlerine bileşimin etkisi.....	46
6.1.2. Çekirdekleştirici ilavesinin etkisi.....	51
6.1.3. Granül hazırlama şeklinin etkisi.....	54
6.1.4. Granül hazırlama süresinin etkisi.....	55
6.1.5. Reaksiyon sıcaklığının etkisi.....	56
6.1.6. C ₃ H ₈ gazının etkisi.....	57
BÖLÜM 7.	
GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	61
7.1. Genel Sonuçlar.....	61
7.2. Öneriler.....	63

KAYNAKLAR.....	64
ÖZGEÇMİŞ.....	68



SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

h-BN	: Hegzagonal bor nitrür
c-BN	: Kübik bor nitrür
w-BN	: Würtizik bor nitrür
r-BN	: Rombohedral bor nitrür
B ₂ O ₃	: Bor oksit
B ₄ C	: Bor karbür
CaCO ₃	: Kalsiyum karbonat
CVD	: Kimyasal buhar biriktirme
DKTİ	: Dinamik / karbotermal indirgeme
DKTİN	: Dinamik / karbotermal indirgeme ve nitrürleme
FESEM	: Alan taramalı elektron mikroskobu
KTİN	: Karbotermal indirgeme ve nitrürleme
PVD	: Fiziksel buhar biriktirme
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
XRD	: X-ışınları difraksiyon analizi

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1.	Titanyum-bor faz diyagramı.....	8
Şekil 3.2.	Titanyum diborürün kristal yapısı	8
Şekil 3.2.	a) Grafitin kristal yapısı b) h-BN'ün kristal yapısı	14
Şekil 4.1.	Ticari ölçekte karbotermik TiB_2 üretimi akış şeması	19
Şekil 5.1.	B_2O_3 başlangıç tozuna ait XRD sonucu.....	30
Şekil 5.2.	B_2O_3 başlangıç tozuna ait SEM görüntüsü.....	31
Şekil 5.3.	Ticari B_4C tozuna ait XRD sonucu.....	32
Şekil 5.4.	Ticari B_4C tozuna ait FESEM görüntüsü.....	32
Şekil 5.5.	a) KTİN, b) DKTİN düzeninin şematik gösterimi	34
Şekil 5.6.	DKTİ-(N) yönteminin gerçekleştirildiği; a) fırın sistemi genel görüntüsü b) Al_2O_3 tüpün bulunduğu sisteme yükleme yapılan ve reaksiyon gaz çıkışının sağlandığı kısım c) aynı anda farklı gazların farklı oranda sisteme verilmesini sağlayan hassas kütle akış metreleri (MFC).....	35
Şekil 5.7.	Açık atmosfer Ar gazı altında 1 mol TiO_2 , 1 mol B_2O_3 ve 5 mol C için FactSage modellemesinden denge şartları.....	36
Şekil 5.8.	Atmosfer basıncında N_2 gazı altında 1 mol B_2O_3 , 3 mol C ve 1 mol CaO için FactSage modellemesinden elde edilen denge şartları.....	37
Şekil 5.9.	Atmosfer basıncında Ar gazı altında 1 mol TiO_2 , 1 mol B_2O_3 ve 5 mol C için FactSage modellemesinden elde edilen mol-sıcaklık denge şartları.....	37
Şekil 5.10	Manuel granülleme ile elde edilen makro görüntü.....	40
Şekil 5.11.	Granül üretmek için kullanılan laboratuvar tipi karıştırıcı.....	40
Şekil 5.12.	Granülatör cihazıyla elde edilen granüller.....	41

Şekil 5.13.	DKTİN işlemi sonrasında öğütülmüş h-BN tozu.....	43
Şekil 5.14.	TiB ₂ , B ₄ C ve h-BN tozlarına ait üretim ve karakterizasyon şeması.....	45
Şekil 6.1.	TiB ₂ tozuna ait farklı bileşimlerden manuel granülleme ile hazırlanmış granüllerin 1500 °C’de 1 saat 2 dv/dk hızla döndürülerek reaksiyona sokulması sonucu üretilen reaksiyon ürünlerinin XRD analizleri.....	47
Şekil 6.2.	TiB ₂ tozuna ait a) SEM, b) FESEM görüntüsü.....	47
Şekil 6.3.	B ₂ O ₃ miktarın 1,35 mole çıkarılarak hazırlanan reçete ile yapılan DKTİ sonrası elde edilen ürüne ait XRD analiz sonucu.....	49
Şekil 6.4.	B ₄ C tozuna ait farklı bileşimlerden manuel granülleme ile hazırlanmış granüllerin 1500 °C’de 1 saat 4 dv/dk hızla döndürülerek reaksiyona sokulması sonucu üretilen reaksiyon ürünlerinin XRD analizleri.....	50
Şekil 6.5.	1C’lu bileşime göre hazırlanan 2000dv/dk hızda 15 dk sürede hazırlanan granüllerin 1400°C’de 1 saat sürede ve binde 5 oranında propan içeren azot-propan gazı altında gerçekleştirilen reaksiyon sonucu elde edilen reaksiyon ürününe ait makro görüntü.....	51
Şekil 6.6.	a) Çekirdekleştiricili ve b) çekirdekleştiricisiz olarak hazırlanan B ₄ C tozlarına ait XRD analizi.....	52
Şekil 6.7.	a) Çekirdekleştiricili ve b) çekirdekleştiricisiz olarak hazırlanan B ₄ C tozlarına ait FESEM görüntüleri.....	52
Şekil 6.8.	a) DKTİ ile üretilen B ₄ C tozu ve b) ticari B ₄ C tozuna ait XRD analizi.....	54
Şekil 6.9.	Manuel ve 2000 dv/dk ile hazırlanmış granüllerin 1500°C’ de 120 dakika süreyle 4 dv/dk hızla döndürülerek 0,85 lt/dk azot gazı altında DKTİN işlemi ardından liç işlemi ve 800°C’de karbon yakma işlemlerinden sonraki nihai ürün XRD analizi.....	55
Şekil 6.10.	2000 dv/dk’da granülatör içerisinde 7 ve 15 dakika süre ile hazırlanmış granüllerin 1400 °C’de 2 saat 4 dv/dk döndürülerek reaksiyona sokulması sonucu elde edilen ürünlerin XRD analizi.....	56

Şekil 6.11.	Manuel granülleme ile hazırlanmış granüllerin farklı sıcaklıklarda 1 saat 2 dv/dk hızla döndürülerek reaksiyona sokulması sonucu üretilen reaksiyon ürünlerinin XRD analizleri.....	57
Şekil 6.12.	Manuel granülleme ile hazırlanmış granüllerin Ar ve Ar+C ₃ H ₈ gazları altında 1500°C de 1 saat 2 dv/dk hızda döndürülerek reaksiyona sokulmasıyla üretilen reaksiyon ürünlerinin XRD analizleri.....	59
Şekil 6.13.	2000 dv/dk dönme hızıyla hazırlanmış granüllerin 1400 °C' de 2 saat sürede 4 dv/dk hızla döndürülerek azot ve azot + propan gazları altında reaksiyona sokulması sonucu elde edilen reaksiyon ürünlerinin XRD analizleri.....	59
Şekil 6.14.	Manuel granülleme ile hazırlanmış granüllerin Ar+5 ml/dk C ₃ H ₈ ve Ar+10 ml/dk C ₃ H ₈ olmak üzere iki farklı gaz akışı altında 1500°C de 1 saat 2 dv/dk hızda döndürülerek reaksiyona sokulmasıyla üretilen reaksiyon ürünlerinin XRD analizleri.....	60

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 2.1.	İleri teknoloji seramiklerinden bazılarının özellikleri.....	4
Tablo 3.1.	Bor karbürün bazı önemli özellikleri.....	11
Tablo 3.2.	h-BN'ün fiziksel özellikleri.....	14



ÖZET

Anahtar kelimeler: Titanyum Diborür; Bor Karbür, Bor Nitrür; DKTİ, DKTİN

Dinamik / karbotermal indirgeme – (nitrürleme) (DKTİ-(N)) yöntemi ileri teknoloji seramik tozlarının üretilmesinde kullanılan yenilikçi bir toz üretim yöntemidir. Bu tez de söz konusu tekniğin titanyum diborür (TiB_2), bor karbür (B_4C) ve bor nitrür (BN) tozu elde edilmesindeki etkinliği araştırılmıştır.

Bu tez çalışmasında DKTİ yöntemi ile TiB_2 tozu üretiminde B_2O_3 , titanyum dioksit (TiO_2) tozu ve karbon karası kullanılmış ve deneyler argon gazı akışı altında gerçekleştirilmiştir. DKTİ ile B_4C tozu üretiminde B_2O_3 ve karbon karası kullanılmış ve deneyler yine argon gazı akışı altında gerçekleştirilmiştir. DKTİN ile h-BN tozu üretiminde ise bor oksit (B_2O_3), karbon karası ve kalsiyum karbonat kullanılmış ve deneyler azot gazı akışı altında yapılmıştır.

DKTİ-(N) deneyleri sonrası elde edilen granül formdaki ürünler agat havanda ve kolayca toz haline getirildikten sonra karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan test ve analiz işlemleri sonrasında TiB_2 tozu üretimi için en uygun şartların $1500^\circ C$ 'de 1saat olduğu bulunmuştur. TiB_2 toz oluşumuna etki eden en önemli faktörün kullanılan bileşim olduğu tespit edilmiştir. Kullanılan reçetedeki TiO_2 / C mol oranı 1,35 olduğunda yapı tamamen TiB_2 fazına dönüşmektedir. DKTİ ile B_4C tozu elde edilmesinde ise optimum deney koşulları $1500^\circ C$ 'de 1saat olarak tespit edilmiştir. Aynı şekilde kullanılan bileşim ve B_2O_3 / C oranı B_4C tozunun eldesinde en etkin parametre olmaktadır. B_2O_3 mol oranının artması ile B_4C pik şiddeti önemli oranda artmaktadır. Çekirdekleştirici kullanımı elde edilen yapıyı önemli oranda etkilemektedir. DKTİN ile h-BN tozu üretiminde ise en iyi deney koşullarının 3C'lu bileşim kullanılarak $1400^\circ C$ 'de 2 saat sürenin olduğu tespit edilmiştir. 1 mol C'lu bileşimde ve gaz karışımı kullanılarak yapılan üretim sonucu BN tozu tamamen amorf bir yapı olarak elde edilmiş ve topaklanma olmuştur. Gaz karışımı deneylerinin 1 mol C'lu bileşim için uygun olmadığı başarısız olduğu görülmüştür.

Sonuç olarak bu çalışma ile kolay bulunabilir ve ekonomik başlangıç hammaddeleri kullanılarak katma değeri yüksek borür, karbür ve nitrür esaslı teknik seramik tozlarının DKTİ veya DKTİN tekniği ile üretilbileceği gösterilmiştir.

SYNTHESIZING TiB_2 , B_4C AND BN CERAMIC POWDERS USING DYNAMIC / THERMOCHEMICAL METHOD

SUMMARY

Keywords: Boron Nitride; Titanium Diboride, Boron Carbide; DCR, DCRN

Dynamic / carbothermal reduction-(nitriding) (DCR-(N)) is an innovative powder production method used in the production of advanced – hightech ceramic raw materials (technical ceramic powders). Here, the effectiveness of using such technique in synthesising titanium diboride (TiB_2), boron carbide (B_4C) and boron nitride (BN) powders was investigated.

In this thesis, B_2O_3 , titanium dioxide (TiO_2) powder and carbon black were used in the production of TiB_2 powder by DCR method and experiments were carried out under argon flow. B_2O_3 and carbon black were used in the production of B_4C powder by DCR method and experiments were carried out under argon gas flow. Boron oxide (B_2O_3), carbon black and calcium carbonate were used in the production of h-BN powder by DCRN.

After DCR-(N) experiments, granular form of the final products were processed into an agate mortar and pestle where they were easily powdered before characterising. After testing and analysis, it was found that the most suitable conditions for TiB_2 powder production were at 1500°C for 1 hour in DCR. The most important factor affecting TiB_2 powder formation was determined as compound effect. When the TiO_2 / C molar ratio was 1.35 the final product was converted fully to TiB_2 . In the case of B_4C powder production the optimum experimental conditions were 1500°C and 1 hour in DCR process. Composition is the most effective parameter in the production of parameter B_4C powders. The B_4C peak intensity increases significantly with the increase in the B_2O_3 to carbon molar ratio. The use of seeding significantly affects the yield and the quality of the final product powders obtained. In the production of h-BN powder with DCRN, the best experimental conditions were determined to be 2 hours reactions at 1400°C using 3 mole C. The h-BN powder was obtained as a completely amorphous structure in 1 mole C composition and using a mixture of gas. It has been found that the gas mixture experiments failed for the 1 mole C composition.

As a result, it has been shown in this theses that high quality technical ceramic powders of boride, carbide and nitride types can be produced easily starting from cheap starting raw materials with DCR or DCRN technique.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Dünyada en önemli bor yatakları Türkiye, Rusya ve ABD’de bulunmakta ve Türkiye %73,7’lik bir yüzde ile bor rezerv sıralamasında ilk sırada yer almaktadır. Ülkemizde bilinen bor yatakları Kırka / Eskişehir, Bigadiç / Balıkesir, Kestelek / Bursa ve Emet / Kütahya’da bulunmaktadır. Bor mineralinin en çok kullanıldığı alanlar cam sanayi ve seramik sanayidir [1].

Başlangıç hammaddeleri yüksek saflıkta olan, çok ince tozlardan üretilen ve bu sayede yüksek yoğunlukta ürün eldesine olanak sağlayan geleneksel seramiklere göre mekanik özellikleri çok daha iyi olan inorganik bileşiklere ileri ya da teknik seramikler denilmektedir. Kimyasal bileşimlerine göre genel anlamda teknik seramikler borürler, karbürler, nitrürler ve oksitler olarak gruplandırılabilir [2]. Bu tez çalışmasında teknik seramiklerden titanyum diborür (TiB_2), bor karbür (B_4C) ve altıgen bor nitrür (h-BN) seramiklerine odaklanılmıştır.

TiB_2 yüksek ergime sıcaklığı, yüksek sertlik, yüksek aşınma direnci, yüksek ısı ve elektriksel iletkenliğe sahip bir malzemedir. Bu önemli özellikleri sayesinde aşınmaya dayanıklı parçalar, kesici aletler ve refrakter malzemesi gibi farklı alanlarda kullanım alanı bulmaktadır [3].

B_4C , elmas ve kübik bor nitrürden sonra gelen en sert malzeme olup, yüksek ergime sıcaklığı ve düşük yoğunluğuna sahip karbür esaslı bir teknik seramik malzemedir [4]. Aşındırıcı olarak kullanılmasının yanı sıra nükleer reaktörlerde ve zırh sistemlerinde de kullanılmaktadır [5].

Elmasta sonra bilinen en sert malzeme olan kübik bor nitrür (c-BN) aşındırıcı olarak kullanılmaktadır. Altıgen bor nitrür (h-BN) ise yumuşak ve tabakalı yapıya sahip olup

katı yağlayıcı olarak kullanılmaktadır. Kimya endüstrisi, yarı iletken teknolojisi, kompozit malzeme üretimi gibi birçok alanda bor nitrürün uygulamaları mevcuttur [6].

Ülkemiz dünya bor rezervinin büyük çoğunluğunu elinde tutmaktadır. Yukarıda bahsi geçen teknik seramik tozları stratejik öneme sahip uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Bu tozların ülkemizde üretilmesi ile dışa bağımlılığının azaltılması önem arz etmektedir. Bu nedenle bu çalışmada söz konusu tozların üretilmesine yönelik araştırma yapılmıştır. TiB_2 , B_4C ve h-BN tozlarının üretimi ile ilgili en çok bilinen yöntem karbotermal indirgeme (KTİ) yöntemidir. Bu yöntemle TiB_2 ve B_4C tozları üretilmekte ve karbotermal indirgeme ve nitrürleme (KTİN) yöntemiyle de h-BN tozu üretimi yapılmaktadır. Literatürde kullanılmakta olan bu yöntem bu tez çalışması ile dinamik hale getirilen DKTİ veya DKTİN olarak isimlendirilen yeni bir teknik kullanılarak uygulanmıştır. Diğer bir ifadeyle bu tez çalışmasında dinamik / karbotermal indirgeme (DKTİ) ve dinamik / karbotermal indirgeme ve nitrürleme (DKTİN) yöntemiyle önemli ileri teknolojik seramik tozlarından TiB_2 , B_4C ve h-BN tozlarının üretimi / üretilebilirliği araştırılmıştır.

BÖLÜM 2. SERAMİKLER

Yunanca pişirilmiş eşya anlamına gelen ‘keramos’ sözcüğünden türetilen seramikler, bir veya birden fazla metalin, metal olmayan elementlerle birleşmesi ve sinterlenmesi sonucu oluşan inorganik bileşiklerdir [7].

Seramik malzemeler; yüksek sıcaklıklara dayanıklılık özelliklerinden dolayı refrakter olarak metalurji endüstrisinde, yüksek sertlik özelliğinden dolayı aşındırıcı olarak makine-tarım endüstrisinde; elektriksel ve ısı yalıtkanlık, yüksek kimyasal kararlılık ve oksidasyon direnci, düşük yoğunluk gibi özellikleri sayesinde inşaat, elektronik ve otomotiv endüstrisi gibi sektörlerde geniş kullanım alanları bulmuştur. Son zamanlarda geliştirilmiş olan ileri teknolojik seramikleri elektronik, bilgisayar, havacılık ve uzay, savunma sanayii gibi alanlarda da geniş kullanım alanı bulmuştur. Seramiklerin bu önemli özelliklerinin yanında en büyük dezavantajı gevrek olmalarıdır. Seramik malzemeler gözenekli yapıya sahip oldukları için basma dayanımları yüksek, çekme dayanımları ise düşüktür. Seramikler genel olarak iki sınıfa ayrılmaktadır [2]. Bunlar: geleneksel ve ileri teknoloji seramiklerdir.

2.1. Geleneksel Seramikler

Geleneksel seramikler, doğal ucuz hammaddeler olan kil (kaolen: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), silika (SiO_2) ve feldispat (K_2O ya da $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) kullanılarak, çeşitli şekillendirme yöntemleri ile şekillendirildikten sonra sinterlenerek üretilirler. Genel olarak pişirme sıcaklıkları düşüktür. Çini, tuğla, fayans, lavabo, refrakterler, camlar, çanak, çömlek, tabak, porselen gibi ürünler geleneksel seramiklere örnek olarak verilebilir [8].

2.2. İleri Teknoloji Seramikleri

Geleneksel seramiklerden farklı olarak başlangıç hammaddeleri (örneğin, Al_2O_3 , SiC , ZrO_2 , vb.) sentetik olarak elde edilirler ve çok yüksek saflıktadır. Teknik seramikler, ince seramikler, modern seramikler olarak da adlandırılabilirler. Teknik seramikler pudra halinde çok ince (mikron boyuttaki) tozlardan üretilmektedir. Bu ise yüksek sıcaklıklarda basınçlı veya basınçsız sinterleme sonrasında daha yoğun malzemelerin üretilmesine imkân sağlamaktadır. Bu sayede teknik seramikler geleneksel seramiklere göre mekanik özellikleri daha iyidir.

Teknik seramikler, kullanım yerlerine, özelliklerine ve kimyasal bileşimlerine göre sınıflandırılabilirler. Kimyasal bileşimlerine göre 4 gruba ayrılır. Bunlar: oksitler, karbürler, nitrürler ve borürlerdir. Aşağıdaki (Tablo 2.1.)’de bazı teknik seramiklerin özellikleri verilmiştir [2].

Tablo 2.1. Teknik seramiklerin bazı özellikleri [2].

Türü	Atomik Bağ Türü	Örnekler	Özellikler
Oksitler	İyonik	Al_2O_3 Cr_2O_3 Fe_2O_3 MgO ZrO_2 $\text{LiAl}_2\text{SiO}_6$	Sert aşındırıcı Sürünme özellikleri iyi Çok sert
Karbürler	Az iyonik Yer alan bileşikler	ZrC TiC VC NbC	Elastik modülü yüksek
	Kovalent	B_4C SiC WC	Yüksek sıcaklıklarda kararlı Sürünme özellikleri kötü Kesici takımlarda, aşındırıcılarda ve kalıplarda kullanılır.
Nitrürler	Kovalent	BN Si_3N_4 AlN SiAlON TiN	Düşük yoğunluk Yüksek sıcaklıklarda kararlı Çok sert Sürünme direnci iyi Kesici takımlarda, gaz türbinlerinde, nozül ve potalarda kullanılır.
Borürler	Kovalent	MgB_2 LaB_6 ZrB_2	Çok iyi iletken Sürünme özellikleri iyi Elektron mikroskopunda filaman olarak kullanılır.

2.2.1. Oksitler

Oksit seramikler, yüksek sıcaklıkta kullanılabilen metallerin oksijenle yaptıkları bileşiklerdir. Al_2O_3 ve MgO gibi bileşikler oksit seramiklere örnek olarak verilebilir.

Elektrik izolatörler, kapasitörler, fırın tüpleri, refrakter parçaları, kesme aletleri, balistik zırh, parlatma tozu gibi birçok uygulamada kullanılan Al_2O_3 en çok kullanılan oksit seramiktir.

Magnezya (MgO) yüksek erime sıcaklığı ($2800^\circ C$) ve yüksek ısıl ve kimyasal kararlılığı gibi özellikleri sayesinde yüksek sıcaklık potaları, termokupl borular, ısıtma elemanları, erimiş metal seramik köpük filtreler, insulatörler, çelik refrakter imalatında kullanılır [9].

2.2.2. Karbürler

Karbürler kırılğan yapıda olup çok sert malzeme grubudur. Mekanik özellikleri üretim parametrelerine ve hammadde bileşimlerine göre belirlenebilmektedir. Elmas ve c-BN den sonra bilinen en sert malzemelerden biri de B_4C 'dür. Yüksek ergime sıcaklığı, düşük yoğunluk ve yüksek kimyasal direnç gibi önemli özelliklere sahiptir. B_4C savunma sanayinde ve nükleer enerji santrallerinde kullanılmaktadır [4,9].

1893 yılından beri aşındırıcı olarak kullanılan SiC , araba freni, kurşun geçirmez yelek gibi uygulamalarda kullanılmıştır [10].

2.2.3. Nitrürler

Si_3N_4 yüksek sertlik ve kırılma tokluğu, iyi termal şok direnci, iyi korozyon dayanımı gibi özelliklerinden dolayı kesici takım, gaz türbinlerinde özel refrakter malzeme, elektrik ve elektronik uygulamalarında kullanılmaktadır [9].

c-BN elmastan sonra bilinen en sert malzemedir. Hegzagonal BN ise grafit gibi yağlayıcı özelliğe sahiptir.

2.2.4. Borürler

Yüksek ergime sıcaklığı, yüksek sertlik değeri, iyi aşınma, termal şok ve korozyon direncine sahip olan TiB_2 ; balistik zırh, nükleer reaktörlerde kontrol çubuğu yapımında, kesici takım ve aşınma parçaları gibi birçok alanda kullanılmaktadır [11,12].



BÖLÜM 3. ÇALIŞILAN TOZLAR ve ÖZELLİKLERİ

3.1. Titanyum Diborür ve Özellikleri

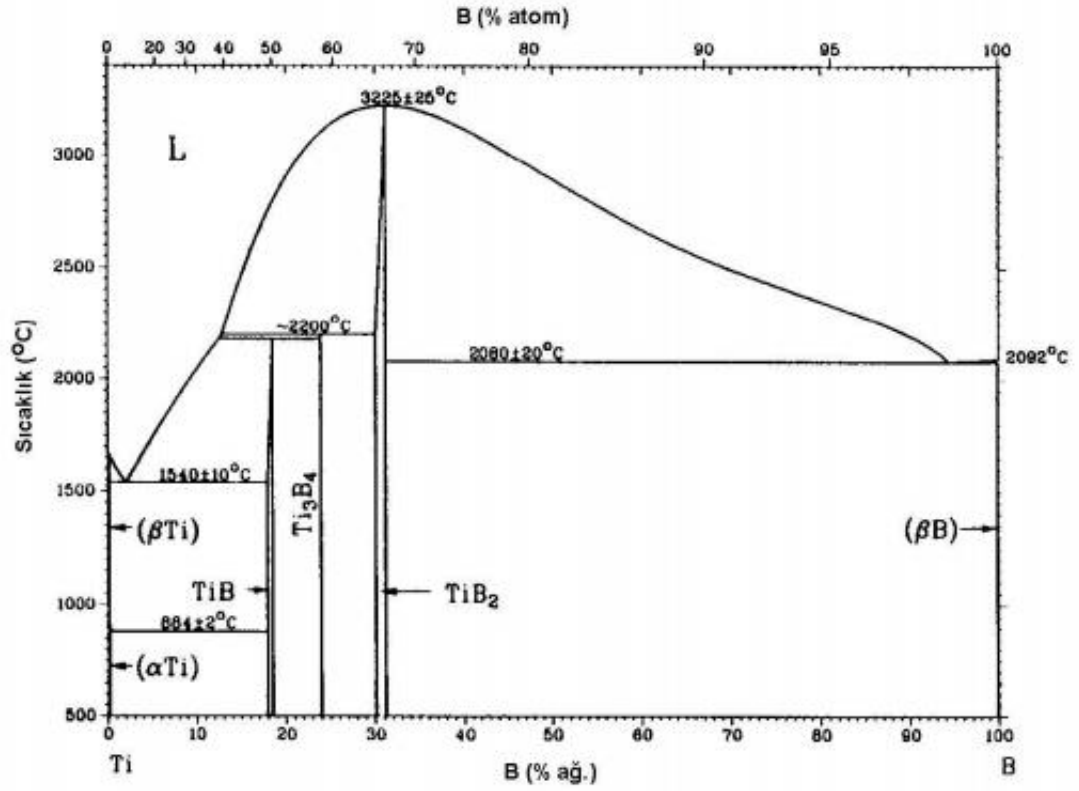
Teknik seramiklerden çok sert malzeme grubu içerisinde yer alan TiB_2 , Ti-B sistemindeki en kararlı bileşiktir. Ti-B sisteminde TiB_2 dışında TiB ve Ti_3B_4 gibi iki titanyum borür daha vardır [11].

IV, VI ve VII gruplarındaki diborürlerle kıyaslandığında titanyum diborür daha yüksek erime noktasına sahiptir. Yüksek erime noktasına sahip olması sebebiyle TiB_2 en kararlı borürlerden biridir [13].

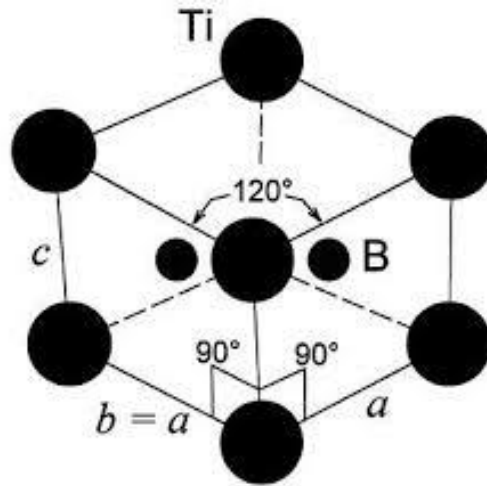
3.1.1. Titanyum diborürün özellikleri

20. yüzyılın ilk yarısında E. Wedekind ve M. Koestlein tarafından titanyum ve borun elektrik ark ocağındaki reaksiyonu ile bulunan titanyum diborür; ağırlıkça %31,1 bor içeren Ti-B sistemine ait kovalent bağlı bir geçiş metali borürüdür [11,12].

Şekil 3.1.'de titanyum-bor faz diyagramı verilmiştir. Şekil 3.2.'de verilen titanyum diborürün kristal yapısından görüldüğü gibi hegzagonal yapıdaki titanyum diborürde birim hücrenin merkezinde Ti atomu, yüzeylerde ise iki adet B atomu yer almaktadır. TiB_2 yapısında Ti-Ti, Ti-B ve B-B bağları olan ve bu güçlü kovalent bağlar sayesinde yüksek ergime sıcaklığı ve yüksek sertliğe sahip bir malzemedir [12,14].



Şekil 3.1. Titanyum-bor faz diyagramı [12].



Şekil 3.2. Titanyum diborürün kristal yapısı [11].

TiB₂ yüksek ergime sıcaklığı, yüksek aşınma direnci, yüksek sertlik, yüksek ısı ve elektriksel iletkenlik ile asit ve ergimiş metallere karşı çok iyi korozyon direncine sahiptir [11,12]. 1000°C'nin üzerinde hava ile oksidasyona dirençlidir. Ergimiş demir

dışı malzemeler (Cu, Al ve Zn) ile reaksiyona girmeyen TiB_2 , H_2SO_4 ve HNO_3 içerisinde çözünürken HCl içerisinde ise çok az çözünmektedir [14,15].

Malzemenin düşük yoğunluğa sahip olması çoğu uygulamalar için istenilen bir özelliktir. Teorik yoğunluğu $4,52 \text{ g/cm}^3$ olan TiB_2 çeliğe göre daha düşük fakat bor karbürüne göre yüksek yoğunluğa sahiptir. Elastik modülü 510-575 GPa arasında yer alan Titanyum diborür yüksek aşınma direncine sahiptir ve yüksek aşınma direnci istenen uygulamalarda kullanılabilir [13,14].

Sinterlemeye karşı direnç gösterdiği için genellikle sıcak pres ya da izostatik pres ile yoğunlaştırılır. Basıncsız sinterleme ile yüksek saflıkta elde edilebilmesi için sıvı formda demir, krom ve karbon gibi yardımcıları ihtiyaç duyar [15].

3.1.2. Titanyum diborürün kullanım alanları

TiB_2 , IVB grubu geçiş metalli diborürü olup, yüksek mukavemet, mükemmel sertlik, yüksek erime noktası, yüksek termal ve elektriksel iletkenlik, iyi termal şok direnci gibi üstün özelliklere sahiptir. Bu üstün özellikleri sayesinde birçok uygulama için aranan bir malzemedir. TiB_2 bu önemli özelliklerini 2000°C ye kadar koruyabildiği için alüminyum buharlaştırma kayıkçıklarında kullanılmaktadır [3,16].

Ergimiş bakır, çinko ve alüminyumla reaksiyona girmeyen titanyum diborür yüksek sertlik ve yüksek aşınma direnci gibi önemli özelliklere sahiptir. Bu özellikleri sayesinde alüminyum eritme işlemlerinde; aşınmaya dayanıklı parçalar, kesici aletler ve katot malzemesi olarak kullanılabilir [3,13].

Saf haldeki TiB_2 veya kompozitleri fiziksel buhar biriktirme (PVD) sistemlerinde hedef malzeme olarak kullanılır. İnce film şeklinde malzemelerin üzerine kaplanır. Altlık malzemeye bu sayede aşınma ve sertlik kazandırılır.

$SiC-TiB_2$ kompozitler yüksek sıcaklıkta elektriksel iletkenliğe sahip olduğu için rezistans ve ateşleyici olarak, yüksek termal iletkenliğe ve aşınma direncine sahip

olduğu için ise hareketli dişli çarklarında, pistonlarda, rulman ve bilyeli yataklarda kullanılmaktadır [3].

TiB₂ fiber optik kabloların kontrol çubuğu, kesici takımlar, nozüller ve refrakter malzemeler gibi birçok alanda kendine kullanım alanı bulurken, kompozitleri ise ABD silahlı kuvvetlerinin hafif zırhlı araçlarının bazı parçalarında balistik zırh olarak kullanılmaktadır [12,17].

3.2. Bor Karbür ve Özellikleri

Bor karbür yüksek ergime sıcaklığı, yüksek sertlik, düşük yoğunluk, kimyasallara karşı direnç ve yüksek nötron absorblama kesit alanına sahiptir. Bunun yanında düşük kırılma tokluğu ve sinterleme koşullarının zorluğu gibi dezavantajları da olan kovalent bağlı, oksit olmayan teknik seramik malzemesidir [4,14].

Elmas ve kübik bor nitrürden sonra en sert malzeme olan B₄C'nin sentezi 1833 yılında Joly tarafından yapılmasına rağmen B₄C yapısı 1934 yılında anlaşılabilmektedir [4].

3.2.1. Bor karbürün özellikleri

Mohs sertlik skalası malzemelerin çizilebilirliğine göre oluşturulan bir ölçektir. Elmas bu ölçekte 10 değeriyle en sert malzemedir. B₄C ise elmas ve kübik bor nitrürden sonra 9,32 sertlik değeriyle üçüncü en sert malzemedir [18]. Yüksek sertlik değerine bağlı olarak bor karbür yüksek aşınma direncine sahip bir malzemedir. Tablo 3.1.'de bor karbürün bazı önemli özellikleri verilmiştir.

Tablo 3.1. Bor karbürün bazı önemli özellikleri [18-21].

Yoğunluk (g/cm ³)	2,52
Renk	Siyah
Kristal yapısı	Rhombohedral
Ergime Sıcaklığı (°C)	2447
Sertlik (Mohs)	9,32
Sertlik (Knoop)(kg/mm ²)	3000
Kırılma tokluğu (MPa/m ²)	2,9-3,7
Eğme Mukavemeti (Mpa)	340
Basma Mukavemeti (Mpa)	1660
Çekme Mukavemeti (Mpa)	73
Elektriksel direnç (ohm*cm)	0,1-10
Termal iletkenlik (W/m. K)	30
Elastisite modülü (Gpa)	290-450
Kayma modülü (Gpa)	165-200
Poisson oranı	0,18

Yoğunluğu 7,84 g/cm³ olan çelik ile karşılaştırıldığında 2,52 g/cm³ yoğunluğa sahip B₄C oldukça hafiftir. Düşük yoğunluğa sahip olan B₄C hafiflik istenen uygulamalarda kullanılabilir. Saf bor karbürün ergime sıcaklığı 2447°C`dir.

Sıcaklıkla ters orantılı olan bor karbürün elektriksel direnci 1600°C gibi bir sıcaklıkta 0,2 ohm.cm iken bu değer oda sıcaklığına inildiğinde 10 ohm.cm değerine kadar çıkmaktadır. Yapısındaki bor oranının artışına bağlı olarak mukavemet artar. Yüksek mukavemet değerleri bor karbürün yapısındaki kuvvetli kovalent bağlardan kaynaklanmaktadır. İyi mukavemet değerleri ve düşük yoğunluğun bir sonucu olarak bor karbür; mukavemet / yoğunluk değerleri göz önüne alındığında önemli bir malzemedir [18].

Asit ve bazlarla kolay reaksiyona girmeyen bor karbür bilinen en kararlı bileşiklerden biridir. Çok uzun süre bekletildiğinde HF-H₂SO₄ ve HF-HNO₃ karışımları içerisinde çok az çözünen bor karbür sıcak ortamda HNO₃-H₂SO₄-HClO₄ gibi asitlerle oksitlenebilmektedir. Ayrıca ince bor karbür tozları nemli ortamda yavaşça oksitlenir

ve parçacık yüzeyinde bor oksit ve borik asit filmleri oluşabilmektedir. Bor karbürün yüksek sıcaklıkta demir, titanyum, nikel, zirkonyum, alüminyum ve silisyum gibi metallerle reaksiyonu sonrası borür veya karbürler oluşabilmektedir [19,21].

Bor karbür, bor içeriğinin yüksek olması, yüksek ergime sıcaklığı ve iyi fiziksel ve kimyasal kararlılık özelliklerinden dolayı nötronların absorpsiyonunda etkin bir bileşik olmaktadır [22].

3.2.2. Bor karbürün kullanım alanları

Metalurjide bağlayıcı olarak karbon içeren refrakterlerde karbonun oksitlenmesini engellemek için antioksidan olarak kullanılan bor karbürün başlıca kullanım alanları makine, kimya ve nükleer sanayilerdir [23].

Yüksek sertliğe sahip olan bor karbür bu özelliği sayesinde aşındırıcı olarak kullanılmaktadır. Teknik seramikler ve sementit karbürler gibi sert malzemelerin taşlanması ve parlatılmasında kullanılabilir. Oksitli veya oksitli olmayan seramiklerin, minerallerin, kuvars, doğal ve yapay taşların ve optik camlar gibi sert malzemelerin işlenmesinde kullanılmaktadır [24,25].

Bor karbür bilinen en sert üçüncü malzeme olmanın yanı sıra bu sertliğini belli sıcaklıklara kadar koruması, düşük yoğunluk ve yüksek elastik mukavemet özellikleri sayesinde hafif zırhların ve aşınma önleyici parçaların üretimi olmak üzere savunma sanayinde kullanılmaktadır [17].

Bor karbürün yapısındaki bor elementi bileşiğe nötron emme kabiliyeti katar. Bu özellik sayesinde nükleer reaktörlerde radyasyondan korunma amaçlı olarak kullanılan bor karbür yakıt yükleme çubuğu olarak da kullanılmaktadır. Ayrıca bor karbür içeren aynı zamanda Bor-304 olarak bilinen paslanmaz çelik, atılmış nükleer yakıtın taşındığı kapların üretiminde kullanılmaktadır [18,23].

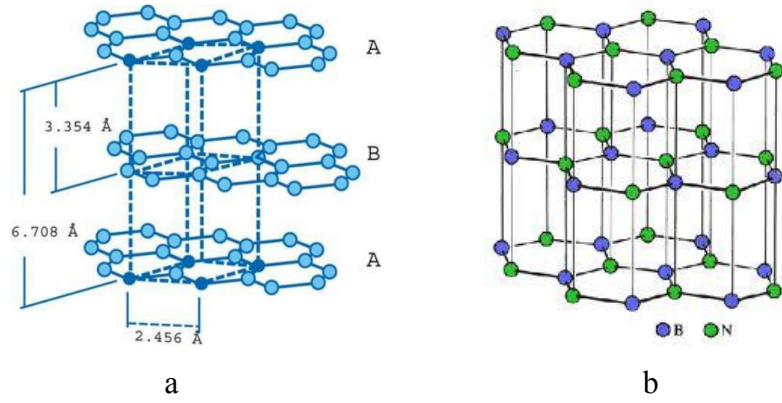
Bor karbür, 600-2200°C arasında ölçüm yapabilen yüksek sıcaklık ısıtıcılarında, farklı uygulamalarda kullanılan değişik kaplama teknolojilerinde, havacılık sanayisinde, dış yüzey koruyucu olarak uzay mekiklerinde, metal matriks kompozitlerde, hafif zırh malzemesi olarak plaka halinde helikopterlerde ve kişisel koruyucu yeleklerinde, araç fren disklerinde ince film kaplaması gibi birçok uygulamalarda kullanılmaktadır [14,22,24,25].

3.3. Hegzagonal Bor Nitrür ve Özellikleri

Bor nitrürün en çok bilinen kristalografik yapıları altıgen (hegzagonal) BN (h-BN), kübik BN (c-BN), würtzitik BN (w-BN) ve rombohedral BN (r-BN) olmak üzere dörde ayrılır [26]. Bunlardan kübik BN ve metalürjik BN yaygın olarak bilinir. Kübik BN elma gibi en sert malzeme olup aşındırıcı olarak kullanılmaktadır. Hegzagonal bor nitrür ise yumuşak yapılıdır ve yağlayıcı olarak kullanılmaktadır. Bor nitrür elektrik-elektronik endüstrisinde, yarı-iletken teknolojisinde, metalürjik yüksek sıcaklık uygulamalarında, kompozit malzeme üretimi ve kimya endüstrisi gibi birçok sektörde toz, şekillendirilmiş parça ve macun gibi farklı formlarda kullanılmaktadır [5].

3.1.1. Hegzagonal bor nitrürün özellikleri

Görünüm olarak alüminaya benzeyen h-BN tabakalı bir yapıya sahiptir. B-N arasında güçlü kovalent bağlarına sahip olan h-BN'nin tabakalar arasında ise zayıf Van-der-Waals bağları vardır [27]. h-BN tabakalı yapısından dolayı grafitte benzer. Grafit, ince tabakalar şeklindeki bükülebilen ve yağlama özelliğine sahip karbon elementinin bir allotropudur [28]. Grafit siyah renkli h-BN ise beyaz renklidir. Bu sebeple h-BN beyaz grafit olarak da adlandırılmaktadır. Tabakalar arasındaki zayıf Van-der-Waals bağları kolay kırılabilirdiği için h-BN iyi bir katı yağlayıcıdır.



Şekil 3.3. (a) Grafitin kristal yapısı [13], (b) h-BN'ün kristal yapısı [14].

h-BN'ün katı yağlayıcılık özelliğinin yanında iki önemli özelliği daha vardır. Bunlar: elektriksel yalıtkanlık ve termal iletkenliktir. Tablo 3.2.'de h-BN'ün fiziksel özelliklerinden bazıları verilmiştir.

Tablo 3.2. h-BN'ün fiziksel özellikleri [29].

Özellikler	Birimi	Değeri
Yoğunluk	(g/cm ³)	2,27
Termal İletkenlik, 25 °C için	(Wcm ⁻¹ K ⁻¹)	0,627 (a ve b ekseninde) 0,015 (c ekseninde)
Dielektrik Sabiti		4,20
Erime Sıcaklığı	(°C)	2700
Oksitlenme Sıcaklığı	(°C)	980
Latis Sabiti	(Å)	a=b=2,504
Elektrik Direnci	(Ω.cm)	c= 6,661
B-N arası mesafe	(Å)	1,446

Hem yüksek hem de düşük sıcaklıklarda kullanılabilen h-BN düşük dielektrik sabitine, yüksek elektriksel direncine, çok iyi termal şok direncine ve kimyasal olarak inert bir özelliğe sahiptir. Bu önemli özellikleri sayesinde h-BN elektronik devrelerde yalıtım malzemesi olarak kullanılabilir.

h-BN'ün hava ortamında 1000°C, vakum altında 1400°C ve inert atmosferde 2800°C'ye kadar dayanıklı olduğu bilinmektedir. Bunun yanı sıra bazı çalışmalar h-BN'ün azot atmosferinde 2330°C'nin üzerinde süblimleştiği belirtilmiştir.

Korozyona karşı yüksek dirence sahip olan hegzaonal bor nitrür alkol, benzen, aseton ve diğer organik çözücülere karşı inert davranış sergiler. Al, Cu, Zn, Fe gibi metalik eriyiklerle ve metalik olmayan eriyiklerle ıslanılmayan h-BN bu erimiş metallere ve cüruflara kimyasal olarak tepki göstermez.

Oda sıcaklığında 10^{13} olan BN'ün öz direnci 2000°C'ye çıkıldığında 10^3 değerine kadar düşer. Sıcaklığın etkisiyle meydana gelen bu düşüş ise BN'ün yarı iletken davranış sergilemesindeki etmendir [26].

h-BN'ün tabakalar arası bağları zayıf olduğu için kolaylıkla düzensiz tabakalaşma meydana gelir. Bu ise yapının gözenekli olmasını sağlar. Gözenekli yapı ise yüksek ısı iletkenlik, ısı genleşme ve düşük elastik modülü gibi özellikleri beraberinde getirirken sıcak preslenmiş bor nitrüre çok iyi ısı şok dayanımı özelliği kazandırır [29].

3.3.2. Hegzaonal bor nitrürün uygulama alanları

Toz, fiber, sıcak preslenmiş şekilli katı parça, dispersiyon gibi birçok formda kullanılabilen h-BN; mükemmel ısı şok direnci, yüksek sıcaklıklardaki refrakterlik özelliği, kimyasal inertlik, yüksek ısı iletkenlik, elektriksel yalıtkanlık, kolay işlenebilme, yağlayıcılık gibi üstün özellikleri sayesinde çok çeşitli uygulamalarda kendisine yer bulmuştur [26,29]

h-BN'ün özellikleri büyük oranda üretim yöntemi ile değişmektedir. Düşük yüzey alanı ve kaba tanelere sahip h-BN tozları ya katkı maddeleri ilavesiyle ya da yüksek sıcaklıklarda üretilmektedir. Kaba tanelere sahip olan h-BN tozlarının termal özellikleri ve yağlayıcılık özelliği iyi olmasına karşın sinterlenebilme özelliği kötüdür. İnce h-BN tozları sinterlemeye daha uygundur [26,30].

Oksijensiz ortamda ısıya en dayanıklı katı olan grafit, oksitleyici atmosferde 620-670°C arasında yanmakta, 3500°C'de ergimekte ve 4500°C'de gaz haline gelmektedir. Oksidasyona karşı dirençli olan ve yüksek sıcaklıklara dayanabilen h-BN'ün toz hali ise yüksek sıcaklıklarda yağlama malzemesi olarak idealdir. Aşınma ve sürtünmeyi azaltmak için h-BN, seramik ve alaşımlara ilave edilerek dispersiyon olarak kullanılabilir ve kendinden yağlanan parçalar elde edilebilir [26,30-32].

h-BN inert olması, yapışmama ve oksitlenmeye karşı dirençli olması sebebiyle yüzey kaplamada kullanılmaktadır. h-BN kaplamalar döküm sırasında malzeme ve kalıp arasındaki yapışmayı ve reaksiyonları azaltır. Malzeme kalıptan kolaylıkla ayrılır ayrıca kalıp ömrü ve işlem hızı da artar. Metal endüstrisinin yanında plastik, cam ve kauçuk endüstrisinde de bu kaplamalar kullanılmaktadır. h-BN kaplamalar kimyasal buhar biriktirme (CVD) teknikleriyle püskürtme, daldırma, fırçalama ya da dökme yöntemleriyle üretilir. Su esaslı h-BN kaplamalar grafit ürünlerini oksidasyondan korumak için de kullanılabilir. Organik veya inorganik bağlayıcı içeren h-BN kaplamalar bağlayıcı içermeyen kaplamalara göre daha düşük kullanım sıcaklığı ve saflığa sahip olmasına rağmen mükemmel işlenebilirlik göstermektedir [26,30].

Seramik tozların şekillendirilmesinde kullanılan sıcak presleme (HP) ve sıcak izostatik presleme (HIP) yöntemleriyle BN tozları sinterlenerek katı şekilli parçalara dönüştürülür. İyi kristalleşmiş hegzagonal bor nitrürün sinterlenmesi çok zor olup çok yüksek sıcaklıklar gerektirdiğinden sinterleme yapmak için amorf ya da t-BN kullanılır. Borik asit ile birlikte h-BN tozuna, sinterleme özelliklerini iyileştirmek için eklenen metal oksitlerin (CaO veya MgO) amacı sıcak presleme sırasında borun oksitlenerek buharlaşmasını azaltmaktır. Hegzagonal bor nitrür, sürekli çelik dökümünde veya demir dışı sanayinde kırılma halkaları olarak da kullanılır. Yüksek yoğunlukta ve düşük sıcaklıkta h-BN'ün sinterlenebilmesi için katılan farklı katkı maddelerinden dolayı sinterlenen parçaların özelliklerinde de farklılıklar olmaktadır [26].

h-BN nitrür, oksit, borür ve karbür esaslı seramiklere ilave edilerek kompozit oluşturulabilir. Böylece bu seramiklerin işlenebilirliği, ergiyik metallere karşı direnci ve termal şok direnci artmakta fakat elastik modülü ise azalmaktadır. Bu seramikler sürekli çelik dökümde nozül olarak kullanılmaktadır.

Yüksek ısı iletkenliği, mükemmel elektriksel yalıtım ve dielektrik özellikleri sayesinde elektrik endüstrisinde kullanılan h-BN yüksek termal iletkenliği ve düşük termal genişmesinde dolayı ise ısı emici ve altlık olarak kullanılmaktadır. h-BN polimerlere ve plastiklere ilave edilir. Eklendiği plastiğin türüne bağı olarak bor nitrür ilave edilen plastiklerde sürtünme azalır, ısı iletkenlik artar, ısı genişme ve sürtünme katsayısı azalır ve kullanım sıcaklıkları artar. h-BN beyaz rengi ve kaygan olması sebebiyle kendine kozmetik uygulamalarda da yer bulmuştur [26].

BÖLÜM 4. ÇALIŞILAN TOZLARIN ÜRETİM YÖNTEMLERİ

4.1. Titanyum Diborür Tozu Üretimi

Literatürde titanyum diborür (TiB₂) sentezi için çok çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Karbotermik redüksiyon, metalotermik redüksiyon, ergimiş tuz elektrolizi, aerosol prosesi ve toz metalürjisi başlıca TiB₂ üretim yöntemleri arasındadır [11].

4.1.1. Karbotermik redüksiyon yöntemi

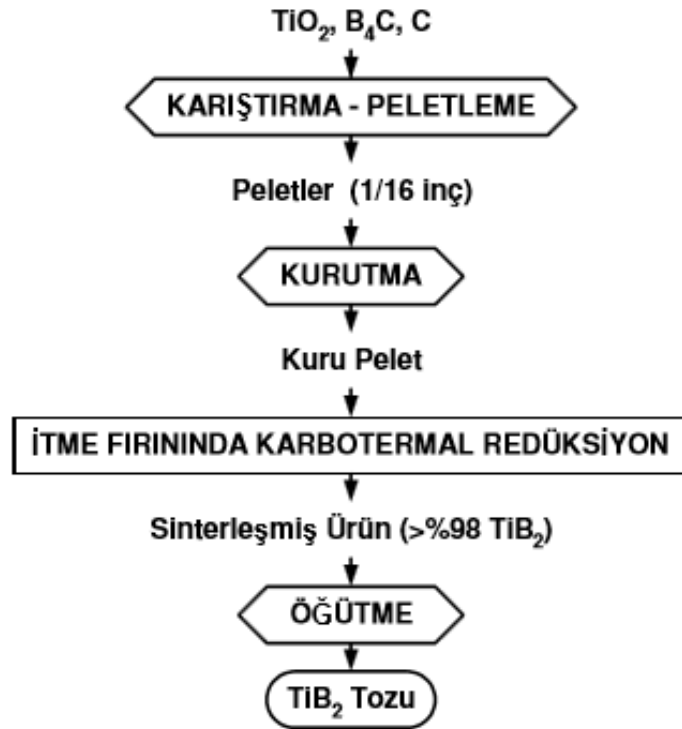
Karbotermal yöntem, borür ve karbür gibi teknik seramik tozların üretilmesi için sıklıkla kullanılan bir yöntemdir.

İki farklı reaksiyon ile karbotermal yöntemle TiB₂ üretimi gerçekleştirilmektedir.



Bu iki reaksiyon arasındaki tek fark başlangıç hammaddeleridir. Reaksiyon 4.1'de bor kaynağı olarak B₄C kullanılırken Reaksiyon 4.2'de ise bor karbür yerine bor oksit kullanılmıştır. Hammadde olarak B₄C kullanılan reaksiyon sonucunda daha az CO çıkarken B₂O₃ kullanılan reaksiyondaki CO çıkışı daha fazladır. Ayrıca bor karbür kullanımı reaksiyonun daha düşük sıcaklık ve daha düşük enerjide gerçekleşmesini sağlamaktadır. Bu sebepler göz önüne alındığında birinci reaksiyon yani (4.1) reaksiyonu (4.2) reaksiyonuna göre daha avantajlı görülmektedir [3]. Ancak B₄C hammadde girdisi B₂O₃ hammadde girdisine göre çok daha pahalı olduğundan maliyet açısından Reaksiyon 4.2 tercih edilmektedir.

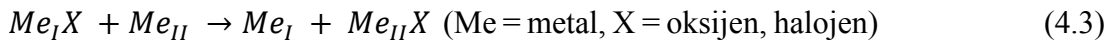
Bununla birlikte B_2O_3 'ün kararsız yapısı ve düşük ergime ısısı nedeniyle endüstride TiB_2 'ün karbotermik yöntemle üretimi (4.1) reaksiyonuna göre gerçekleştirilir. TiO_2 , B_4C ve C karası karıştırılarak hazırlanan karışım pelet haline getirilir. Peletler itme fırınında reaksiyona tabi tutulur. Sistem pota içindeki malzemelerin korumalı atmosferde yüksek sıcaklık altında işleme tabi tutulması esasına dayanır. Reaktanların fırında kalma süresi ve reaksiyon sıcaklıkları sistem için çok önemlidir. Reaksiyon sonucunda oksidasyonu önlemek amacıyla sistemin yavaş ve kontrollü bir şekilde soğutulması gerekir. Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen reaksiyon sonucunda oluşan ürün sinterleştiği için ürünü toz haline getirmek gerekmektedir. Titreşimli veya bilyeli değirmen kullanılarak yapılan öğütme işlemi sonucunda TiB_2 tozu istenilen boyutta elde edilebilir [3,11]. Şekil 4.1.'de ticari ölçekte karbotermik yöntemle TiB_2 tozu üretimi için iş akış şeması verilmiştir.



Şekil 0.1. Ticari ölçekte karbotermik TiB_2 üretimi akış şeması [7].

4.1.2. Metalotermik redüksiyon yöntemi

Bir metal-ametal bileşiği ile afinitesi bileşikteki metalden daha yüksek başka bir metalin yer değiştirme reaksiyonuna metalotermik redüksiyon denilmektedir. Sistem indirgeyici olarak kullanılan metale göre isimlendirilmektedir. Örneğin magnezyum (Mg) kullanılırsa “magnezyotermik redüksiyon”, alüminyum (Al) kullanılırsa “alüminotermik redüksiyon” denilmektedir [3,11].



Sırasıyla yukarıda verilen (4.4) ve (4.5) reaksiyonlarına göre magnezyotermik ve alüminotermik redüksiyon gerçekleşir. (4.4) eşitliğindeki reaksiyon sonucu oluşan magnezyum oksit hidroklorik asit ile liç edilerek sistemden uzaklaştırılabilir ve böylelikle yüksek saflıkta titanyum diborür üretilebilir. Bu sebeple alüminyuma göre magnezyum daha çok tercih edilmektedir [14].

4.1.3. Mekanik alaşımlama ile TiB₂ üretimi

Mekanik alaşımlama temel olarak element haldeki tozların kontrollü olarak bir öğütücüde işlenmesi esasına dayanan bir katı hal reaksiyonudur. Başlangıç tozları koruyucu atmosfer altındaki paslanmaz çelik bir öğütücü içerisine konulur. Öğütücünün içerisindeki çelik bilyeler birbirine çarpar ve bilyelerin arasında kalan tozlar ezilerek birbirlerine kaynaşır. İşlem devam ederken tozlar birbirlerine soğuk kaynakla kaynaklanırlar ardından kaynaklar kırılır. Bu adım uzun bir süre devam eder ve neticede homojen bir yapı elde edilir [16].

Mekanik alaşımla ile TiB_2 üretimi element formdaki titanyum ve boru kullanarak yüksek enerjili bilyeli değirmen yardımıyla TiB_2 sentezlenmesi işlemidir. Bu yöntem maliyetleri ve uzun süreç süreleri göz önüne alındığında ticari ölçekte pek tercih edilmemektedir [3,11].

2002 yılında Hwang ve Lee yapmış oldukları çalışmada element formda Ti ve B kullanarak argon gazı atmosferinde paslanmaz çelik bir öğütücüde farklı süreler deneyerek titanyum diborür tozunu sentezlemiştir [11].

1999 yılında Welham çalışmasında (4.6) reaksiyonuna göre TiO_2 , B_2O_3 ve Mg tozlarını kullanarak hazırladığı karışımı argon atmosferinde yüksek enerjili bilyeli değirmende öğütmüş ve uzun bir süre sonunda TiB_2 üretildiğini belirtmiştir. Reaksiyon sonucu oluşan MgO fazını asit çözeltisinde liç ederek uzaklaştırıp yüksek safiyette TiB_2 üretmeyi başarmıştır [15].



Titanyum diborür üretiminde sıklıkla kullanılan üç yöntem yukarıda anlatılmıştır. Bu yöntemlerin dışında aerosol, ergimiş Al fazından sentez ve plazma sentez gibi yöntemler de literatürde mevcuttur.

Aerosol prosesleri, gaz fazındaki hammaddeler kullanılarak yeni toz üretiminin gerçekleştiği proseslere denilmektedir. Bu yöntemle ürünler yüksek saflıkta ve yüksek verimde üretilmektedir. Literatürde $TiCl_4$ ve BCl gazlarını sodyum buharı ile indirgeyerek titanyum diborürün sentezlendiği bilgisi yer almaktadır. Literatürde indirgeyici gaz olarak sodyum buharı yerine H_2 kullanılan ve çekirdekleyici olarak da $MoCl_5$ kullanılan çalışmalar da mevcuttur [11,17].

4.2. Bor Karbür Tozu Üretimi

Literatürde bor karbür üretimi için birçok yöntem mevcuttur. Endüstride en çok kullanılan karbotermik redüksiyon ve magnezyotermik redüksiyon başta olmak üzere bu yöntemler termal aerosol, CVD ve SHS yöntemleri olarak sıralanabilir [12].

4.2.1. Karbotermik redüksiyon yöntemi ile B₄C üretimi

Karbotermik redüksiyon yöntemi karbür, borür veya nitrür gibi seramik tozlarının üretiminde kullanılmaktadır. Karbon ve metal oksit arasında gerçekleşen reaksiyon sonucunda karbür tozları üretilmektedir. Aşağıdaki reaksiyona (4.7'ye) göre sıvı bor oksidin karbotermik redüksiyonu ile bor karbür üretilmektedir. Reaksiyon sonucu CO gazı ortaya çıkmaktadır [4].

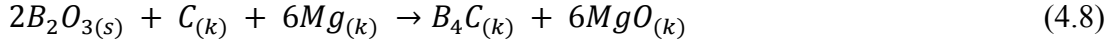


Bor oksit ve karbon tozlarının karışımıyla elde edilen harman elektrik ark veya direnç fırını kullanılarak bor karbürün ergime derecesine yakın bir sıcaklıkta karbotermik redüksiyonuyla endüstriyel bor karbür tozları üretilmektedir. Ürünler çok iri taneli ve heterojen yapıdadır. Kırma ve öğütme gibi mekanik işlemler sonucunda karbon içeriği yüksek bor karbür tozları elde edilir. Daha sonra tozlar asitle işleme tabi tutulduktan sonra yapıda bir miktar karbon olmak üzere bor karbür tozu elde edilir [4].

Borik asitin elektrikli fırınlarda ısıtılmasıyla da reaksiyon gerçekleşir ve karbotermik yöntemle bor karbür elde edilir. İnce taneli yapı elde etmek için tozu iyi öğütmek gerekmektedir [25]. Bu yöntemde reaksiyon sonucunda ürün yanında serbest karbon ortaya çıkmaktadır. Yüksek miktarda serbest karbon bor karbür tozunun mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir. Serbest karbondan dolayı tozun öğütülmesine bağlı olarak ince taneli yapı elde etmek de zorlaşmaktadır. Ayrıca bor karbür çok sert bir malzeme olduğu için öğütme işlemleri hem zor ve hem de pahalı olmaktadır [19,25].

4.2.2. Magnezyotermik redüksiyon yöntemi ile B₄C üretimi

Bor oksidin magnezyum metali ile indirgenerek bor karbür üretilmesi için kullanılan yöntemlerden biridir. Aşağıdaki Reaksiyon (4.8)'e göre reaksiyon gerçekleşmektedir [25].



Reaksiyon sonucunda ortaya çıkan magnezyum oksit tane büyümesini engelleyen bir inhibitör gibi davrandığı için bu yöntemle ince taneli bor karbür elde etmek mümkündür. Bor karbür tozlarının parçacık boyutunu fırının sıcaklığı da etkilemektedir. Fırın sıcaklığı arttıkça magnezyumun parçacık boyutu azalırken bor karbürün parçacık boyutu artmaktadır. Yani fırın sıcaklığı azaldıkça bor karbür ince taneli olarak elde edilebilmektedir. Fırın sonrası üründe bor karbür, magnezyum oksit ve reaksiyona girmemiş magnezyum bulunabilir. Sülfürik asit ile yıkama yapılarak ürünün yanı sıra oluşan MgO ve reaksiyona girmemiş Mg metali üründen uzaklaştırılabilir [14].

4.2.3. Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık (SHS) yöntemi ile B₄C üretimi

Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi, ileri teknolojik seramiklerin ve intermetalik malzemelerin üretilmesinde kullanılan bir yöntemdir. Ekzotermik reaksiyon kendiliğinden başlar ve karışım üzerinde bir dalga gibi kendiliğinden ilerler. Yöntem adını buradan alır. Reaksiyonun gerçekleşmesi için işlem esnasında yüksek ısı üretilmesi gerekmektedir [4].

Reaksiyon ekzotermik olduğu için yüksek sıcaklık fırını kullanılmasına gerek yoktur. Reaksiyon sırasında ortaya çıkan sıcaklığın etkisiyle buharlaşma meydana gelir. Bu sebeple SHS yöntemiyle üretilen ürünler başlangıçtaki malzemelere göre daha saftır. Ayrıca süreç çok basit olup işlem az enerji gerektirmektedir [19]. Bu süreçte B₂O₃, Mg ve C karıştırılarak harman hazırlanır ve kurutulur. Kurutulan tozlar sıkıştırılır. Sıkıştırılan malzeme argon atmosferinde tungsten bobin ile tutuşturulur. İşlem sonucu

elde edilen ürün hidroklorik asit ile liç işlemine tabi tutulur ve bor karbür üretilir [19]. Liç işlemi öncesi ve sonrası tane boyutunu küçültmek için öğütme gibi ikincil işlemler yapılması gerekebilir.

4.3. Hegzagonal Bor Nitrür Tozu Üretimi

Doğada kendiliğinden bulunmayan h-BN yapay olarak üretilmektedir. Balmain tarafından 1842 yılında borik asidin potasyum siyanürle reaksiyonu sonucunda ilk sentezi gerçekleştirilmiştir. 1950'li yıllara kadar ticari ürün haline getirilememesinin başlıca sebepleri; üretilen ürünün kararsız olması, sentezlenmesinin zorluğu ve malzemelerin pahalı olmasıdır [26].

Endüstriyel ölçekte h-BN üretmek için günümüzde üç ana metot kullanılmaktadır. Bunlar; borik asidin amonyakla reaksiyonu, karbotermik yöntem ve borik asit veya bor oksidin üre veya melamin gibi azot içeren organik maddelerle reaksiyonudur. Bunun yanında BN tozlarını kimyasal buhar biriktirme, bor oksitin karbotermal indirgenmesi, polimer pirolizi, amonyum gazı ile borik asitin doğrudan nitrülenmesi ve azotla borun doğrudan birleştirilmesi gibi yüksek sıcaklık yöntemleriyle de üretmek mümkündür [10,26,30].

BN ticari ürünlerini basınçsız sinterleme, sıcak presleme ve sıcak izostatik presleme ile üretirken ince film şeklindeki bor nitrür ise kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile üretilir [29].

CVD ile üretilen BN yüksek saflık, yoğunluk ve kalitede olmasına rağmen bazı tehlikeli öncüllerin yanı sıra ürünlerin özelliklerini etkileyebilecek reaksiyon sırasında elde edilen yan ürünlerdeki yüksek buhar basıncı gibi çok ciddi dezavantaja sahiptir. Sonuç olarak ucuz, düşük kirlilik ve yüksek kaliteye sahip bor nitrür üretimi için bir metot gereklidir [33].

BN üretimi için bazı yöntemler kısaca aşağıdaki gibi özetlenebilir.

- Doğrudan redüksiyon ve azotlama ile BN üretimi

Reaksiyon 4.9'a göre element formda borun azotla direkt reaksiyonu ile BN üretimi gerçekleştirilmektedir. Metalik bor elementi pahalı olduğu için ve homojenizasyon yüksek sıcaklıklarda dahi sağlanamadığından bu yöntemin uygulamaları sınırlı kalmıştır.



- Bor bileşiklerinin amonyak ile reaksiyonu sonucunda BN üretimi

B₂O₃, BCl₃ gibi bor bileşiklerinin amonyak ile reaksiyonu ile BN üretilir. Elde edilen ürüne asitle yıkama yapılır ve ardından koruyucu atmosfer altında ısıtılma işlemi sonucunda h-BN elde edilir.

- Oksijen içeren borlu bileşiklerin azot içeren bileşiklerle reaksiyonu sonucu BN üretimi

Bor oksit, borik asit gibi bileşiklerin üre ve melamin gibi azot içeren bileşiklerle reaksiyona girmesiyle BN üretilmektedir. Elde edilen ürünlerin oksijen içeriğinin yüksek olduğu bilinmektedir [34].

- 1A veya 2A grubu borürlerinin nitrülenmesi

Alkali veya baryum borür, kalsiyum borür gibi toprak alkali metal borürlerinin Si ve/veya Al ile azot atmosferinde reaksiyonu sonucu h-BN üretilir. Nihai ürün eldesi için reaksiyon ürününe su ve hidroklorik asit içeren çözeltide liç işlemi yapılmalıdır [10].

- Bor oksit ile kalsiyum hekzaborürün nitrülenmesi

1500°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda azot atmosferinde kalsiyum hekzaborür ve bor oksitin reaksiyonuyla h-BN elde edilmektedir. Bor oksit ile kalsiyum hekzaborürün reaksiyonu aşağıda (Reaksiyon 4.10'da) verilmiştir [35].



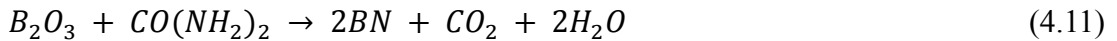
BN tozu üretiminde çok sayıda yöntem bulunmaktadır. Literatürde endüstriyel olarak önemli üç ana metottan söz edilmektedir. Bunlar; bor oksit veya borik asidin amonyakla reaksiyonu, borik asit ile azot içeren organik bileşiklerin reaksiyonu ve karbotermik yöntemidir.

4.3.1. Bor oksit veya borik asidin amonyakla reaksiyonu

Bor oksit veya borik asitlin amonyakla reaksiyonuna inert bir dolgu malzemesi olan kalsiyum karbonat ya da kalsiyum fosfat katılır. Dolgu malzemeleri yüzeyde oluşan bor oksit eriyik oluşumunu önler. Böylece yüzey alanı artar ve artan yüzey alanına bağlı olarak reaksiyon hızı da artmış olur. Bu reaksiyon genellikle 900°C sıcaklıkların üzerinde gerçekleşir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra katılan dolgu malzemesi hidroklorik asit ile uzaklaştırılır ve elde edilen ürün su ile yıkanır. Bu işlemlerden sonra elde edilen BN amorf yapıda olup empürite içermektedir. Elde edilen ürünün hegzagonal yapıya ulaşması ve içerdiği oksijen safsızlıklarının giderilmesi için 1500°C'nin üzerinde ikinci bir reaksiyona tabi tutulması gerekir. Böylece nihai ürün olan h-BN elde edilir [6,10,36].

4.3.2. Borik asit ile azot içeren organik bileşiklerin reaksiyonu

h-BN sentezindeki diğer bir metot borik asit ya da alkali boratların azot içeren melamin, üre, amit, dicyanamid gibi organik bileşiklerle reaksiyonudur. Borik asit ile ürenin reaksiyonu aşağıda (Reaksiyon 4.11'de) verilmiştir.



Azot atmosferinde üretilen ürün nihai halini 1500°C de ikincil işlemler sonucunda alır. Bu işlem oksijen safsızlıklarını gidermek ve turbostatik olan kristal formunu hegzağonal hale getirmek için inert argon veya azot atmosferinde yapılmaktadır [26,36].

4.3.3. Karbotermik redüksiyon ve nitrürleme yöntemi

Karbotermik redüksiyon ve nitrürleme (KTİN) yöntemi kolay bulunabilen ve ucuz toprak minerallerini kullanarak ileri teknolojik seramik tozlarının üretilmesinde kullanılmaktadır. KTİN; borür, karbür ve nitrür gibi yapay olarak sentezlenen ileri teknolojik seramiklerinin üretiminde çok kullanılan bir yöntemdir. Azot yerine argon gibi inert bir atmosfer altında karbotermal indirgeme işlemi yapılarak karbür tozları elde edilebilmektedir. Bu durum da metot KTİ adını almaktadır. KTİN yöntemi ise oksitlerin indirgenip aynı zamanda atmosfer kontrollü ortamda termal aktivasyon ile seramik tozlarını üretmek için azotun sistemde kalan malzemelerle reaksiyona girmesi esasına dayanmaktadır. Metalotermik reaksiyonlar sonucu oluşan metal oksit gibi yan ürünlerin uzaklaştırılması için asit çözeltisinde liç işlemine tabi tutulması gerekirken karbotermik redüksiyon sonucunda ortaya çıkan CO gibi yan ürünler gaz formunda olup sistemden kolayca uzaklaştırılmaktadır. Bu ise metalotermik reaksiyonlara karşı önemli bir avantaj sağlamaktadır [26,37].

Hegzağonal bor nitrürün karbotermik yöntemle üretimi saf azot gazı varlığında bor oksitin 1200°C sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklarda karbonla indirgenmesi esasına dayanmaktadır. Bu yöntem literatürde endüstriyel ölçekte h-BN üretiminde en çok kullanılan yöntem olarak yer almaktadır [26]. Karbotermik redüksiyon ile h-BN üretiminde; B₂O₃ ve C karası karıştırılarak elde edilen karışım pelet haline getirilir. Peletlenen tozlar yüksek sıcaklıklarda azot atmosferinde reaksiyona sokulur ve maksimum sıcaklıkta bir süre bekletilir. Ürün veriminin artması için karışıma CaCO₃, MnO₂ gibi katalizörler katılabilir. Karışımın karbon içeriği yüksek olursa karbür oluşumu gözlenebilmektedir.



Yukarıda verilen reaksiyona göre reaksiyon gerçekleşir ve çıkan ürün %92 BN içermektedir. Fırından alınan ürün içerisinde reaksiyona girmemiş B_2O_3 ve kül bulunur. Bu safsızlıkların uzaklaştırılması için hidroklorik asit-su çözeltisinde liç işlemi yapılmaktadır. Su ile yıkandıktan sonra nihai h-BN elde edilmektedir [10,38]. Çamurlu ve Sevinç (2006) çalışmalarında aktif C ile B_2O_3 karışımlarından oluşan peletleri yüksek sıcaklıklarda azot atmosferinde reaksiyona sokmuşlar ve reaksiyonların gaz formdaki ara maddelerden geçerek 1500°C sıcaklıkta 2 saat işlem sonucunda hegzaonal bor nitrür elde ettiklerini öne sürmüşlerdir [30].



Çamurlu (2006) ise doktora çalışmasında B_2O_3 ve kömür tozlarını azot atmosferinde reaksiyona tabi tutmuş, deneylerini dikey bir fırında yapmıştır. Bu çalışmanın sonucunda indirgenme ve nitrürlemenin aynı anda değil iki aşamada gerçekleştiğini, öncelikle bor karbürün oluştuğunu sonrasında azot ortamında bor oksit ve bor karbürün reaksiyonu sonucunda hegzaonal bor nitrürün oluşumunun gerçekleştiğini ifade etmiştir. Çamurlu ve arkadaşları (2006) bor karbürün reaksiyon mekanizmasına etkisini incelemek için araştırmalar yapmışlardır. Araştırmalar sonucunda bor karbürün hegzaonal bor nitrür oluşumu için gerekli bir ara ürün olmadığı ve B_4C oluşumunun BN oluşum hızını yavaşlattığını belirtmişlerdir. BN oluşumunda bor oksit-karbon karışımının azot gazı ile daha iyi temas etmesi, oluşan B_4C miktarını azaltabilir [26,39].

BÖLÜM 5. MATERYAL VE YÖNTEM

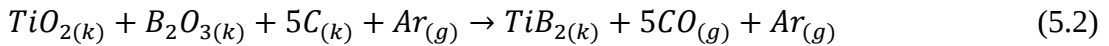
5.1. Kullanılan Hammaddeler

Karbotermal indirgeme (KTİ) ve nitrürleme (KTİN) yöntemi ileri teknolojik seramik malzeme tozlarının üretiminde kullanılan yaygın yöntemlerden biridir. Hegzagonal bor nitrür (h-BN) tozu üretiminde dinamik / karbotermal indirgeme ve nitrürleme (DKTİN), titanyum diborür ve bor karbür tozlarının üretiminde ise dinamik / karbotermal indirgeme (DKTİ) yöntemi kullanılmıştır. Dinamik yöntemde statikten farklı olarak reaktanlar reaksiyon süresince hareket ettirilmektedir. Bu durum reaktanların daha kolay reaksiyona girmesi ve sistemde CO gibi mevcut gazların sistemden daha kolay atılmasına neden olduğundan reaksiyon kinetiğini arttırarak reaksiyonun daha hızlı ve kolay gerçekleşmesini sağlamaktadır. h-BN tozu üretimi için aşağıdaki reaksiyon esas alınmıştır.



Yukarıdaki reaksiyon göz önüne alındığında h-BN üretiminde başlangıç maddeleri B_2O_3 ve C'dur. Katalizör olarak ise $CaCO_3$, N_2 ve NH_3 kullanılmıştır.

TiB_2 üretiminde esas alınan reaksiyon aşağıda verilmiştir.



Yukarıdaki denklem göz önüne alınırsa TiB_2 üretiminde başlangıç maddeleri TiO_2 , B_2O_3 ve C'dur. Bu çalışmada argon gazı ve propan gazı kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir.

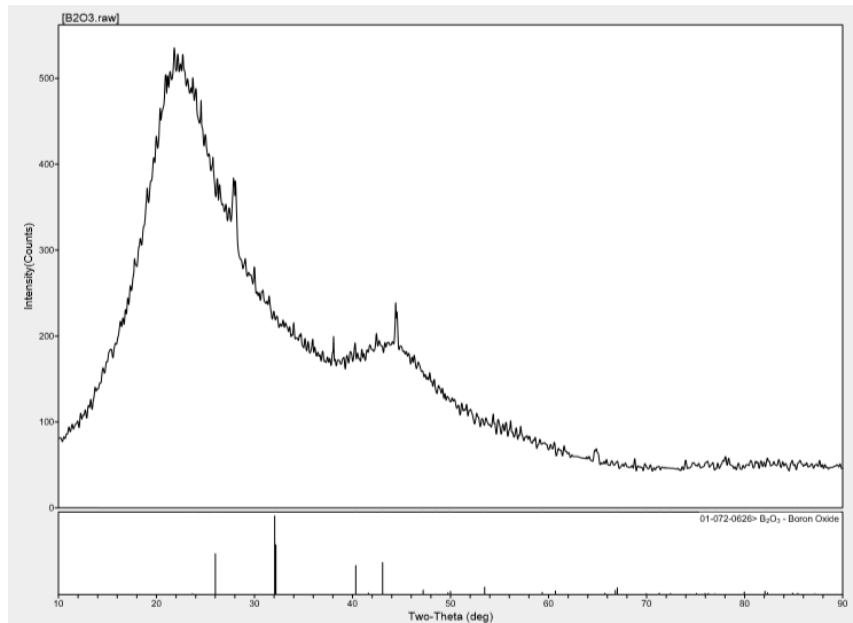
B₄C üretiminde esas alınan reaksiyon aşağıda verilmiştir.



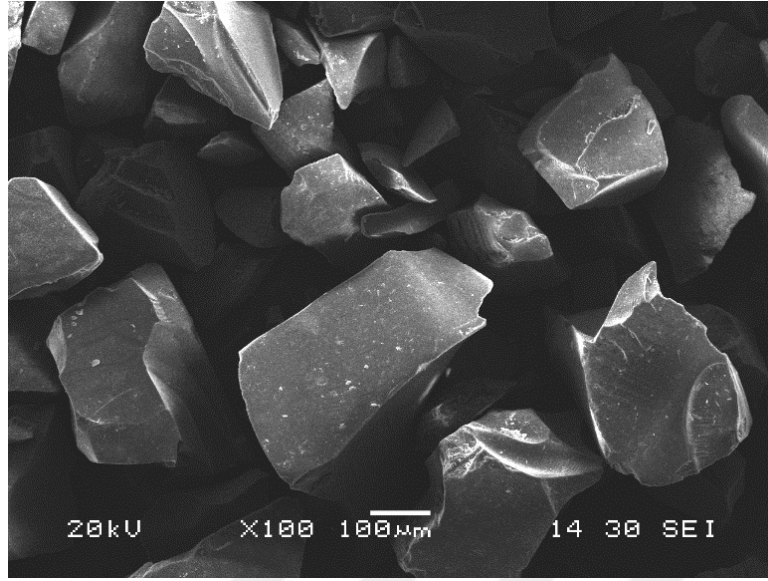
Yukarıdaki reaksiyon göz önüne alınırsa B₄C üretiminde başlangıç maddeleri B₂O₃ ve C'dur. Çekirdekleştirici olarak ise ticari B₄C tozları kullanılmıştır. Deneyler argon gazı akışı altında yapılmıştır. Tüm tozların üretiminde kullanılan hammaddeler aşağıda açıklanmıştır.

5.1.1. Bor oksit

Deneylerde Alfa Aesar firmasından temin edilen %99 saflıktaki kalsine bor oksit tozu bor kaynağı olarak kullanılmıştır. B₂O₃ tozuna ait XRD analizi Şekil 5.1.'de verilmiştir. Yapılan analize göre tüm pikler B₂O₃'e aittir. Bu sonuca göre başlangıç hammaddesinin büyük oranda amorf olduğu görülmektedir. Şekil 5.2.'de B₂O₃ tozuna ait SEM görüntüleri yer almaktadır. Verilen SEM görüntüsüne göre B₂O₃ başlangıç tozunun çok iri tanelerden oluştuğu, keskin köşeli, kaba taneli ve düzensiz şekilli olduğu görülmektedir.



Şekil 5.1. B₂O₃ başlangıç tozuna ait XRD sonucu



Şekil 5.2. B_2O_3 başlangıç tozuna ait SEM görüntüsü.

5.1.2. Karbon siyahı

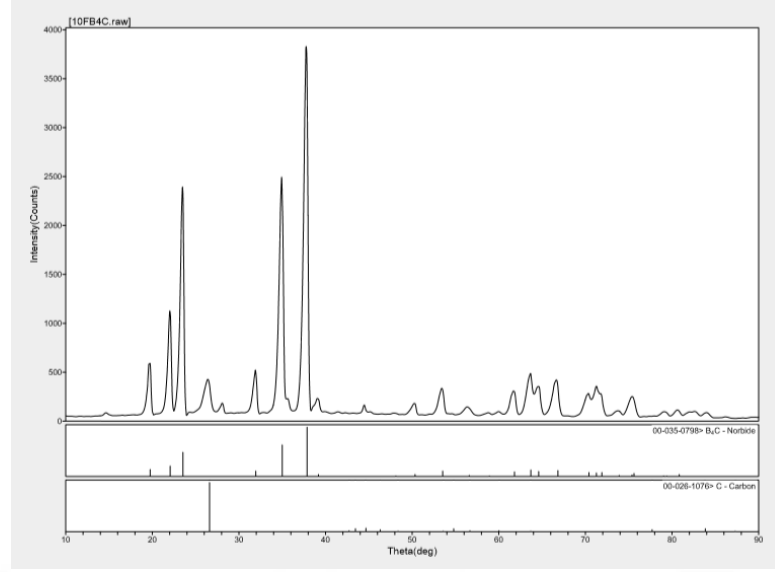
Körfez Petrokimya şirketinden temin edilen ISAF-N-220 kodlu %99,9 safiyette karbon siyahı indirgeyici kaynağı olarak kullanılmıştır.

5.1.3. TiO_2 tozu

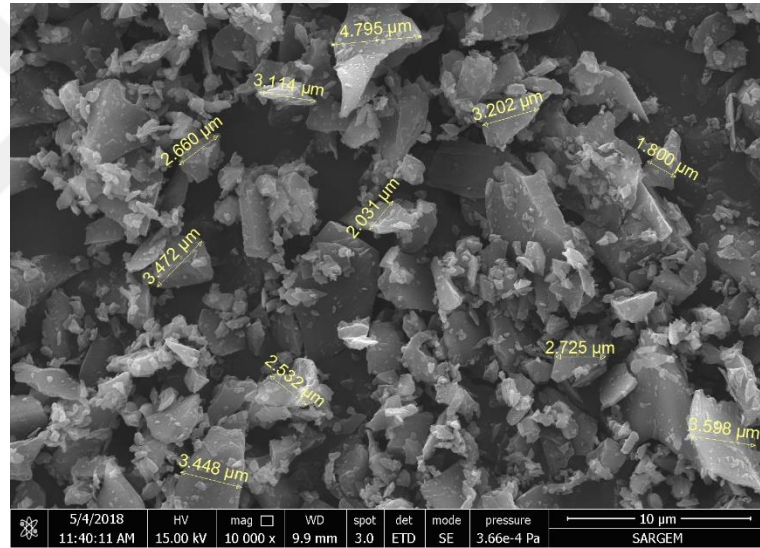
TiB_2 tozu üretiminde titanyum kaynağı olarak %99,5 safiyette ve <10 mikron boyutundaki TiO_2 tozu Alfa Aesar firmasından temin edilmiştir.

5.1.4. Bor karbür

Üretilen tozlarla mukayese amaçlı ve ayrıca bazı reaksiyonlarda çekirdekleştirici olarak kullanılan ticari bor karbür tozuna ait XRD sonucu ve FESEM görüntüsü sırasıyla Şekil 5.3. ve Şekil 5.4.'te verilmiştir. Yapılan XRD analizine göre piklerin büyük oranda B_4C 'e ait olduğu yapıda bir miktar serbest karbonunda yer aldığı görülmektedir.



Şekil 5.3. Ticari B₄C tozuna ait XRD analizi.



Şekil 5.4. Ticari B₄C tozuna ait FESEM görüntüsü.

5.1.5. Kalsiyum karbonat

Bor nitrür tozu üretimlerinde bor tutucu olacak sisteme kalsiyum karbonat (CaCO₃) ilave edilmiştir. CaCO₃ tozu (CAS-NO: 471-34-1) Merck firmasından temin edilmiş olup katalog numarası 1.02066.1000`dır.

5.1.6. Argon gazı

Linde Gaz A.Ş.'den temin edilen %99,95 safiyetteki argon gazı DKTİ işlemlerinde reaksiyon süresince oluşan karbon monoksit gazının sistemden süpürülmesi ve ayrıca inert bir atmosfer oluşturmak amaçlı tercih edilmiştir.

5.1.7. Propan gazı

TiB₂ tozu üretiminde DKTİ sürecinde bazı testlerde propan (C₃H₈) gazı ile argon (Ar) gazı birlikte ve karışım halinde verilmiştir. h-BN tozu üretiminde de sınırlı sayıda testte sisteme azot içerisine bir miktar C₃H₈ gazı ilave edilerek denemeler yapılmıştır. Burada amaç, C₃H₈ gazının bulunurluğunun DKTİ ve DKTİN sistemine ve elde edilen ürün niteliklerine etkilerini araştırmaktır.

5.1.8. Azot gazı

DKTİN işlemlerinde ARTOK firmasından temin edilen %99,98 saflıktaki azot gazı kullanılmıştır. Azot gazı nitrüleme işleminde kullanılmış olup yaklaşık 1 lt/dk'lık akış hızı ile ve kontrollü olarak sisteme verilmiştir. Gaz karışımı etkisi test edilen deneylerde ise propan katkısına bağlı olarak bu akış hızı değiştirilmiştir.

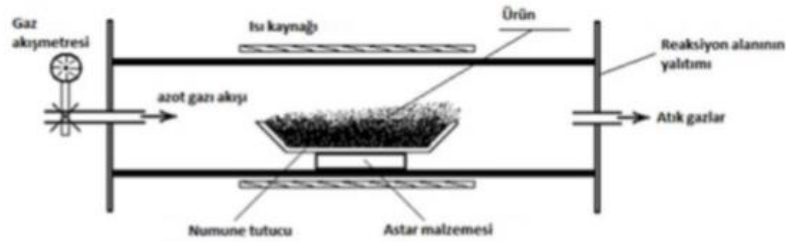
5.2. Kullanılan Donanımlar

Karbotermal indirgeme ve nitrüleme yöntemi (KTİN), atmosfer kontrollü ortamda eşzamanlı olarak oksitlerin indirgenip, azotun ise sistemde serbest kalan metalle tepkimeye girerek seramik toz üretilmesi esasına dayanmaktadır [37].

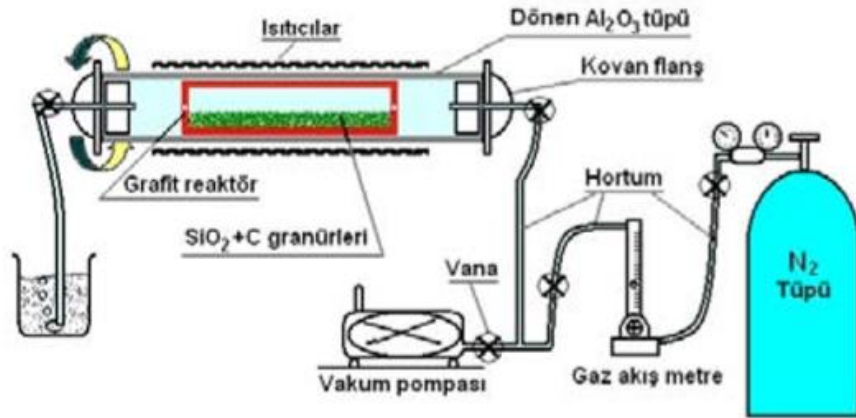
Şekil 5.5. a) ve b) de karşılaştırmalı bir şekilde KTİN ve DKTİN fırın düzenekleri verilmiştir. Karbotermal indirgeme ve nitrüleme yöntemi için kullanılmakta olan 1600°C'ye çıkabilen atmosfer kontrollü ve ısıtma hızı ayarlanabilen Protherm marka yatay tüp fırın bir DC-servo motor ve sürücüsü ile birlikte modifiye edilmiş ve tüpü dönen fırına dönüştürülmüştür. Bu yeni sistemde reaktanlar reaksiyon süresince

hareket etmektedir. Sistem bu şekli ile dinamik / termokimyasal sistem olarak anılmakta karbonlu indirgeme ile B_4C veya TiB_2 tozu üretiminde dinamik / karbotermal indirgeme (DKTİ) ismini almakta h-BN tozu üretiminde azot kullanılmakla sistem dinamik / karbotermal indirgeme ve nitrürleme (DKTİN) adını almaktadır. Bu yöntem dinamik karbotermal indirgeme (DKTİ) ve nitrürleme (DKTİN) yöntemi adı altında literatüre kazandırılmıştır [37,38].

DKTİ-(N) sistemine ALICAT marka hassas kütle akış metreleri (MFC) sayesinde birden fazla gaz verilebilmekte ve gaz karışımının etkisi de incelenebilmektedir (Şekil 5.6.(c)). MFC'ler bilgisayar ortamında izlenebildiği ve komut verilebildiği için hassas karışımlar yapılabilmekte ve sisteme giren gazlar kontrol edilebilmektedir.



a)



b)

Şekil 5.5. a) KİTİN, b) DKTİN düzeninin şematik gösterimi [38,40].

Başlangıç hammaddeleri homojen karıştırıldıktan sonra karışım tozları gliserol-alkol karışımı ile muamele edilip belli boyutlarda granüller elde edilmiştir. Elde edilen

granüller silindir formda olan grafit reaktörün içerisine konulmuştur. Silindirik grafit reaktör DKTİ-(N) işlemi için Al_2O_3 tüpün içine yerleştirilmiştir (Şekil 5.6.(a)).



a)



b)



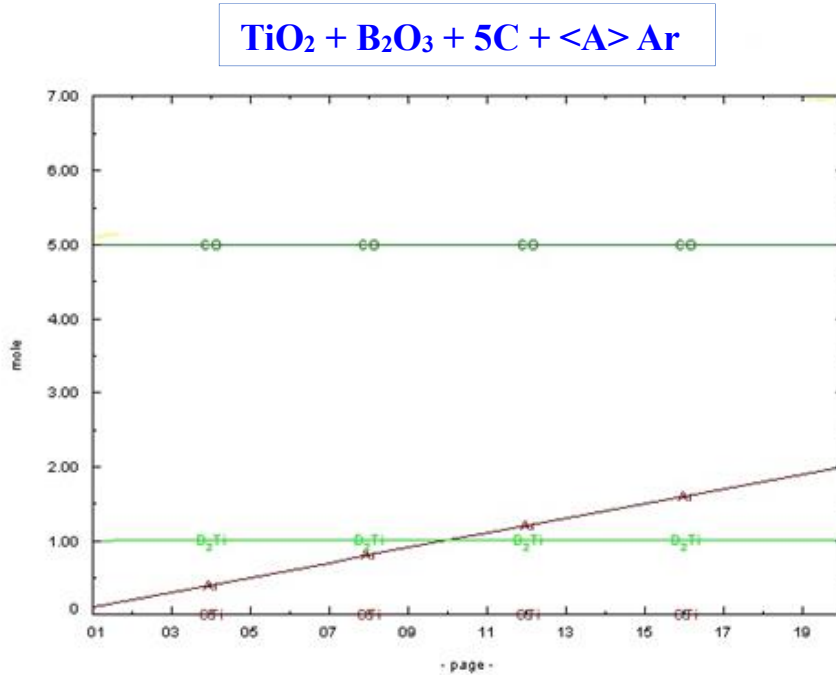
c)

Şekil 5.6. DKTİ-(N) yönteminin gerçekleştirildiği; a) fırın sistemi genel görüntüsü b) Al_2O_3 tüpün bulunduğu sisteme yükleme yapılan ve reaksiyon gaz çıkışının sağlandığı kısım c) aynı anda farklı gazların farklı oranda sisteme verilmesini sağlayan hassas kütle akış metreleri (MFC).

h-BN tozu üretiminde DKTİN işleminden sonra ürünlere önce liç işlemi uygulanmış sonrasında içerisinde bulunan karbonu uzaklaştırmak için kül fırında karbon yakma işlemi yapılmıştır.

5.3. Deneysel Çalışmalar (DKTİ-(N) Prosesinin Uygulanması)

Deneysel çalışmalara öncelikle FactSage 7.0 programında termodinamik hesaplamalar yapılarak başlanılmıştır. Üretim koşullarının (sıcaklık-basınç-reaksiyon mol oranları) belirlenebildiği FactSage modellemeleri deneysel çalışmalara başlanılmadan önce büyük kolaylık sağlamıştır. Aşağıda TiB_2 üretimi için FactSage programından elde edilen denge şartlarının görülebildiği bir modelleme sonucu verilmiştir (Şekil 5.7.). Şekilden de görüldüğü üzere verilen diyagram kaç mol ürün çıkabileceğini ve yan ürün olarak hangi sonuçlarla karşılaşabileceğimizi bize söyleyebilmektedir. Aşağıda verilen Şekil 5.8. ve Şekil 5.9.'dan görülebildiği gibi FactSage programı bize kaç mol ürün çıkacağını yanı sıra bize istenilen tozun hangi sıcaklıkta oluşmaya başladığını da göstermektedir. Şekil 5.8. de BN tozunun hangi sıcaklıkta elde edilebildiğini göstermektedir. Şekil 5.9. da ise TiB_2 tozunun yaklaşık olarak $1400^\circ C$ sıcaklıktan sonra oluşmaya başladığını bizlere göstermektedir. Programın bize sağladığı bu veriler sayesinde TiB_2 tozu üretimi için deneysel çalışmalara $1450^\circ C$ sıcaklık parametresi denenerek başlanılmıştır.



Şekil 5.7. Atmosfer basıncı altında Ar gazı akışında 1 mol TiO_2 , 1 mol B_2O_3 ve 5 mol C için FactSage modellemesinden elde edilen denge şartları.

Genel olarak DKTİ yöntemi; kimyasal kompozisyon belirleme ve başlangıç hammaddelerinin homojen karıştırılması, granülleme ve DKTİ işlemi gibi temel aşamalardan ibarettir. h-BN üretimi için ilave olarak DKTİN prosesinden sonra elde edilen ürüne kimyasal aktivasyon (liç) ve reaksiyona girmemiş karbonu sistemden uzaklaştırmak için ise fazla karbonu yakma işlemi de uygulanmaktadır.

5.3.1. Kimyasal kompozisyon belirleme ve homojen karışım hazırlama

h-BN üretiminde kimyasal kompozisyon belirlemek için Doğrul'un (2018) yüksek lisans tez çalışması referans alınmıştır [10]. Referans alınan çalışmada %59,31 oranında B_2O_3 , %30,69 oranında C ve %10 oranında ise katalizör olarak $CaCO_3$ ilave edilerek kimyasal kompozisyon hazırlanmıştır. Reaksiyon 5.1 esas alınan tez çalışmasında C oranını azaltmak için farklı bileşim de denenmiştir. Genel olarak C/ B_2O_3 oranı 1/3 esas alınmış ve sınırlı denemelerde bu oranı 1/1 olarak değiştirerek denemeler yapılmıştır. Reaksiyon 5.1'deki 1 mol olan B_2O_3 bazı deneylerde 1,2 olarak değiştirilmiştir. Bileşim mol oranları 1,2 B_2O_3 , 1 C ve 0,1 $CaCO_3$ olarak belirlenmiş, bir başka deneyde ise 1,2 B_2O_3 , 0,5 C mol'a göre kimyasal kompozisyon hesaplanmıştır. Deneylere, öncelikle referans alınan çalışmadaki kimyasal kompozisyon esas alınarak başlanılmıştır. Bu kimyasal kompozisyona göre başlangıç hammaddeleri tartıldıktan sonra karıştırma kabına alınmıştır. Karıştırma kabına bilye /hammadde oranı 5:1 olacak şekilde tozların homojen karışmasını sağlayabilmek için zirkonya bilyeleri ilave edilmiştir. Tozlar yaklaşık yarım saat gibi bir süre zarfında manuel olarak çalkalanarak karıştırma işlemi sağlanmıştır.

TiB_2 üretiminde Reaksiyon 5.2'ye göre kimyasal kompozisyon hazırlanmıştır. İki farklı bileşim denenilen TiB_2 üretiminde önce 1 mol TiO_2 , 1 mol B_2O_3 ve 5 mol C'a göre kompozisyon hazırlanmıştır. İkinci bileşimde ise 1 mol olan B_2O_3 1,25 mol olarak değiştirilmiştir. Belirtilen oranlarda hammaddeler karıştırılarak kompozisyon hazırlanmıştır. Birinci bileşime göre hammaddeler tartılmış ve tozlar manuel olarak karıştırılmıştır. İkinci bileşime göre hazırlanan tozlar karıştırma kabına alındıktan sonra bilye/hammadde oranı 5:1 olacak şekilde çelik bilye ilave edilmiştir. Manuel

olarak çelik bilyelerin de bulunduğu karıştırma kabında yaklaşık 30 dakika karıştırılmıştır.

B₄C üretiminde öncelikle Reaksiyon 5.2 göz önüne alınarak kimyasal kompozisyon hazırlanmıştır. Fakat FactSage programı ile yapılan çalışmalar ve literatürde yer alan çalışmalar bu denklemin sonucunda karbonun tamamının tükenmediği hakkında bize ışık tutmuştur. Üretilen B₄C'den karbonu uzaklaştırmak ilave süre ve çalışma gerektirdiğinden 7 mol giren karbon yerine 6 mol giren karbon ile reçete hazırlanmıştır. 2 mol B₂O₃, 6 mol C ve çekirdekleştirici olarak 0,03 mol ticari B₄C tozu esas alınarak kimyasal kompozisyon hazırlanmıştır. Karbon oranını azaltıldığı yeni bileşimin yanında ayrıca B₂O₃ oranının arttırıldığı farklı kompozisyonlar da denenmiştir. Her bir bileşime göre belirlenen miktarlarda tartılan tozlar karıştırma kabına alındıktan sonra çelik bilye ilave edilip manuel olarak yaklaşık 30 dakika boyunca çalkalanmıştır. Böylelikle üç toz için de kimyasal kompozisyon belirlenmiş ve homojen karışım sağlanmıştır.

5.3.2. Granülleme işlemi

Granülasyon, DKTİ-(N) işlemi sırasında fırın içerisindeki alümina tüpün dönüşü sırasında reaktör içerisinde bulunan malzemelerin reaktörün iç çeperine yapışmasını önlemek için yapılmıştır. Granülleme manuel veya granülatör cihazıyla yapılabilmektedir. Genel olarak bu tez çalışmasında manuel granülleme ile elde edilen granüllere karşı bazı deneylerde granülleme cihazıyla da granülleme yapılmıştır.

5.3.2.1. Manuel granülleme

Manuel granülleme işleminde öncelikle homojen karışım sağlanması için kaplara ilave edilen bilyelerin tozlarından ayrılması sağlanmıştır. Ayırıştırılan karışım tozları farklı bir kaba alındıktan sonra üzerine %5 gliserol içeren gliserol-alkol karışımından oluşan bağlayıcı püskürtme yöntemiyle belli aralıklarla ilave edilmiştir. Bağlayıcı ilavesinin ardından zaman kaybetmeden tozlar manuel olarak granülleme işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen granüller farklı boyutlarda olduğu için 1-3 mm olan eleklerden

geçirilmiş ve bu aralıklarda olan granüller deneysel çalışmalarda kullanılmıştır. Aşağıdaki Şekil 5.10.'da manuel granülleme ile elde edilen granüllerin genel görüntüsü verilmiştir.



Şekil 5.10. Manuel granülleme ile elde edilen granüllerin makro görüntüsü.

5.3.2.2. Granülatör cihazıyla granülleme

Manuel granüllemeye olduğu gibi bilyelerden ayrıştırılan tozlar, aşağıdaki Şekil 5.11.'de verilmiş olan hızı ayarlanabilen Eirich Mixer EL01 marka granülasyon cihazının haznesine yerleştirilmiştir. Bunun ardından manuel granüllemedeki %5 gliserol içeren gliserol-alkol karışımından oluşan bağlayıcı ilave edilmiştir. Cihaz 2000 dv/dk hızla, 7 ve 15 dakika sürede döndürülerek granüller elde edilmiştir. Granüller 1-3 mm boyutundaki eleklerden geçirilmiş ve 80°C'de kül fırında kurutulduktan sonra deneylerde kullanılmıştır. Aşağıda Şekil 5.12.'de granülasyon cihazıyla elde edilen granüllerin görüntüsü yer almaktadır.



Şekil 5.11. Granül üretmek için kullanılan laboratuvar tipi karıştırıcı.



Şekil 5.12. Granülör cihazıyla elde edilen granüller.

5.3.3. DKTİ-(N) işlemi

Hazırlanan granüller hassas terazide belli gramlarda tartılarak reaktörün içerisine yerleştirilmiştir. Reaktör, iki ucunda gaz giriş çıkışlarını sağlamak için delik bulunan, grafitten üretilmiş silindir şekilli bir kaptır. Tüpü dönen fırındaki Al_2O_3 tüpün içerisine grafit reaktör yerleştirilmiş olup reaktör ile Al_2O_3 tüpün dönüş yönü aynı seçilmiştir. TiB_2 tozu üretiminde DKTİ işlemi (argon + propan) gazları ve sınırlı sayıda Ar gazı altında gerçekleştirilmiştir. Grafit reaktöre yerleştirilen granüller; 2 dv/dk dönme hızında, farklı sıcaklıklarda (1450, 1475 ve 1500°C) 1 saat süre ile argon ve propan gazlarının karışım olarak verildiği bir atmosferde reaksiyona tabi tutulmuştur. Sıcaklığın etkisinin incelendiği deneylerde nedenini tam olarak belirleyemediğimiz teknik sıkıntılar yaşanmıştır. Fırın sıcaklığı 1450 ve 1475°C sıcaklıklara ayarlanmasına rağmen sıcaklık 1500°C sıcaklığa ulaşmıştır. Bu sonuçlar bir sonraki bölümde paylaşılmıştır. Propan gazının miktarının etkisi de incelenmiştir. Fırın sıcaklığı 500°C'ye düştüğünde Al_2O_3 tüpün dönmesi durdurulmuş ve argon gazı debisi 0,1 L/saat olacak şekilde ayarlanmıştır. Oda sıcaklığına düştüğünde grafit reaktör fırından çıkarılmıştır. Reaksiyon sonrası ürünler agat havanda hafifçe öğütüldükten sonra karakterizasyon işlemlerine tabi tutulmuştur.

B₄C tozu üretiminde grafit reaktöre yerleştirilen granüller; 4 dv/dk dönme hızıyla farklı sıcaklıklarda (1300, 1475, 1500°C) 1 saat süre ile argon gazı altında reaksiyona tabi tutulmuştur. Diğer tozlarda olduğu gibi bu işlemlerden sonra fırın soğumaya geçtiğinde 500°C sıcaklığa düşünce Al₂O₃ tüpün dönmesi durdurulmuş ve argon gazı debisi 0,1 L/saat olacak şekilde ayarlanmıştır. Oda sıcaklığına düştükten sonra grafit reaktör fırından çıkarılmıştır. DKTİ işlemi sonrası elde edilen ürünler karakterizasyon işlemlerinden önce agat havanda öğütülmüştür.

h-BN üretiminde ise fırın sistemine N₂ tüpü bağlanmıştır. Bazı deneylerde N₂ tüpünün yanı sıra sisteme C₃H₈ tüpü de bağlanarak gaz karışımının etkisi incelenmiştir. Grafit reaktör yerleştirildikten sonra granüller 5°C/dk sabit ısıtma hızıyla farklı parametrelerde (30 ve 120 dk reaksiyon süresi, reaktör dönme hızı 0, 2, 4 dv/dk, sıcaklık 1300, 1400 ve 1500°C) test edilmiştir. Deneyler azot gazı altında ve sınırlı bazı deneylerde ise azot + propan gaz karışımı altında testler gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon süresi tamamlandığında fırın sıcaklığı 500°C'ye düşene kadar döndürme devam etmiş fırın sıcaklığı 500°C'ye düştüğünde ise döndürme durdurulmuştur. Oda sıcaklığına ulaştıktan sonra grafit reaktör fırından çıkarılmıştır. Reaktör içerisindeki reaksiyon sonrası elde edilen ürünler agat havanda hafifçe öğütülmüştür. h-BN tozlarının reaksiyon sonrası elde edilen ürünlerinin öğütülmüş hali Şekil 5.13.'te verilmiştir.



Şekil 5.13. DKTİN işlemi sonrasında öğütülmüş h-BN tozu.

5.3.4. Kimyasal aktivasyon işlemi

h-BN üretiminde verimliliği arttırmak için karışıma eklenen CaCO_3 , reaksiyon sırasında B_2O_3 ile birleşerek reaksiyon sonrasında boratlı bileşikler ($\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$) oluşturmaktadır. Bu bileşikler üründen 5M'lık HCl çözeltisi ile uzaklaştırılmıştır. Doğrul'a (2018) ait yüksek lisans çalışmasından elde edilen optimum süre olan 15 saat boyunca tozlar liç işlemine tabi tutulmuştur [10]. Kimyasal aktivasyon sonrası ürünler bol saf su ile yıkanmıştır. Yıkanan tozlar filtreden geçirilerek etüvde kurutulmuştur.

5.3.5. Karbon yakma işlemi

h-BN üretiminde reaksiyon sonrasında ürünün yanı sıra boratlı bileşikler ve C ortaya çıkmaktadır. Yapılan kimyasal aktivasyon işlemiyle boratlı bileşikler üründen uzaklaştırılmıştır. Karbon yakma işlemi kül fırında sırasıyla 800, 850 ve 900°C sıcaklıklarda 15 saat süre ile bekletilerek yapılmıştır.

5.4. Karakterizasyon İşlemleri

5.4.1. X-Işınlari difraksiyon analizi

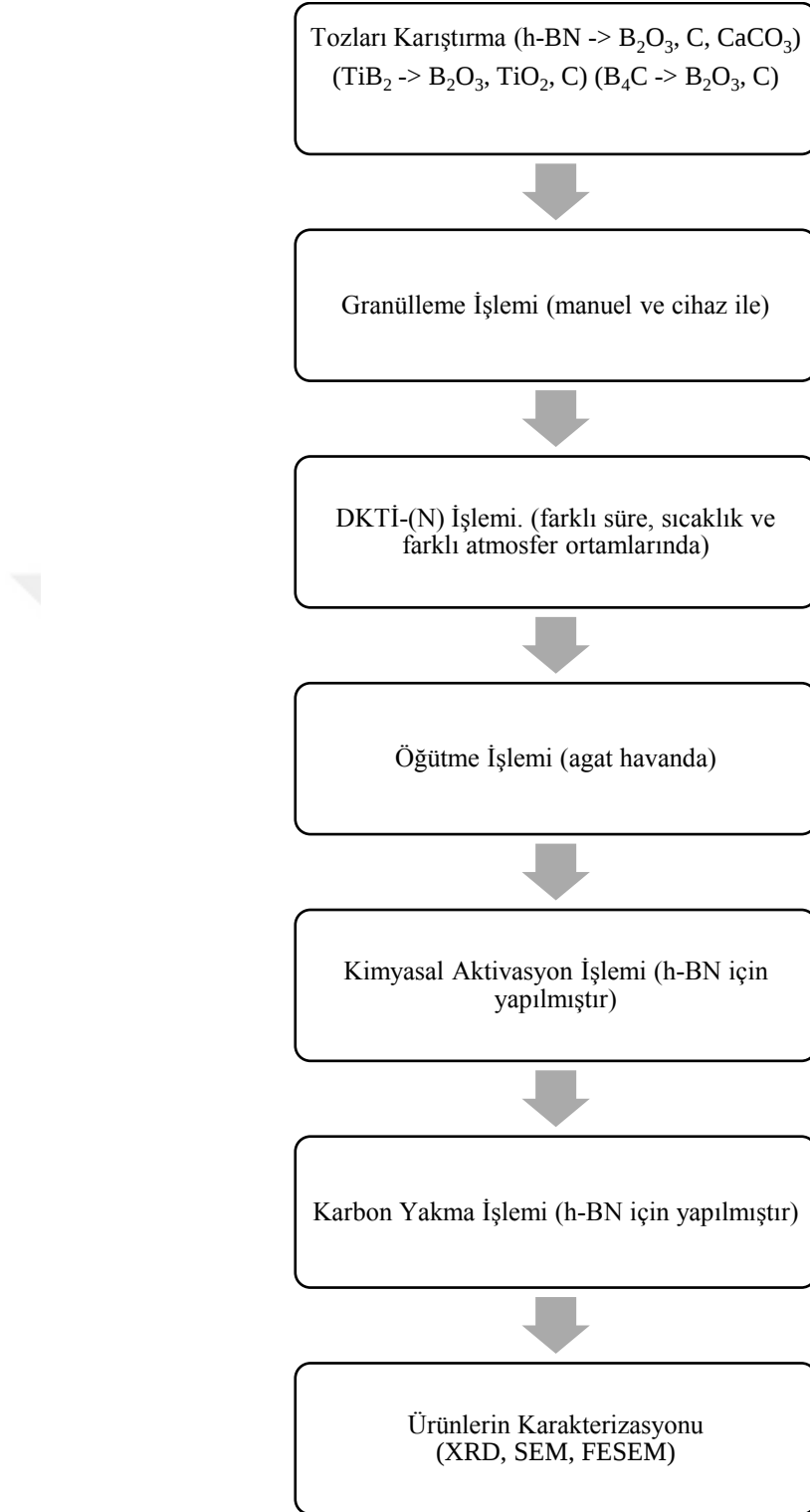
Yapılan deneylerde elde edilen reaksiyon ürünlerinin ve nihai ürünlerin faz yapılarını belirlemek için Rigaku D/Max-2200/PC marka X-ışını difraktometre cihazı kullanılmıştır. Ölçümler 10°- 90° açı aralığında, Cu-K α radyasyonu ($\lambda = 1,544 \text{ \AA}$) kullanılarak ve 2°/dk tarama hızında gerçekleştirilmiştir.

5.4.2. Taramalı elektron mikroskobu

Ürünlerin mikrografları Sakarya Üniversitesi laboratuvarında bulunan JEOL 6060 LV marka Taramalı elektron mikroskop cihazı ile çekilmiştir.

5.4.3. Alan emisyon taramalı elektron mikroskobu ile morfoloji inceleme

Sakarya Üniversitesi merkez laboratuvarında bulunan FEI markalı FEG 450 model FESEM cihazı kullanılarak bazı ürünlerin yüksek çözünürlükteki mikrografları alınmıştır. Şekil 5.14.'te TiB₂, B₄C ve h-BN tozlarının üretimine ait iş akış şeması verilmiştir.



Şekil 5.14. TiB₂, B₄C ve h-BN tozlarına ait üretim akış şeması.

BÖLÜM 6. BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1. DKTİ-(N) Prosesi ile toz üretimi

Tez çalışmasında farklı tozların üretiminde kullanılan DKTİ-(N) yöntemlerine etki eden parametreler aşağıda verilmiş ve maddeler halinde açıklanmıştır. Bunlar:

Bileşimin etkisi

Granül hazırlama süresi ve şekli,

Reaksiyon sıcaklığı,

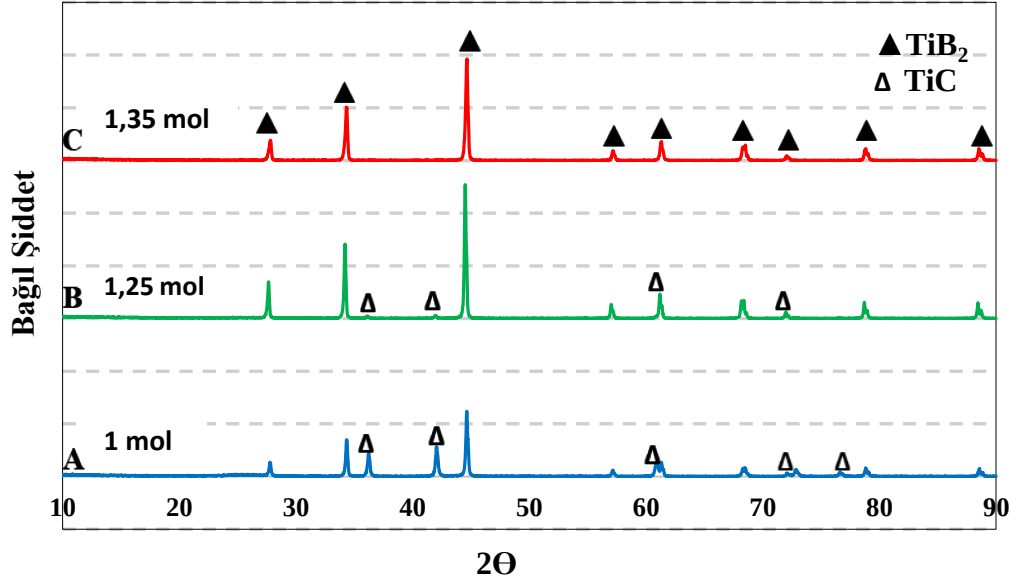
Karışım gazlarının etkisi,

Karbon yakma sıcaklığıdır.

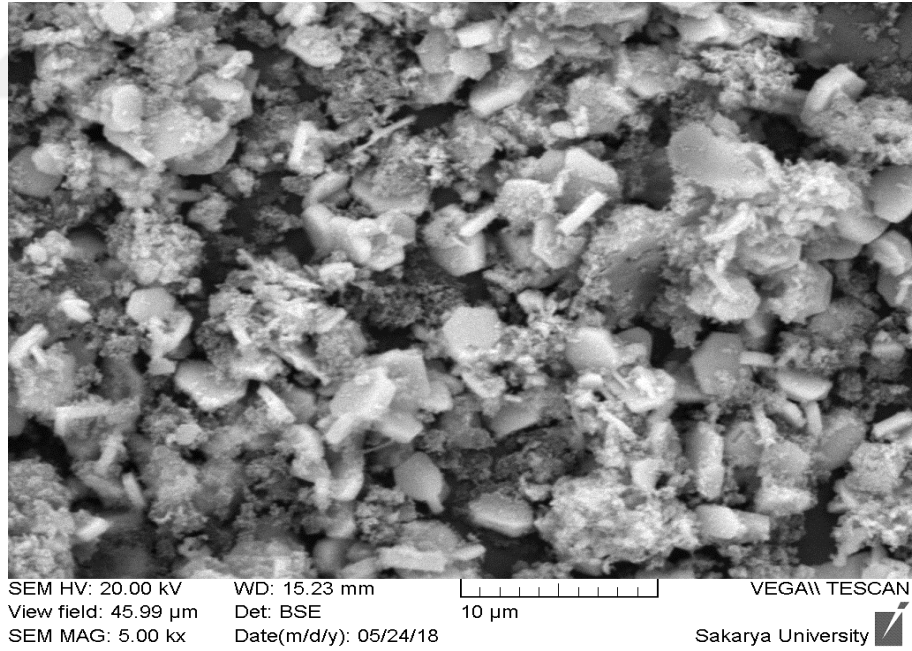
6.1.1. Toz üretimlerine bileşimin etkisi

Şekil 6.1.'de TiB_2 tozuna ait farklı bileşimlerin etkisinin incelendiği XRD sonuçları yer almaktadır. 2 dv/dk dönme hızında $1500^{\circ}C$ sıcaklıkta ve 1 saat sürede reaksiyona giren granüller manuel granülleme ile hazırlanmıştır. Deneyler 0,995 lt/dk Ar ve 5 ml/dk C_3H_8 gaz karışımı altında yapılmıştır.

A, B ve C bileşimleri sırasıyla 1, 1,25 ve 1,35 mol B_2O_3 içermektedir. B_2O_3 mol oranlarındaki farklılığın yanı sıra C bileşiminde başlangıç hammaddeleri karıştırılırken kabın içerisine çelik bilye ilave edilip tozların homojen karışımı sağlanmıştır. DKTİ sonrası elde edilen ürünlerde TiB_2 'e ilavete yapıda bir miktarda TiC fazına rastlanmıştır. Yapılan analize göre başlangıç reçetesi içerisinde mevcut B_2O_3 mol oranının artmasıyla TiC'e ait pik şiddetleri azalmaktadır. B_2O_3 mol oranı 1'den 1,25'e çıktığında TiC pik şiddetleri azalmış ve TiB_2 pik şiddetleri ise artmıştır. B_2O_3 mol oranı 1,35'e çıktığında tüm pikler TiB_2 'e ait olup %100'e yakın bir dönüşüm elde edilmiştir. Bunun yanı sıra pik şiddetleri 1,25'e göre azalmıştır.

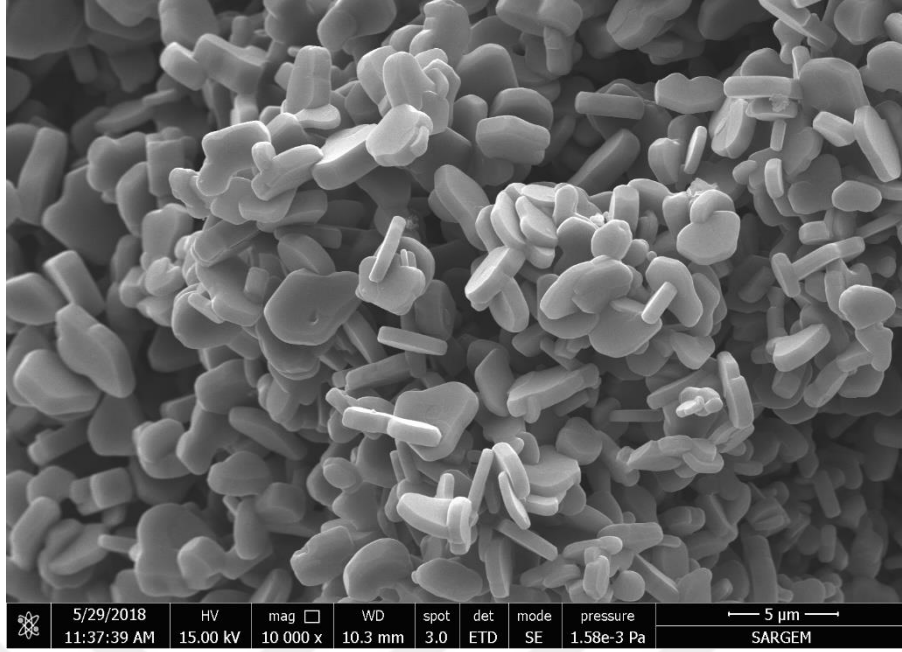


Şekil 6.1. TiB_2 tozuna ait farklı bileşimlerden manuel granülleme ile hazırlanmış granüllerin 1500°C 'de 1 saat süreyle 2 dv/dk hızla döndürülerek reaksiyona sokulması sonucu üretilen reaksiyon ürünlerinin XRD analizleri.



a)

Şekil 6.2. TiB_2 tozuna ait a) SEM, b) FESEM görüntüsü.

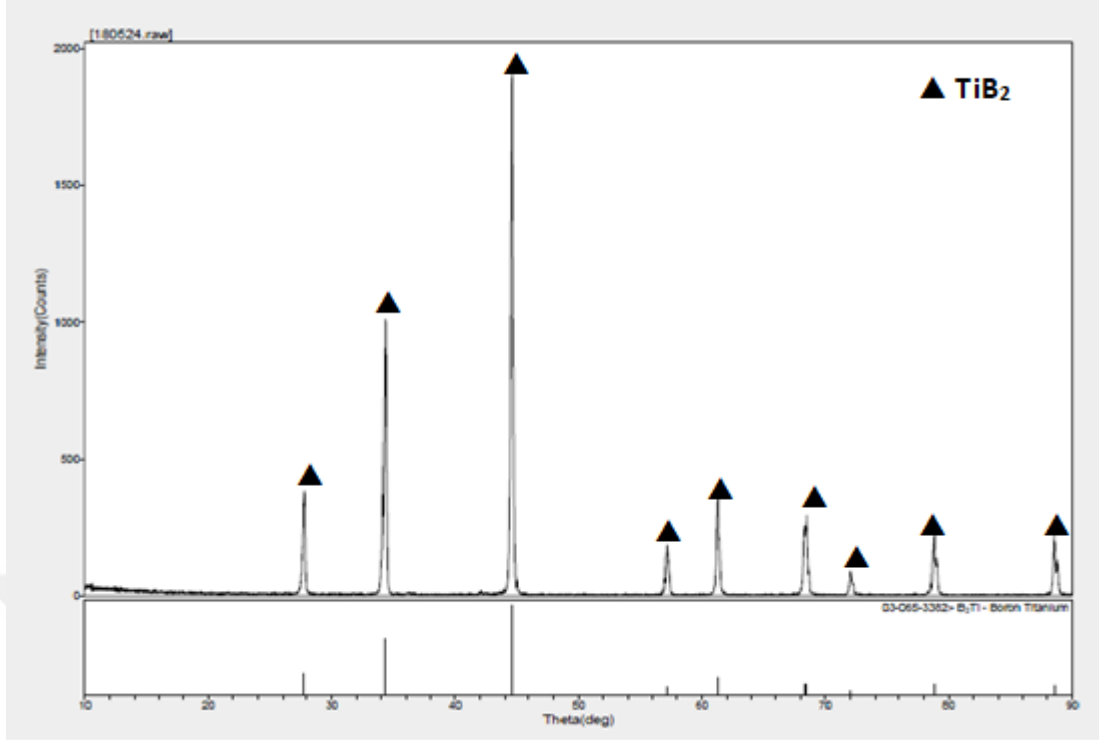


b)

Şekil 6.2. (Devamı)

Dinamik karbotermal indirgeme yöntemiyle elde edilen ve XRD verilerine göre tam dönüşümün gerçekleştiği TiB_2 tozuna ait SEM ve FESEM görüntüleri Şekil 6.2.'de verilmiştir. Yapının homojen ve altıgen şekilli kalın pullardan oluştuğu gözlemlenmektedir. Bu yapının içerisinde mikron boyutlarında eş eksenli taneler bulunmaktadır. Ayrıca kullanım için de uygun bir yapı olduğu söylenebilir.

1,35 mol B_2O_3 içeren bileşime göre hazırlanan ve $1500^\circ C$ sıcaklıkta 1 saat DKTİ işlemi sonucu elde edilen nihai TiB_2 tozuna ait XRD analiz sonucu Şekil 6.3.'te verilmiştir. 1,35 mol B_2O_3 'e göre hazırlanan bileşimde toz harmanına çelik bilye ilave edilerek homojen karışım sağlanmıştır. Yapılan homojenizasyon işlemi verimi arttırmıştır.



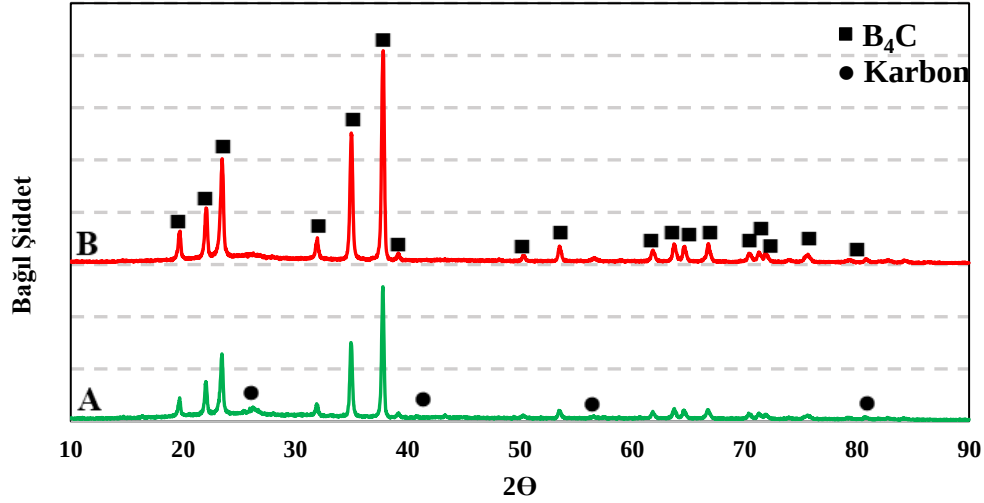
Şekil 6.3. B_2O_3 miktarın 1,35 mole çıkarılarak hazırlanan reçete ile yapılan DKTİ sonrası elde edilen ürüne ait XRD analiz sonucu.

Mol miktarının 1,25’den 1,35’e çıkartılması ile DKTİ sonrasında tüm pikler TiB_2 ’e dönüşmüştür. %100’e yakın bir toz dönüşümü gerçekleşmiş ve DKTİ yöntemiyle başarılı bir şekilde TiB_2 tozu elde edilmiştir. Mevcut hali ile bu ürünün kullanılabilir olduğu değerlendirilmiştir. TiB_2 üretiminde optimum koşullar olarak bu şartlar kabul edilmiştir.

Şekil 6.4.’te B_4C tozuna ait farklı bileşimlerin etkisinin incelendiği XRD patern görüntüleri yer almaktadır. 4 dv/dk dönme hızında $1500^{\circ}C$ sıcaklıkta ve 1 saat sürede reaksiyona giren granüller manuel granülleme ile hazırlanmıştır.

Reaksiyon 5.3’te yer alan reaksiyondaki 7 mol C azaltılarak 6 mol C’ a göre bir reçete hazırlanmıştı. 6 C’lu reçetede 2 mol B_2O_3 kullanılarak A bileşimi ve 3 mol B_2O_3 kullanılarak B bileşimi hazırlanmıştır. Hazırlanan reçetelerde B_2O_3 mol oranının etkisi incelenmiştir. İki bileşim sonucunda da amorf bir yapı gözlenmektedir. Amorf yapı B_2O_3 oranının artmasıyla azalmıştır. B_2O_3 ’ün mol oranı artırılmasının başka bir

sonucu ise B_4C pik şiddetlerinin artmasıdır. A bileşimindeki C fazına ait pikler B bileşiminde azalmıştır. B bileşiminde C'a ait pikler gözlenmemiştir.



Şekil 6.4. B_4C tozuna ait farklı bileşimlerden manuel granülleme ile hazırlanmış granüllerin $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 1 saat süreyle 4 dv/dk hızla döndürülerek reaksiyona sokulması sonucu üretilen reaksiyon ürünlerinin XRD analizleri.

h-BN toz üretiminde $3C$ 'lu bileşime göre deneyler yapılmıştır. Bileşimin karbon oranı 1 'e düşürülerek yeni bileşim hazırlanmıştır. Şekil 6.5.'te yeni bileşime göre hazırlanan 2000 dv/dk hızda 15 dakika sürede hazırlanan granüllerin $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 1 saat sürede ve binde 5 oranında propan içeren azot-propan gaz karışımı altında gerçekleştirilen reaksiyon sonucu elde edilen ürüne ait makro görüntü yer almaktadır. Şekil 6.5.'te görüldüğü üzere topaklanma meydana gelmiştir. Bu topaklanmanın sebebi ise B_2O_3 ergime sıcaklığına ulaşp eriyik oluşturduğu sıcaklıkta ortamda yeterli C bulunmamasından kaynaklanmadığı düşünülmektedir. Propan gazının reaksiyona girme sıcaklığı bor oksit fazının ergime sıcaklığından daha yüksektir. Bu sebeple sisteme propan gazı girmeden tozlar eriyik oluşturup topaklanmıştır.

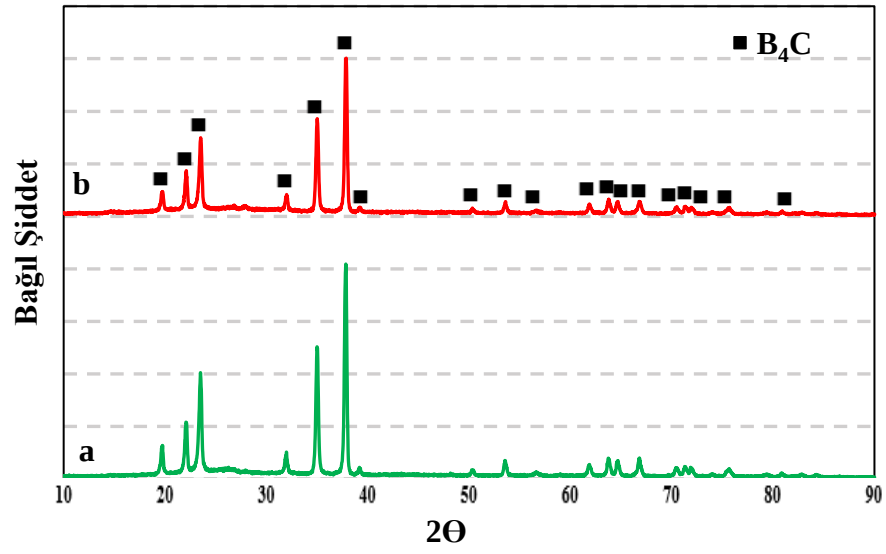


Şekil 6.5. 1C'lu bileşime göre hazırlanan 2000dv/dk hızda 15 dk sürede hazırlanan granüllerin 1400°C'de 1 saat sürede ve binde 5 oranında propan içeren azot-propan gazı altında gerçekleştirilen reaksiyon sonucu elde edilen reaksiyon ürününe ait makro görüntü.

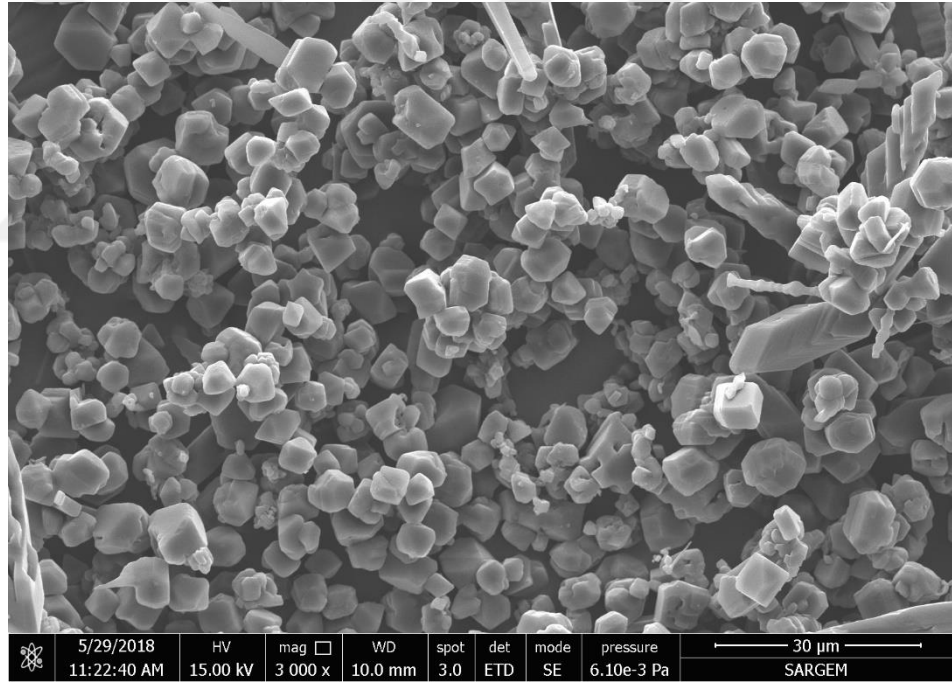
6.1.2. Çekirdekleştirici ilavesinin etkisi

Şekil 6.6.'da manuel granülleme ile hazırlanan granüller 1500°C sıcaklıkta 1 saat süreyle 4dv/dk dönme hızında 1lt/dk argon gazı altında DKTİ işlemine tabii tutulmuştur. Çekirdekleştirici kullanılarak ve çekirdekleştirici ilave edilmeksizin iki farklı toz bileşimi hazırlanmıştır. Bu iki bileşime ait XRD verileri Şekil 6.6.'da verilmiştir. Şekil 6.7.'de ise bu iki toza ait FESEM görüntüleri yer almaktadır. Çekirdekleştirici olarak firmadan alınan B₄C tozları kullanılmıştır. Aşağıdaki Şekil 6.8.'de ise çekirdekleştirici olarak kullanılan B₄C tozu ile çekirdekleştirici kullanılmadan DKTİ yöntemiyle üretilen reaksiyon ürününün karşılaştırıldığı XRD analizleri yer almaktadır.

Şekil 6.6.'da görülen XRD analizlerine göre çekirdekleştirici kullanımı B₄C pik şiddetini arttırmıştır. İki sonuca da bakıldığında çok küçük miktarda amorf bir yapı olduğu gözükmemektedir. Amorf yapının ise karbondan kaynaklandığı düşünülmektedir. Çekirdekleştirici ilavesiyle B₄C'e ait piklerin şiddetleri çekirdekleştirici ilave edilmeyen tozdaki piklerden daha yüksektir. Ayrıca çekirdekleştirici ilavesiyle amorf yapının arttığı söylenebilir.

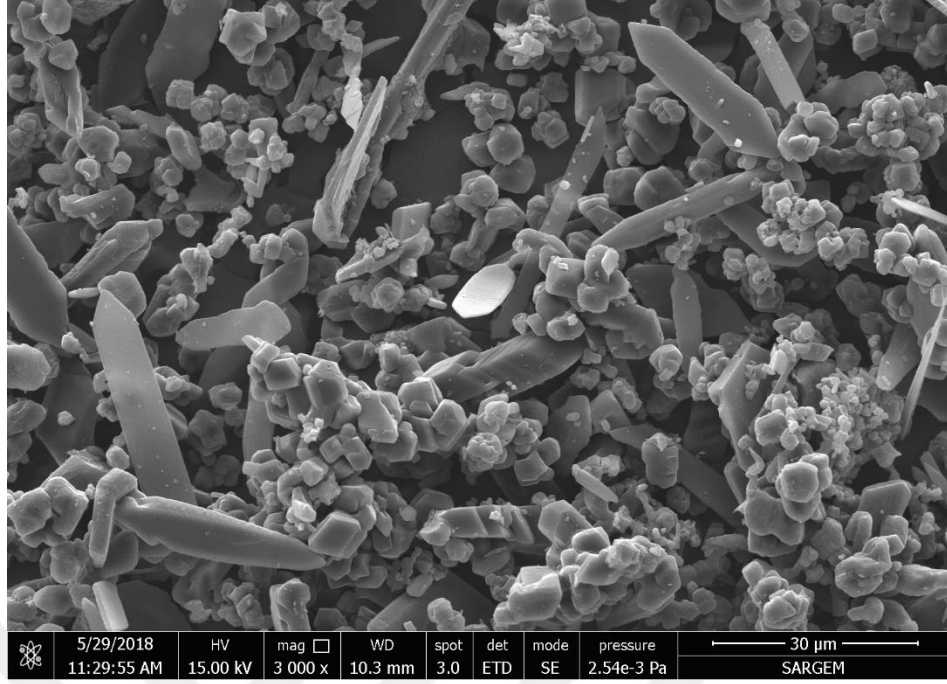


Şekil 6.6. a) Çekirdekleştiricili ve b) çekirdekleştiricisiz olarak hazırlanan B_4C tozlarına ait XRD izi.



a)

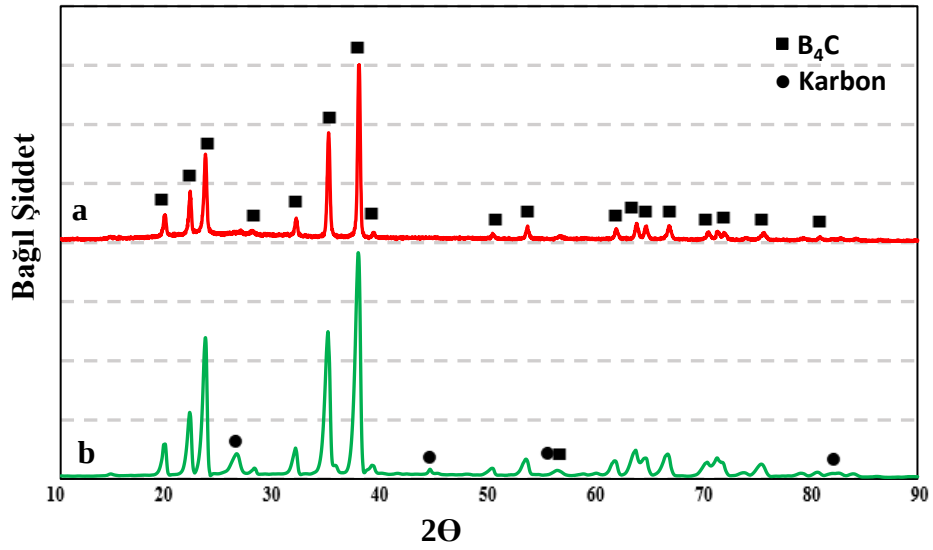
Şekil 6.7. a) Çekirdekleştiricili ve b) çekirdekleştiricisiz olarak hazırlanan B_4C tozlarına ait FESEM görüntüleri.



b)

Şekil 6.7. (Devamı)

Şekil 6.7.'de a) çekirdekletiricili ve b) çekirdekletiricisiz bileşimlerde elde edilen B_4C tozlarına ait FESEM görüntüleri verilmiştir. Çekirdekletiricisiz bileşimden elde edilen B_4C tozunun FESEM görüntüsünde katmanlı, yassı ve çubuksu yapılar mevcuttur. Çekirdekletiricisiz yapıda yassı, çubuksu tanelerin uzunluğu ortalama 28 μm , normal tanelerin ise ortalama boyutları 3-4 μm olarak ölçülmüştür. Çekirdekletirici ilavesiyle bu yapılar azalmıştır. Altıgen şekilli yapılar da görüntüde yer almaktadır. Çekirdekletirici ilavesi sonucunda elde edilen mikro yapıda ise tanelerin ortalama 5 μm boyutunda altıgen yapılar elde edilmiştir.



Şekil 6.8. a) DKTİ ile üretilen B₄C tozu ve b) ticari B₄C tozuna ait XRD izi.

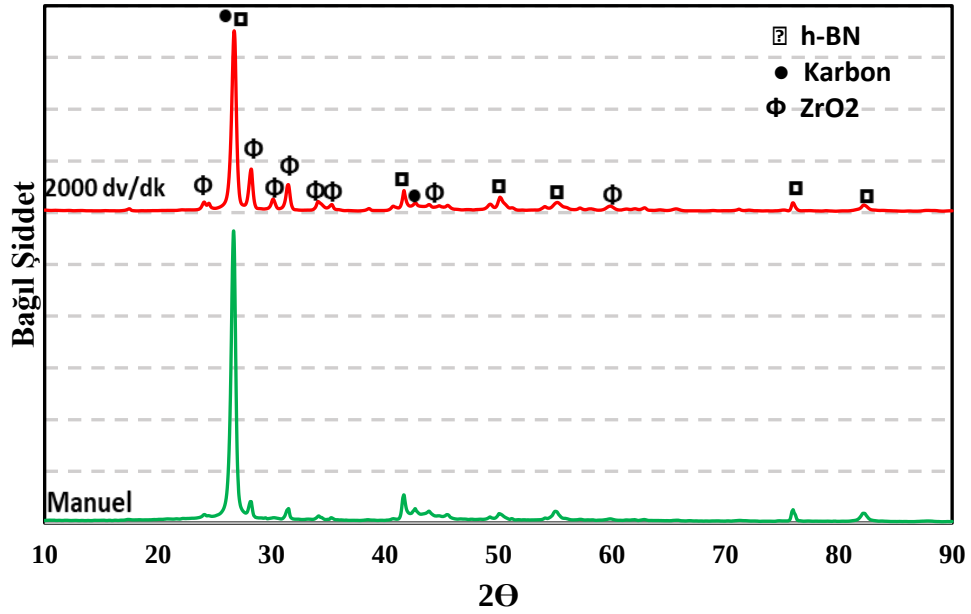
Şekil 6.8.'de DKTİ ile üretilen bor karbür tozu ile ticari bor karbür tozunun XRD analizi verilmiştir. DKTİ yöntemiyle üretilen ürünlere ait XRD izindeki tüm fazlar B₄C pikine aittir. Ticari tozun XRD sonucunda ise karbon pikine rastlanmaktadır. Ticari tozun pik şiddetleri DKTİ ile üretilen tozun pik şiddetine göre daha yüksektir. Ticari tozda karbon pikine rastlanmakta fakat DKTİ ile üretilen tozda karbon pikine rastlanılmamaktadır.

6.1.3. Granül hazırlama şeklinin etkisi

Manuel ve 2000 dv/dk ile hazırlanmış granüllerin 1500°C' de 120 dakika süreyle 4 dv/dk hızla döndürülerek 0,85 lt/dk azot gazı altında DKTİN işlemine tabi tutulmuştur.

Granül hazırlama şeklinin etkisini incelemek için manuel ve granülatör cihazı kullanılarak iki farklı yöntem ile granüller hazırlanmıştır. Nihai ürün yani DKTİN, kimyasal aktivasyon ve karbon yakma işlemlerinden sonra elde edilen ürünlerin XRD analizleri incelenmiştir. İşlemler sırasında sisteme Zr içeren bir safsızlık bulaştığı düşünülmektedir. ZrO₂ fazlarının sistem içerisinde safsızlık olduğu göz önüne alınarak; manuel granülleme ile üretilen granüllerin kullanıldığı tozların BN pikine ait şiddet, 2000 dv/dk hızda kullanılan granülatör cihazında üretilen granüllerin kullanıldığı tozların pik şiddetine göre daha yüksektir. Bunun yanı sıra ZrO₂ fazına ait

piklerin şiddeti ise granülatör cihazında hazırlanan granüllerde daha yüksek olarak görülmektedir. Buradan cihaz kullanılarak hazırlanan granüllerin içerisinde bulunan safsızlığın reaksiyona girme oranının yüksek olduğunu çıkarabiliriz. Reaksiyon sonrası yapılan XRD analizlerinde CaO fazı görülmektedir. h-BN toz üretiminde sisteme bulaşan Zr safsızlığından dolayı h-BN tozunun üretilmesi için yapılan deneylere devam edilmemiştir.

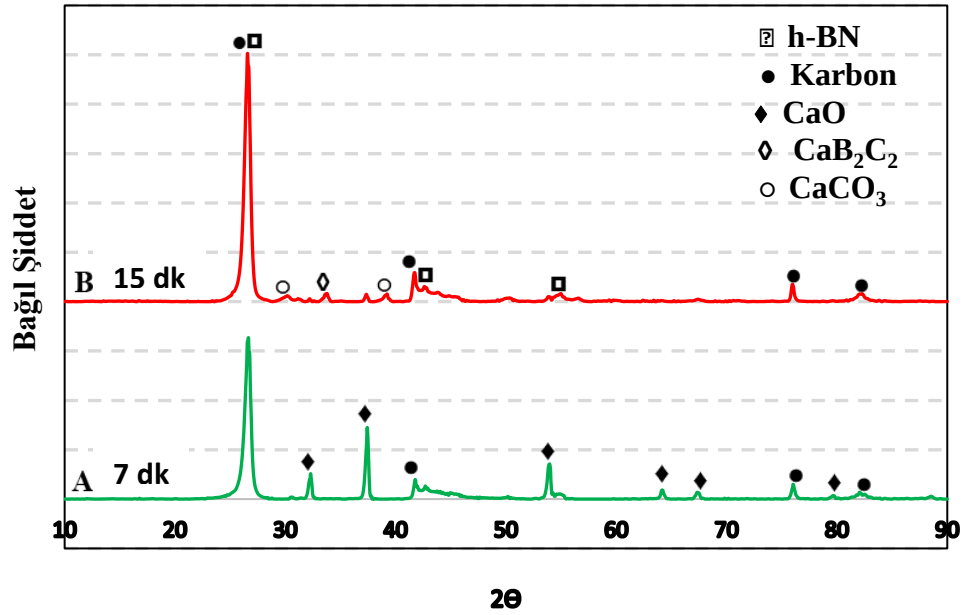


Şekil 6.9. Manuel ve 2000 dv/dk ile hazırlanmış granüllerin 1500°C’ de 120 dakika süreyle 4 dv/dk hızla döndürülerek 0,85 lt/dk azot gazı altında DKTİN işlemi ardından liç işlemi ve 800°C’de karbon yakma işlemlerinden sonraki nihai ürünün XRD analizi.

6.1.4. Granül hazırlama süresinin etkisi

Granülatör cihazında 2000 dv/dk hızda, farklı sürelerin etkisini incelemek için 7 ve 15 dakika sürede granülleme işlemi yapılmıştır. Elde edilen granüller 4 dv/dk dönme hızında, 1400°C sıcaklık ve 2 saat süre ile 1 lt/dk azot gazı altında reaksiyona tabi tutulmuştur. İki ürüne ait XRD sonuçları Şekil 6.10.’da verilmiştir.

Granülatör cihazında süre 7 dakikadan 15 dakikaya çıktığı zaman h-BN pik şiddetini arttırmış ve CaO pikleri ise kaybolmuştur. Bunun yanı sıra CaB_2C_2 ve CaCO_3 fazlarına ait pikler ortaya çıkmıştır.



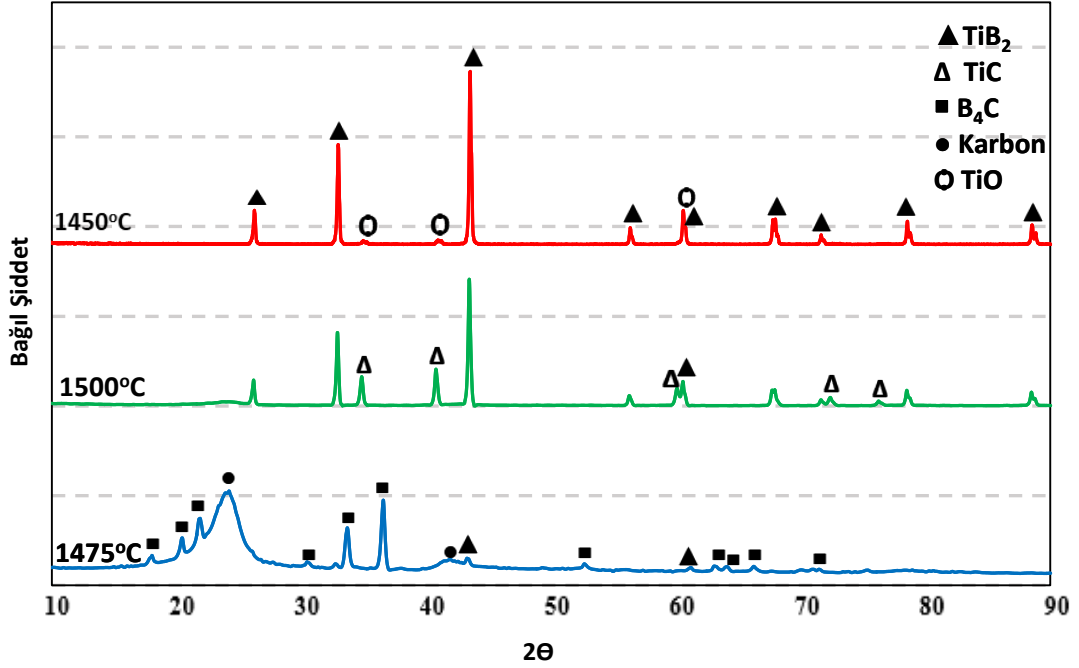
Şekil 6.10. 2000 dv/dk'da granülatör içerisinde a) 7 ve b) 15 dakika süre ile hazırlanmış granüllerin 1400 °C'de 2 saat 4 dv/dk döndürülerek reaksiyona sokulması sonucu elde edilen ürünlerin XRD analizi.

6.1.5. Reaksiyon sıcaklığının etkisi

FactSage programından belirlenmiş olan sıcaklıklar baz alınarak deneylere başlanılmıştır. TiB₂ üretimi için manuel granülleme yöntemiyle hazırlanan granüllerin farklı sıcaklıklarda 60 dakika süreyle 2 dv/dk reaktör dönme hızıyla gerçekleştirilen DKTİ işlemi sonrası elde edilen reaksiyon ürünlerinin XRD analizleri Şekil 6.11.'de verilmiştir. DKTİ işlemi, 1450, 1475 ve 1500°C sıcaklıklarda 1 saat içerisinde hacimce binde 10 miktarınca propan bulunan argon gazı akışı altında yapılmıştır. 1450°C sıcaklıkta gerçekleştirilen deneyde fırın 1450°C'ye ayarlanmasına karşın deney sırasında sıcaklık 1450-1500°C arasında sürekli değişmiş ve 1500°C'ye ulaştığında bu sıcaklıkta beklemiştir. Aynı problem 1475°C sıcaklıkta yapılan deneyde de yaşanmıştır.

1450°C sıcaklıkta görülen TiO fazına ait pikler, 1500°C'ye çıkıldığında yerini TiC piklerine bırakmıştır. TiO fazının görülmesi hammaddelerin tamamının reaksiyona girmediğini göstermektedir. Bu pikin 1500°C'ye çıkıldığında yerini TiC pikine bırakması hammaddelerin tamamının reaksiyona girdiğini gösterir. Bu sebeple diğer

deneyler 1500°C sıcaklıkta yapılmıştır. 1475°C sıcaklıkta ise amorf yapının yanı sıra B₄C pikleri ve C pikleri görülmektedir. Öte yandan bu görülen B₄C pikleri B₄C tozunu da bu yöntemle üretilebileceğimizi göstermiştir.



Şekil 6.11. Manuel granülleme ile hazırlanmış granüllerin farklı sıcaklıklarda 1 saat 2 dv/dk hızla döndürülerek reaksiyona sokulması sonucu üretilen reaksiyon ürünlerinin XRD analizleri.

6.1.6. C₃H₈ Gazının etkisi

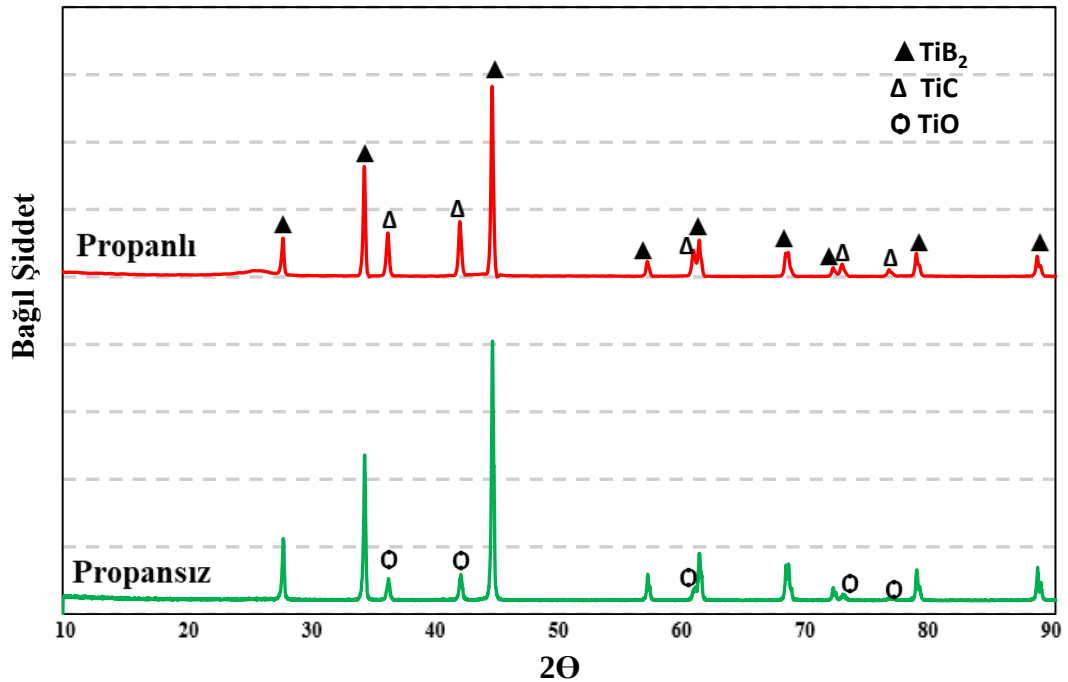
TiB₂ üretiminde manuel granülleme yöntemiyle hazırlanan granüllerin 1500°C sıcaklıkta 60 dakika süreyle 2 dv/dk reaktör dönme hızıyla gerçekleştirilen DKTİ işlemi sonrası elde edilen reaksiyon ürünlerinin XRD analizleri Şekil 6.12.'de verilmiştir. Sadece Ar gazı altında ve içerisinde binde 10 oranında C₃H₈ gazı içeren karışım gazı altında reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir.

FactSage programı ile yapılan modellemeler sonucunda 1500°C'de 1 saat sürede hacimce binde 10 oranında propan bulunan argon gazı altında reaksiyonların gerçekleştirilmesi kararlaştırılmış ve deneylere bu koşullar altında başlanılmıştır. Binde 10 oranında propan gazı içeren Ar+C₃H₈ gaz karışımı altında gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda TiC fazının olduğu gözlenmiştir. TiC fazının azaltılması için propansız Ar gazı akışı altında reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Propan gazı

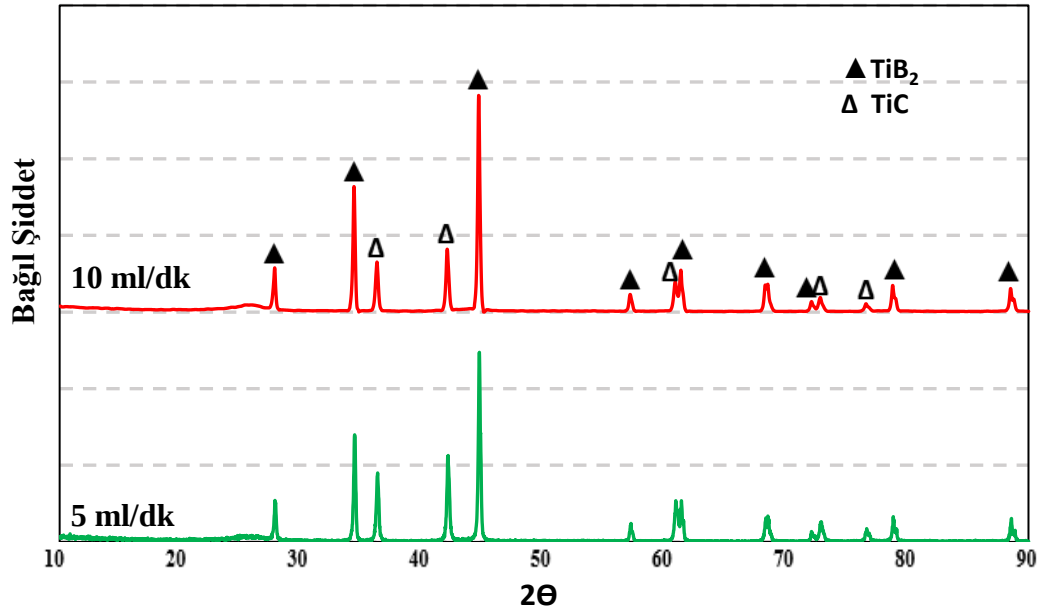
kullanılmaksızın gerçekleştirilen deney sonucu elde edilen tozun XRD analizlerine bakıldığı zaman TiB_2 fazına ait piklerin şiddetleri artmıştır. Fakat reaksiyona girmemiş TiO fazı görülmektedir. Bu sonuçlar göz önüne alınarak sisteme bir miktar propan gazı ilavesi yapılarak sonraki deneylere devam edilmiştir.

Manuel granülleme yöntemiyle hazırlanan granüller $1500^\circ C$ sıcaklıkta 60 dakika süreyle 2 dv/dk reaktör dönme hızında gerçekleştirilen DKTİ işlemine tabi tutulmuş ve reaksiyon sonrası elde edilen reaksiyon ürünlerine ait XRD analizleri Şekil 6.13.'te verilmiştir. İçerisinde binde 5 oranında C_3H_8 gazı içeren ve içerisinde binde 10 oranında C_3H_8 gazı içeren karışım gazları altında reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir.

Öncelikle FactSage programından alınan sonuçlarda 10 ml/dk propan gazı akışı ideal sonuç olarak elde edilmiştir. Propan gazının mol miktarını düşürerek TiB_2 üretimi araştırılmıştır. Propan mol miktarı 5 ml'ye düştüğünde de dönüşümün gerçekleştiği görülmektedir. TiO fazının propan gazından gelen C ile reaksiyona girip TiC oluşturduğu düşünülmektedir. Bu dönüşümde ise ortamda yeterli B_2O_3 olmadığı sonucuna varılmıştır. Sisteme B_2O_3 ilave edilerek deneylere devam edilmiştir.

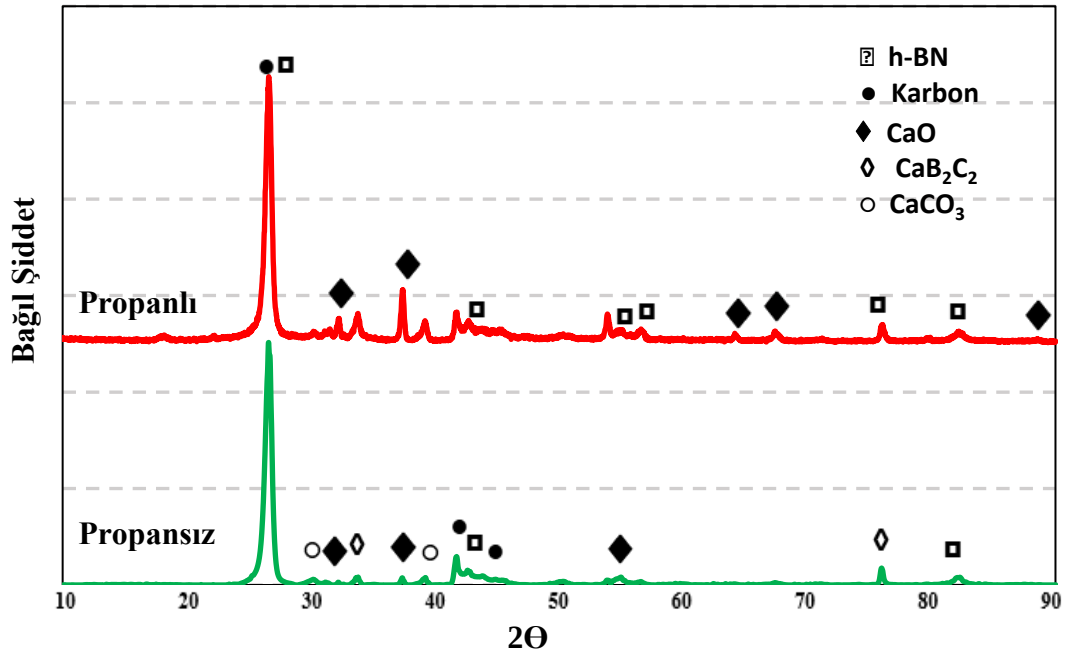


Şekil 6.12. Manuel granülleme ile hazırlanmış granüllerin Ar ve $Ar+C_3H_8$ gazları altında $1500^\circ C$ de 1 saat 2 dv/dk hızda döndürülerek reaksiyona sokulmasıyla üretilen reaksiyon ürünlerinin XRD analizleri.



Şekil 6.13. Manuel granülleme ile hazırlanmış granüllerin Ar+5 ml/dk C₃H₈ ve Ar+10 ml/dk C₃H₈ olmak üzere iki farklı gaz akışı altında 1500°C de 1 saat 2 dv/dk hızda döndürülerek reaksiyona sokulmasıyla üretilen reaksiyon ürünlerinin XRD analizleri.

h-BN üretiminde propan ilavesinin etkisini görmek için yapılan deneylerde ise olumlu sonuç alınamamıştır. 2000 dv/dk dönme hızıyla hazırlanmış granüllerin 1400 °C'de 2 saat sürede 4 dv/dk hızla döndürülerek azot ve azot+propan gazları altında reaksiyona sokulması sonucu elde edilen reaksiyon ürünlerinin XRD analizleri Şekil 6.14.'te verilmiştir. h-BN tozu üretiminde azot gazı içerisine binde 3 oranında propan gazı ilave edilerek deneyler yapılmıştır. Propan gazı ilave edilen reaksiyon ürünlerinde elde edilen BN fazına ait pik şiddetleri azot gazı ile yapılan deneylere göre daha yüksektir. Bunun yanı sıra propan gazı ilavesiyle kalsiyumlu bileşiklere ait piklerin şiddetlerin artmıştır. Bu sebeple deneylere propan gazı kullanılmaksızın devam edilmiştir.



Şekil 6.14. 2000 dv/dk dönme hızıyla hazırlanmış granüllerin 1400 °C' de 2 saat sürede 4 dv/dk hızla döndürülerek azot ve azot + propan gazları altında reaksiyona sokulması sonucu elde edilen reaksiyon ürünlerinin XRD analizleri.

BÖLÜM 7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

7.1. Genel Sonuçlar

Bu tez çalışmasında, düşük maliyetli B_2O_3 başlangıç hammaddesinden yola çıkarak nitelikli ve yüksek katma değerli h-BN, TiB_2 ve B_4C gibi ileri teknoloji (teknik) seramik tozlarının DKTİ-(N) yöntemiyle üretilebilirliği araştırılmıştır. h-BN tozunun DKTİN yöntemiyle üretilebildiği daha önce literatürde raporlanmıştı. Ayrıca, bu tez çalışmasında da h-BN tozlarının üretiminde propan gazı kullanılmasının etkileri araştırılmıştır. h-BN, TiB_2 ve B_4C üretimi için üç farklı bileşim/reçete hazırlanmış, hazırlanan bileşimler toz formunda karıştırılarak manuel olarak veya granülatör cihazı yardımıyla granül haline getirilmiştir. Söz konusu granüller sıcaklık ve süre gibi farklı test parametreleri kullanılarak DKTİ-(N) işlemine tabi tutulmuştur. DKTİ-(N) sonrası elde edilen ürünler karakterize edilmiş olup genel sonuçlar aşağıda listelenmiştir.

- DKTİ ile TiB_2 üretiminde 1450, 1475 ve 1500°C olmak üzere üç farklı reaksiyon sıcaklığı denenmiştir. 1500°C 1 saatlik süre TiB_2 'e tam dönüşüm için optimum sıcaklık olarak bulunmuştur.
- TiB_2 tozu üretiminde 1, 1,25 ve 1,35 mol B_2O_3 kullanılarak farklı bileşimler hazırlanmıştır. DKTİ sonrası elde edilen ürünlerde TiB_2 'e ilaveten yapıda bir miktarda TiC fazına rastlanmıştır. B_2O_3 mol oranının artmasıyla ürün içerisindeki TiC'e ait pik şiddetleri de azalmaktadır. TiB_2 'e ait piklerin şiddeti B_2O_3 'in mol oranı 1'den 1,25'e çıktığında artmış fakat 1,25'ten 1,35'e çıktığında ise azalmıştır.
- 1,35 mol B_2O_3 'e göre hazırlanan bileşim, TiB_2 tozu elde edilmesinde optimum olarak kabul edilmiş ve %100'e yakın bir toz dönüşümü gerçekleşmiştir.

- TiB_2 üretiminde karışım gazındaki propan oranı hacimce binde 5 olarak sisteme verildiğinde son üründe istenilen nitelikler sağlanmıştır.
- Üretilen TiB_2 tozuna ait SEM ve FESEM görüntülerinde altıgen şekilli kalın pullardan oluşan bir yapı gözlenmiştir. Toz kullanımı için uygun olan bu yapı içerisinde mikron boyutunda homojen taneler içermektedir.
- B_4C tozu üretiminde ise 2 ve 3 mol B_2O_3 kullanılarak hazırlanan iki farklı bileşim sonrası düşük miktarda amorf yapıda ürün elde edilmiştir. Amorf yapı B_2O_3 mol oranının artmasıyla azalmaktadır. Ayrıca B_2O_3 mol oranının artmasıyla B_4C pik şiddetleri de artmaktadır.
- B_4C tozu üretiminde çekirdekleştiricili ve çekirdekleştiricisiz olmak üzere iki farklı bileşimde tozlar hazırlanmıştır. Çekirdekleştirici kullanımı sonrası B_4C 'e ait piklerin şiddetini arttırmıştır. İki bileşime göre yapılan deneyler sonucunda da son üründe amorf yapının varlığı gözlenmiştir.
- Çekirdekleştiricisiz bileşimle elde edilen B_4C tozunun FESEM görüntüsünde katmanlı, yassı ve çubuksu yapılar mevcuttur. Çekirdekleştirici ilavesiyle bu yapılar azalmıştır.
- Ticari B_4C ile DKTİ sonucu elde ettiğimiz ürünler karşılaştırıldığında ticari tozda görülen C pikleri ürettiğimiz tozun XRD analizlerinde görülmemiştir.
- h-BN tozu üretiminde C/ B_2O_3 oranı 3'ten 1'e düşürüldüğünde reaksiyon ürünü topaklanmış ve tamamen amorf bir yapı elde edilmiştir.
- Granülleme süresi 7 dakikadan 15 dakikaya çıktığında h-BN fazına ait pik şiddeti artmış ve CaO piki azalmış fakat farklı kalsiyumlu bileşikler ortaya çıkmıştır.
- h-BN tozu üretiminde 2000 dv/dk hızda granülasyon cihazı ve manuel olmak üzere iki farklı granül hazırlama şekli denenmiştir. Manuel yöntemle hazırlanan tozun pik

şiddeti daha yüksektir fakat sisteme bulaşan Zr safsızlığına ait piklerin şiddeti ise 2000 dv/dk hızda elde edilen tozda daha yüksektir.

- h-BN tozu üretiminde saf azot ve azot+propan gaz karışımı altında deneyler yapılmıştır. Propan ilavesinin sonucunda h-BN pik şiddetleri artmıştır. Fakat propan gazı kalsiyumlu bileşiklerin de pik şiddetlerini arttırmıştır. Propan gazı ilavesinin bir avantaj oluşturmadığı düşünüldüğü için deneylere saf azot gazı akışı ile devam edilmiştir.

7.2. Öneriler

- Bu sonuçlar ışığında daha büyük fırın kullanımı ile daha yüksek miktarda toz üretimi testleri yapılarak benzer sonuçlara ulaşılabilir olup olmadığı araştırılabilir. Böylece DKTİ-(N) sisteminin endüstriyel toz boyutta üretimine uygunluğu ortaya belirlenebilir.
- TiB_2 tozu üretiminde B_2O_3 mol oranı artırılarak ve ayrıca farklı oranlarda propan gazı ilavesi ile deneylere devam edilebilir. Böylece daha yüksek verimlilik sonuçlarına ulaşılabilir.
- B_4C ve TiB_2 tozunun bu sistemde üretilebilir olduğunu bu tez çalışmasında görülmüştür. Bu iki tozun kompozit formda ve birlikte üretilebilirliği araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] www.boren.gov.tr Erişim Tarihi: 09.04.2019.
- [2] Geçkinli, A.E. İleri Teknoloji Seramikleri, İstanbul Teknik Üniversitesi matbaaları, 1991.
- [3] Turan, A. “Yerli Hammaddelerden Hareketle TiB₂ Esaslı İleri Teknoloji Seramiklerin Üretilmesi”, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul, Eylül, 2014.
- [4] Cihangir, S. “Şeker Esaslı Başlangıç Malzemesi ile Bor Karbür Üretimi” İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Şubat, 2009.
- [5] Yakut, G. “Karbothermal İndirgeme Yöntemi ile Bor Karbür Üretimi” Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Eylül, 2009.
- [6] Öztaş E, ‘Hegzagonal Bor Nitrürün Karakterizasyonu ve Kalıp Ayırıcılarda Kullanılabilirliği’, Yüksek lisans tezi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara, 2012.
- [7] Alexander, R.D. Rawlings and J.M., Leaver, J.C. Anderson, K.D. Materials Science, 1990, Chapman and Hall, 4.Edition, USA, 608-294.
- [8] Gökçe H, “Doğal Hammaddelerden Kordiyerit Seramiklerinin Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu” İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 1997.
- [9] Kılıç S, ‘SiAlON Kesici Takım Üretimi ve Kesme Performansının İncelenmesi’ Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Sakarya, 2013.
- [10] Doğrul F., “Dinamik / Termokimyasal Yöntemle h-BN Seramik Tozu Üretimi” Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Sakarya, 2018.

- [11] Kurtoğlu K. “Titanyum Diborürün Karbotermik Redüksiyon Yöntemi ile Üretimi” İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 2007.
- [12] Aktop, S. “Mikron Altı Bor Karbür Katkısının ve Reaksiyon Sinterlemenin Bor Karbür-Titanyum Diborür Kompozitlerine Etkilerinin İncelenmesi” İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Haziran, 2010.
- [13] Bilgi, E. “Production Of Titanium Diboride” Middle East Technical University, M.Sc. Thesis, Ankara, January 2007.
- [14] Akarsu, A, C. “Titanyum Diborür Katkılı Sıcak Preslenmiş Bor Karbür-Silisyum Karbür Kompozitlerinin Özelliklerinin İncelenmesi” İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ocak, 2009.
- [15] Maraşlıoğlu D. “Titanyum Diborür (TiB₂) Üretimi” Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, Ağustos, 2005.
- [16] L. Ping et al., “ZrB₂-TiB₂ Nanocomposite Powder Prepared by Mechanical Alloying,” Rare Met. Mater. Eng., vol. 45, no. 6, pp. 1381–1385, 2016.
- [17] Uygun, B. “Bor Karbür – Titanyum Diborür Seramiklerinin Spark Plazma Sinterleme Yöntemiyle Üretilmesi ve Karakterizasyonu” İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Haziran, 2010.
- [18] Karadağ, M. “B₄C Parçacık Takviyeli Bakır Matrisli Elektrik İletken Kompozit Üretimi” Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Temmuz, 2017.
- [19] Karabaş, K. “Bor Karbür Üretimi” Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Eylül, 2006.
- [20] Gökmeşe, H. “Mekanokimyasal Sentezleme ile Nano Parçacık Boyutunda Bor Karbür Üretimi ve Karakterizasyonu” Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Mart, 2014.
- [21] Alkan, M. “Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi Yöntemi ile Bor Karbür Tozu Üretimi” İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Haziran 2008.
- [22] Karaçay, E. “Bor Karbür Üretimi ve Karakterizasyonu” Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Temmuz, 2008.

- [23] İzmir, A. İ. “Kimyasal Buhar Çöktürme Yöntemi ile Bor Karbür Üretimi” Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ocak, 2001.
- [24] Alp, E. “Düşük Sıcaklıkta Bor Karbür Üretimi ve Karakterizasyonu” Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Haziran, 2011.
- [25] Gültaş, C. “Bor Karbür Üretimi ve Özelliklerinin Belirlenmesi” Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 2018.
- [26] Çamurlu H.E., "Carbothermic Production of Hexagonal Boron Nitride", Doktora Tezi, ODTÜ, Ankara, 2006.
- [27] Kahramansoy E., “Production of Hexagonal Boron Nitride by Carbothermic Reduction of Colemanite-Boric Oxide Mixtures”, M.Sc. Thesis, METU, Ankara, 2011.
- [28] <http://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/grafit> Erişim Tarihi: 09.04.2019.
- [29] Töre, İ. Hegzagonal Bor Nitrür Toz Sentezi ve Sinterleme Davranışları, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 2006.
- [30] Özkenter, A.A. Effect of Calcium Oxide Addition on Carbothermic Formation of Hexagonal Boron Nitride, ODTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2009.
- [31] Çifçi, F. “Balıkesir-Demirkapı Grafit Cevherinin Aşındırılmalı Karıştırma ve Flotasyonla Zenginleştirilebilirliğinin Araştırılması” Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Sivas, 2006.
- [32] Acarkan, N., Bor Ürün Çeşitleri ve Kullanım Alanları, 2015. Researchgate. <https://www.researchgate.net/publication/265895046> Erişim Tarihi: 09.04.2019.
- [33] Li, D. *et al.* (2012) ‘Low-cost preparation of boron nitride ceramic powders’, Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition, 27(3), pp. 534–537.
- [34] Aksu, A. “Hegzagonal Bor Nitrürün Karakterizasyonu ve Spektrofotometrik Özellikleri” Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ocak, 2012.
- [35] Eti Holding A.Ş. Genel Müdürlüğü, Bor Nitrür Ön Fizibilite Etüdü, Mayıs, 2003.

- [36] Kanbur, B. "Synthesis Of Hexagonal Boron Nitride In The Presence Of Borates" Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Temmuz, 2015.
- [37] Kurt, A. O. Patent 'İleri teknoloji seramiklerinin hammaddelerinin atmosfer kontrollü döner tip fırında üretilmesi yöntemi, TR 2011 02804.
- [38] Kurt, A.O., Güzelvardar, Y., Dinamik Karbotermal Yöntemle α -Si₃N₄ Seramik Tozu Üretimi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi. 2009; Özel Sayı:125-130.
- [39] Çamurlu H. E., Sevinç N. and Topkaya Y., "Role of Boron Carbide in Carbothermic Formation of Hexagonal Boron Nitride", Journal of Materials Science, 41, 2006, 4921-4927.
- [40] Türker, E.B. Dinamik Karbotermal İndirgeme Nitrürleme Yöntemiyle Titanyum Nitrür Seramik Tozu Üretimi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, 2013.

ÖZGEÇMİŞ

Zeynep YILDIZLI, 01.01.1995 yılında Kahramanmaraş/Çağlayancerit'te doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Çağlayancerit'te tamamladı. 2012 yılında Çağlayancerit 80.Yıl Çok Programlı Lisesi'nden mezun oldu ve aynı yıl Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünü kazanarak üniversite öğrenimine başladı. 2016 yılında bu bölümü bitirerek mühendis ünvanı aldı ve aynı yıl Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim dalında yüksek lisans öğrenimine başladı. Halen bu bölümde yüksek lisans öğrenimine devam etmektedir.