

**DÜŞÜK SICAKLIKTA BOR KARBÜR ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Erdem ALP

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

HAZİRAN 2011

ANKARA

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çevresinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Erdem ALP

Erdem ALP tarafından hazırlanan DÜŞÜK SICAKLIKTA BOR KARBÜR ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. H. Canan CABBAR

.....

Tez Danışmanı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Nursel DİLSİZ

.....

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. H. Canan CABBAR

.....

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Süleyman TEKELİ

.....

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Tarih:/...../.....

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Bilal TOKLU

.....

**DÜŞÜK SICAKLIKTA BOR KARBÜR ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU
(Yüksek Lisans Tezi)**

Erdem ALP

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Haziran 2011**

ÖZET

Bor karbür, yüzlerce bor bileşiği arasında yüksek pazar hacmine sahip önemli bir bor uç ürünüdür. İleri teknolojik seramik malzemeler içerisinde bor karbürün özel bir yeri vardır. Bor karbür yüksek sertliği, düşük yoğunluğu, kimyasallara karşı direnci, ısıya dayanımı ve yüksek nötron absorplama özellikleri nedeni ile birçok askeri ve sivil uygulama alanı bulmuştur. Bu özellikler endüstride öğütücü, parlatici ve aşındırıcı toz olarak kullanılması ile kendini göstermiştir. Hafif ve sert olması, zırhlı muharebe araç zırhlarının kuvvetlendirilmesinde, askeri amaçlı helikopter ve uçakların mekanik aksamaları ile personelin korunması amacına dönük olarak zırhlandırılmasında yaygın uygulama alanları bulmasına sebep olmuştur.

Bor karbür üretmek için pek çok yöntem bulunmaktadır. Bunlardan bazıları; mekanik alaşımlama, sol jel, kimyasal buhar biriktirme, kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık ve karbotermal indirgeme yöntemleridir. Bu yöntemlerin ortak yanı yüksek enerji gereksinimine ihtiyaç duymalarıdır. Bu çalışmada amaç, yardımcı indirgeme (co-reduction) yöntemiyle düşük sıcaklıklarda bor karbür tozu sentezlemektir. Başlangıç maddeleri olarak BBr_3 , CCl_4 ve yardımcı indirgeyici olan Na kullanılmıştır. Çalışmada $400^\circ C$, $450^\circ C$ ve $500^\circ C$ olmak üzere 3 farklı sentez sıcaklığı ve 2 ile 10 saat arasında 5 farklı tepkime süresi ile tepkime gerçekleştirilmiştir. Nihai ürünlerin karakterizasyon işlemleri FT-IR,

TGA/DT, XRD, SEM/EDS ve parçacık boyut dağılımı analizi ile yapılmıştır. Sonuç olarak 450°C ve 8 saat boyunca gerçekleştirilen tepkime ile elde edilen toz ürünün mikron boyutunda olduğu ve bu tozun bir bor karbür öncül maddesi olduğu anlaşılmıştır. Bu toz rn 700°C’da 3 saat boyunca sinterlendikten sonra yapılan XRD analizi, kristal bor karbür oluşumunun başladığını gstermiştir.

Bilim Kodu : 912.1.094
Anahtar Kelimeler : Bor karbür üretimi, bor karbür ve karakterizasyonu
Sayfa Adedi : 85
Tez Yneticisi : Prof. Dr. H. Canan CABBAR

LOW TEMPERATURE PRODUCTION OF BORON CARBIDE AND ITS CHARACTERIZATION

(M.Sc. Thesis)

Erdem ALP

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

June 2011

ABSTRACT

Boron carbide is a significant product among hundreds boron compounds which has high market capacity. Boron carbide has a special place in advanced technology ceramic materials. It has many military and civil application areas with its properties such as high neutron absorption capacity, extreme hardness, low density, inert with chemicals, heat resistance. Boron carbide is used in industry as grinder, polisher and abrasive powder due to these properties. Due to its hardness and lightness, it has many application areas such as mechanical accessories of military oriented helicopters and planes, reinforcement armor of battle vehicles' armors and protecting of military staff.

Various methods available for production of boron carbide. Some of those are, mechanical alloying, sol-gel, chemical vapor deposition, self propagating high temperature synthesis and carbothermal reduction. Common point of these methods is requirement of high energy. In this work, the aim is synthesise of boron carbide powder at low temperatures with co-reduction method. BBr_3 , CCl_4 and Na (which is co-reductant) was used as raw materials. In this work, reaction was performed at 3 different temperatures ($400^\circ C$, $450^\circ C$, $500^\circ C$) and 5 different reaction times from 2 to 10 hours. Characterization of end products was carried out with FT-IR, TGA/DT, XRD, SEM/EDS and particle size distribution analyses. As a result, powder which was obtained at $450^\circ C$ and 8

hours, is a micron size powder and this powder is a boron carbide precursor material. After sintering 3 hours at 700°C, XRD analysis was performed and this analysis was showed that crystallization of boron carbide has begun.

Science Code : 912.1.094

Key Words : Production of boron carbide, boron carbide characterization

Page Number : 85

Adviser : Prof. Dr. H. Canan CABBAR

TEŞEKKÜR

Bu tezin hazırlanmasında bilgi birikimiyle beni yönlendiren, her zaman kıymetli tecrübelerini aktaran ve manevi olarak da destek olan Sayın Hocam Prof. Dr. H. Canan CABBAR'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuardaki cihazların kullanımını sağlayan, destek ve yardımlarını esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Metin GÜRÜ ve Doç. Dr. Göksel ÖZKAN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Parçacık boyut dağılım cihazının kullanılmasını sağlayan Gazi Üniversitesi Makine Mühendisliği öğretim üyelerinden Sayın Doç. Dr. İbrahim USLAN'a teşekkür ederim.

Hayatım boyunca her zaman yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini her zaman hissettiğim sevgili annem Ümran ALP ve babam Uğur ALP'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca Gazi Üniversitesi'ne 06/2009-21 nolu bilimsel araştırma projesi ile destek verdiği için teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xii
RESİMLERİN LİSTESİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİ VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	2
2.1. Bor Elementi	2
2.1.1. Bor elementinin özellikleri	3
2.1.2. Dünyada ve Türkiye’deki bor rezervleri	4
2.1.3. Bor bileşikleri.....	7
2.1.4. Bor bileşikleri üretimi ve pazarı.....	10
2.2. İleri Teknoloji Seramik Malzemeler ve Üretim Teknikleri	11
2.2.1. Seramik tozları üretim yolları	12
2.3. Bor Karbür.....	23
2.3.1. Bor karbürün kristal kafes yapısı	26
2.3.2. Bor karbürün özellikleri	28
2.3.3. Bor Karbür Üretimi	30
2.3.4. Bor karbür tozların sinterlenmesi	35

Sayfa

2.3.5. Bor karbür karakterizasyon teknikleri.....	37
2.4. Literatür Araştırması	45
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	53
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	53
3.1.1. Bor tribromür (BBr_3).....	53
3.1.2. Karbon tetraklorür (CCl_4)	54
3.1.3. Sodyum (Na)	54
3.2. Deneyin Yapılışı.....	54
3.3. Karakterizasyon Teknikleri	58
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	62
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	78
KAYNAKLAR	81
ÖZGEÇMİŞ	85

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Bor rezervlerinin ülkelere göre dağılımı, 2010.....	6
Çizelge 2.2. Türkiye bor rezervlerinin maden sahalarına göre dağılımı, 2009.....	6
Çizelge 2.3. Özellikli bor bileşiklerinin kullanım alanları ve üretim yöntemleri	9
Çizelge 2.4. Bor karbürün özellikleri.....	28
Çizelge 3.1. Bor tribormürün kimyasal ve fiziksel özellikleri.....	53
Çizelge 3.2. Karbon tetraklorürün kimyasal ve fiziksel özellikleri	54
Çizelge 3.3. Numunelerin sıcaklık ve bekleme sürelerine göre adlandırılmaları	58
Çizelge 4.1. FT-IR analizlerinde görülen bağlar ve dalga boyları.....	62

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Sol-jel teknolojisi ve ürünleri	17
Şekil 2.2. CVD biriktirme sırasında gerçekleşen adımlar.....	21
Şekil 2.3. PVD tekniklerine göre sınıflandırma.....	23
Şekil 2.4. Bor-Karbon faz diyagramı	27
Şekil 2.5. Rombohedral yapıdaki bor karbür	27
Şekil 2.6. Bragg Kanunu	39
Şekil 2.7. Çift ışıma demetli ve optik sıfırlayarak kaydedici kırmızı ötesi spektrometresi	41
Şekil 2.8. Örnek boyut parametreleri	44
Şekil 4.1. 400°C’da farklı bekleme sürelerinde elde edilmiş ürünlerin FT-IR spektrumları.....	63
Şekil 4.2. 450°C’da farklı bekleme sürelerinde elde edilmiş numunelerin FT-IR spektrumları	64
Şekil 4.3. 500°C’da 5, 8 ve 10 saat bekleme süresi için FT-IR spektrumları	65
Şekil 4.4. 450°C’da 8 saat bekleme süresinde elde edilmiş numunenin FT-IR sepkrumu.....	66
Şekil 4.5. 450-8 numunesine ait TGA termogramı	67
Şekil 4.6. Sodyum klorüre ait TGA termogramı.....	68
Şekil 4.7. 450-8 numunesinin parçacık boyut analizi	69
Şekil 4.8. 450-8 numunesinin XRD grafiği	70
Şekil 4.9. 700°C’da 3 saat sinterlenen numunenin XRD grafiği	70

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. Glove box cihazı	55
Resim 3.2. Paslanmaz çelik reaktör	55
Resim 3.3. Döner tüp fırın	57
Resim 3.4. FT-IR cihazı	59
Resim 3.5. TGA cihazı.....	60
Resim 3.6. Tanecik boyutu ölçüm cihazı	61
Resim 4.1. 450-8 numunesinin 250 büyütme ile çekilmiş SEM görüntüsü.....	71
Resim 4.2. 450-8 numunesinin 1000 büyütme ile çekilmiş SEM görüntüsü.....	72
Resim 4.3. 450-8 numunesinin 2000 büyütme ile çekilmiş SEM görüntüsü.....	72
Resim 4.4. 450-8 numunesinin 5000 büyütme ile çekilmiş SEM görüntüsü.....	73
Resim 4.5. 450-8 numunesinin 1000 büyütme ile çekilmiş SEM görüntüsü ve EDS analizi yapılan noktalar	74
Resim 4.6. 1000 büyütme ile çekilmiş SEM görüntüsündeki 1 numaralı noktadan yapılan EDS analizi	74
Resim 4.7. 1000 büyütme ile çekilmiş SEM görüntüsündeki 2 numaralı noktadan yapılan EDS analizi	75
Resim 4.8. 1000 büyütme ile çekilmiş SEM görüntüsündeki 3 numaralı noktadan yapılan EDS analizi.....	75
Resim 4.9. 450-8 numunesinin 2000 büyütme ile çekilmiş SEM görüntüsü ve EDS analizi yapılan noktalar.....	76
Resim 4.10. 2000 büyütme ile çekilmiş SEM görüntüsündeki 1 numaralı noktadan yapılan EDS analizi	76
Resim 4.11. 2000 büyütme ile çekilmiş SEM görüntüsündeki 2 numaralı noktadan yapılan EDS analizi	77
Resim 4.12. 2000 büyütme ile çekilmiş SEM görüntüsündeki 3 numaralı noktadan yapılan EDS analizi	77

Resim**Sayfa**

Resim 4.13. 2000 büyütme ile çekilmiş SEM görüntüsündeki 4 numaralı noktadan yapılan EDS analizi	77
---	----

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
d	Bragg Kanunu için düzlemler arası uzaklık
θ	düzlemle yapılan açı
λ	dalga boyu
$\bar{n}$	Dalga sayısı
ν	Titreşme frekansı
Kısaltmalar	Açıklama
CVD	Chemical Vapor Deposition
EDS	Energy Dispersive Spectrometer
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektrometer
HIP	Hot Isostatic Press
PVD	Physical Vapor Deposition
SEM	Scanning Electron Microscopy
SHS	Self-propagating high temperature synthesis
TGA	Termal Gravimetrik Analiz
XRD	X-Ray Diffraction

1. GİRİŞ

Bir toplumun kalkınabilmesi, yer altı zenginlikleri ve bilim-teknik alanında göstermiş olduğu ilerlemelerle doğru orantılıdır. Bu bağlamda ülkemiz için önemli bir zenginlik olan bor madenlerinden azami fayda sağlayabilmek, bilim-teknik ışığında bu madenlerden yeni maddeler elde edebilmek son derece önemlidir. Özellikle dünyada bor ürünlerinin kullanılmasını yaygınlaştıracak adımlar atılması ve özellikli bor uç ürünlerinin elde edilebilmesi gereklidir.

Bor karbür, SiC, Si₃N₄, elmas, alümina gibi önemli sert ametal grubunda özel bir yere sahip, oksit olmayan bir seramik malzemedir. Kimyasallara karşı yüksek kararlılığı, iyi mukavemet özellikleri, nötron emme kabiliyeti, düşük yoğunluğu gibi birçok üstün özelliğiyle zırh uygulamaları, nükleer reaktörlerde kontrol çubuğu, kesici ve delici uçlar, aşındırıcılar gibi birçok kullanım alanına sahiptir. Bor karbür, elmas ve kübik bor nitrür (cBN)'den sonra en sert üçüncü malzemedir.

Bor karbür, dünyada yüzlerce bor kimyasalı arasında yüksek pazar hacmine sahip önemli bir bor uç ürünüdür. Bor karbür üretimi için literatürde pek çok yöntem bulunmaktadır. Bunlardan bazıları; mekanik alaşımlama, sol jel, kimyasal buhar biriktirme, kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık (SHS) ve karbotermal indirgeme yöntemleridir. Bu yöntemlerin avantajları yanında dezavantajları da bulunmaktadır. Bu dezavantajlardan en önemlisi ise yüksek enerji gereksinimidir. Bu çalışmada, yardımcı indirgeme (co-reduction) yöntemiyle bor karbür tozu sentezlenmiştir. Başlangıç maddeleri olarak BBr₃, CCl₄ ve yardımcı indirgeyici olan Na kullanılmıştır. Çalışmada sentez sıcaklığı ve tepkime süresi olmak üzere iki farklı parametre çalışılmıştır. Nihai ürünlerin karakterizasyon işlemleri FT-IR, TGA/DT, XRD, SEM/EDS ve tanecik boyut dağılımı analizi ile yapılmıştır.

2. GENEL BİLGİ VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Bor Elementi

Kökeni Buraq/Baurach (Arapça) ve Burah (Farsça) kelimelerinden gelen Bor (B), ilk defa 1808 yılında Gay-Lussac ve Jacques Thenard ile Sir Humphry Davy tarafından bor oksitin potasyum ile ısıtılmasıyla elde edilmiştir. Ametal bir element olan kristal bor, normal sıcaklıklarda su, hava ve hidroklorik/hidroflorik asitler ile soy davranış göstermekte olup sadece yüksek konsantrasyonlu nitrik asit ile sıcak ortamda borik asite dönüşebilmektedir. Öte yandan yüksek sıcaklıklarda saf oksijen ile reaksiyona girerek bor oksit (B_2O_3), aynı koşullarda azot ile bor nitrür (BN), ayrıca bazı metaller ile magnezyum borür (Mg_3B_2) ve titanyum diborür (TiB_2) gibi endüstride kullanılan bileşikler oluşabilmektedir. Doğada, kütle numaraları 10 (%19,8) ve 11 (%80,2) olan iki kararlı izotopun karışımı şeklinde bulunmaktadır [1].

Bor, biri amorf ve altısı kristalin polimorf olmak üzere, çeşitli allotropik formlarda bulunur. Alfa ve beta rombohedral formlar en çok çalışılmış olan kristalin polimorflarıdır. Alfa rombohedral yapısı $1200^{\circ}C$ 'un üzerinde bozulur ve $1500^{\circ}C$ 'da beta rombohedral form oluşur. Amorf form yaklaşık $1000^{\circ}C$ 'un üzerinde beta rombohedrale dönüşür ve her türlü saf bor erime noktasının üzerinde ısıtılıp tekrar kristalleştirildiğinde beta rombohedral forma dönüşür [2].

Bor elementinin kimyasal özellikleri morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Mikron ebadındaki amorf bor kolaylıkla ve bazen şiddetli olarak reaksiyona girerken kristalin bor kolay reaksiyon vermez. Bor yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girerek borik asit ve bazı diğer ürünleri oluşturur. Mineral asitleri ile reaksiyonu, konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak yavaş ve patlama şeklinde olabilir ve ana ürün olarak borik asit oluşur [2].

2.1.1. Bor elementinin özellikleri

Atomik Yapısı

- Atomik Çapı: 1,17Å
- Atomik Hacmi: 4,6 cm³/mol
- Kristal yapısı: Rombohedral
- Elektron Konfigürasyonu: 1s² 2s²p¹
- İyonik Çapı: 0,23Å
- Elektron Sayısı (yüksüz): 5
- Nötron Sayısı: 6
- Proton sayısı: 5
- Valans Elektronları: 2s²p¹

Kimyasal Özellikler

- Elektrokimyasal Eşdeğer: 0,1344 g/amp-hr
- Elektronegativite (Pauling): 2,04
- Füzyon Isısı: 50,2 kJ/mol
- İyonizasyon potansiyeli :
 - Birinci: 8,298
 - İkinci: 25,154
 - Üçüncü: 37,93
- Valans elektron potansiyeli (-eV): 190.

Fiziksel Özellikler

- Atomik Kütlesi: 10,811
- Kaynama Noktası: 4275K, 4002°C, 7236°F
- Kondüktivite (Termal): 0,274 W/cmK
- Yoğunluk: 2,34 g/cc (300K'de)
- Görünüş: Sarı-Kahverengi ametal kristal.
- Elastik Modülü:
- Bulk: 320/GPa
- Atomizasyon Entalpisi: 573,2 kJ/mole (25°C'da)

- Füzyon Entalpisi: 22,18 kJ/mole
- Buharlaşma Entalpisi: 480 kJ/mole
- Sertlik:
- Mohs: 9,3
- Vickers: 49000 MN m⁻²
- Buharlaşma Isısı: 489,7 kJ/mol
- Ergime Noktası: 2573K, 2300°C, 4172°F
- Molar Hacmi: 4,68 cm³/mole
- Fiziksel Durumu: (20°C & 1atm): Katı
- Spesifik Isısı: 1,02 J/gK
- Buhar Basıncı: 0,348 Pa (2300°C’da) [3].

2.1.2. Dünyada ve Türkiye’deki bor rezervleri

Bor, yer kabuğunda yaygın olarak bulunan 51. elementtir. Bor tabiatta hiçbir zaman serbest halde bulunmaz. Doğada yaklaşık 230 çeşit bor minerali olduğu bilinmektedir. Yaygın olarak bulunan bor minerallerinden bir tanesi bir tür aluminoborosilikat minerali olan ve yapısında %10’a kadar bor içerebilen turmalindir. Ancak, sanayide alkali ve toprak alkali bor mineralleri olan tinkal ($\text{Na}_4\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), kernit ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ve üleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) kullanılmaktadır. Ticari maden yatakları sınırlı olup en çok Türkiye ve ABD’de bulunmaktadır [4].

Bor, yeryüzünde toprak, kayalar ve suda yaygın olarak bulunan bir elementtir. Toprağın bor içeriğı ortalama 10-20 ppm olmakla birlikte ABD’nin batı bölgeleri ve Akdeniz’den Kazakistan’a kadar uzanan yörede yüksek konsantrasyonlarda bulunur. Deniz suyunda 0,5-9,6 ppm, tatlı sularda ise 0,01-1,5 ppm aralığındadır. Yüksek konsantrasyonda ve ekonomik boyutlardaki bor yatakları, borun oksijen ile bağlanmış bileşikleri olarak daha çok Türkiye ve ABD’nin kurak, volkanik ve hidrotermal aktivitesinin yüksek olduğu bölgelerde bulunmaktadır.

Dünyadaki bor mineral rezervleri oluşumu başlıca üç kuşaktadır:

Birincisi, Amerika Bileşik Devletleri'nin Güneybatı bölgesinde, Mojave Çölü bölgesindedir. Bu bölge şu anda dünyanın en büyük üreticilerinden biri olan US Borax'ın işlettiği rezervlerin bulunduğu bölgedir.

İkincisi, Türkiye'nin de yer aldığı Güney Orta Asya Alp Kuşağı denilen bölgedir. Bu kuşaktaki bor rezervleri Çin'den itibaren Kazakistan, Kuzeydoğu Rusya, Türkiye özellikle iç Ege ve Marmara Bölgesinde değişik tuzlar halinde dünyanın en büyük bor rezervleri bulunmaktadır. Bu kuşaktaki bor rezervleri eski Yugoslavya ve Sırbistan'a kadar devam etmektedir. Burada bu bölgeden sonra bor rezervleri bitmektedir.

Üçüncüsü ise Güney Amerika And Kuşağı rezervidir. Dünyada en büyük bor rezervleri Türkiye'de Emet, Kırka, Bigadiç bölgeleri ile ABD'de Kaliforniya'da bulunmaktadır.

Çizelge 2.1. Bor rezervlerinin ülkelere göre dağılımı, 2010 [5].

ÜLKE	Toplam Rezerv (Bin ton B ₂ O ₃)	Toplam Rezerv (%B ₂ O ₃)
Türkiye	885 000	71,3
Kazakistan	102 000	8,2
A.B.D	80 000	6,5
Çin	47 000	3,8
Şili	41 000	3,3
Rusya	35 000	2,8
Peru	22 000	1,8
Bolivya	19 000	1,5
Arjantin	9 000	0,7
İran	1 000	0,1
Sırbistan	-	-
TOPLAM	1 241 000	100

Çizelge 2.2. Türkiye bor rezervlerinin maden sahalarına göre dağılımı, 2009 [5].

Maden Sahası	Tabii Borat	Toplam Rezerv (Bin Ton)	%B ₂ O ₃
Bigadiç, Balıkesir	Kolemanit, Üleksit	623 459	29-31
Emet, Kütahya	Kolemanit	1 682 562	28-30
Kestelek, Bursa	Kolemanit	6 995	29
Kırka, Eskişehir	Tinkal	750 620	26

Türkiye’de bor minerallerinin işletmeciliği yalnızca ETİ Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü tarafından gerçekleştirilmektedir. ETİ Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü’nün ham ürün olarak pazarladığı ve ağırlıklı olarak rafine ürün üretiminde kullandığı iki çeşit konsantre bor cevheri vardır; tinkal konsantre ve kolemanit konsantre. Üleksit ülkemizde rafine ürün üretiminde kullanılmamakta olup, sadece konsantre ürün olarak satılmaktadır. Elde edilen başlıca rafine ürünler ise; boraks pentahidrat, boraks dekahidrat, susuz boraks, borik asit ve sodyum perborat olarak sıralanabilir [6].

2.1.3. Bor bileşikleri

Kullanım alanları ve üretim teknolojileri yönünden bor bileşikleri iki grupta incelenebilir:

1. Büyük miktarlarda üretilen ve yaygın kullanım alanlarına sahip bor mineralleri ve ticari boratlar.
2. Özel tüketim alanları olan ve kısıtlı miktarda üretimi yapılan özellikli bor ürünleri.

Ticari Boratlar

Doğrudan ara madde olarak kullanılan kolemanit ve üleksit cevherlerinin yanı sıra yaygın olarak büyük miktarlarda kullanılan ticari boratlar, rafine borakslar (boraks dekahidrat, boraks pentahidrat ve susuz boraks), borik asit ve sodyum perboratlardır (sodyum perborat tetrahidrat ve monohidrat). Bor bileşikleri en çok Avrupa'da sonra Kuzey Amerika'da tüketilmektedir. Avrupa'da en önemli tüketim alanı deterjanlar ve çeşitli camlardır. Kuzey Amerika'da ise en önemli tüketim alanı camlardaki özellikle izolasyon cam elyafı üretiminde kullanımıdır. Latin Amerika'da ve Asya/Pasifik'de tüketim miktarı daha azdır, cam ve emayelerde kullanım diğer alanlara göre bir miktar daha fazladır. Diğer bölgelerde kullanım son derece azdır. Ticari bor mineral konsantreleri ve bileşiklerinin üretim yöntemleri incelendiğinde, bunların özel koşullar gerektirmeyen klasik kimya mühendisliği birim işlemleriyle üretilebildiği görülür.

Özellikli Bor Bileşikleri

Toplam bor tüketiminde %25 orana sahip olan özellikli bor bileşiklerinin kullanım alanları ve üretim yöntemleri Çizelge 2.3'de verilmektedir.

Fluoboratlar, çinko borat, baryum metaborat gibi bazı boratlar diğer özel ürünlere kıyasla daha kolay bilinen üretim yöntemleriyle üretilir ve tüketim miktarları bor

elyafı, refrakter borürler gibi bor bileşiklerinden daha fazladır. Bor, bor karbür, bor nitrürler, boranlar, borlu mıknatıslar gibi çok özel kullanım alanı olan özellikli bor bileşiklerinin üretim ve tüketim miktarı çok kısıtlıdır ve genelde son tüketici tarafından üretildiklerinden ilgili veriler çok sağlıklı değildir. Ancak bu bileşiklerin fiyatları çok yüksektir.

Çizelge 2.3. Özellikli bor bileşiklerinin kullanım alanları ve üretim yöntemleri [7].

Bor Bileşiği	Üretim Yöntemi	Kullanım Alanları ve özelliği
Bor (Amorf, kristal)	Bor triflorür + H ₂ BA+Mg+ısı BO+Halojen+C+ısı	Askeri piroteknikler Nükleer silahlar, nükleer güç reaktörü kalkanı
Bor Elyaf	W, C veya Ti filament üzerine CVD kaplama	Havacılık ve spor amaçlı uygulamalar için kompozitler
Bor Karbür	BA+C+ısı BO+C+Mg+ısı	Yüksek sertlikte aşındırıcılar, refrakter, zırh, nötron soğurucu, kompozitler, katı yakıt
Bor Nitrür Hekzagonal	BA/BO+NH ₃ /NH ₄ Cl/CN bileşikleri + ısı	Refrakter, kaydırıcı, kimyasal inert malzeme, yüksek elektrik direnci
Bor Nitrür, Kübik	HBN + ısı + basınç	Sıcaklık dayanımı yüksek sert malzeme, yüksek ısıl iletkenlik
Borlu Mıknatıslar	Toz metalurjisi yöntemleriyle	Manyetik enerjisi ve demagnetizasyon dayanımı yüksek malzeme
Sodyum Bor Hidrür	Na+H ₂ +borat esterleri/boratlar Borosilikat+H ₂ +indirgen İyon selektif membranlı elektroliz	Özellikli arıtım kimyasalları, selüloz ağartma, metal yüzeylerin temizlenmesi, hidrojen depolama
Bor Halojenürler	BO+C+ısı+halojenür BO+P ₂ O ₅ BF ₃ +AlBr ₃	İlaçlar, katalizörler, elektronik elemanlar, bor elyafları ve optik elyaf üretimi
¹⁰ B	BF ₃ fraksiyonel damıtma	Tıp uygulamaları, bor nötron soğurma terapisi

* BDH: Boraks dekahidrat, BPH: Boraks pentahidrat, SB: Susuz boraks, BA: Borik asit, BO: Bor oksit

2.1.4. Bor bileşikleri üretimi ve pazarı

Bor cevherlerinin belirli bölgelerde yoğunlaşmış olması, bunları işleten firma sayısının azlığı, bazı cevher ve boratların birbirinin yerine kullanılabiliyor olması, bor bileşiklerinin özellikle ticari bor bileşikleri üretiminin de belirli firmalar tarafından yapılmasına yol açmıştır.

En büyük rafine boraks üretim kapasitesi US Borax'ta kuruludur. Yeni kurulan Kırka III BPH (Boraks pentahidrat) tesisi ile Eti Holding'in rafine boraks kurulu kapasitesi yaklaşık 255 000 ton B_2O_3 /yıl'a çıkmıştır ve US Borax'ın 1/3'ü kadardır.

Dünyada kurulu rafine boraks ve borik asit üretim kapasitesinin çok büyük bir bölümü ABD'de (%62) ve Türkiye'de (%23) bulunmaktadır. US Borax ve Eti Holding dışında, rafine boraks üretiminde Çin, borik asit üretiminde ise Rusya üçüncü büyük üretim kapasitesine sahiptir.

Ağartıcı olarak önemli bir deterjan girdisi olan sodyum perborat üretiminde ise en yüksek üretim kapasitesine sahip iki çok uluslu kimyasal üreticisi Degussa (%32) ve Solvay'dir (%28). Bor cevheri ve sodyum perborat üretiminin ham maddesi olan rafine boraks üretimi yapmayan bu iki kuruluş, çoğunluğu Batı Avrupa'da bulunan tesislerinde dış alımla sağladıkları (özellikle Türkiye'den) sodyum boratlardan sodyum perborat üretmektedir. Mevcut sodyum perborat üretim kapasitesi çok düşük olan (~%2) Eti Holding planladığı yeni yatırımıyla bu oranı %5'in üstüne çıkaracaktır. Diğer sodyum perborat üreticileri Batı Avrupa'dadır ve dünyada en fazla sodyum perborat Batı Avrupa'da tüketilmektedir.

Mevcut ticari bor bileşikleri üretim kapasitesi dünya istemini karşılayacak düzeyin üstündedir. Buna rağmen Eti Holding hem rafine borakslarda hem de borik asit üretiminde dünya ortalamasının çok üstünde kapasite kullanım oranına sahiptir.

Ara madde olarak kullanılan bor cevherleri ve ticari borat üreticileri incelendiğinde, en büyük ürün çeşitliliğinin US Borax ve Eti Holding'te olduğu görülür. Konsantre

cevher, rafine borakslar ve borik asit dışında diğer boratların üretimini yapan sadece Eti Holding (sodyum perborat) ve US Borax'tır (çeşitli boratlar).

Özellikli bor bileşikleri üreticileri ise daha çok ileri teknoloji kullanan, kendi alanında lider, çok uluslu büyük şirketlerdir. Bu şirketler özellikli bor bileşiklerini çoğunlukla kendi tesislerinde veya ortaklıklarının tesislerinde son ürünlerde kullanarak pazarlamaktadır. Bor cevheri ve ticari bor bileşiği üretimi olmayan Japon şirketleri borlu mıknatıslar ve refrakter bor bileşikleri gibi miktarı az ancak katma değeri yüksek özellikli bor bileşikleri üretiminde göze çarpmaktadır [7].

2.2. İleri Teknoloji Seramik Malzemeler ve Üretim Teknikleri

Seramik tozlarının özellikleri, seramik üretiminin en kritik faktörlerinden birisidir. Mükemmel tozun; saf, homojen, boyutunun ise mikronun altında ve dar bir dağılım aralığına sahip olması gerekir. Üstün nitelikteki tozların üretimi için farklı üretim yöntemleri vardır. Bunlar; düşük sıcaklık yöntemleri (kimyasal ve kolloidal yaklaşıma dayanır) ve yüksek sıcaklık yöntemleridir (buhar fazı veya ekzotermik reaksiyon içerir) [8].

Günümüzde seramik tozlarının büyük bir bölümü geleneksel yollarla üretilmektedir. Ancak daha saf toz üretimi ve tane boyutlarının ve dağılımının daha iyi denetlenebilmesi için sürekli olarak yeni yöntemler bulunmakta ve uygulamadakiler de sürekli olarak iyileştirilmektedir. Elektronik seramiklerde yüksek saflık temel bir gereksinimdir çünkü elektronik özellikler saflığa çok duyarlıdır. Yeni nano ölçek seramik ve kompozit malzemeler için nanometre ölçütlerinde toz üretimi gerekmektedir. Genellikle küçük toz boyutları ve denetimli boyut dağılımının seramik yoğunlaştırmada da önemli olduğu kabul edilmektedir [9].

Fonksiyonel malzemelerin üretim teknolojisi, temelde son uygulama alanlarına bağlıdır. Günümüzde, büyüklük, şekil ve saflık gibi yüksek kalite karakteristiklerine sahip oksit ve oksit olmayan tozlara ait sayısız üretim metodu vardır. Fonksiyonel

malzemelerin üretimi için gerekli olan toz öncüller katı, sıvı veya buhar tepkimelerle sentezlenebilir [10].

2.2.1. Seramik tozları üretim yolları

a) Çözelti Yöntemleri

Bu yöntemlerde çözelti hazırlık aşaması genellikle nitrat, sülfat, asetat, vb. tuzların bir çözücü (genellikle su) içinde çözülmesinden oluşur. Çözelti hazırlamak için başka bir seçenek de metallerin asitler içinde çözülmesidir.

Çözücü Buharlaştırma Yöntemleri;

Doğrudan Buharlaştırma

Bu yöntem bir çözeltinin ısıtılması ve çözücünün uçurulması ilkesine dayanır. Kimyasal bileşenlerin işlem sırasında ayrışmaları (segregasyon) hemen her zaman görülür ve bu yöntemi büyük ölçüde kısıtlar.

Püskürtmeli Kurutma

Bu yöntemde çözeltiler küçük (10 ile 100 μm çapında) damlacıklara parçalanır ve hızlıca kurutuldukları bir sıcak hava akımına yöneltirler. Ayrışma küçük damlacık çapı ve hızlı kurutma nedeniyle kısıtlıdır.

Bu yöntemin yakın zamanlardaki bir uyarlaması püskürtme sırasında mikrodalga ısıtma kullanılmasıdır. Mikron altı boyutlarda ferrit, Al_2O_3 , BaTiO_3 , TiO_2 ve karışık tozlar sulu organik veya inorganik tuzlardan bu yolla üretilmiştir. Bu yeni yöntem aynı zamanda sol-jellerin ayrıştırılmasına ve ardından çözücülerin geri kazanımına da izin verir.

Püskürtmeli Kavurma (Püskürtmeli Bozundurma, Aerosol Bozundurma)

Bu yöntemde taşıyıcı gaz, aerosol oluşturan bir düzenekten (ses ötesi püskürtücü, püskürtme tabancası, sis oluşturun, vb.) geçirilir. Burada istenen öncül çözeltiden oluşan bir sis veya aerosol elde edilir ve fırına yöneltir. İlgili toz oluşum aşamalarının aşağıdaki gibi olduğu saptanmıştır:

1. Öncül aerosolun oluşturulması
2. Çözücünün buharlaştırılması (kurutma) ve çözünen maddenin çökeltilmesi
3. Çözünen maddenin tepkimesi / ısı bozunması ile seramik toz ürününün eldesi

Bu yöntem ferrit üretimine yönelik oksit tozların bileşimine uyarlanmıştır. Beslenen çözelti sıkça, çelik endüstrisinde oksit tabakanın giderilmesi işleminin yan ürünü olan metal klorürler kullanılarak hazırlanır. Ferritler söz konusu olduğunda elde edilen tozlar, ortalama çapı 20-400 µm ve tane boyu 0,1-0,25 µm olan (çözelti damlacıklarından kaynaklanan) içi boş kürelerdir. MgO, Al₂O₃-ZrO₂, ZrO₂ gibi tozlar çeşitli araştırmacılar tarafından bu yolla üretilmiştir. Yöntemin üstün yanları tozların kimyasal orantısının hassas denetimi ve topraklanmanın engellenmesidir. Yöntemin olumsuz tarafı toz biçiminin denetlenmesindeki zorluktur. Bunun sonucu olarak simit (toroid) biçiminde taneler görülür.

Sıvı Asıltı (Emülsiyon) Kurutma

Bu yöntemde çözelti küçük damlacıklara bölünerek bileşenlerin ayrışması en aza indirgenir. Öncelikle sulu bir çözelti hazırlanır. Daha sonra bu çözelti bir sıvı asıltı oluşturun ve önceden ısıtılmış (~170°C) gaz yağı veya 100°C üstünde sıvı durumda bulunan toluen gibi organik bir madde ile karıştırılır. Su hemen buharlaşır ve organik sıvı içinde bir tuz karışımı dağılmış olarak kalır. Tuzlar süzülerek sudan ayrılır ve oksit ürünün elde edilmesi için ısıtılır.

Sudan arındırma işlemi gaz boşaltma, dondurarak kurutma veya sıvı asıltının yakılması ile de yapılabilir. Kurutma ortamı olarak ısıtılmış yağlar kullanılıyorsa bu

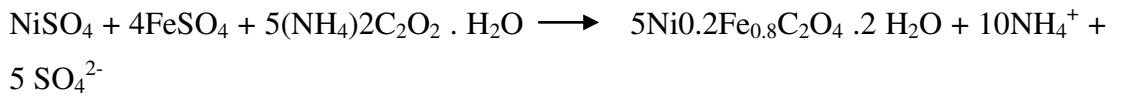
yönteme sıcak gaz yağı yöntemi de denilmektedir. Bu yöntem son zamanlarda fazlaca kullanılsa da, titanatlar, oksitler ve aşırı iletkenler gibi hem basit hem de karmaşık bileşenlerin hazırlanması için elverişlidir.

Dondurarak Kurutma

Bu yöntemde bir sıvı çözelti, küçük damlacıklara ayrılarak soğutulmuş bir sıvıya püskürtülerek aniden dondurulur ve böylelikle ayrışma engellenmiş olur. Çözücü, basınç ve sıcaklığın yavaşça yükseltilmesi ile süblimleştirilir. Dondurarak kurutma, ince seramik tozlarının elde edilmesinde başarılı bir yöntemdir ancak yüksek yatırım tutarları ve enerji kullanımındaki verimsizlikten dolayı araştırma ile sınırlı kalmıştır.

Çökeltme

Çökeltme yöntemi, geleneksel olmayan toz üretim yöntemlerinin ilkleri arasındadır. Çökeltme için kimyasal bir çökeltici çözeltiye eklenir veya basınç ya da sıcaklık değiştirilir. Bu nedenle çökeltme için özel bir laboratuvar gereki gerekmez. Çökeltme elverişli bir yöntemdir ve BaTiO₃ tozlarının üretiminde kullanılmaktadır. Ortak çökeltme birden fazla katyon içeren bileşiklerin çökertilmesidir. Örnek bir tepkime şu şekilde verilebilir:



Çökeltme yönteminin önemli değişkenleri çözelti derişimi, pH, karıştırma hızı ve sıcaklıktır. Diğer özel çökeltme yöntemleri ise havayla oksitlendirme, hidrotermal sentez ve ergimiş tuz çökeltme yöntemleridir [11].

b) Sol-jel yöntemi

Seramik üretiminde sol-jel çözeltilerini içeren ilk yol, çözeltiliden metaloksit parçacıklarının çöktürülmesidir. Bunlar, sol adı verilen “sol” kolloidal süspansiyonlardan oluşurlar. Bu solün destabilizasyonu ile kümeleşmeler başlar ve

rijit bir ağ yağı oluşur ki, buna da jel denir. Jel, katı ile sıvının bir ara formudur. Sol-jel terimi, malzemeler bilimi topluluğu tarafından yanlışlıkla da olsa neredeyse çözeltilerin (metaloksit parçacıklarının çökmesi veya metalorganik bozulma) kimyasal prosesiyle oluşan tüm seramiklerde kullanılmasıyla tanımlanmıştır.

Tanım olarak sol, sıvı içerisindeki katı kolloidal parçacıkların kararlı süspansiyonudur. Bir solün oluşması için, kendini çevreleyen sıvıdan daha yoğun olan katı parçacıklar, yer çekiminden daha büyük olan ve dağılıma neden olan kuvvetler için yeterince küçük olmalıdır. Dahası, bu parçacıklar makroskobik olarak anlamlı olacak sayıda atom içermelidirler. Aslında, parçacıklar çok küçük olursa, bu sefer çözeltideki molekülleri konuşmak daha anlamlı olacaktır.

Kolloidal kelimesi esasen bir diyaliz membranından geçemeyecek büyüklükteki makroskobik parçacıklara verilen addır. Fakat bu tanım, parçacıkların sahip olacağı büyüklük aralığı hakkında tam bir rakamsal sınırlama getirmemektedir. Pratikte, bir kolloidal soldeki parçacıklar 2 nm ve 0,2 μm arasında bir büyüklüğü kapsar. Bu da, her bir partikülde 103'ten 109 atoma karşılık gelmektedir.

Tanım olarak jel ise, gözenekli, 3 boyutlu, birbiri arasında bağlanmış katı ağ yapısının genişlemesiyle, sıvı ortamda karalı hale gelen ve sadece kabın büyüklüğüyle sınırlanan katı ağıdır. Eğer katı ağ yapısı kolloidal sol parçacıkları tarafından yapılırsa, kolloidal jel adını alır. Eğer katı ağ yapısı alt kolloidal kimyasal birimler tarafından yapılırsa bu sefer polimerik jel adını alır. Bir tanıma göre polimer, bir veya bir kaç elementel birimin tekrarlanmasıyla üretilen bir grup molekül olarak tanımlanır. İnorganik soler, jeller ve bir kaç sınıflandırma hakkında fazlaca çeşitlilik vardır ve bunlar tartışılmıştır.

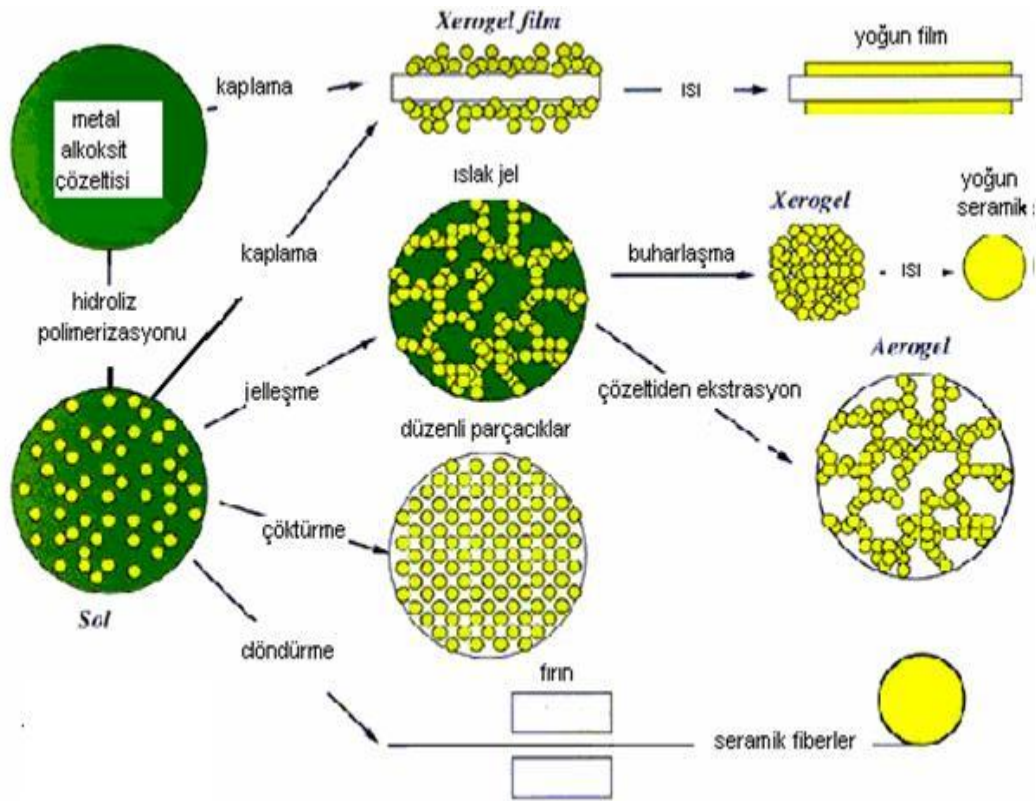
Sol-jel sürecinin ise birçok tanımı bulunmaktadır. Örneğin bir araştırmacı, sadece atomik seviyede homojen olan çok bileşikli oksitler bazında tanımlamaktadır. Bu tanım, hidroksitlerin ve oksihidratların birlikte kolloidal çökeltilerini içermez ki bunlar sadece yüksek sıcaklıklardaki tepkimelerle homojen hale gelir. Aslında burada sol-jel terimi, alkoksitlerden sentezlenen jellerle sınırlandırılmıştır. Diğer taraftan başka bir araştırmacı, metal alkoksitlerden veya kolloidal dağılımdan

oluşmuş inorganik oksitlerin üretilmesini sol jel süreci olarak tanımlamıştır. Fakat sol-jel süreci sadece oksitleri içeren bir biçimde kalmamıştır, bunun yanında son zamanlarda melez organik-inorganik malzemelerin sentezinde kullanılan sülfür ve nitrür gibi diğer bileşikler de içermeye başlamıştır. Diğer bir araştırmacı ise, sol-jel sürecini daha genel olarak, bir sol ve/veya jeli içeren, seramik üretiminde kullanılan ve kolloidal bir yöntem olan bir orta basamak olarak düşünmüştür [12].

Saflık, kimyasal yapıda ve tane boyut dağılımında homojenlik gibi özelliklere imkan veren sol-jel yöntemi, homojen ve saf malzemelerin yapımında en çok kullanılan yöntemdir. Sol-jel teknolojisi ve ürünleri Şekil 2.1’de gösterilmiştir [13].

Sol-jel yönteminde çalışma prensibi;

- * Çok saf olan çıkış malzemelerinin homojen çözeltilerini hazırlamak
- * Gerekli maddeler eklenerek bu çözeltiyi sol durumuna getirmek
- * Sol üzerinde kondenzasyon tepkimeleri oluşturarak karışımın jel durumuna gelmesini sağlamak
- * Bu jelin uygun işlemlerden geçirilmesiyle tasarlanan malzemeye ulaşmak



Şekil 2.1. Sol-jel teknolojisi ve ürünleri [13].

Sol-jel prosesini solüsyon halinden jele geçişteki kimyasal tepkimeler, elektrokimyasal etkileşimler ve kullanılan başlangıç malzemeleri göz önüne alınarak iki grupta incelemek mümkündür:

1-Polimerik jellerin oluşturduğu sistemler

2-Kolloidal jellerin oluşturduğu sistemler

Kolloidal süspansiyonların jelleşmeleri, sistemdeki suyun uzaklaştırılması ve sistemin aşırı doymuş hale gelmesi ve kolloid tanelerinin birbirlerine değmeleri sonucu oluşur ve bu sistemde geriye dönüş vardır.

c) Buhar – buhar tepkimeleri

Buhar evre yöntemlerinin TiO_2 , karbon siyahı, ZnO ve SiO_2 gibi bazı seramik tozlarının endüstri için üretiminde önemli bir yeri vardır. Buhar evre sürecinin önemli üstünlükleri aşağıda sıralanmıştır:

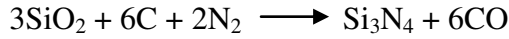
1. Gazların düşük yoğunluğundan dolayı tepkiyenlerin düşük derişimleri elde edilebilir ve dolayısıyla ince parçacıklar üretilebilir.
2. Parçacıkların doğrudan oluşumu fazladan bir ısı işlem gereksinimini ortadan kaldırır.
3. Bir çok sıvı evre oksijen içerir. Buhar evre sürecinde oksijen içeren gazlardan kaçınılarak yüksek saflıkta, oksit dışı tozların üretimi gerçekleştirilebilir.
4. Bileşenlerin molekül ölçeğinde karışımı sağlanır.
5. Yüksek saflık ve boyut dağılımının denetlenmesi sağlanır.
6. Artık madde çok düşük düzeydedir.

Buhar evre yöntemlerinin önemli bir sakıncası ise ilgili süreçlerin tam anlamıyla bilinmemesi nedeniyle, yüksek sıcaklıktaki çok evreli tepkimelerin denetlenmelerinin zor oluşudur.

Buharlar arasında olan tepkimeler, hem oksit hem oksit olmayan tozların laboratuvar veya endüstriyel ölçekte üretilmesi için kullanılmaktadır. Bu tepkimeler ısıtma tekniğine göre karakterize edilir ki bunlar fırın ısıtma, lazerler, gaz plazma ve alev yayılma gibi tekniklerdir [14].

d) Buhar – katı tepkimeleri

Bu yöntemin katı-katı tepkimelerine üstünlüğü tepkiyen evrelerin birbirlerine daha yakın bulunmalarıdır. Yöntem büyük yüzey alanı olan ince tozların üretiminde kullanılır. Karbonlu ısı indirgeme ve Si_3N_4 eldesi için silikanın nitrülenmesi bu çeşit iyi bilinen bir yöntemdir. Bu yöntemde silika, karbon ile azot veya amonyak ortamında indirgenir:



Toshiba kuruluğu bu yöntemi ticari ölçekte kullanmaktadır. Deneme ölçeğinde alüminyum nitrür tozları üretmek için doğrudan nitrürleme yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntemde küçük damlacıklara ayrıştırılmış alüminyum metali ve azot gazı bir taşınım akış tepkiyicisi içinde ısıtılır ve bu yolla hızlı bir tepkime gerçekleşerek ince alüminyum nitrür tozu ortaya çıkar. Bütünüyle alüminyum nitrür dönüşümü için ayrıca öğütme ve ısıl işlem gerekmektedir. Bu tozların ağırlık olarak %3 Y_2O_3 katkısı ile basınçsız pişirilmesi sonucu tam yoğunlukta alüminyum nitrür parçalar üretebilse de genelde bu tozların pişirilme yeteneklerinin karbonlu ısıl tepkime yoluyla elde edilen endüstriyel tozlara göre daha düşük olduğu belirtilmiştir.

1200°C veya altında, silikanın akmakta olan amonyak gazı ile tepkimesi çeşitli orantılarda silikon oksit nitrürler açığa çıkarır. Örneğin 150 m²/g yüzey alanına sahip $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ tozları bu yolla elde edilmiştir. Benzer olarak Al ve Ti gibi başka metallerin oksit nitrürleri de metal tozların akmakta olan amonyak ile tepkimesi yoluyla elde edilebilir [11].

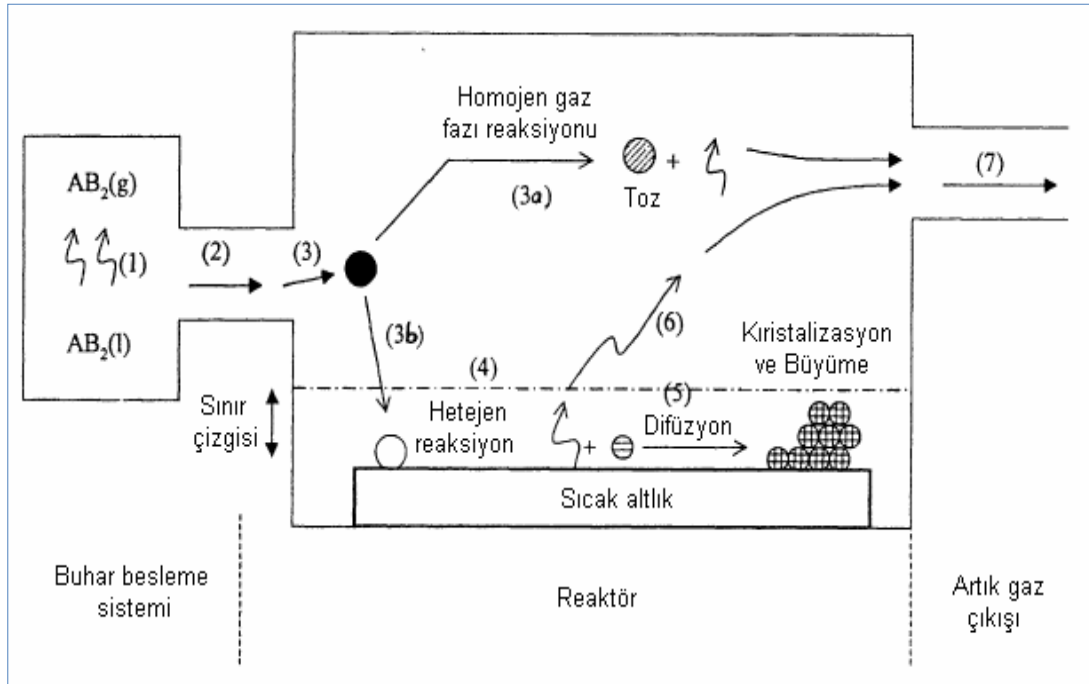
e) Kimyasal buhar çöktürme yöntemi (CVD)

Kimyasal buhar çöktürme çok kullanılan bir malzeme üretim teknolojisidir. Uygulamaları arasında en çok yüzeye ince film kaplama işlemi için kullanılır ama yüksek saflıkta kütleli malzeme ve toz üretiminde de kullanılır. Kimyasal buhar çöktürme yöntemi literatürde “Chemical Vapor Deposition” kısaltması olan CVD olarak karşımıza çıktığından aynı şekilde kullanılacaktır.

CVD prosesinde malzeme veya kimyasal bileşikler buharlaştırılır ve bunlar sıcak yüzeyler üzerinde ayrıştırılır. Doğrudan biriktirme veya buharlaştırılan malzemeden farklı yeni bir ürün elde etmek için kimyasal reaksiyonla biriktirme şeklinde de olabilir.

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi vakum altında (65 Pa-0,1 MPa) uygulanabilen, malzemenin bir reaksiyon hücresi içine buhar olarak gönderilmesi ve karşı malzeme üzerinde biriktirilmesi esasına dayanır. Fiziksel buhar biriktirme teknikleriyle kıyaslandığında en büyük dezavantajı çok yüksek sıcaklıklarda (1000-1200°C) uygulanabilmesidir. Dolayısıyla kullanım alanı WC-Co sert metal malzemelerle sınırlı kalmaktadır.

Kimyasal reaksiyonlar, sıcak yüzeylerin üzerinde veya yakınında meydana gelir ve ürünler, yüzey üzerine ince film olarak depolanır. Beklendiği gibi çok fazla çeşitlikte malzeme depolamak ve çok geniş kalınlık aralıklarında uygulama yapmak mümkündür. CVD prosesinin birçok değişkeni vardır. Bunlar, sıcak duvarlı reaktörler, soğuk duvarlı reaktörler, düşük basınçlı / atmosferik basınçlı / yüksek basınçlı reaktörler, taşıyıcı gazlı veya taşıyıcı gazsız reaktörler gibi gruplara ayrılırlar. Bu reaktörlerde, 200-1600°C sıcaklıklar arasında biriktirme işlemleri yapılabilir. Aynı zamanda, CVD işlemleri, kullanılan enerji kaynağı (plazmalar, iyonlar, fotonlar, lazerler, sıcak filamentler veya biriktirme oranını yükseltici yanma reaksiyonları ve/veya düşük biriktirme sıcaklıkları) bakımından da değişik gruplara ayrılabilir. CVD prosesinin ince film biriktirme metodu olarak avantajları vardır. En önemli avantajlarından birisi genellikle altlık ile uyumlu olmasıdır. Yani, bu filmler karmaşık şekilli parçalara uygulanabilir. CVD prosesinin bir diğer avantajı da çok yüksek saflıkta biriktirmeye imkân vermesidir. Diğer avantajları göreceli olarak yüksek biriktirme oranları ve genellikle fiziksel buhar çöktürme (PVD) prosesi kadar yüksek vakuma gerek duymamasıdır.



Şekil 2.2. CVD biriktirme sırasında gerçekleşen adımlar [15].

f) Fiziksel buhar çöktürme (PVD) yöntemi

PVD kaplama yöntemi; dekoratif ve mekanik özellikleri geliştirici amaçlı geliştirilen bir yüzey kaplama tekniğidir. Talaşlı ve talaşsız üretimde kullanılan takım ve kalıpların ömürleri parça başına maliyetlerde başrolü oynamaktadır. Takım ve kalıplardan beklenen, maksimum sayıda parçayı, minimum maliyetle üretim isteğini gerçekleştirebilmek için yüzey kaplamalarına ihtiyaç duyulmaktadır.

PVD kaplama yöntemi, biriktirilecek elemanların transferi ve bu elemanların atom ve molekül formunda biriktirilmesidir. Fiziksel buhar biriktirme yöntemi literatürde daha çok “Physical Vapor Deposition” kısaltması olan PVD olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu yüzden bu kısaltma burada da aynı şekilde kullanılacaktır.

PVD kaplama yöntemi literatürde ilk olarak CF Powell, JH Oxley ve JM Blocher Jr. tarafından 1966 yılında basımı yapılan “Vapor Deposition” adlı kitapta adlandırılmıştır. Fakat PVD kaplama yönteminin icadı bu eserden daha önceye dayanmaktadır.

PVD yöntemi ile yapılan kaplama yöntemleri atomik düzeyde biriktirme yöntemleridir. PVD yöntemi; kaplama materyali sıvı ya da katı halden atom ya da molekül formda buharlaştırılarak, vakum ya da düşük basınç altında bulunan yüzeye biriktirilmesi yolu ile gerçekleştirilir.

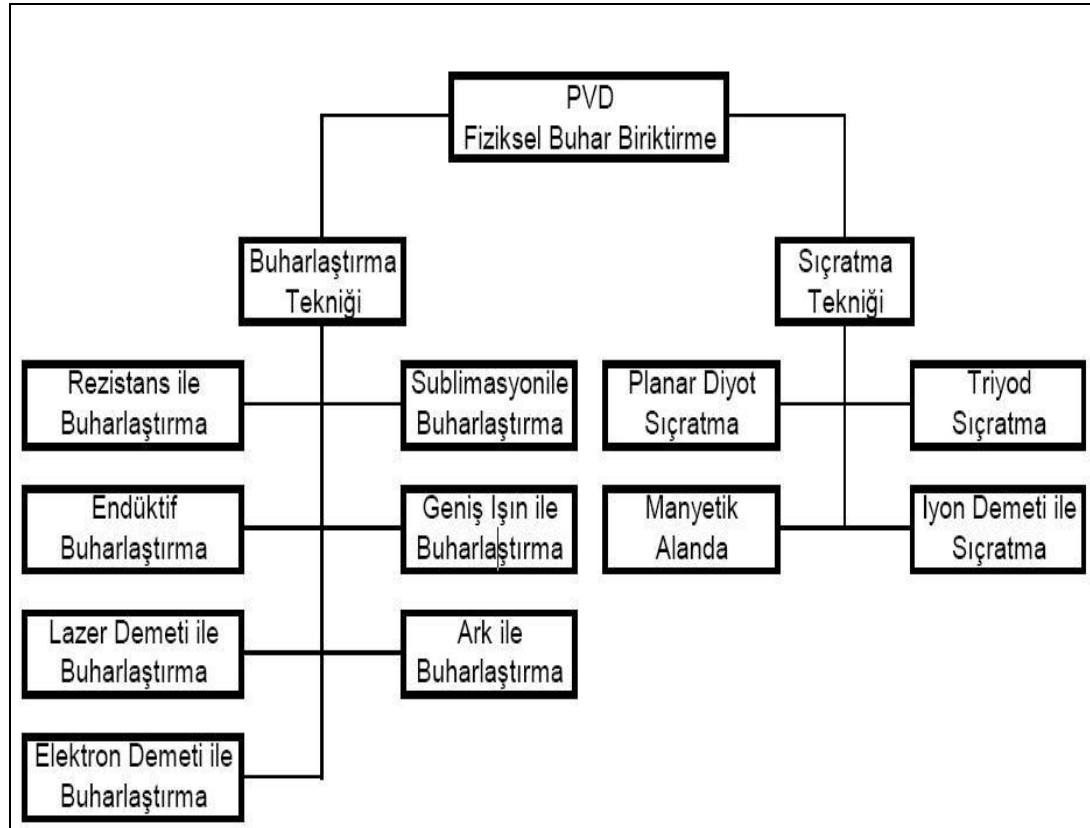
PVD kaplamaların maliyete etkilerini, kaplama yapılan parçaya kazandırdığı özellikler şöyle sıralanabilir:

- Yüksek sertlik
- Artan aşınma mukavemeti
- Düşük sürtünme katsayısı (yüksek yüzey kayganlığı)
- Düşük ısı iletkenlik nedeniyle takım ısınmasının azalması
- İşlenen parçaların yüzey kalitesinde artış
- Kaplamayı takım yüzeyinden dökülmemesi
- İşlenen parçanın takıma yapışmasını engelleme
- Çok düşük kaplama kalınlığı ile takım toleranslarına etkisinin azlığı (1 – 10 mikron arası)
- Artan takım ömrüne bağlı olarak parça başına takım maliyetinde azalma
- Takım değiştirme sırasında zaman kaybının yol açacağı masraflarda azalma
- Kaplama kalınlığının her bölgede homojen olması
- Kaplama sıcaklığı takım çeliklerinin meneviş sıcaklığının altında (180–400°C) kaldığından çelikte yumuşama ve deformasyon oluşmaması.

PVD kaplama teknikleri

En çok kullanılan PVD kaplama teknikleri püskürtme ve buharlaştırma teknikleridir (Şekil 2.3). PVD yöntemlerinin en başında gelen püskürtme tekniği; bir malzemenin, kaynaktan çıkan yüksek voltaj ile hızlandırılmış gaz iyonlarının kaplanacak yüzeye bombardıman edilmesi ile gerçekleşir. Atomlar, gelen iyonlar ve kaynak arasındaki momentum transferi yardımı ile kaynaktan dışarı çıkarlar. Bu partiküller vakum çemberini geçerek kaplanacak yüzeye birikirler. İlk kullanılan PVD yöntemi olan buharlaştırma tekniği; kaplamayı oluşturmak amacıyla buharlaştırma yöntemi ile

malzeme transferini içerir. Devamlı buhar oluşumu, vakum çemberi içerisinde elektron ışını ile kaplama malzemesi bloğunun eritilmesi ve buharlaştırılması ile oluşturulur. PVD kaplamaları genel olarak kesme takımlarında aşınma, sürtünme ve sertlik özelliklerini geliştirmek amacıyla kullanılır.



Şekil 2.3. PVD tekniklerine göre sınıflandırma [16].

2.3. Bor Karbür

Stokiyometrik bor karbür bileşiği, 1934'de tespit edilmiştir. Bu tarihten sonra bor karbürün değişik formüllerde olduğu ileri sürülmüş ancak bunlar diğer araştırmacılar tarafından doğrulanmamıştır. 1950'lerden sonra, bor karbürün yapısı ve özellikleri üzerine yoğun araştırmalar yapılmıştır.

Ticari bor karbürün bileşimi B:C=4:1 oranındadır. 1300°C üzerinde elmadan daha serttir. Bor karbür SiC ve grafitle hemen hemen aynı olan düşük ısı iletkenlik

değerine sahiptir ve diğer seramik malzemelerde olduğu gibi sıcaklık ile azalır. Bor karbürün elektrik-ısıl-elektronik özellikleri B:C oranı ve safsızlık miktarı ile değişir.

Yoğunluğu $2,51 \text{ g/cm}^3$, erime noktası 2450°C , kaynama noktası 3500°C , çekme dayanımı 155 N/mm^2 (980°C)- 162 N/mm^2 (1425°C), eğilme mukavemeti 345 N/mm^2 ve basma mukavemeti 2850 N/mm^2 olan bor karbür, yalnızca HF, H_2SO_4 , HNO_3 karışımlarında yavaş da olsa çözünbilmekte, bazı metaller, metal hidrürler ve metal oksitlerle borürler oluşturmaktadır. 3A ve 6A grubunun bazı metalleri, lantanitler ve aktinitler bor ve karbonla güçlü bor karbür fazlar oluştururlar. 4A ve 5A diborürleri bor karbürle reaksiyona girmezler.

İleri teknolojik seramik malzemeler içerisinde bor karbür bileşiğinin özel bir yeri vardır. Bor karbür yüksek sertliği (Mohs skalasına göre 9,5; elmas ve kübik bor nitrürden sonra bilinen en sert malzeme), düşük yoğunluğu, kimyasallara karşı direnci, ısı dayanımı ve yüksek nötron absorplama özellikleri nedeni ile birçok askeri ve sivil uygulama alanı bulmuştur. Bu özellikler en başta sert karbür endüstrisinde öğütücü ve parlatici abrasif toz olarak kullanılması ile kendini göstermiştir. Ayrıca, hafif ve sert olması nedeni ile zırhlı muharebe araç zırhlarının kuvvetlendirilmesinde, askeri amaçlı helikopter ve uçakların mekanik aksamaları ile personelin korunması amacıyla dönük olarak zırhlandırılmasında yaygın uygulama alanları bulmuştur. Bor karbürün diğer bazı kullanım alanları aşağıda sıralanmıştır:

a) Makine ve çalışma aletleri yüzeylerinin işlenmesi: Başta kesim plakaları olmak üzere, kesme ekipman bileyicileri, anaç taşlar, soğuk çekilmiş aletler, akıcı baskı aletleri, demircilik, matkap uçları, kılavuzlar, ok dövme keskesi, valfler, valf yatakları, piston ringleri, silindir düğmeleri, silindir burçlar, silindirik yüzeyler, dişli mekanizmalar, rulman yatakları, salmastra kutuları, püskürtmeli pompalar, sertleştirilmiş oturak yüzeyleri, suni malzeme pres kalıpları, tel hadde lokmaları, ekstrüder memeleri, her türlü eğitim alet ve kesicileri, rendeler, frezeler, krank miller ve differansiyeller gibi alanlarda yüzey işlenmesinde kullanılır.

b) Seramikler ve sert çalışma malzemelerinin işlenmesi: Oksitli olmayan seramikler (Si_3N_4 , SiC), oksitli seramikler (Al_2O_3 , ZrO_2), mineraller, kuvars, tabii ve sentetik taşlar, optik camlar vb. işlenmesinde kullanılır.

c) Ateşe dayanıklı uygulamalar: İçinde bağlayıcı olarak karbon bulunan refrakterlerde karbonun oksitlenmesini önlemek için (antioksidan olarak) kullanılır.

d) Nükleer sanayinde nötron absorblayıcı: Bor karbür termik nötronların absorpsiyonunda ve aynı zamanda nükleer kalkan ve kontrol çubukları ve şut daldırma pelletlerinde kullanılır.

e) Diğer uygulamalar: Uzay mekiklerinde dış yüzey koruyucu, yarı iletken parçaları, tekstilde iplik yönlendiriciler, filtreler, bujiler, yüzey polisaj pastaları, transformatörlerde silisli sac yerine, mühendislik ve seramikli yapı parçaları imalatı hammaddesi, metal matriks kompozitlerde kullanılır.

ABD’de 2002 yılında toz bor karbür tüketimi 200 tonun üzerinde gerçekleşmiştir. Batı Avrupa bor karbür üretim kapasitesi 300 ton/yıl, yıllık tüketim miktarı 80-100 ton civarındadır. ABD ve Avrupa’da en önemli tüketim alanı aşındırıcılardır. Japonya’nın bor karbür tüketiminin 300-350 ton/yıl olduğu tahmin edilmektedir.

Devlet İstatistik Enstitüsü (DİE) verilerine göre, Türkiye 1995-2002 yılları arasındaki 8 yıllık dönemde, yaklaşık 15 tonluk bor karbür ithalatı yapmış ve karşılığında yaklaşık 520 bin ABD Doları ödemiştir. Yurt içinde endüstriyel anlamda birincil Bor Karbür üretiminin olmadığı bu dönemde (sadece 1996 ve 2001 yıllarında); aracılık hizmetleri, ara mamul işleme vb. yollarla, yaklaşık 12581 ABD Doları karşılığı 8100 kg’lık Bor karbür ihracatı yapılmıştır [6].

2.3.1. Bor karbürün kristal kafes yapısı

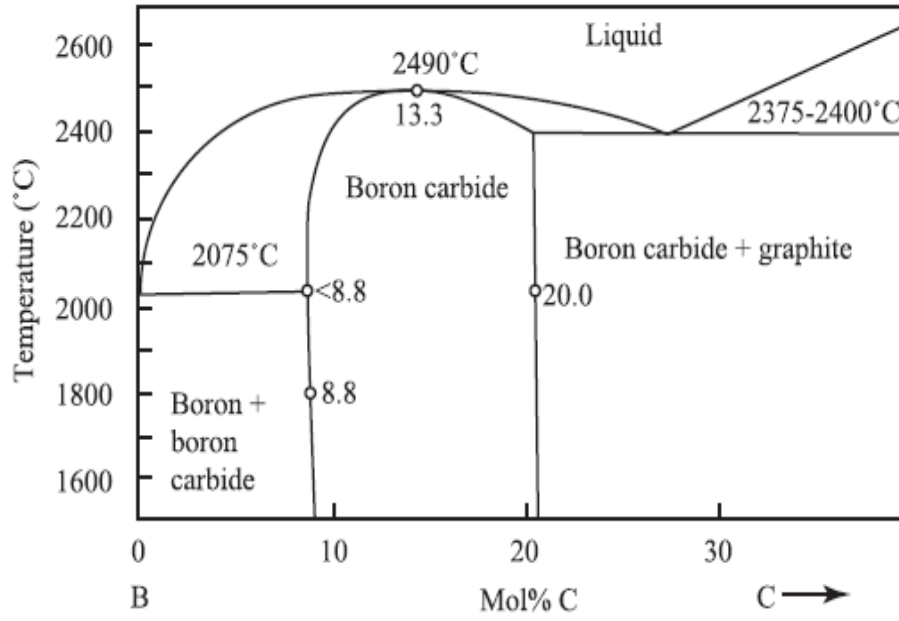
Bor karbürün kristal yapısı uzun zamandır biliniyordu. Rombohedral birim hücre, B_{12}C_3 ’e tekabül eden 15 atom içerir. Daha sonraki NMR çalışmalarında, merkezi

konumdaki C-C-C zinciri kısmi olarak B tarafından işgal edilmiştir. Becher ve Thevenot'un yaptığı IR absorpsiyon spektroskopisi çalışmasında C-B-C zincirinin varlığı tespit edilmiştir [17].

Bor karbürler 12 atomlu ikosahedral kümelerin, kovalent bağlar ve 3 atomlu ikosahedraller arası zincirlerle bağlanmasıyla meydana gelir. Bor karbürler, atomca yaklaşık %8,8–20 arasında karbon derişiminde tek bir faz oluşturmalarıyla bilinirler. Bu karbon derişimi aralığı, ikosahedraller arası zincirde ve ikosadehrallerde bor ve karbon atomlarının bir diğeriyle yer değıştirebilmesini mümkün kılar. Toplam 15 bor ve karbon atomu için 4 farklı yerleşimin uygun olduğı belirtilmiştir. En yaygın olarak kabul edilen yapısal model, $B_{11}C$ ikosahera ve C-B-C ikosahedraller arası zincirdir.

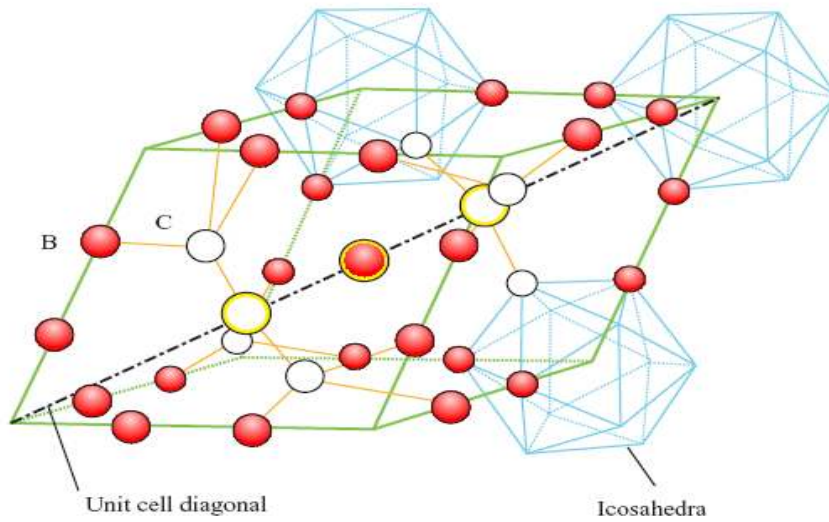
Tüm homojen aralığında bor ve karbon atomları tam olarak nerede konumlandığının bilinmesi problem olarak kalmıştır. Diğeryandan, özel alt birimler tartışılmıştır. Örneğin borca zengin kısımda B_4 zincirleri, B_4C_2 halkaları, C-C-C, C-B-B zincirleri, vs. Fakat kısmen de olsa ihtilaf devam etmektedir. Bu nedenle bir çok araştırmacı katı çözeltiler için uygun bir model bulmaya çalışmaktadır [17].

Bor karbür rombohedral yapıdaki bor bileşikleri arasında prototip olarak gösterilen bir bileşiktir. Bu yapıdaki diğery bor bileşikleri $B_{12}C$, $B_{12}C_2Al$, $B_{12}S$, $B_{12}O_2$, $B_{12}As_2$ ve $B_{12}P_2$ dir. Bor karbür (%13 mol C) $2490^{\circ}C$ 'da erimeye başlar ve karbon ile 2375 - $2400^{\circ}C$ arasında %29 karbon içeren ötektik bir yapı oluşturur [17]. Bor-karbon faz diyagramı Şekil 2.4'de görölmektedir.



Şekil 2.4. Bor-Karbon faz diyagramı [17].

Bor karbür katı çözeltisi Şekil 2.5’de görüldüğü gibi 8 köşesinde 12 atom içeren ikosahedral birimlere ve birim atomunun merkezine doğru uzanan 3 tane atom zincirine sahip rombohedral bir yapıya sahiptir [17].



Şekil 2.5. Rombohedral yapıdaki bor karbür [18].

2.3.2. Bor karbürün özellikleri

Bor karbür elmas kadar sert bir malzeme olup kesici, delici ve zırlı malzemesi olarak endüstride kullanılır. Birçok kimyasal reaksiyona karşı dayanımı çok yüksektir. Yalnızca HF, H₂SO₄, HNO₃ karışımlarında yavaş da olsa çözünebilmektedir. Bileşimdeki bor/karbon oranı 3,8'den 10,4'e kadar; teknik bor karbür için aşağı yukarı değer aralıkları ise, 3,9'dan 4,3'e kadar değişmektedir [19].

Çizelge 2.4. Bor karbürün özellikleri [19].

Özellik	Birimi	Değeri
Görünümü		siyah ve parlak
Kimyasal Formülü		B _{4,9} C, B _{4,3} C (B ₄ C)
Bor İçeriği	%	77,83-79,47 (78,26)
Özgül Ağırlık	kg/m ³	2510
Erime Noktası	°C	2450
Kaynama Noktası	°C	3500
Sertliği	kg/mm ²	2900-3580
Young Modülü	GPa	450-470
Elektrik İletkenliği (25°C)	ohm.cm	0,1-10
Isı İletim Katsayısı (25°C)	W/m.K	33,5

Bor karbür, kimyasal olarak dayanımı yüksek bir malzemedir. Sulu ortamdaki asitli minerallere, alkalilere ve organik bileşiklere karşı olan dayanımı, sülfürik asit ve nitrik asitler gibi bileşimlerde çok yavaş bir şekilde çözülmeleri bu özelliğine örnek olarak gösterilebilir. Ayrıca bor karbür, 200–300⁰C'daki su buharına karşı dayanıklıdır [19].

Fiziksel Özellikleri

Bor karbür metalik bir malzeme değildir ve geleneksel yöntemlerle şekillendirilemezler. Manyetik özelliği olmaması ve statik elektrik taşımamalarına rağmen basınçla şekillendirildiklerinde kesilip parlatılmaktadırlar. Metalik malzemelerden pek farklı davranışın görülmediği bu durumlarda yüksek sertlik özelliğinden dolayı makina parçalarının alışılmış talaş kaldırma yöntemleriyle üretimi yapılamamaktadır [16].

Kimyasal Özellikleri

B_4C en kararlı bileşiklerden bir tanesidir. İnce B_4C tozları nemli ortamda yavaş bir şekilde oksitlenirler; oksijen ve nem miktarı zamanla artmakta ve B_2O_3 , HBO_3 ya da H_3BO_3 gibi fazlar toz yüzeyinde oluşmaktadır. Sıcak preslenmiş numunelerin oksidasyonu, oksitleyici bir ortamda $600^\circ C$ 'da başlamakta ve soğuma sırasında çatlayan şeffaf ince bir B_2O_3 tabakasının oluşumuna neden olmaktadır. $1200^\circ C$ 'a kadar oksitlenme kinetiği iyonların oksit tabakasındaki yayılımı nedeniyle yavaştır. Sıcak preslenmiş ya da sinterlenmiş bor karbürün hemen hemen bütün mekanik özellikleri safsızlıkların oranına (özellikle Al, Si, C) ve dağılımına, gözenek miktarına ve tane boyutuna bağlıdır. Bor karbürün mukavemeti 300-500 MPa arasında verilmektedir. Ayrıca serbest karbonu bağlamak üzere ilave edilen bor atomlarının mukavemet arttırdığı ve bor karbür katı çözeltisindeki karbon miktarı arttıkça mukavemetin arttığı gözlenmiştir. B_4C inert ve oksitleyici ortamlarda oda sıcaklığındaki mukavemet değerini $1100^\circ C$ 'a kadar koruyabilmektedir ancak özellikle oksitleyici bir ortamda $1200^\circ C$ 'un üzerindeki sıcaklıklarda meydana gelen yüksek oksidasyondan dolayı (B_2O_3 oluşumu) mukavemet tümüyle yitirilmiştir. Si ve Al ilaveleri ile bor karbürlerin oksidasyon direnci iyileştirilebilmiş ve böylelikle $1400^\circ C$ 'a kadar göreceli olarak daha yüksek mukavemet değerlerine ulaşılabilmiştir [20].

2.3.3. Bor Karbür Üretimi

Karbotermal indirgeme yöntemiyle bor karbür üretimi

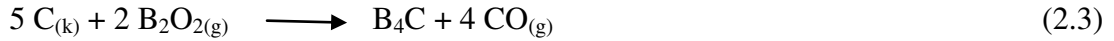
Karbotermal indirgeme; karbür, borür veya nitrür seramik tozlarının üretiminde kullanılan bir üretim yöntemidir. Karbürler karbon ve metal oksit arasında gerçekleştirilen reaksiyon sonucu üretilirler. Borürlerin sentezi için metal oksit ve karbonun yanı sıra bor kaynağı olarak elementel bor veya bor içeren bir karbon kaynağı kullanılması gereklidir. Nitrürlerin üretimi ise azot gazı veya azot içeren hammaddeler ile yapılmaktadır. Bütün karbotermal redüksiyon reaksiyonları yan ürün olarak CO gazı açığa çıkaran, çok enerji gerektiren endotermik oluşumlar olmakla beraber, termodinamik olarak indirgenmenin gerçekleşmesi yüksek sıcaklıklarda mümkün olmaktadır.

Bor karbür sıvı bor oksidin karbotermik redüksiyonu ile üretilebilmektedir. Eş. 2.1'deki reaksiyon teorik olarak 1561°C üzerinde başlamaktadır, bu da reaksiyon sonucu sadece CO gazı çıkabileceğini ve reaksiyonun ilerleyebilmesi için daha yüksek sıcaklıklara ihtiyaç olduğunu göstermektedir. Reaksiyonun başlaması için gerekli sıcaklıkta, reaksiyon için gerekli olan ısı 29 900 J/g'dır. Genellikle Eş. 2.1'deki reaksiyon, oluşacak CO'nın B₄C üretimine etki etmeyeceği sıcaklıklarda gerçekleşmektedir.



Karışımın ısıtılması süresince eklenen bor oksitte faz dönüşümleri meydana gelmektedir. 327°C'da yumuşamaya başlayan bor oksit, 452°C civarında erirken, indirgeyici koşullarda 1227°C civarında uçucu B₂O₂ (bor suboksit) oluşur ve 1860°C'da tamamıyla buharlaşır. Uçucu olan B₂O₂ karbon varlığında gaz-katı reaksiyonuna girerek bor karbür oluşumuna izin verecek bir sentez de gerçekleştirebilmektedir (Eş. 2.2 ve Eş. 2.3).





Endüstriyel yöntemle bor karbür üretimi, bor oksit ve karbon karışımından oluşan yığının elektrik ark veya direnç fırını kullanılarak B₄C erime sıcaklığına yakın bir sıcaklıkta karbotermal indirgenmesi şeklinde gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemle elde edilen ürünler kaba taneli homojen olmayan yapıdadır. Ürünler daha sonra kırma ve öğütme işlemlerine tabi tutularak karbon içeriği fazla B₄C tozları üretilir. Öğütme işleminden sonra tozlar asit ile çözümlendirilir ve saf B₄C tozu elde edilir. Ticari B₄C tozları milimetre ile mikrometre arasında değişen geniş bir tane boyutuna sahiptirler.

Elektrik ark fırınında bor karbür oluşum reaksiyonu (Eş. 2.1) gereğince, elektrik arkının oluşturduğu ısı enerjisinin ilk olarak bor oksidi eritmesi daha sonradan karbon ile reaksiyonunu takip eder ve B₄C ergime sıcaklığının üzerindeki 2763°C'da gerçekleşmektedir. Teoride basit gibi görünen B₄C oluşumu sırasında çok fazla miktarda oluşan karbon monoksit gazı problem yaratmaktadır. Bu oluşum sonucunda teorik olarak 4 kW.saat/kg harcanması gereken enerji 20-26 kW.saat/kg'a çıkmaktadır. Buna rağmen, ark fırınında B₄C üretimi 20 kW.saat/kg enerji tüketimi ile Acheson Prosesi'ne göre iki kat daha verimlidir. Bor karbür üç elektrotlu üstü açık elektrik ark fırınlarında üretilmektedir. 2000 kVA'lık güç kullanan endüstriyel B₄C üretiminde kullanılan ark fırının iç çapı 1,8 m olup, 0,3 m çapa sahip birbirlerinden 0,3 m uzaklıkta yerleşen üç adet grafit elektrot kullanılarak işlem görmektedir.

Fırın tabanı üzerine kok ve daha sonrada hammadde karışımı eklenir. Hammadde karışımı, sonuç ürünün %78,3 B içermesi hesabına göre hazırlanır ve bileşimi %62,4 B₂O₃ ve %37,6 grafit parçalarından oluşmaktadır. Karışım içindeki her bir hammaddedeki toplam karbon, toplam bor ve serbest bor oksit miktarlarının bilinmesi gereklidir. Bir karıştırıcıda hammaddeler kerosen ilavesi ile karıştırılır ve fırına şarj edilir. Daha sonra elektrotlara güç verilir ve elektrotlar yüzeyle temas edene kadar seviyesi alçaltılır. Karışım daha sonradan belli sürelerde ve yavaş bir şekilde sisteme ilave edilir [21].

Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık (SHS) yöntemiyle bor karbür üretimi

SHS (self-propagating high temperature synthesis) diğer yöntemlerde karşılaşılan zorlukları ortadan kaldırabilmektedir. Bu yöntem, sistemde yer alan bileşenler arasında meydana gelen ekzotermik reaksiyon sonucu nihai ürünün yoğunlaşmasını sağlamaktadır. Reaksiyon esnasında kendiliğinden ısı açığa çıktığından yüksek sıcaklık fırınına ihtiyaç yoktur. İşlem süresi geleneksel işlemlerde saat/gün mertebesinde iken bu işlemde saniye/dakika mertebesindedir. Ayrıca SHS yöntemiyle üretilen ürünler, işlem esnasında sıcaklığın etkisiyle meydana gelen buharlaşma nedeniyle, başlangıçtaki malzemelere kıyasla daha saftır. SHS yönteminin diğer üstünlükleri, prosesin çok basit olması ve işlemin az enerji gerektirmesidir.

SHS yöntemi için üç temel koşulun yerine gelmesi gerekmektedir.

- a) Reaksiyon şiddetli ekzotermik olmalıdır. Genellikle 10 kkal/mol mertebesindeki reaksiyon ısısı yeterlidir.
- b) Reaksiyon esnasında difüzyonu hızlandırmak için sıvı faz oluşmalıdır. Optimum şartlar, hesaplanan adyabatik sıcaklığın (T_{ad}) elde edilen ürünün erime sıcaklığına eşit veya üzerinde olduğu zaman sağlanmaktadır.
- c) İlerleyen reaksiyon dalgasına ait ısı yayılması, toz boyutu, kütlenin yoğunluğu ve yüzey/hacim arasındaki oranla yakından ilgilidir.

SHS işlemini diğer pirokimyasal teknolojilerinden ayıran önemli fark, reaksiyon sonunda katı malzemenin eldesidir. Oysa diğer pirokimyasal işlemlerde nihai ürün genellikle ısı, radyasyon veya gazdır. Nihai ürün genellikle gözenekli olduğundan yoğunlaşma gerektirmektedir. Bunun için sinterleme, presleme, izostatik presleme, dökümden yararlanılır [9].

Kimyasal buhar çöktürme (KBÇ) yöntemiyle bor karbür üretimi

Kimyasal buhar çöktürme (KBÇ) yöntemi bor karbür üretimi ve üretim esnasında kaplama uygulamaları için uygun bir yöntemdir. Bu yöntemde tepkime sonucu kaplama oluşturacak başlangıç maddeleri reaktöre gönderilir. Tepkime gazları genellikle organometaller ve halojenürlerdir. Serbest radikaller haline geçen elementler kimyasal tepkime oluşturarak ısı farkının oluşturulmasıyla kaplanacak malzeme üstüne yönlendirilerek kaplama olustururlar. KBÇ yönteminde tepkime başlangıç maddesi olarak genellikle halojenürler, karboniller, organometalik bileşikler, hidrürler, hidrokarbonlar ve karboran gibi bileşikler kullanılır. Hidrojen indirgen olarak kullanılır. Kaplanacak malzeme soğutularak ısı seçicilik sağlanır.

KBÇ yönteminin sahip olduğu önemli üstünlükler aşağıda sıralanmıştır:

- Tanecikleri bir yere yönlendirerek çökeltme yapılabilir.
- Aynı tip tanecik yapısında bir başka madde ile kaplamak mümkündür.
- Pürüzlü yüzeylerde de uygun bir kaplamadır.
- Genellikle iyi bağ olustururlar.
- Kimyasal tepkime hızı yüksektir.
- Düzgün yüzey kaplama sağlanır.
- Erime ve sinterleme sıcaklıklarının çok altında kaplama yapılabilir.

KBÇ yönteminin sahip olduğu sınırlamalar ise aşağıdaki gibidir:

- Korozi, toksik veya neme duyarlı işlem kimyasalları kapalı sistem gerektirir.
- 300°C'un altında tepkime sınırlıdır.
- Fazla miktarda madde sarfiyatı vardır [22].

Sol-jel yöntemiyle bor karbür üretimi

Sol-jel gibi yöntemleri içeren çözelti süreçleri inorganik maddelerin sentezinde güçlü tekniklerdir. Mikro yapıli kompleks malzemelere talep hızlı bir şekilde arttığından son on yılda bu yöntemlerin popülaritesi yükselmiştir. Bu süreç, bir çözücüde bulunan metal-okso polimerlerin büyüyüp gelişmesinden yararlanarak makro moleküllerin elde edildiğı bir yöntemdir. Sol, hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarına uğrayan değışik reaktanların bir çözeltisidir.

Moleküler bir öncülden başlayarak, bu öncülün kimyasal dizaynı ile kontrol edilebilen hidroksilasyon-kondenzasyon reaksiyonları üzerinden makro moleküler bir oksit ağı elde edilebilmektedir. Böylelikle, saydam metal oksit sol ve jelleri sentezlenebilmektedir.

Sol-jel sürecinde metal oksitlerin üretimi için kolloidal sollar farklı şekillerde hazırlanabilir. Örneğın, metal tuzların sulu çözeltileri ve metal alkoksitlerin çözeltileri hidroliz ve poli kondenzasyon tepkimeleriyle metal oksitleri oluştururlar. Süreçte solün oluşması farklı metal tuzlarının hidrolizi ile meydana gelir.

Bir sol-jel süreci kullanılan öncülün tipine bağılı olarak organik yada inorganik olmak üzere iki kısımda sınıflandırılabilir. İnorganik sol-jel yönteminde, metal tuzların sulu çözeltileri kullanılırken, organik sol-jel yönteminde bir organik çözücüde çözünen alkoksı grup olarak organik ligandlar tarafından etrafı sarılan metal atomları kullanılır. Metal alkoksit çözeltisine su ilavesiyle metal hidroksit (M-OH) oluşarak hidroliz olayı gerçekleşmektedir [23].

Yardımcı indirgeme (Co-reduction) yöntemiyle bor karbür üretimi

Henüz çok yeni bir yöntem olan yardımcı indirgeme işlemi düşük sıcaklıkta bor karbür üretimini mümkün kılar. Bu yöntemle ilgili daha önce yapılan çalışmada 300 ile 500°C arasındaki sıcaklıklarda ve 2 saatten 10 saate kadar farklı bekleme sürelerinde bor karbür üretilmiştir. Başlangıç maddesi olarak BBr₃, CCl₄ ve metalik

sodyumun kullanıldığı bu yöntemde en uygun tepkime sıcaklığı ve tepkime süresinin sırasıyla 450°C ve 8 saat olduğu anlaşılmıştır. Öncelikle BBr₃, CCl₄ ve metalik sodyum argon atmosferinde reaktöre yerleştirilmiş ve tepkime bir otoklavda, demir bir tüp içerisinde gerçekleştirilmiştir. Bu tepkimede sıcaklık 500°C'un üzerindeyse B₄C parçacıklarının boyutu açık şekilde artmaktadır. Elde edilen toz ürün en son sırasıyla derişik etanol, seyreltik HCl ve damıtılmış su ile yıkama işlemine tabi tutulur. Bu yöntemle eş dağılımlı, çubuğumsu ve küresel şekilli parçacıklardan oluşan çok saf toz halinde bor karbür elde edilebilmiştir. Bu yöntemin düşük sıcaklık, dolayısıyla da düşük enerji gerektirmesi çok önemli bir olumlu nokta olarak görülmelidir. Günümüzde sadece deneysel ölçekte başarılmış olan bu üretim yöntemi ilerisi için umut verici bir yöntemdir.

2.3.4. Bor karbür tozların sinterlenmesi

Bor karbür seramiklerin şekillendirmesinde, aşağıdaki farklı yöntemlerden yararlanılmaktadır;

- 1) Sıcak presleme (veya HIP)
- 2) Basıncsız sinterleme;
 - a) Metalik, inorganik katkı maddelerin kullanarak,
 - b) Fenolik reçine (sade veya polikarbosilanlı) gibi organik maddelerin pirolizinden elde edilen karbon ilavesi ile sinterlenmesi.

Sıcak presleme, 10 mikron boyuta kadar bor karbür tozları kullanılabilir. Sinterlemede ise sub-mikron boyutta toz gereklidir. Sinterleşme 1800-2400°C'da, koruyucu atmosfer altında gerçekleşir. Sinterleme sonrası yoğunluk, teorik yoğunluğun %96-98 kadardır. Tamamen yoğun yapı, ancak HIP'le sağlanır.

Sıcakta presleme, endüstriyel ürünlerin şekillendirilmesinde kullanılır. Vakum veya gaz atmosferinde yoğun ürünlerin eldesi için gerekli koşullar şunlardır:

- 2 μm 'nin altında ince ve saf toz
- 2100-2200⁰C kadar yüksek sıcaklık
- 30-40 MPa basınç ve
- 15-45 dakika kadar grafit kalıpta presleme

Yoğunluk, gözeneklilik ve mikroyapı, sinterleşme parametrelerine bağlıdır. Sıcak presleme ile yoğunluk kazandırma, birbirini takip eden üç mekanizma sonunda meydana gelmektedir. Bunlar;

- (1) Tozların sistemde yeniden bir düzene girmesi,
- (2) Plastik deformasyonla açık gözeneklerin kapanması ve
- (3) Kapalı gözeneklerin hacim difüzyonu ile ortadan kalkması.

Karbonca zengin bor karbürlerin viskozitesi düşük olup, diğer bor karbürlere kıyasla daha kolay yoğunluk kazandırılır.

Bor karbürün sıcakta preslenmesinde, bazı katkı maddeleri kullanılabilir. Bunlar, sinterleme sıcaklığını düşürmek, oksidasyon ve termal şok direncini yükseltmek, tane büyümesini engellemek ve böylece mekanik özellikleri geliştirmek amacıyla kullanılmaktadır. Katkı maddelerinin kullanılması halinde şüphesiz saf üründen söz edilemez ve bu şekilde üretilen bor karbür, nükleer uygulamalar için uygun değildir.

Katkı maddesi olarak, Mg, Al, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Si, Ti, gibi saf metallerle, cam, BN, MgO, Al₂O₃, sodyum silikat + Mg(NO₃)₂, Fe₂O₃, etil silikat, MgF₂ veya AlF gibi farklı bileşikler kullanılmaktadır.

1700°C'da katkı maddesi ilave edilmeden HIP ile şekillendirmede yoğun malzemeler elde etmek mümkündür. Bor, karbon, azotun fazlası bulunması halinde, bor karbürün HIP işlemi 1200-1750°C'da 700-3000 bar basınç altında gerçekleşmektedir. İşlem esnasında, grafitin difüzyonunu önlemek amacıyla Ti veya Zr kalıp kullanılmaktadır [24].

2.3.5. Bor karbür karakterizasyon teknikleri

Bor karbürün karakterizasyonu genellikle X-ışını kırınımı, Fourier Transform infrared spektrumu, termogravimetrik analiz, tanecik boyut dağılımı ve SEM/EDS analizleriyle yapılmaktadır. Aşağıda bu analizlerle ilgili bilgiler yer almaktadır.

X-ışını kırınımı (XRD)

X-ışını kırınımı kristalin bileşiklerin kalitatif olarak tanınmasında kullanılır. İnorganikler, organikler, mineraller, metaller, alaşımlar, adli malzemeler ve diğer türlerin listesini içeren kütüphanesindeki verileri tarayarak katı bir numunede kristal yapı hakkında bilgi verir.

İlk defa Alman Fizikçi Von Laue 1912 yılında, kristal içerisindeki atomların düzenlerini incelemek için X-ışınlarını deneylerinde kullanmıştır. Kristalde X ışınlarının kırınımına uğramasını bulmasıyla kristal yapının özelliklerini inceleme ortamı çıkmıştır. X-ışınları, çekirdek etrafındaki elektronlar tarafından belli oranlarda saçılmaya uğratılırlar. Çok elektronlu ağır atomların tespitinde oldukça etkili olmalarına rağmen, hafif atomların tespitinde pek etkili sayılmazlar. X-ışınları kısa dalga boylu elektromanyetik dalgalardır. Yüksek enerjili elektronların hızının aniden yavaşlaması sonucu ortaya çıkar.

X-ışını kırınım metodu ile toz veya kristal yapı analizi yapılabilmektedir. Tek kristal uygulamalarında Bragg metodu olarak da bilinir. Bu teknikte numune dönebilen bir tabla üzerine uygun bir şekilde yerleştirildikten sonra X-ışınları tüpüne 30–40 kV (~50 mA) uygulanarak hızlandırılan elektronlar, Cu veya Mo hedeflere çarptırılarak X ışını çıkarılırlar. Hedeften çıkan ışınlar farklı dalga boylarında oluşur. X-ışınları tek renkli değildirler, bunları tek renkli hale getirmek için ince metal film filtreleri kullanılır. Bu filtreler sayesinde monokromatik bir X ışını gönderilir. Kristal düzlemlerinden yansıyan ışınlar detektörle kaydedilir. Elektronlar yüklü tanecikler olduklarından atomlardaki elektronlarla şiddetli bir şekilde etkileşirler. Bu nedenle

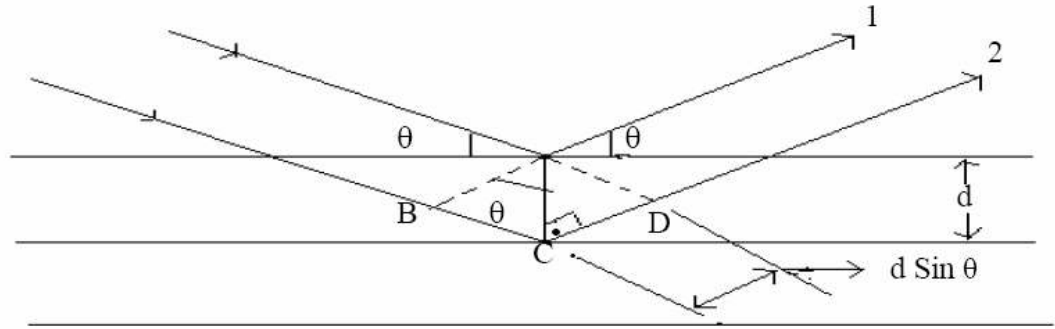
kristalin içine pek giremezler. Bu yüzden elektronlarla bir kristalin yüzeyi veya ince filmler incelenebilir.

Nötronlar, yüksüz ve elektronlara göre çok ağır olduklarından çekirdeğin etrafındaki elektronlardan pek etkilenmezler. Daha çok atomun çekirdeği ile etkileşirler. Nötronların esnek olmayan saçılmaları, kristalin yapı ve termik örgü titreşimleri hakkında bilgi verir. Aynı zamanda nötronlar bir manyetik momente sahip olduklarından, bir kristalin manyetik yapısının incelenmesinde de kullanılır. Bir kristal tarafından kırınıma uğratılan X ışınları için, İngiliz Fizikçi Bragg tarafından ilgili bağıntılar bulunmuştur. Buna göre, kristal içerisinde birbirine paralel atom düzlemleri düşünülmüştür. Gelen ışınlar her düzlemden bir miktar yansıtılarak kırınıma uğrar, yansıyan bu ışınların birbirini yok etmemeleri için bazı şartlar gerekir. Şekil 2.6'daki 1 ve 2 ışınları arasındaki yol farkı $BC + CD$ 'dir. Bu yol farkı dalga boyunun tam katları ise saçılan ışınlar birbirini destekler. Böylece Bragg kanunu Eş.2.4'de gösterildiği gibi bulunmuştur.

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (\text{Bragg Kanunu}) \quad (2.4)$$

Burada Şekil 2.6'da da gösterildiği gibi d düzlemler arası uzaklık, θ düzlemle yapılan açı ve n ise pozitif sabit sayılar olup (1, 2,) dalga boyunun tam katlarını ifade eder. Bragg Kanunu $\lambda \leq 2d$ olması halinde gerçekleşir. Bragg Kanunu kristal örgüde ortaya çıkan periyodikliğin sonucudur.

Bir kristal üzerine düşen her tek renkli bir ışın için Bragg Kanunu gerçekleşmez. Bu şartın gerçekleşmesi için θ açısı ya da λ dalga boyu sürekli olarak değiştirilmelidir. Bu değişkenlerin belirli değerleri için Bragg Kanunu sağlanır. X ışını kırınım metodunda λ değerleri sabit iken θ değerleri değiştirilmektedir.



Şekil 2.6. Bragg Kanunu

Günümüzde kullanılan modern X-ışını (XRD) cihazları bilgisayar kontrollü olup, sonuçlar çok hassas bir şekilde tespit edilebilmektedir. Bir XRD analizinde sonuçlar şiddet - açı (2θ) diyagramı şeklinde verilmektedir. Elde edilen sonuçlar, analiz edilen malzemenin mikro yapısı hakkında da ipuçları verir. Örneğin çok ince taneli bir malzemenin analizinde kırınım çizgilerinin genişliği artar. Yani tane boyutu küçüldükçe kırınım çizgileri kabalaşır. Bu kabalaşma genellikle kırınım çizgisinin yarı maksimum genişliği şeklinde ölçülür [25].

Fourier Transform Infrared Spektrumu

Kırmızı ötesi (infrared) ışıması, elektromagnetik spektrumda görünür bölge ve mikro dalgalar arasında bulunur ve dalga boyu $0,8-500 \mu\text{m}$ (dalga sayısı $12\ 500-20\ \text{cm}^{-1}$) olan ışımadır. $0,8-2,5 \mu\text{m}$ ($12\ 500-4000\ \text{cm}^{-1}$) bölgesine yakın kırmızı ötesi, $2,5-25 \mu\text{m}$ ($4000-400\ \text{cm}^{-1}$) bölgesine kırmızı ötesi ve $25-500 \mu\text{m}$ ($400-20\ \text{cm}^{-1}$) bölgesine uzak kırmızı ötesi denir. Bazı kaynaklarda kırmızı ötesi ışımının sınırı $2,5-15 \mu\text{m}$ ($4000-666\ \text{cm}^{-1}$) olarak verilir. Kırmızı ötesi spektrumları her iki sınır içinde de kaydedilebilir.

Kırmızı ötesi bölgesinde soğurma, moleküllerin titreşme ve dönme düzeylerini uyarır. Kırmızı ötesi ışımalarının enerjisi, moleküldeki bağları bozmaya yetmez, elektronik uyarma da yapamaz; fakat atomların kütlelerine, bağların gücüne ve molekül geometrisine bağlı olarak bağların titreşme genliklerini artırır. Kırmızı ötesi

soğurma bandları olarak görülen titreşmeler, molekülde bağların ve atom gruplarının dipol momentlerinde değişme yapabilen titreşmelerdir.

Molekül titreşmesini açıklamak için iki atomlu basit bir sistemi göz önüne alalım. Gerilme titreşmesi ve eğilme titreşmesi olmak üzere iki tür titreşme hareketi vardır. Gerilme titreşmesi ile bağ eksenine doğrultusunda ritmik hareket anlaşılır, eğilme titreşmesi ile de aynı bir atoma doğru olan bağlar arasındaki açının değişmesi ve atom grubunun molekül içindeki hareketidir.

Aşağıda, iki atomlu, (m_A ve m_B) bir sistemin gerilme frekansının hesabı için basit titreşme hareketi yaptığı kabul edilmiştir. Hooke Yasası'na göre titreşme frekansı

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_{ind}}} \quad m_{ind} = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B} \quad (2.5)$$

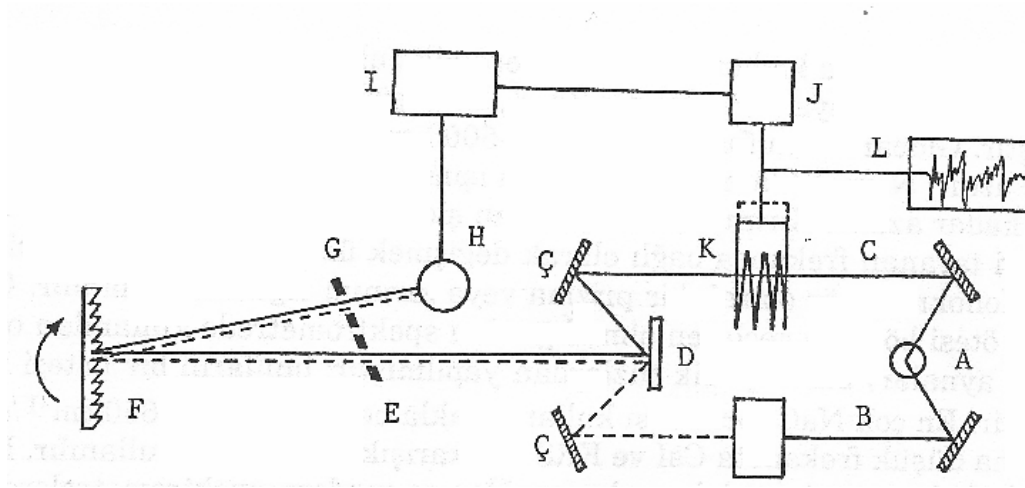
ve dalga sayısı

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{m_{ind}}} \quad (2.6)$$

Formülü ile verilir; burada, k bağın kuvvet sabiti (Nm^{-1}), m_{ind} indirgenmiş kütle (kg)dır, $1 \text{ u (akb)} = 1,66 \times 10^{-27} \text{ kg}$, $\bar{\nu}$, m^{-1} olarak bulunur. k , bağa göre değişen bir sabittir güçlü bağlar daha yüksek frekansta titreşirler. Diğer taraftan yüksek kütleli atomlar arasındaki bağlar, zayıf kütleli atomlar arasındaki bağlara göre daha düşük frekansta titreşirler.

Bir kırmızı ötesi spektrometrenin temel parçaları, ışıma kaynağı, monokromatör ve dedektördür. Işıma kaynağı olarak, elektrikle 1500°C 'a kadar ısıtılan bir seramik çubuk kullanılır; bu çubuk, silisyum karbürden (Globar) veya sinterlenmiş Zr, Y, Er oksitleri karışımından (Nernst filamanı) yapılmıştır. Globar ile en fazla ışıma $5500\text{--}5000 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenir, 600 cm^{-1} 'de altıyüz katı kadar azdır; Nernst filamanı ile en

fazla ışıma 7000 cm^{-1} 'dedir, düşük frekansa doğru bir katı kadar azalır. Monokromatör olarak bir prizma veya kırınım ızgarası kullanılır. Cam ve kuvars, kırmızı ötesi bölgede geçirgen olmadığından spektrometrede kullanılan optik cihazlar basit iyonik tuzlardan yapılmıştır. İki ışıma demeti, yansıtıcı aynalar yardımıyla demet değiştirici bir döner ayna üzerine düşürülür; ayna, örneğe gelen ışıma demetine ve referans ışıma demetine bir yarık yardımıyla monokromatör kırınım ızgarası üzerine alternatif olarak düşürür ve tekrar bir yarık yardımıyla ışıma demeti, dedektör üzerine yansıtılır. Dedektöre gelen ışımının frekansı, kırınım ızgarası döndürülerek seçilir ve ekstra frekanslı ışınlar süzülerek atılır.



Şekil 2.7. Çift ışıma demetli ve optik sıfırlayarak kaydedici kırmızı ötesi spektrometresi [26].

Şekil 2.7'de bir kızılötesi spektrometresinin parçaları şematik olarak gösterilmiştir. Buna göre, A ışık kaynağı, B örnek, C referans, Ç yansıtıcı aynalar, D döner ayna, E yarık, F kırınım ızgarası, G Yarık, H Dedektör, I amplifikatör, J servomotor, K attenüatör ve L kaydedicidir [26].

Termogravimetrik Analiz (TGA)

Termal analiz, bir maddenin kontrollü biçimde ısıtılması ya da soğutulması sırasındaki fiziksel özellik değişimlerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü ve yorumlandığı bir grup tekniktir [27].

Tam bir termal analiz sisteminde maddenin ağırlık kaybı, dönüşüm sıcaklıkları ve enerjileri, boyut değişimleri, viskoelastik özellikleri gözlenir. Bu ölçümler kimyasal tepkimelerin ve dinamik özelliklerin aydınlatılması, bileşim analizi, ürün kalite kontrolü açısından faydalı olur. Bu yöntemler polimer, ilaç, killer ve mineraller, metaller ve alaşımlar gibi çok çeşitli endüstri ürünlerinin hem kalite kontrol hem de araştırma çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Termal analizin en geniş uygulandığı alanlar arasında seramik malzeme, plastikler, yakıtlar, toprak ve kil endüstrisi sayılabilir [27].

Termogravimetrik analizde kontrol edilen bir atmosferdeki bir numunenin kütlesi, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak artan sıcaklığa (zamanla doğrusal olarak) karşı kaydedilir. Kütlenin veya kütle yüzdesinin zamana karşı grafiği termogram veya termal bozunma eğrisi olarak adlandırılır [27].

Termogravimetride kullanılan fırınların çoğunda sıcaklık aralığı oda sıcaklığından 1500°C'a kadar uzanır. Fırını ısıtma ve soğutma hızları, sıfırdan biraz daha büyük değerden 200°C/min kadar bir aralık içinde seçilebilir. Fırın ısısının teraziye aktarımından kaçınmak için fırın yalıtılır ve dışından soğutulur. Azot veya argon fırına gönderilerek numunenin yükseltgenmesi önlenir [27].

Termogravimetrik yöntemden elde edilen bilgiler, diğer termal analiz yöntemlerinden elde edilenlere oranla daha sınırlı olup, bunun başlıca nedeni sıcaklık değişiminin analitin kütlesinde bir değişim oluşturması gerektirdiğidir. Bu yüzden termogravimetrik yöntemler büyük ölçüde bozunma ve yükseltgeme reaksiyonları ile buharlaşma, süblimleşme ve desorpsiyon gibi fiziksel işlemlerle sınırlandırılır [27].

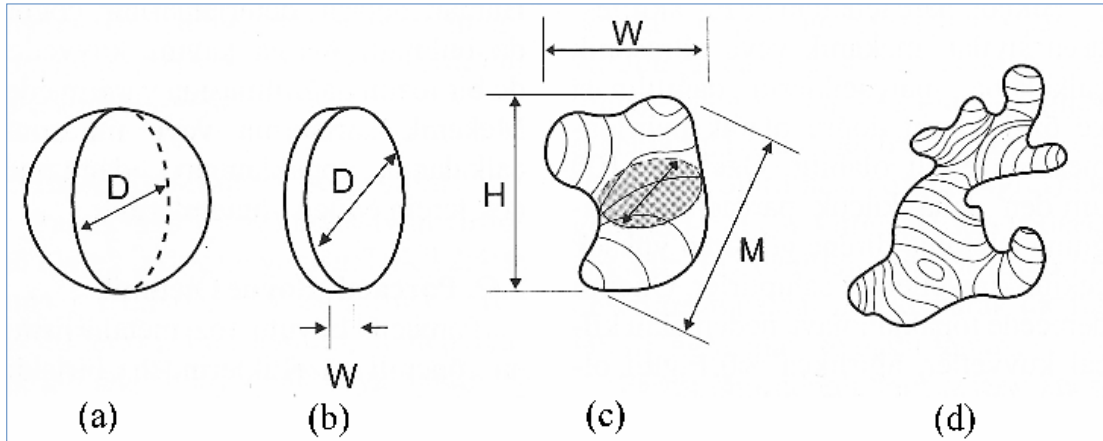
Termogravimetrik yöntemlerin uygulamalarının yoğunlaştığı en önemli alan, polimerlerle ilgili çalışmalar olarak gösterilebilir. Termogramlar, hazırlanan çeşitli polimer ürünleri için bozunma mekanizmaları hakkında bilgi verir. Bunlara ek olarak, bozunma şekilleri her bir polimer için karakteristik olduğundan, bunların tanınmalarında da kullanılabilmektedir [27].

Tanecik Boyut Dağılımı

Toz numunenin parçacık boyut dağılımının analizinin yapılabilmesi için ilk yapılması gereken numune almaktır. Bu işlem yapılırken üretilen tozun tamamını temsil edebilecek, eş dağılımlı bir numune almak önemli bir adımdır.

Parçacık boyutu ölçümü, bir parçacığın boyutlarının belirlenmesidir. Ancak bu belirleme ölçüm tekniğine, ölçülen özgül parametreye ve parçacık şekline bağlıdır. Parçacık boyut analizi çeşitli tekniklerle gerçekleştirilebilir. Ancak, ölçülen parametrelerdeki farklılıklar nedeniyle, çeşitli parçacık boyut analiz tekniklerinin genellikle aynı sonucu vermediği bilinmelidir. Parçacık boyutunu ölçen cihazların çoğu tek bir geometrik parametreyi ölçer ve parçacık şeklinin küresel olduğunu kabul eder. Parçacık yüzey alanı, izdüşüm alanı, en büyük uzunluk, en küçük kesit alanı veya hacmi, analizlerde genellikle kullanılan parametrelerdir. Sonuçları yeterince anlamak için, varsayılan parçacık şekli ve ölçülen parametre ile ilgili ek bilgiler gereklidir.

Şekil 2.8’de örnek boyut parametreleri verilmiştir. Küresel bir parçacık için boyut tek bir parametre olup, çap olarak verilir. Ancak, parçacık şekli daha karmaşık olduğunda, boyutu tek bir parametre ile belirlemek zordur. Yassı veya pul şeklinde bir parçacık göz önüne alındığında (Şekil 2.8.b); boyutu tanımlamak için çap ve genişliğin her ikisi de gereklidir. Şekil daha düzensiz olduğunda, olası boyut parametrelerinin sayısı artar.



Şekil 2.8. Örnek boyut parametreleri: a) küre, b) pul, c) yuvarlak düzensiz, d) düzensiz

Aşağıda parçacık boyutunu elde etmek için çeşitli ölçüm teknikleri sıralanmıştır. Boyut; ölçülen özelliğe bağlı olduğundan, farklı cihazlar kullanılarak elde edilmiş ölçüm sonuçları arasında farklılıklar bulunması yaygındır.

- Mikroskop ile inceleme
- Eleme
- Sedimentasyon
- Işık saçılımı ve kırınımı
- Elektriksel alan algılaması
- Işık engelleme
- X-ışını teknikleri [28].

Lazerle boyut ölçme ünitesinde, tek renkli, yoğun ve paralel ışınlar üretmek için lazer kaynağı, ışın genişletici, ölçüm hücresi, Fourier merceği ve dedektör bulunmaktadır. Örnek hazırlama ünitesinde mekanik karıştırıcı, santrifüjlü pompa ve ultrasonik enerji uygulama özellikleri mevcuttur. Ultrasonik enerji, topakların dağılmasını; mekanik karıştırıcı analiz boyunca süspansiyonun homojen kalmasını ve pompa ise süspansiyonun lazer ışınlarının önünden geçirilmesini sağlamaktadır. Haznenin içerisinde yaklaşık 1 litre suyla karışmış halde bulunan örneğin, lazer ışınlarının önünde sürekli dolaşım yapması sağlanır. Bu sırada tanelere çarparak belli

açılarda kırılan lazer ışınları, Fourier merceğinden geçip dedektörün üzerine düşmektedir. Dedektör üzerine düşen ışınlar, bilgisayara bağlı analog-dijital dönüştürücü vasıtasıyla aynı anda sayısallaştırılarak bilgisayara aktarılmakta ve özel bir yazılım ile ışınların kırılma açısından tane büyüklüğü, yoğunluğundan ise hacimce tane yüzdeleri hesaplanmaktadır [29]. Tanelerin büyüklüğü ile tanelere çarparak kırılan ışınların kırılma açısı arasında ters orantı ilişkisi bulunmaktadır. Büyük taneler küçük açıyla, küçük taneler ise büyük açıyla kırılırlar [30].

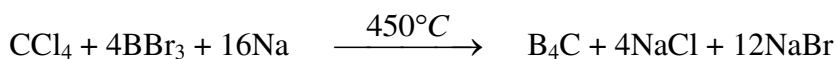
SEM ve EDS analizleri

Elektron mikroskobu yüzey topografyasını karakterize etmek için kullanılmaktadır. Elektron mikroskobu numunenin yüzeyindeki elektronların dağılımını ölçerek malzemenin topografyasını çıkarır.

EDS analizlerinde ise üretilen malzemelerin yüzey yapılarında malzemeyi oluşturan bileşenlerin birbirleri içerisindeki dağılımları renklendirilmiş bir halde gözlenebilir. Ayrıca bileşenlerin yüzdeleri elde edilebilir [31].

2.4. Literatür Araştırması

Shi ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, çok saf bor karbür (B_4C) tozları, $450^\circ C$ 'da yeni bir yöntem olan yardımcı indirgeme (co-reduction) yöntemiyle başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Sentez, bir otoklavın içerisinde reaktant olarak BBr_3 ve CCl_4 , yardımcı indirgeyici olarak ise metalik Na kullanılarak gerçekleştirilmiştir. XRD ve Raman sonuçları B_4C oluştuğunu gösterir. X-ray fotoelektron spektroskopisi ile B ve C atomik oranlarının 4,09:1,0 olduğu belirlenmiştir. TEM sonuçları, eş dağılımlı bir şekilde çubuk şeklinde ve küresel saf bor karbür kristallerinin karışmış olduğunu göstermektedir.



Başlangıç malzemesi olarak BBr_3 ve CCl_4 kullanılarak 450°C gibi düşük bir sıcaklıkta B_4C tozları yardımcı indirgeme yöntemiyle başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Bu süreçte büyük miktarda ısı ve yüksek basınç üretilmiştir ve metal Na, kristal bor karbür oluşumunda önemli bir rol oynamıştır. Önceki yöntemlerle karşılaştırıldığında, şimdiki yöntem basit bir süreçle daha düşük maliyetli hammaddeler kullanılarak düşük sıcaklıkta hızlı bir B_4C oluşumu sağlar. Bu yöntem diğer karbürlerin sentezi için de genişletilebilir [32].

Karabaş tez çalışmasında B_4C tozlarının beş ayrı karbon kaynağından yola çıkarak düşük sıcaklıklarda üretiminin mümkün olup olmadığını araştırmıştır. B_4C kristalinin oluşumu için karbotermal indirgeme yöntemiyle 1300 ve 1550°C gibi iki farklı sıcaklık ve beş farklı karbon kaynağı (PVA, bakalit, CMC (karboksimetil selüloz), amonyum, carbores) kullanılmıştır. Bu doğrultuda elde edilen tozların 1300 - 1550°C iki farklı sıcaklıkta karbotermal indirgeme yöntemiyle bor karbür oluşumu incelenmiştir. Buna bağlı olarak üretilen tozların faz yapısı, X-ışınları difraksiyonu (XRD), mikro yapısı taramalı elektron mikroskobu (SEM), tanelerin kantitatif elementel analizleri enerji dağılım spektroskopisi (EDS) ile karakterize edilmiştir. Karbotermal indirgeme yöntemiyle 5 farklı karbon kaynağı kullanılarak B_2O_3 -C karışımı hazırlanıp 700°C 'da kalsine edilmiştir ve 1550°C 'da 4 saat, 1300°C 'da 3 saat olmak üzere Ar atmosferinde 2 farklı sinterleme yolu izlenmiştir. 1300°C 'da yapılan sinterleme işlemi sonucunda elde edilen ürünlerin XRD, SEM ve EDS analizlerinde borik asit-bakalit ve borik asit-amonyumun dışında B_4C oluşumu tespit edilmemiştir. 1550°C 'da sinterlenen numuneler arasında XRD ve SEM sonuçlarına göre yapılan kıyaslamalarda borik asit-amonyum ve borik asit-carbores'de tam bir B_4C dönüşümünün gerçekleştiği saptanmıştır. 1550°C 'da sinterlenmiş borik asit+CMC'nin mikro yapı analiz sonucunda karbonca zengin B_4C oluşumunun gerçekleştiği görülürken, borik asit-carbores, borik asit-bakalit ve borik asit-amonyumun mikro yapı analiz sonucunda borca zengin B_4C oluşumunun gerçekleştiği görülmüştür [33].

Rao ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada bor oksit ve petrol koku hammadde olarak kullanılmak suretiyle ısı dirençli bir fırında bor karbür üretilmiştir. Ürün verimi çok

düşük olmuştur. Isı transferi, bor karbür oluşumunda büyük rol oynamaktadır. Merkezde sıcaklık 2600 K'e kadar ulaşır. Literatürde, özellikle de sıcaklık ölçümü ve ısı transferini ele alan bu yüksek sıcaklık süreci için deneysel bir çalışma bulunmamaktadır. Bu nedenle, zor koşullarda, fırının farklı yerlerinde değişik ısılıçift tiplerinde ve pirometre gibi çeşitli sıcaklık ölçüm yöntemleri kullanılarak laboratuvar ölçekli sıcak model süreci oluşturulmuştur. Ölçülen değerlerin tam doğru olmasına ve güvenilirliğine özellikle özen gösterilmiştir. Reaktörün içerisindeki ısı transfer sürecini ve bunun bor karbür oluşumuna etkisini anlayabilmek için kaydedilen bilgiler analiz edilmiştir. Borik asit ve kok karışımından bor karbür üretimi esnasında laboratuvar ölçekli ısıl dirençli fırında yüksek sıcaklık ölçümleri yapılmıştır. Bütün sıcaklıklar kalibrasyonu yapılmış cihazlarla ölçülmüş ve böylece güvenilir, tam doğru bilgiler sağlanmıştır. Açıkça görülmüştür ki, bor karbür oluşumunun gerçekleşmesi ve kondenzasyon, ayrışma, yeniden kristallenme gibi diğer ilişkili olaylar bu yüksek sıcaklık süreciyle bağlantılıdır. İki renk radyasyon pirometresine ilaveten B, C, K tipi ısı çiftleriyle çalışılarak 0-2600 K arasındaki sıcaklıklar başarıyla ölçülmüştür. Tepkimenin çoğunluğu, yüksek sıcaklığın hakim olduğu merkezin yakınlarında yoğunlaştığı görülmüştür. Elektrot yüzeyinden dışarıya ısı aktarımının oldukça zayıf olduğu gözlemlenmiştir. Şarjın (H_3BO_3 , ve petrol koku) zayıf termal iletkenliği muhtemelen merkezden dışarıya olan ısı aktarımını kısıtlamıştır [34].

Guojian ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada bor karbür tozu, boraks, karbon ve magnezyumun tozlarının karışımından doğrudan karbotermal sentez yöntemi ile sentezlenmiştir. $Na_2B_4O_7 + 6Mg + C$ yanma tepkimesinin adyabatik sıcaklığı hesaplanmıştır. Tepkimelerin kontrolü reaktantların derişimleri ve karbotermal sentez reaktörü içerisindeki gaz basıncı ile sağlanmıştır. Yanma ürünlerinin dağılımı ve morfolojisiyle ilgili bu birbirinden farklı faktörler araştırılmıştır. Sonuçlar gösterir ki, $Na_2B_4O_7 + Mg + C$ sistemindekinden daha fazla $Mg/Na_2B_4O_7$ stokiyometrik oranı ve CS reaktöründeki yüksek atmosfer basıncı, reaktantların son ürüne dönüşüm derecesini arttırmak için faydalıdır. Asgari safsızlık içeren, uygun bağıl yoğunlukta sıkıştırılmış toz olan nihai ürün üretilmiştir. En sonunda, asit zenginleştirmesinden ve damıtılmış su ile yıkandıktan sonra safsızlık içermeyen bor karbür elde edilebilir. Üretilmiş toz yaklaşık 0,61 m çapında, rombohedral yapıya sahiptir. Yanma sentezi

sürecinde, farklı başlangıç koşulları (Mg ve $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ molar oranları, sıkıştırılmış tozun bağıl yoğunluğu ve CS reaktöründeki gaz basıncı) sentezlenmiş ürünün faz bileşiminin kontrolünün sağlanmasında önemli rol oynar. Reaktant karışımında fazla magnezyumun artışıyla üretilen ürünün içerisindeki safsızlık kaydadeğer biçimde azalır. CS reaktöründeki gaz basıncı 10 atm'den 50 atm'ye çıkartıldığında benzer sonuçlar görülmüştür. XRD analizi, sıkıştırılmış toz için en uygun bağıl yoğunluğun %29 olduğunu gösterir. Bağıl yoğunluk bu değer altında ya da üstünde olduğunda, önemli derecede safsızlık içeriğinin arttığı görülür [35].

Alizadeh ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, bor karbür üretimi için ticari saflıkta hammaddeler kullanılarak bu yöntem gerçekleştirilmiştir. Bor kaynağı olarak borik asit, indirgeme aracı olarak ise aktif karbon ve petrol koku kullanılmıştır. Borik asit ve karbon karışımını içeren malzeme, 44 mm parçacık büyüklüğünden daha az olmak üzere grafit bir potanın içerisine yerleştirilmiştir ve tüp fırın içerisinde, Ar akışı altında 1400-1550°C sıcaklığına, 1-5 saat için ısıtılmıştır. Bu, tepkimeye girmemiş başlangıç maddelerini içeren veya içermeyen bor karbürün oluşumuyla sonuçlanmıştır. Borik asit ile karbon içeren maddelerin en uygun ağırlık oranı petrol koku için 3,5, aktif karbon için ise 3,3 olarak bulunmuştur. Bu karışımların ısıl işlemi 1470°C'da 5 saatte bor karbür tozunun sentezi ile sonuçlanmıştır ve serbest karbon yüzdesi %0,82 ve %0,59 olarak gerçekleşmiştir. Süreç sıcaklığı 1400°C kadar düşük olduğunda reaktant karışımından bor karbür tozu oluşmamıştır. Sıcaklığın artırılması ve zamanın uzatılması oluşan bor karbürün daha dar bir kristalize büyüklük dağılımı vermesiyle sonuçlanır. Reaktant karışımına ağırlıkça %1,5 NaCl eklenmesi tepkimenin ilerlemesini ve bor karbür içeriğinin artması ile sonuçlanır [36].

Hadian ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, bor karbür (B_4C) tozunun içerisindeki artık serbest karbonu minimize etmek için, geliştirilmiş sol jel yöntemi uygulanmıştır ve başlangıç malzemesi olarak borik asit ve sitrik asit karışımı hazırlanmıştır. Başlangıç karışımının indirgenme tepkimesi boyunca $\text{B}_2\text{O}_{2(g)}$ formundaki bor kayıplarından ötürü son B_4C tozları artık karbon içerir. Bu nedenle, stokiyometrik tozlar elde edebilmek için ve kayıpları önlemek için fazladan H_3BO_3 kullanılmıştır. XRD kullanarak ve parçacık büyüklüğü analiziyle üretim parametreleri

belirlenmiştir. Fazladan borik asit karışımı kullanılarak sentezlenmiş B_4C tozu, artık karbon kalıntısı göstermez. Sonuçta görülmüştür ki, homojen ve en yüksek B_2O_3-C karışım oranında en uygun sıcaklık $650^{\circ}C$ 'dur. Başlangıç malzemesi karışımının, tepkime sıcaklığının ve ısıtma işlem sürecinin daha uygun hale getirilmesiyle mikron boyutlu bor karbür tozu üretilmiştir [37].

Yanase ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, Polivinil alkol (PVA) ve borik asitin kondenzasyonu ile hazırlanan polivinil borat (PVBO), bor karbür için öncül olarak kullanılmıştır. Bor karbür tozu, PVBO öncülünün hava atmosferinde $600^{\circ}C$ ve 2 saat piroliziyle, ardından da Ar akışı altında $1300^{\circ}C$ 'da 5 saat ısıtma işlem gerçekleştirilerek sentezlenmiştir. Bu yöntem, geleneksel karbotermal yöntemlerle karşılaştırıldığında daha düşük sıcaklığa sahiptir. PVBO öncülünün pirolizi, B_2O_3 mikronaltı parçacıklarının karbon matrisine dağılımıyla sonuçlanır. Ek olarak piroliz sıcaklığı, PVBO öncülünün piroliziyle elde edilmiş ürün içerisindeki karbon içeriğini etkilemiştir. Bu da az miktarda serbest karbon içeren kristal bor karbür tozu üretilmesine imkân verir. H_3BO_3 ve PVA'dan PVBO öncülü hazırlanmış ve PVBO oluşumu FTIR spektroskopisiyle tespit edilmiştir. PVBO öncülünün pirolizi, karbon matrisinin içerisine dağılmış mikronaltı B_2O_3 parçacıklarıyla oluşan C/B_2O_3 kompozitiyle sonuçlanır. $600^{\circ}C$ sıcaklık ve 2 saat sürede, ürünlerdeki en uygun C/B_2O_3 molar oran elde edilmiştir. En az artık karbon içeren kristal bor karbür tozu $1300^{\circ}C$ ve 5 saat sürede Ar akışında sentezlenmiştir [38].

Khanra ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada bor karbür (B_4C) tozu, borik asit-sitrik asit jelinin karbotermal indirgenmesiyle üretilmiştir. Başlangıçta borik asit-sitrik asitten oluşan jel fırında $100^{\circ}C$ sıcaklıkta hazırlanmıştır. Bu jel, yüksek sıcaklık fırınında $1000-1800^{\circ}C$ sıcaklık aralığında pirolize edilmiştir. B_4C oluşumu için en uygun piroliz sıcaklığı araştırılmıştır. Piroliz boyunca, borca zengin olan fazın buharlaşması, B_4C tozunda serbest karbon varlığına yol açar. B_4C oluşumu $1050-1100^{\circ}C$ sıcaklık aralığının üstünde başlamıştır. En uygun piroliz sıcaklığı $1600^{\circ}C$ olarak belirlenmiştir. İnce B_4C tozu oluşumu SEM, TEM ve parçacık boyut analizi ile onaylanmıştır [39].

Mondal ve arkadaşlarının yaptığı çalışmanın amacı, kolay bulunabilen ve ucuz hammaddelerden düşük sıcaklıklı ve az maliyetli olarak bor karbürün üretilmesidir. Araştırmanın başlangıç amacı, bor karbür öncülü olarak kullanılabilecek yeni bir tip bor-karbon polimeri tasarlamak ve sentezlemektir. Borik asit ve polivinilalkolün tepkimesiyle sentezlenen polimerik öncül, 400°C ve 800°C’da piroliz edilerek bor karbür oluşumu sağlanmıştır. Polimerik öncül ve pirolizle elde edilen ürün FTIR ve XRD ile karakterize edilmiştir. XRD sonuçları, bu yöntemle elde edilen bor karbürün ortorombik kristal yapıya sahip olduğunu gösterir. Bor karbürün sentetik yolla üretiminde düşük sıcaklık (~400°C) benzeri olmayan bir yoldur. Sonuç olarak bu çalışmada bor içerikli polimerik öncül, borik asit ve polivinil alkol arasındaki tepkime ile elde edilmiştir. 400°C ve 800°C’da hava atmosferinde öncül malzemenin piroliziyle bor karbür oluşur. XRD sonuçları polimerik öncülün kristal olduğunu göstermektedir. Öncül malzeme, piroliz boyunca kristal bor karbüre dönüşmüştür. Deneysel ve teorik kafes parametreleri uyum içinde olduğundan, oluşan bor karbürün ortorombik kristal yapıya sahip olduğu sonucu çıkarılmıştır. Bu, benzersiz ve ucuz bir sentetik bor karbür üretim yoludur [40].

Karaçay tez çalışmasında sol-jel yöntemi ile bor karbür üretimi ve karakterizasyonu gerçekleştirmiştir. Bu çalışmada üretim için iki farklı başlangıç maddesi kullanılmıştır. İlk olarak borik asit ve polivinil alkolden sol-jel tekniği ile elde edilen ara ürün 750°C’da azot gazı ortamında piroliz edilerek, bor karbür ön maddesi üretilmesi planlanmıştır. Deneysel çalışmada ilk olarak polimerden seramiğe dönüşüm esnasında polivinil alkol içeren borun termal bozunma prosesinin belirlenmesi için 3°C/min, 5°C/min, 20°C/min ısıtma hızlarında TGA ve DSC çalışmaları yapılmıştır. Piroliz esnasında bekleme sıcaklıklarının ve bekleme sürelerinin etkilerini incelemek üzere son seramik ürünün XRD, FTIR analizleri yapılmıştır. Azot gazı ortamında, 3°C/min ısıtma hızında, 750°C’da, 3 saat piroliz edilen ürünlerin bor karbür üretimine elverişli oldukları gözlenmiştir. Ayrıca sitrik asit ve borik asitten de bor karbür üretmek için çalışmalar yapılmıştır. Elde edilen numunelerin 3°C/min, 5°C/min, 10°C/min, 20°C/min ısıtma hızlarında TG-DTA, XRD analizleri yapılmıştır. 1400°C’da argon gazı ortamında 2 saat bekleme süresinde ısıtılarak B₄C elde edilmiştir [25].

Zeng ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, Amorf bor karbür (α - B_4C) kaplamaları, SiC substratları üzerine bir sıcak duvar reaktöründe $BCl_3/CH_4/H_2/Ar$ karışımından, düşük sıcaklıkta (900–1050°C) ve indirgenmiş basınçta (10 kPa) çöktürülmüştür. Biriktirilmiş kaplamalar SEM, XRD, mikro-Raman spektroskopisi, EDS ve XPS kullanılarak karakterize edilmiştir. Sonuçlara göre, farklı faz derişimlerinde, farklı mikro yapılarda ve farklı çöktürme sıcaklığı etkisi altında 2 çeşit α - B_4C çöktürülmüştür ve çöktürme sıcaklığı önemli bir faktördür. 1000°C ve 1050°C’da C atmolarının çekirdeklenmesine ve tabakalar arası PyC (pirolitik karbon) birikimine bağlı olarak kaplamalar oluşmuştur. Biriktirme sürecinde, C içeren büyümüş türler çok önemli rol oynamaktadır. Kaplamalar yumrulu bir morfoloji ve göreceli düşük bor içeriğine sahiptir. Serbest karbonlar homojen olmayan bir biçimde dağılmıştır. Aksine, 900°C ve 950°C’da kaplamalar, doğrudan B içeren gruplardan birikir ve C içeren gruplar SiC substratları üzerinde PyC çekirdeklenme tabakasını indüklemeyen birikirler. B içeren grupların, kaplamanın birikmesinde çok önemli bir etkisi vardır. Bunlar, daha düz bir morfoloji sunarlar ve eş dağılımlı iç yapının yanı sıra yüksek bor içeriğine sahiptirler. İçerisinde serbest karbon bulundurmazlar [41].

Karaman tez çalışmasında, bor karbürü BCl_3 , CH_4 , ve H_2 , gaz karışımı kullanılarak tungsten folyo yüzeyinde kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile üretmiştir. Bu süreçteki kütle transferi adımının önemi kullanılan çift taraflı çarpan-jet reaktör konfigürasyonu ile en aza indirilmiş ve reaktör çıkışına bağlanan FTIR spektrofotometresi detaylı kinetik araştırmayı mümkün kılmıştır. Üretilen malzemelerin faz ve morfoloji çalışmaları XPS, XRD, mikro sertlik ve SEM metodları ile yapılmıştır. XPS analizi ile bor karbür fazına ait olan kimyasal verilerin yanı sıra, oksi-bor karbürlerin varlığı da ispatlanmıştır. SEM analizi neticesinde boyutları 30 mikrometreye varan beşgen tabanlı piramit şeklindeki bor karbür kristallerinin varlığı gözlemlenmiştir. Mikrosertlik analizi sonucunda tungsten folyo sıcaklığının bor karbür sertliğini önemli ölçüde etkilediği gözlemlenmiştir. Ölçülen bor karbür Vickers sertlik değerleri 1100°C ve 1300°C tungsten folyo sıcaklık aralığında 3850 kg/mm² ve 4750 kg/mm² arasında değişiklik göstermiştir. Reaksiyon ürünlerinin FTIR analizi sonucunda yüzeyde bor karbürü oluşturan reaksiyona ek olarak, gaz fazındaki bir başka reaksiyon sonucunda $BHCl_2$ ’un oluştuğu

kanıtlanmıştır. Deneysel parametreler folyo sıcaklığı ile reaktör girişindeki metan ve bor triklorürün mol oranları olup, bu parametrelerin iki ana reaksiyonun hızlarına, dönüşümlerine ve seçiciliklerine etkileri irdelenmiş ve bunlar mekanizma önerme çalışmalarında kullanılmıştır. Bütün deneysel veriler, Arrhenius tipi bir hız denklemine uyarlanmıştır. Doğrusal dışı eğri uyarlama prosedürü uygulanarak, bor karbür oluşum reaksiyonunun aktivasyon enerjisi 56,1 kJ/mol olarak bulunmuştur. Bor karbür oluşum hızı, reaktör girişindeki bor triklorürün mol oranının 0,34, metanın mol oranının 0,64'üncü kuvvetleri ile orantılıdır. Bu sonuçlar karmaşık bir reaksiyon mekanizması olduğunu işaret etmektedir. Yapılan bütün deneylerde bor karbür oluşum hızının diklorobor oluşum hızından düşük olduğu açığa çıkmıştır. Bir çok reaksiyon mekanizması modellenmiş ve bu modellerin deneyler sonucunda gözlenen hız verilerine uyumluluğu istatistiksel olarak denenmiştir. Bu modeller arasında bor triklorürün taban (subtrat) yüzeyine ayrışmasız olarak tutunduğu durumlar en iyi sonucu vermiştir. Önerilen mekanizmada diklorobor gazının sadece gaz fazındaki reaksiyon ile oluştuğu varsayılmıştır. Diğer taraftan, bor karbür kompleks bir yüzey mekanizma serisi sonucu oluşmaktadır [42].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmada yardımcı indirgeme (co-reduction) yöntemiyle bor karbür tozu üretilmiştir. Bu yöntem için kullanılan başlangıç maddeleri BBr_3 , CCl_4 ve elementel sodyumdur. Öncelikle bu başlangıç maddeleri atmosfer kontrollü ortamda, argon gazı ile dolu olan glove box adlı cihaz içerisinde reaktöre yerleştirilmiştir. Daha sonra reaktör düşey konumda bulunan döner tüp fırın içerisine konulmuştur. Bu aşamadan sonra fırın sıcaklığı istenen değere ayarlanmış ve belli tepkime süreleri için tepkimelerin tamamlanması beklenmiştir. Çalışmalar, farklı sıcaklık ve farklı tepkime süreleri için tekrarlanmıştır. Tepkimeler tamamlandıktan sonra reaktörün oda sıcaklığına kadar soğuması beklenmiş ve toz ürünler elde edilmiştir. Reaktörden çıkan bu toz ürünler, seramik havan içerisinde karıştırılarak homojen bir dağılıma sahip olacak hale getirilmiştir. Daha sonra bu toz ürünler çeşitli karakterizasyon teknikleriyle incelenmiş, bor karbür üretiminin gerçekleştirilip gerçekleştirilemediği sorgulanmıştır. Yapılan çalışmalarla ilgili detaylı bilgi aşağıda verilmiştir.

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

3.1.1. Bor tribromür (BBr_3)

Bor tribormür, Merck firmasından temin edilmiştir. Bor tribormürün kimyasal ve fiziksel özellikleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Bor tribormürün kimyasal ve fiziksel özellikleri

Kimyasal ve fiziksel veri	
Saflık (en az)	%99
Erime noktası	-46°C
Molekül ağırlığı	250,52 g/mol
Yoğunluk	2,64 g/cm ³ (20°C)
Kaynama noktası	91°C
Buhar basıncı	72 hPa (20°C)

3.1.2. Karbon tetraklorür (CCl₄)

Karbon tetraklorür, Merck firmasından temin edilmiştir. Karbon tetraklorürün kimyasal ve fiziksel özellikleri Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Karbon tetraklorürün kimyasal ve fiziksel özellikleri

Kimyasal ve fiziksel veri	
Saflık (en az)	%99,8
Erime noktası	-23°C
Molekül ağırlığı	153,82 g/mol
Yoğunluk	1,59 g/cm ³ (20°C)
Kaynama noktası	76,7°C
Buhar basıncı	120 hPa (20°C)
Çözünürlük	0,8 g/l (20°C)

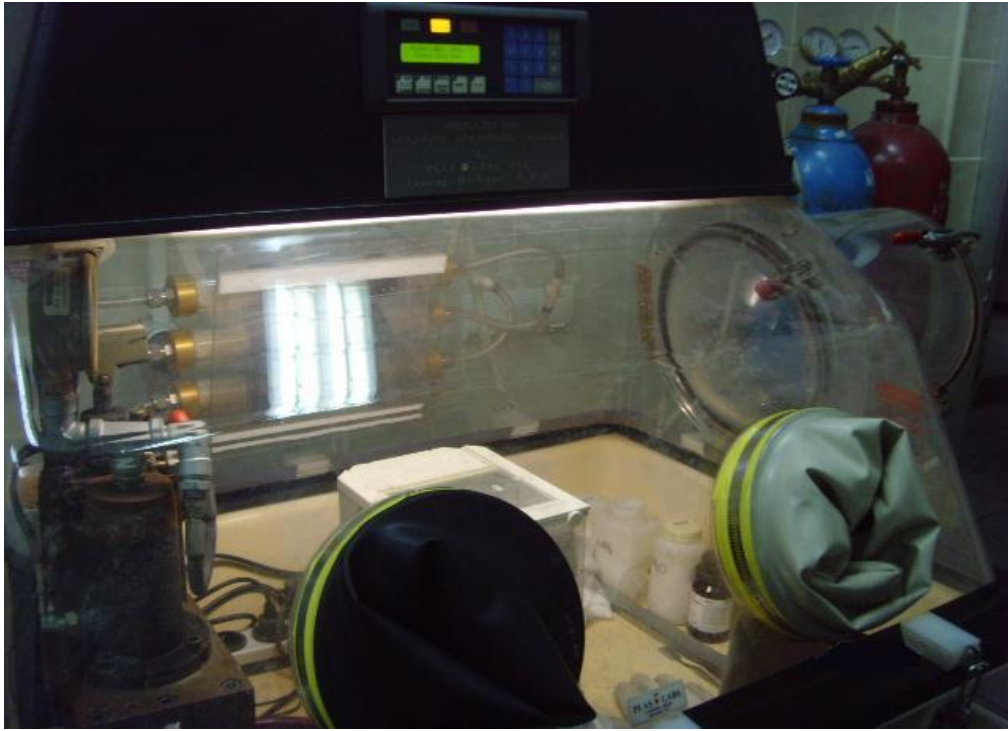
3.1.3. Sodyum (Na)

Elementel sodyum Alfa Aesar firmasından temin edilmiştir. Deneylerde kullanılan sodyum %99 saflıktadır. Sodyum su ile şiddetli tepkime verir. Atmosferik koşullarda sodyum havadaki nem ile tepkimeye girerken, oksijen ile tepkimeye girerek sodyum oksit oluşturur.

3.2. Deneyin Yapılışı

Deneyisel çalışmaların ilk aşaması tepkimeye girecek kimyasal maddelerin reaktöre yerleştirilmesidir. Bu işlemin, metalik sodyumun havadaki nem ve oksijenle şiddetli bir tepkime vermesi nedeniyle kontrollü bir atmosfer içerisinde gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Bu nedenle bu işlem bölümümüzdeki Plas Labs marka Simplicity 888 model glove box cihazı içerisinde gerçekleştirilmiştir (Resim 3.1). Deneylerde kullanılan reaktör (Resim 3.2) paslanmaz çelikten yapılmıştır. Kullanılan çelik ve reaktörün et kalınlığı yüksek basınca dayanıklı olacak nitelikte seçilmiştir.

Paslanmaz çelik reaktörün sızdırmazlığını sağlamak amacıyla reaktör kapağına her seferinde tek kullanımlık klingrit conta kesilmiş ve kapak, boru anahtarı ve mengene yardımıyla sıkıca kapatılmıştır.



Resim 3.1. Glove box cihazı



Resim 3.2. Paslanmaz çelik reaktör

Paslanmaz çelikten yapılmış reaktörün hacmi yaklaşık 90 ml'dir. BBr_3 ve CCl_4 'ün tepkime süresince buharlaşması nedeniyle ortam basıncı yüksek bir değere çıkacağından daha önce de belirtildiği gibi yüksek basınca dayanıklı reaktör kullanımı yanında başlangıç miktarları da bu husus göz önüne alınarak belirlenmiştir. Basıncın tehlikeli seviyelere kadar yükselmemesi amacıyla başlangıçta reaktöre 1 ml BBr_3 , 0,25 ml CCl_4 ve 1,24 g. Na konulmuştur. 500°C 'da, ideal gaz varsayımı yapılarak reaktör içerisindeki en yüksek basıncın, yukarıda verilen başlangıç maddelerinin miktarları dikkate alınarak yaklaşık 9,5 atm olacağı hesaplanmıştır. Literatürde yapılan çalışmalara bakıldığında fazla sodyum miktarının bir yandan oluşan bor karbürün kristalliğini arttırırken diğer yandan da tepkime entalpisini absorpladığı ve böylece daha düşük tepkime sıcaklıklarında tepkimenin oluşmasını sağladığı, ayrıca ürün topaklaşmasını önlediği ileri sürülmüştür [32]. Bu nedenlerden dolayı yapılan deneysel çalışmalarda stokiometrik olarak gerekli sodyum miktarından %30 fazlası kullanılmıştır.



Başlangıç maddeleri inert ortamda reaktöre yüklendikten sonra bu reaktör uygun şekilde kapatılmış ve döner tüp fırın içerisine yerleştirilmiştir. $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ısıtma hızıyla fırının sıcaklığı 400, 450 ve 500°C 'a kadar çıkartılmıştır. Deneylerin bu aşaması bölümümüz laboratuvarlarındaki Carbolite marka döner tüp fırın içerisinde gerçekleştirilmiştir (Resim 3.3). Fırın, hedeflenen sıcaklığa getirildikten sonra 2, 3, 5, 8 ve 10 saat gibi 5 farklı bekleme süresi boyunca bu sıcaklıklarda deneyler tekrarlanmıştır. Planlanan deneysel şartlar gerçekleştirildikten sonra, fırının oda sıcaklığı seviyesine kadar soğuması beklenmiştir. Soğuyan reaktör fırından alınmış, ağzı yine boru anahtarı ile açılmış ve toz numuneler reaktörün içerisinden alınmıştır.

En uygun sonucun elde edildiği şartlar olan 450°C 'da 8 saatlik tepkime sonrası oluşan ürün sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. Bu amaçla toz ürün öncelikle Ar atmosferi ortamında, glove box adlı cihaz içerisinde, seramik krozeye yüklenmiş ve seramik kroze de reaktör içerisine konulmuştur. Burada reaktörün kapağı kapatılmış

ve döner tüp fırın içerisine yerleştirilmiştir. Fırın 10°C/min ısıtma hızıyla 700°C'a kadar ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 3 saat beklenerek 3 saatin sonunda aynı hızla oda sıcaklığına soğutulmuştur. Böylece sinterleme işlemi tamamlanmıştır. Buradan çıkan toz numune seramik havanda öğütülmüş ve bu işleminin ardından XRD analizi yapılmıştır.



Resim 3.3. Döner tüp fırın

Elde edilen numuneler Çizelge 3.3'deki gibi adlandırılmıştır.

Çizelge 3.3. Numunelerin sıcaklık ve bekleme sürelerine göre adlandırılmaları

Sıcaklık, °C	Bekleme Süresi, saat	Numune Adı
400	2	400-2
	3	400-3
	5	400-5
	8	400-8
	10	400-10
450	2	450-2
	3	450-3
	5	450-5
	8	450-8
	10	450-10
500	2	500-2
	3	500-3
	5	500-5
	8	500-8
	10	500-10

3.3. Karakterizasyon Teknikleri

FT-IR analizi

FT-IR analizi için bölümümüz laboratuvarında bulunan Jasco FT-IR 480+ marka FT-IR cihazı kullanılmıştır (Resim 3.4). Analizden önce numuneler, %98 saflıktaki Pike Tech marka KBr ile agat havanda karıştırılmış ve kalıba yüklenerek pellet haline getirilmiştir. Ölçümler $4000-400\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında, 16 cm^{-1} çözünürlükte gerçekleştirilmiştir.



Resim 3.4. FT-IR cihazı

TGA analizi

TGA analizi ile numunelerin sıcaklıkla birlikte yapılarında meydana gelen değişiklik incelenmiştir. TGA analizleri için bölümümüz laboratuvarında bulunan Setaram Setsys Evolution 1750 cihazı (Resim 3.5) kullanılmıştır. Analizler, N₂ atmosferinde, 10°C/min ısıtma hızıyla, 25-1500°C aralığında gerçekleştirilmiştir. Alınan sonuçlara göre numunelerin ısıl özellikleri belirlenmiştir.



Resim 3.5. TGA cihazı

Tane boyutu analizi

Tane boyutunun belirlenebilmesi için Gazi Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü Toz Metalurjisi laboratuvarında bulunan Malvern Mastersizer-E marka lazerle karakterizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir (Resim 3.6).



Resim 3.6. Tanecik boyutu ölçüm cihazı

X-ışını kırınımı (XRD)

Deneyler sonunda numunelerin kristal yapısını belirlemek amacıyla Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Teknoloji Geliştirme Daire Başkanlığı'nda bulunan RIGAKU marka, D/MAX 2200 model X-Işınlı Difraktometresi ile Cu, $K\alpha$ ısınları kullanılarak, 0,05 derece/saniye hızla, $0 < 2\theta < 90$ aralığında XRD grafikleri çekilmiştir.

SEM ve EDS analizi

450-8 numunesinin mikroyapısı ve taneciklerin boyutları SEM ve EDS fotoğrafları çekilerek incelenmiştir. SEM ve EDS analizleri için Gazi Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında bulunan Jeol JSM 6060 LV model EDS destekli taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır.

4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen toz numunenin yapısındaki bağların görülebilmesi ve bor-karbon bağlarının yapıda bulunup bulunmadığının anlaşılabilmesi için ilk olarak bu numunelerin FT-IR analizleri yapılmıştır. Bu analizlerden yola çıkılarak diğer karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir.

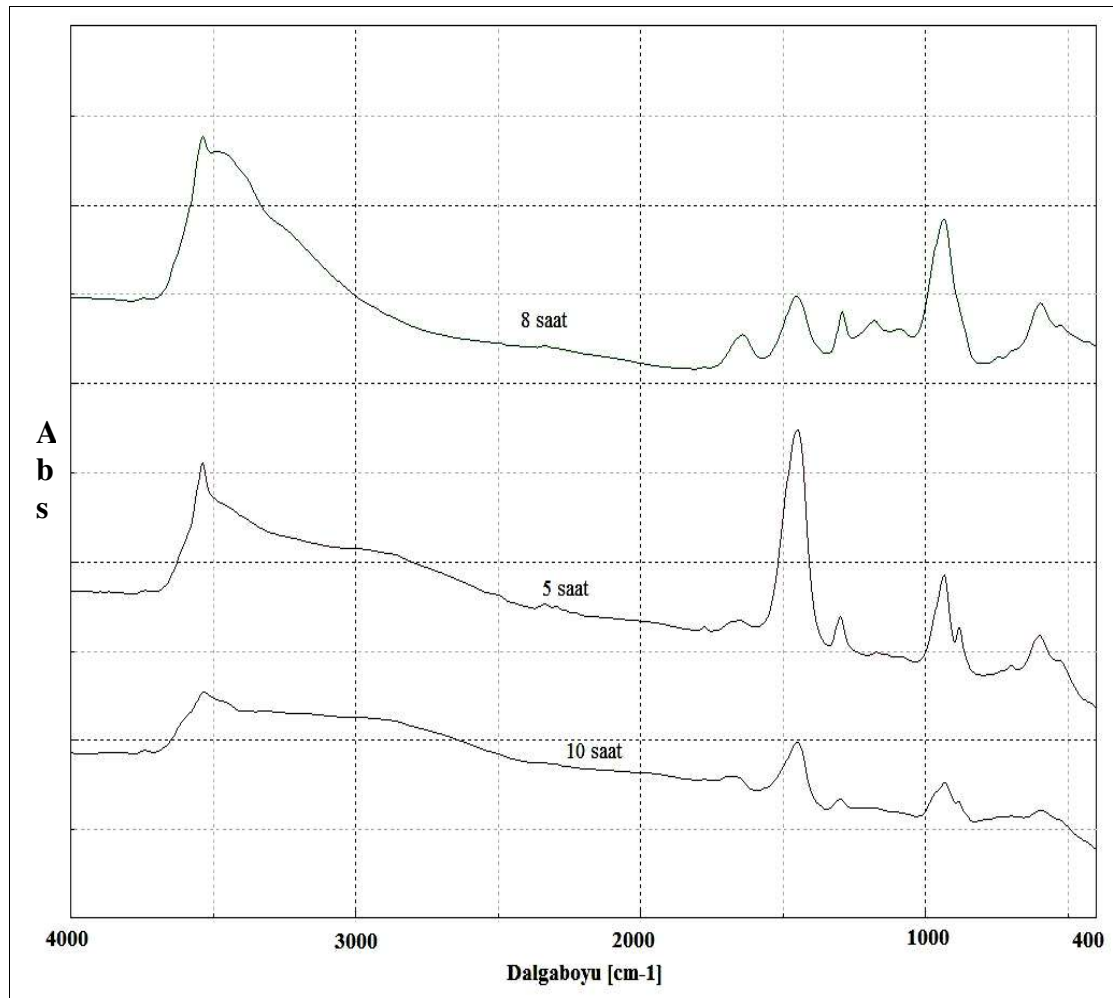
Şekil 4.1’de 400°C’da 3 farklı bekleme süresince elde edilmiş ürünlerin FT-IR spektrumları görülmektedir. 400°C sıcaklıkta yapılan çalışmalarda 2 saat ve 3 saat bekleme sürelerinde tepkimenin tamamlanamadığı görülmüştür. Bu şartlarda yapılan deneysel çalışmalarda reaktörden alınan numunelerin toz formda olmadığı gözlenmiştir. Hatta bu numuneler, tepkimeye girmemiş olan sodyumdan dolayı alev almıştır. Dolayısıyla bu numunelerin FT-IR analizi yapılmamıştır. Diğer bekleme süreleri için yapılan numunelerin FT-IR analizleri Şekil 4.1’de verilmiştir. Şekilde görülen piklerin nem NaBr ve NaCl’e ait olduğu tespit edilmiştir fakat bor-karbon bağına rastlanmamıştır. Bu sıcaklıkta (400°C) tepkime için gerekli olan enerji karşılanamadığından bor karbür veya bor karbür eldesine yönelik bir öncül madde elde edilememiştir. Sonuç olarak, beklenen tepkime 400°C sıcaklıkta gerçekleşmemiştir.

Çizelge 4.1. FT-IR analizlerinde görülen bağlar ve dalgaboyları [27].

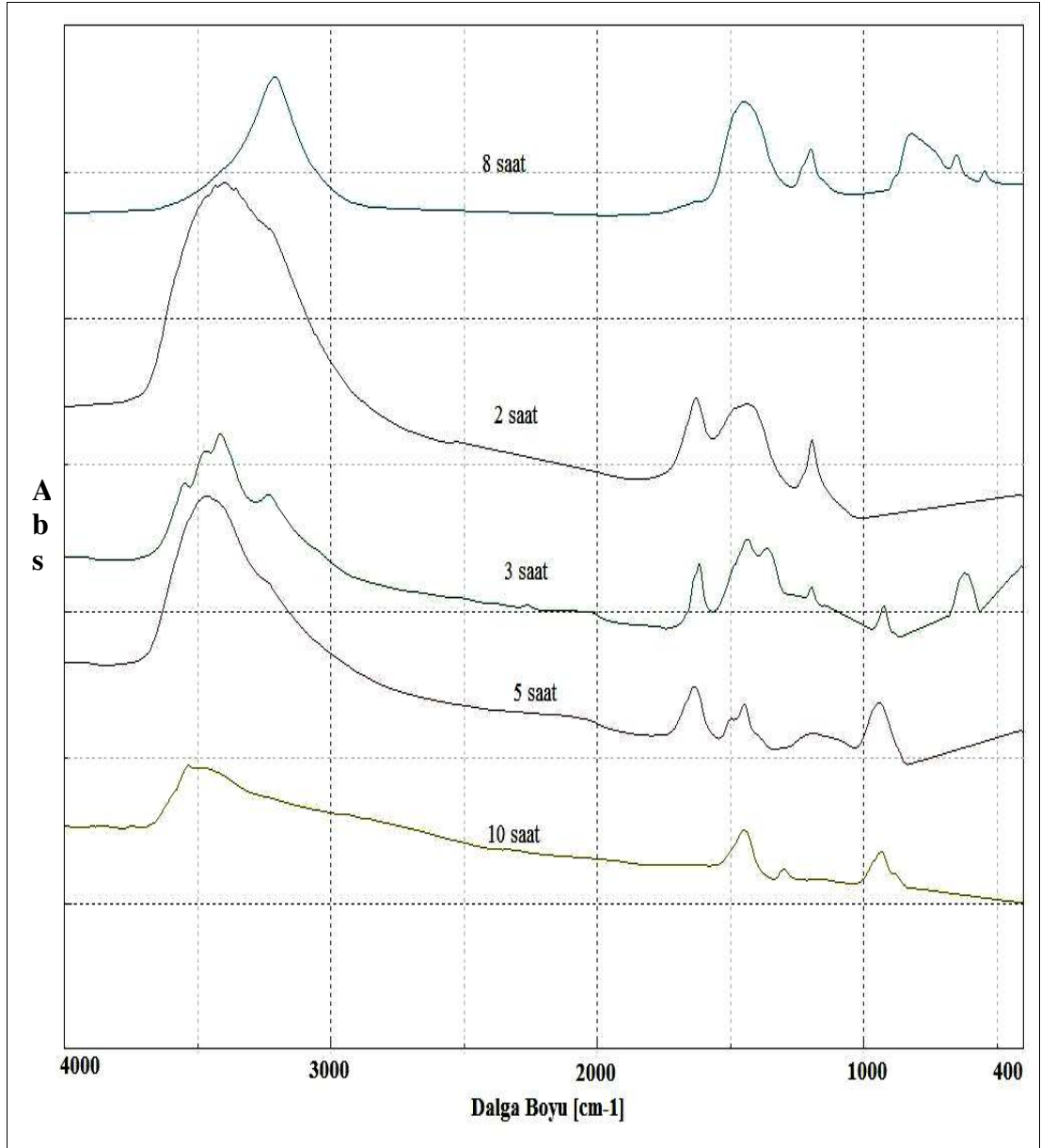
Bağ	Dalgaboyu, cm^{-1}
O-H	3600-3400
B-C	1240-620
Na-Cl	<650

Şekil 4.1’de görülen benzer piklerin (nem, NaBr, NaCl) dışında, 450°C’da yapılan çalışmalarda 1195 cm^{-1} dalga boyunda görülen pikler, bor-karbon bağı varlığının bir göstergesidir. 450°C’da farklı bekleme sürelerinin karşılaştırılması Şekil 4.2’de görülmektedir. Bekleme sürelerinin çok etkili olduğu deney çalışması esnasında gözlenmiştir. Şöyle ki gerek 2 saat gerekse 3 saat bekleme süresi sonucunda elde

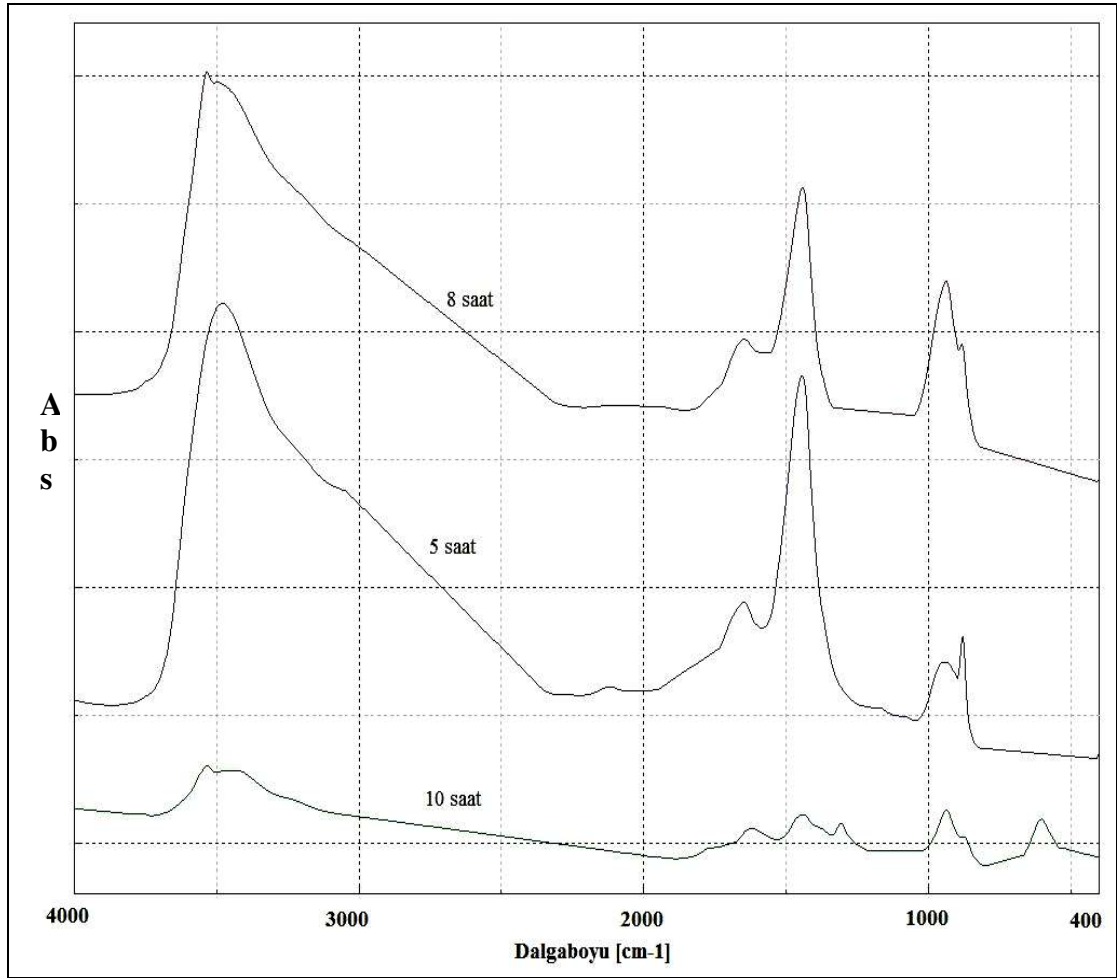
edilen numuneler reaktörden alındığında, reaktörde bulunan sodyumun alev aldığı gözlenmiştir. Bu numunelerin reaktörden alınmasında çok büyük zorluklar yaşanmıştır. Bu gözlemler sonucunda bu sürelerin (2 ve 3 saat) reaksiyonun tamamlanması için yeterli olmadığı düşünülmüştür. Dolayısıyla 5, 8 ve 10 saatlik çalışma süreleri daha uygun görülmüştür. Bu süreler içerisinde de 8 saat tepkime süresine sahip 450-8 numunesi en şiddetli bor-karbon pikini vermektedir. Buradan yola çıkılarak en uygun parametrelere sahip numune 450-8 numunesi olarak tespit edilmiştir ve karakterizasyon çalışmaları bu numune üzerine yoğunlaştırılmıştır. 450-8 numunesinin FT-IR spektrumu Şekil 4.3’de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. 400°C’da farklı bekleme sürelerinde elde edilmiş ürünlerin FT-IR spektrumları

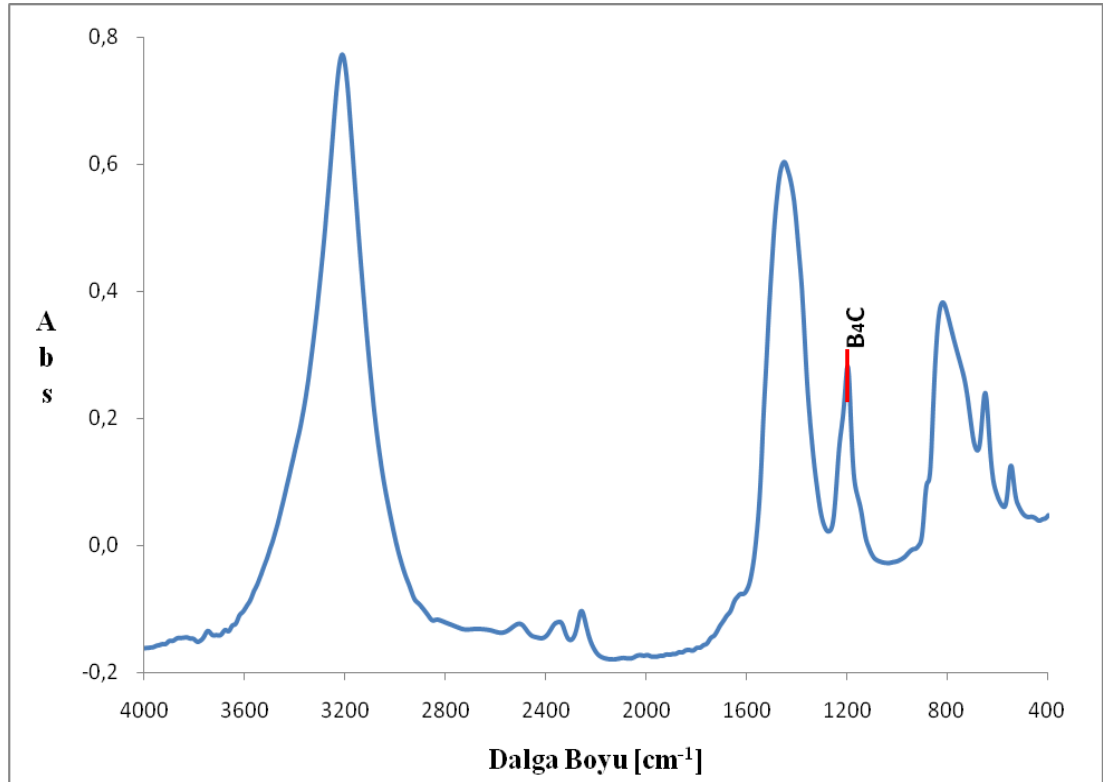


Şekil 4.2. 450°C’da farklı bekleme sürelerinde elde edilmiş numunelerin FTIR spektrumları



Şekil 4.3. 500°C’da 5, 8 ve 10 saat bekleme süresi için FT-IR sepktumları

500°C’da aynı deneysel çalışma 2, 3, 5, 8 ve 10 saat bekleme sürelerinde tekrarlanmış ve ürünlerin FT-IR spektrumlarına bakılmıştır. Diğer sıcaklık çalışmalarında olduğu gibi 2 ve 3 saatlik bekleme sürelerinin tepkime için yeterli olmadığı ve tepkimenin tamamlanamadığı gözlenmiştir. Tepkimenin tamamlanmamasından doğan (sodyumun alev alması vb.) benzer sıkıntılar yaşanmış ve numune alınamamıştır. Diğer bekleme sürelerinde (5, 8 ve 10 saat) yapılan çalışmalarda 1190 cm^{-1} dalgaboyu civarında bir pike rastlanmamıştır. 450°C’da elde edilen bu pikin 500°C sıcaklıkta elde edilememesinin nedeni muhtemel olabilecek bir seri tepkimeden dolayı bor-karbon bağlarının oluşamaması olabilir. 500°C’da 5, 8 ve 10 saat bekleme süresi için FT-IR sepktumları Şekil 4.3’de verilmiştir.

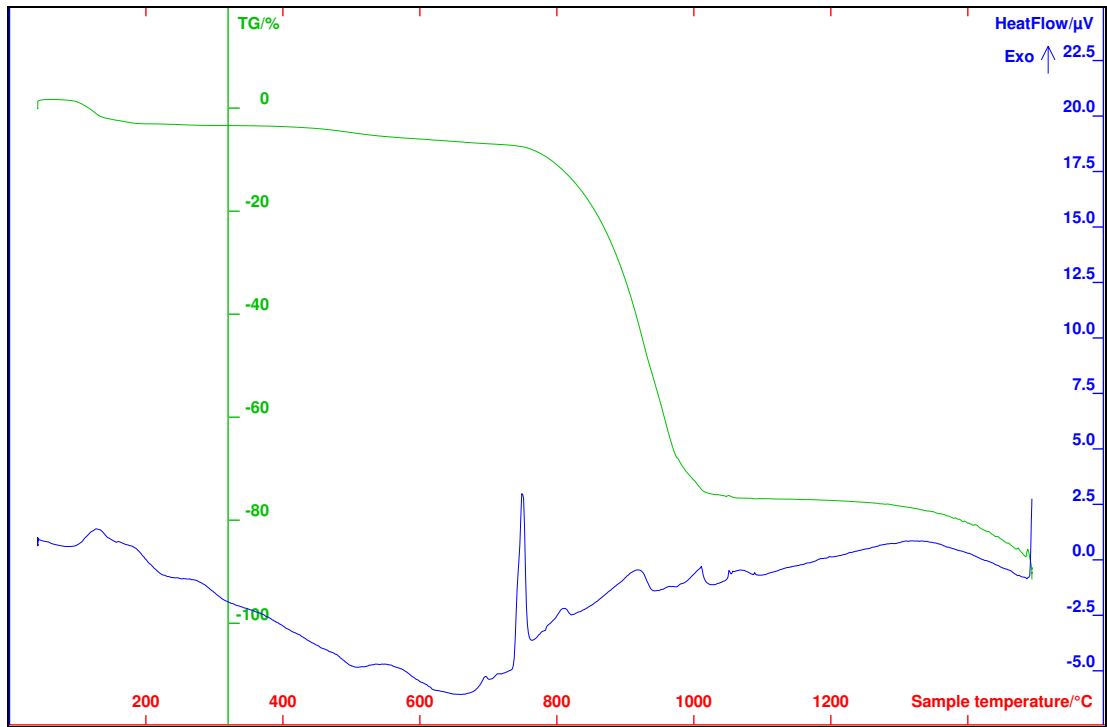


Şekil 4.4. 450°C’da 8 saat bekleme süresinde elde edilmiş numunenin FTIR spektrumu

Yapılan FT-IR analizleri sonucu sıcaklık ve bekleme parametresi olarak en iyi sonuç 450-8 numunesinden elde edilmiştir. Bu nedenle, bu aşamadan sonraki karakterizasyon işlemleri, yardımcı indirgeme yöntemiyle bor karbür üretimi için en uygun sıcaklık ve bekleme süresi parametrelerine sahip 450-8 numunesi üzerinde yoğunlaşmıştır.

Şekil 4.2’de karşılaştırmalı verilen FT-IR spektrumlarında bulunan 450-8 numunesinin detaylı FT-IR spektrumu Şekil 4.4’de verilmiştir.

Şekil 4.5’te 450-8 numunesine ait TGA termogramı görülmektedir. 450-8 numunesinin TGA analizi için yapılan çalışma N₂ atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Numune 10°C/min ısıtma hızı ile 1500°C’a kadar ısıtılmış ve kütle kaybı ile ısı akışı gözlemlenmiştir.

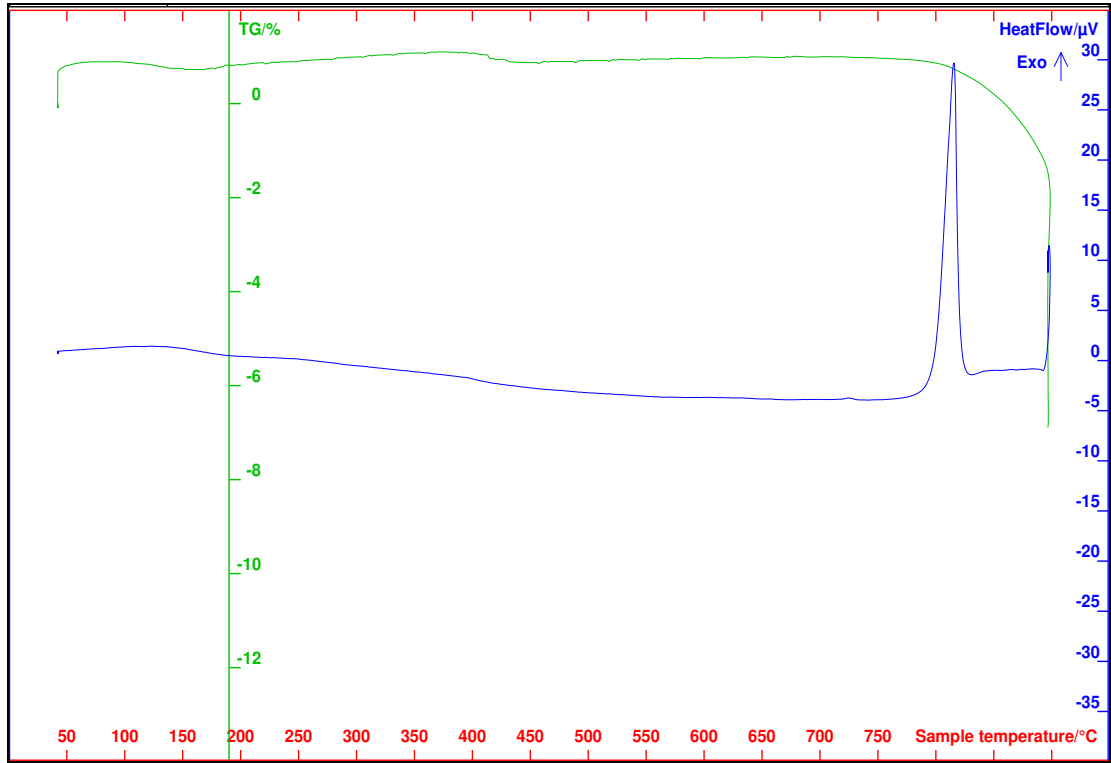


Şekil 4.5. 450-8 numunesine ait TGA termogramı

Bu termogramda ısı akışına bakıldığında 750°C 'da ekzotermik bir pik görülmektedir. Yine bu sıcaklık civarında kütle kaybı görülmeye başlanmaktadır. Bu kütle kaybı yaklaşık 1000°C 'a kadar devam etmektedir. Toplamda yaklaşık %70'e varan kütle kaybı bulunmaktadır. Fazladan kullanılan sodyum, yapıdaki B-C bağlarına saldırmakta ve daha sonra bu sodyumlu yapılar parçalanmakta ve 800°C civarında ekzotermik pik oluşmasına neden olmaktadır. Ürünlerden NaBr'ün ve NaCl'ün erime sıcaklıklarının sırasıyla 755°C ve 801°C olduğu ve sodyumun kaynama sıcaklığının 883°C olduğu düşünülürse aynı anda endotermik pik görülmesi de beklenmektedir. Yaklaşık 800°C 'dan sonra görülen ufak endotermik ve ekzotermik pikler bu durumu açıklamaktadır. 1000°C 'dan sonra kayda değer bir kütle kaybı bulunmamasının, yapıdaki bor-karbon bağlarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

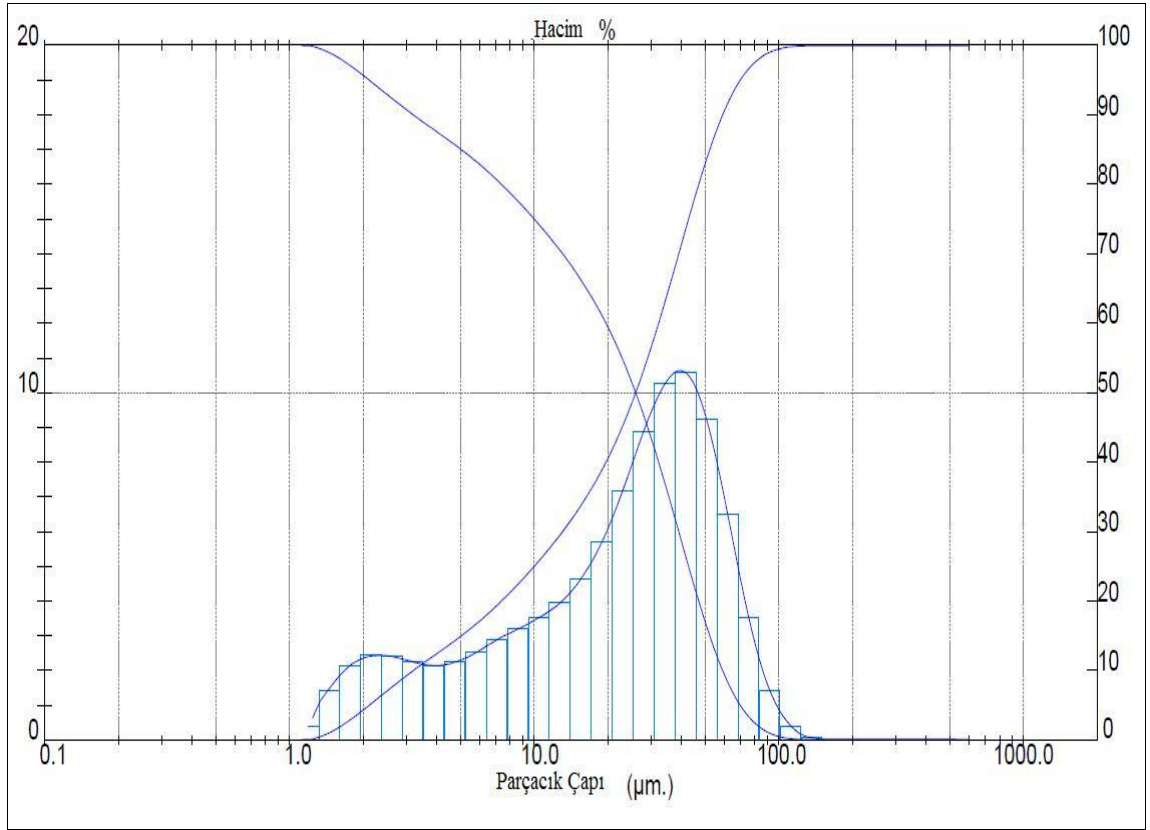
Tepkime sonrası oluşan ürünlerden biri olan NaCl için bir TGA/DT analizi gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.6). Sadece NaCl'ün TGA analizi yapıldığında 800°C 'dan sonra 450-8 numunesine ait termogramdakine benzer bir kütle kaybı ve bir ekzotermik pik görülmektedir. Buradaki benzerlikten, yapıda NaCl olduğu

anlaşılmaktadır. NaBr bulunamadığından bu tuzun TGA analizi yapılmamıştır. NaBr ve NaCl'ün erime sıcaklıkları sırasıyla daha önceden de bahsedildiği gibi 755°C ve 801°C'dur. Bu tuzun (NaBr) TGA analizi yapılsa dahi sodyum klorürün TGA analizi ile benzer bir termogram elde edilecektir.



Şekil 4.6. Sodyum klorüre ait TGA termogramı

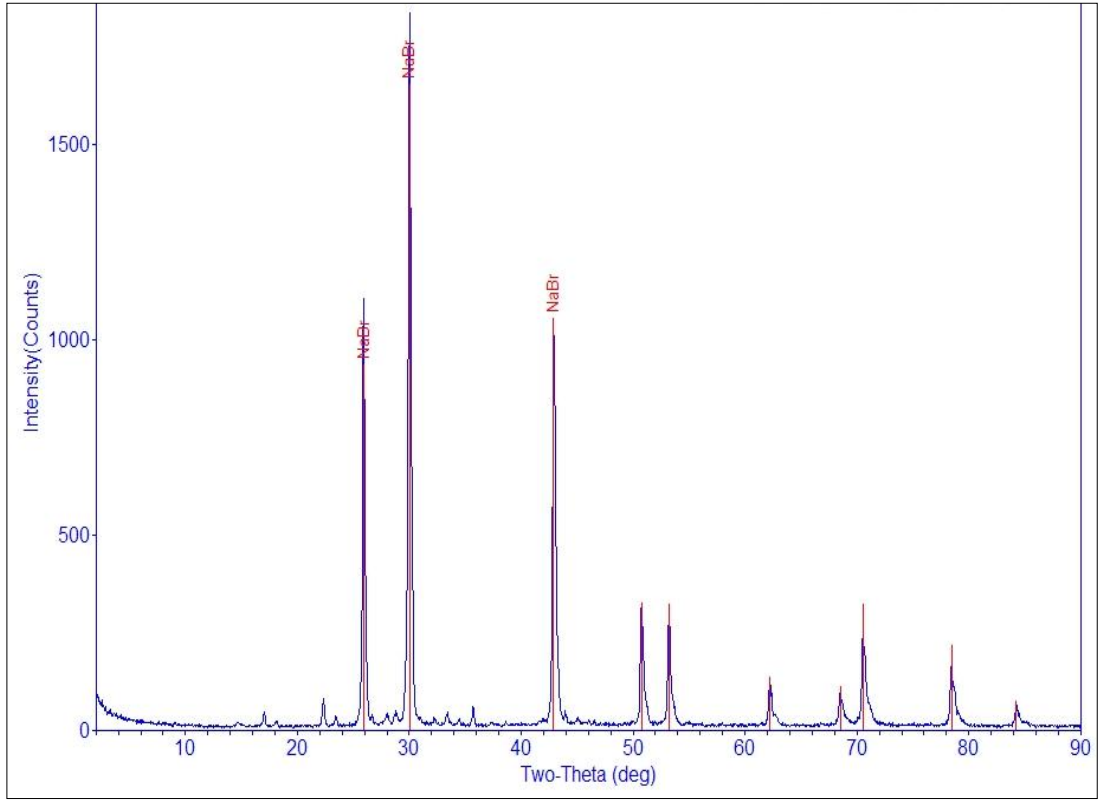
Elde edilen 450-8 kodlu numunenin parçacık boyut analizi Şekil 4.6'da verilmektedir. Bu şekilde de görüldüğü gibi parçacık boyut analizinde ikili dağılıma rastlanmıştır. Bu analiz sonucunda homojen bir parçacık dağılımı sağlandığı görülmüştür. Şekil 4.7'ye göre ortalama parçacık çapı ($d_{0.5}$ değeri) 26 μm 'dir. Hiçbir öğütme işlemine tabi tutulmaksızın üretilen toz ürünün mikron boyutunda olması dikkat çekmektedir.



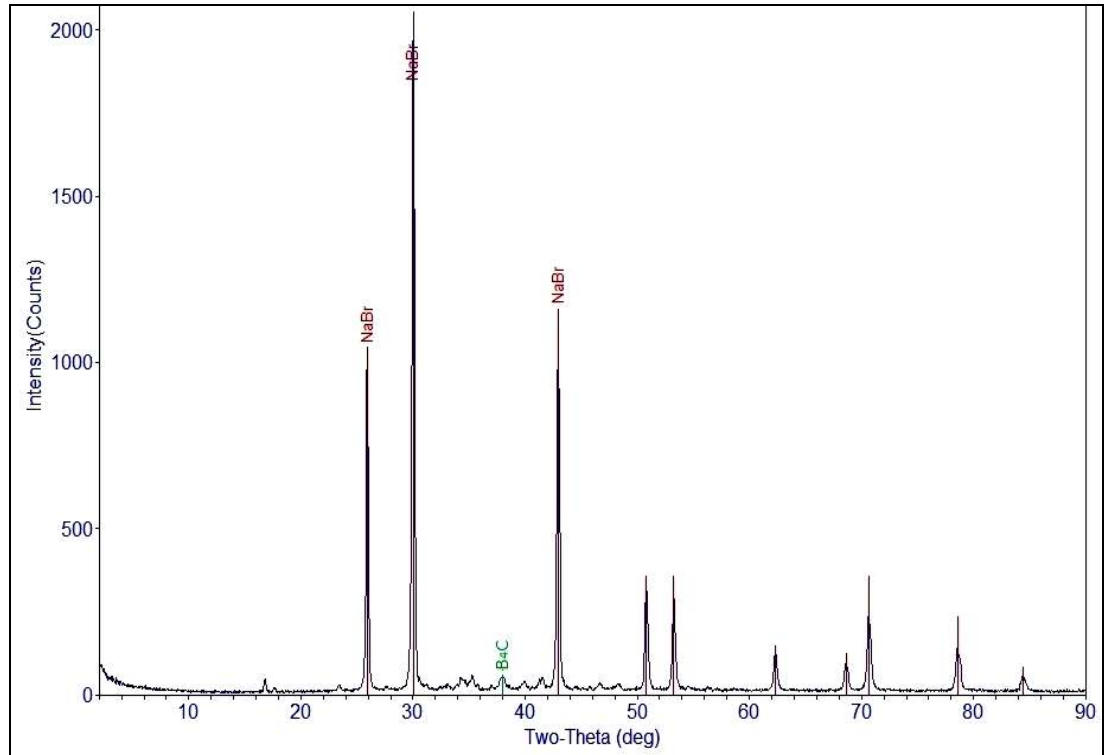
Şekil 4.7. 450-8 numunesinin parçacık boyut analizi

450-8 numunesinin hiçbir işleme tabi tutulmadan XRD analizi (Şekil 4.8) yapılmıştır. 450°C sıcaklıkta oluşan bor karbürün kristal yapıya sahip olmadığı, bu sıcaklığın kristal bor karbür oluşumu için yeterli olmadığı anlaşılmıştır. Bu nedenle yapılan XRD analizinde bor karbür oluşumu görülmemiştir.

Elde edilen 450-8 toz numunesinde kristal yapının sağlanabilmesi amacıyla 700°C sıcaklıkta 3 saat boyunca sinterleme işlemi yapılmıştır. Bu numunenin XRD analizi yapılmış ve kristal yapıda bor karbür oluşumu incelenmiştir. Şekil 4.9'da sinterlenmiş numunenin XRD grafiği görülmektedir.



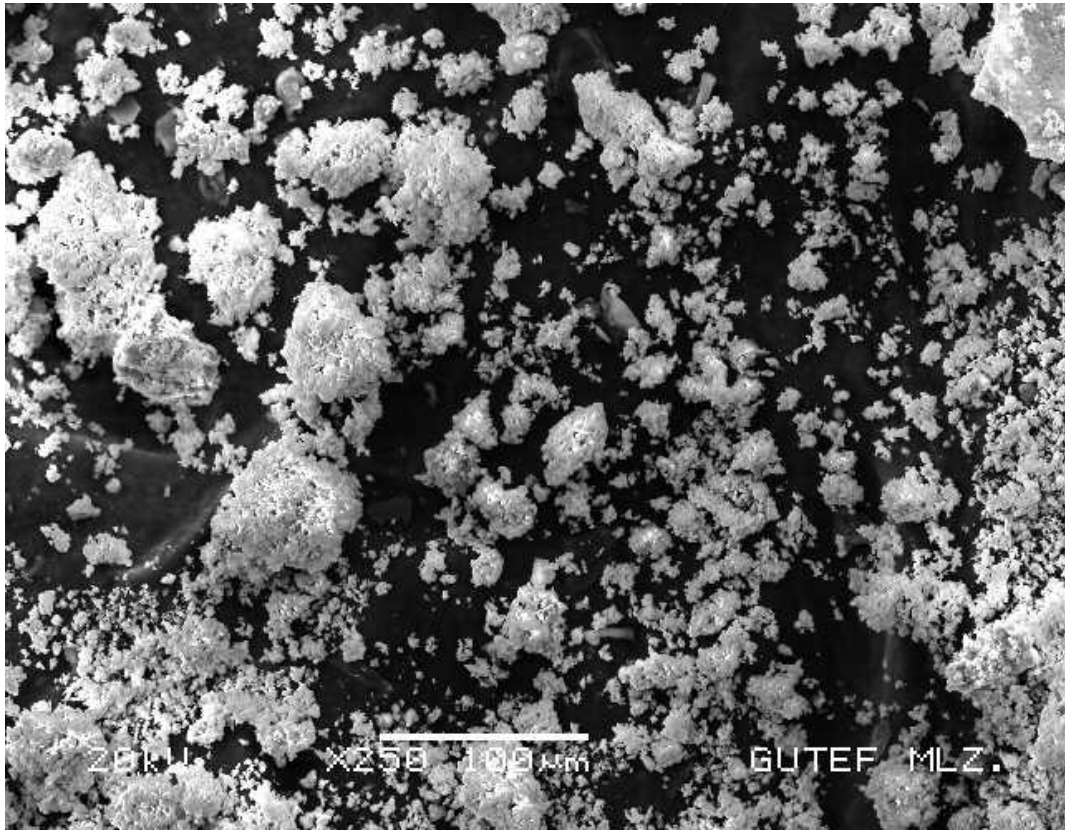
Şekil 4.8. 450-8 numunesinin XRD grafiği



Şekil 4.9. 700°C'da 3 saat sinterlenen numunenin XRD grafiği

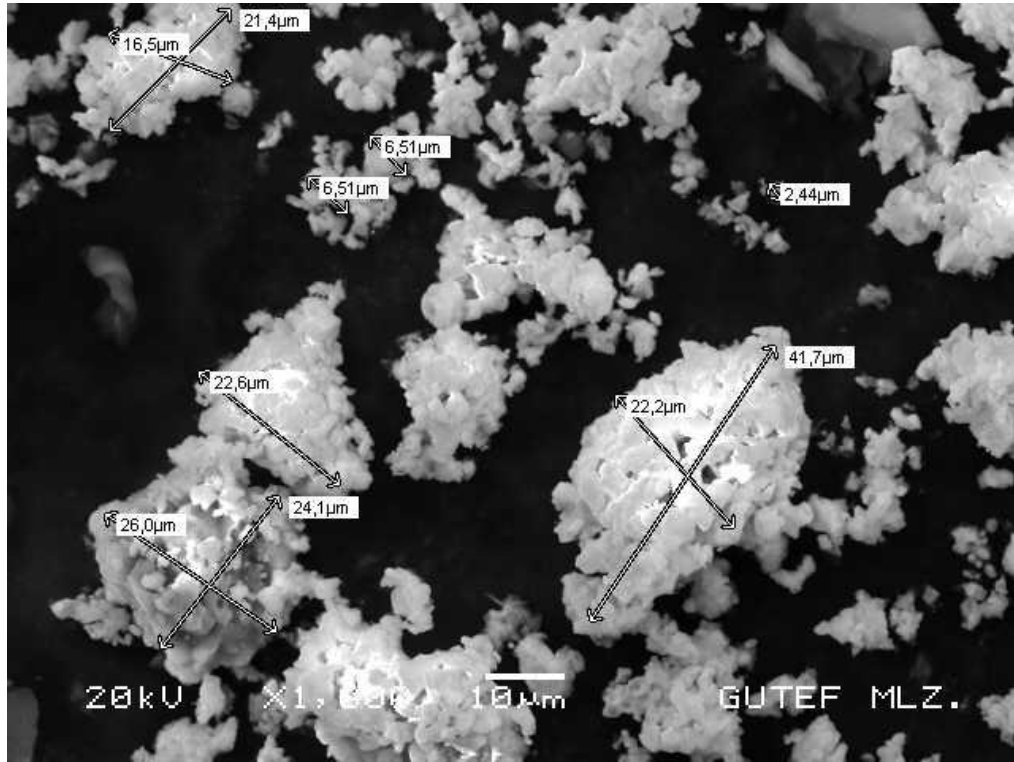
Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'daki XRD grafikleri beraber incelendiğinde 450°C'da kristallenmenin olmadığı, 700°C'da ise kristallenmenin başladığı görülmüştür. Erime sıcaklığına yakın bir sıcaklıkta yapılan sinterleme ile kristallenme sağlanabilir. Erime sıcaklığı yüksek olan bor karbürün kristallenmesi de zordur. Tepkimede (Eş. 3.1) yan ürün olan sodyum bromür pikinin XRD analizlerinde görülmesi, tepkimenin gerçekleştiğinin bir ispatıdır. Dolayısıyla tepkime tamamlanmış, 450°C'da bor karbür yapısı amorf halde kalmışken, 700°C'da kristal yapı sağlanmıştır.

450-8 numunesinin SEM görüntüleri ve EDS analizi sonuçları aşağıda görülmektedir. Resim 4.1'de 250 büyütme ile elde edilen toz ürünün genel bir görünümü verilmiştir.

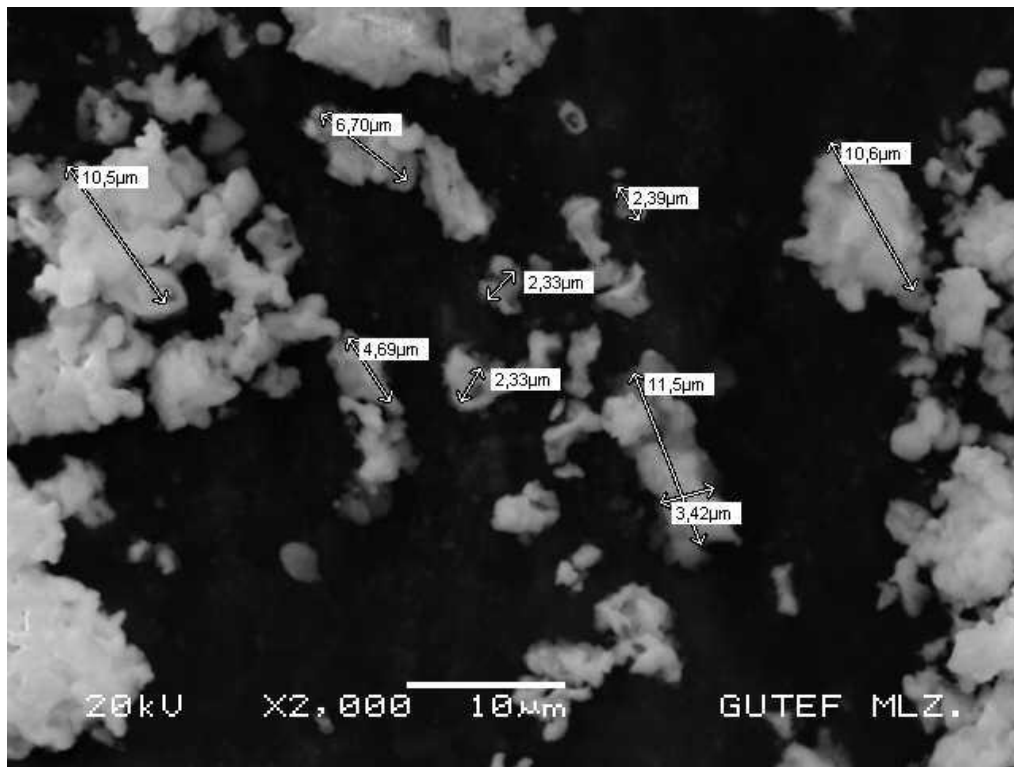


Resim 4.1. 450-8 numunesinin 250 büyütme ile çekilmiş SEM görüntüsü

Yine aynı numunenin 1000, 2000 ve 5000 büyütme oranıyla SEM görüntüleri alınmış ve bu görüntüler üzerinde parçacık boyutları da gösterilmiştir.



Resim 4.2. 450-8 numunesinin 1000 büyütme ile çekilmiş SEM görüntüsü



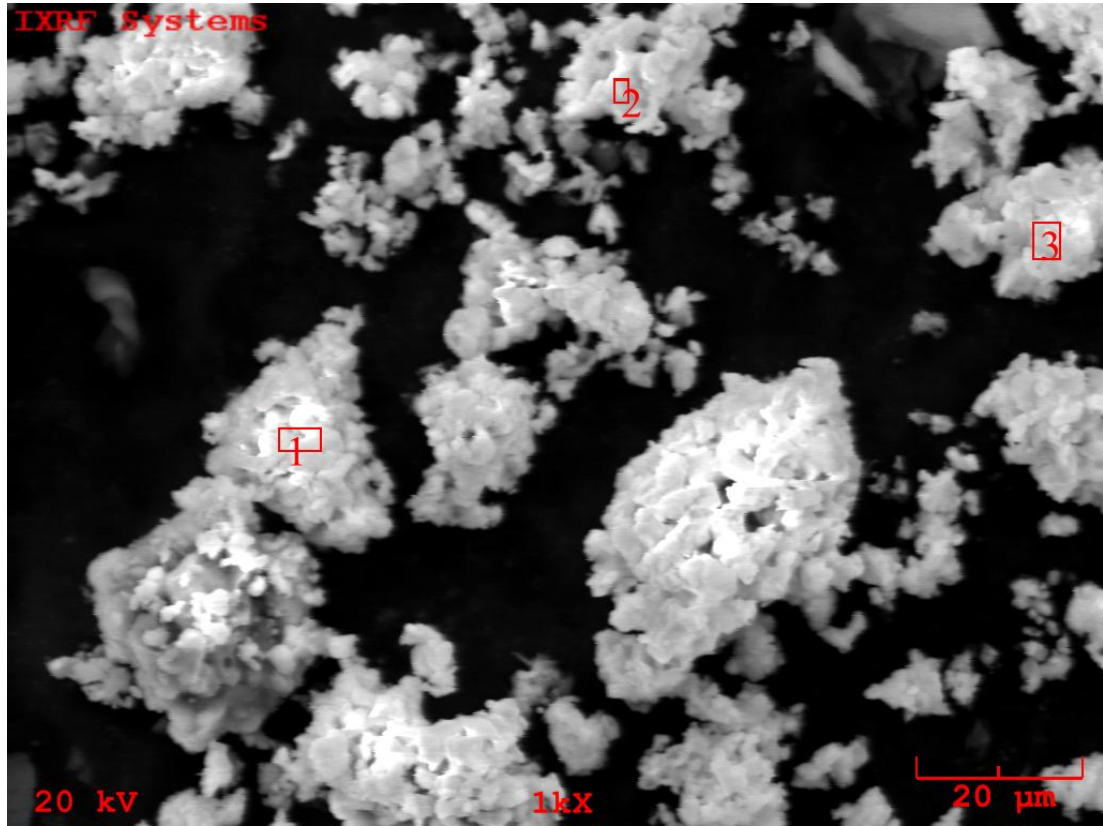
Resim 4.3. 450-8 numunesinin 2000 büyütme ile çekilmiş SEM görüntüsü



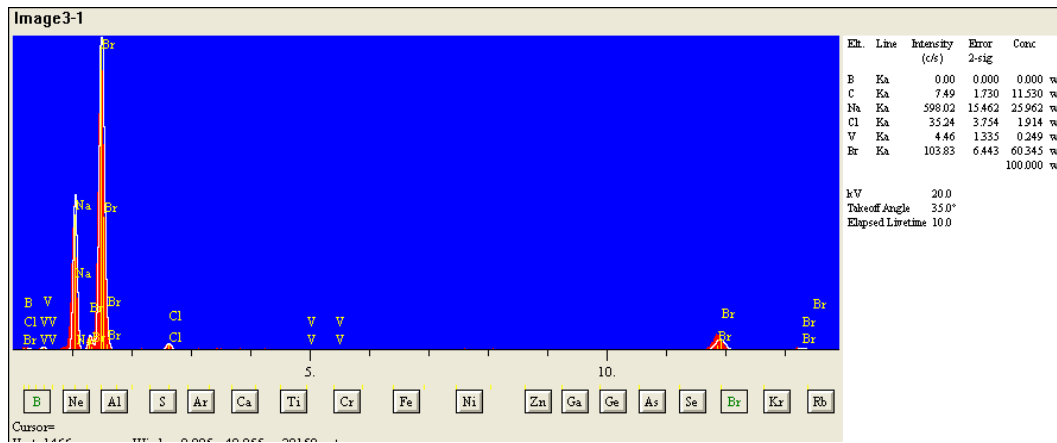
Resim 4.4. 450-8 numunesinin 5000 büyütme ile çekilmiş SEM görüntüsü

Yukarıda görülen SEM fotoğrafları ile parçacık boyut analizinde elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında, SEM görüntülerindeki parçacıkların ortalama çapının $26\text{ }\mu\text{m}$ 'den daha küçük olduğu açıktır. Bunun nedeni, parçacık boyut analizi esnasında meydana gelen topaklaşmadır. Dolayısıyla elde edilen tozun ortalama parçacık çapının $26\text{ }\mu\text{m}$ 'den daha az olduğu söylenebilir.

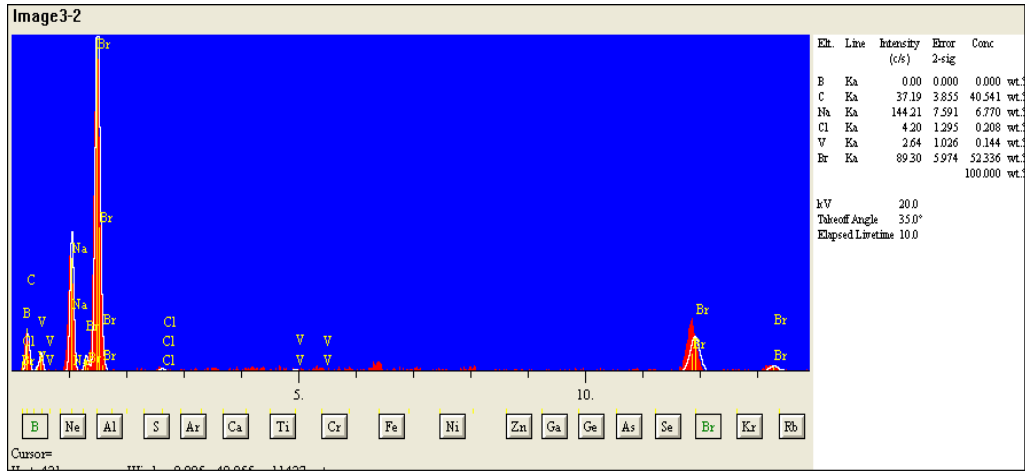
Yapılan EDS analizi sonuçları aşağıda verilmiştir. 1000 ve 2000 büyütme ile numunenin farklı noktaları için elementel analiz yapılmıştır.



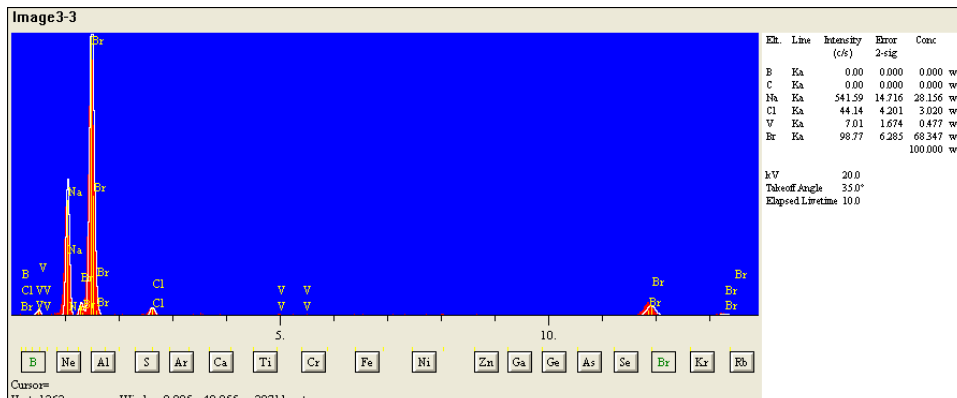
Resim 4.5. 450-8 numunesinin 1000 büyütme ile çekilmiş SEM görüntüsü ve EDS analizi yapılan noktalar



Resim 4.6. 1000 büyütme ile çekilmiş SEM görüntüsündeki 1 numaralı noktadan yapılan EDS analizi

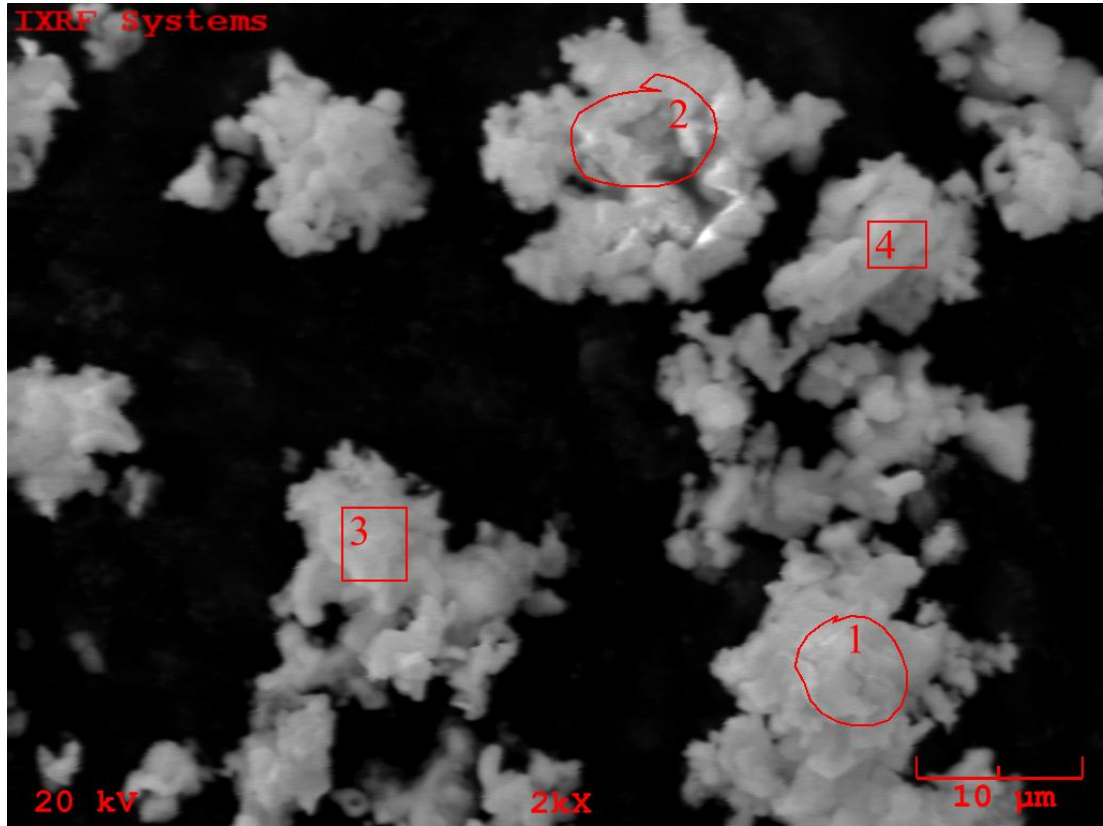


Resim 4.7. 1000 büyütme ile çekilmiş SEM görüntüsündeki 2 numaralı noktadan yapılan EDS analizi

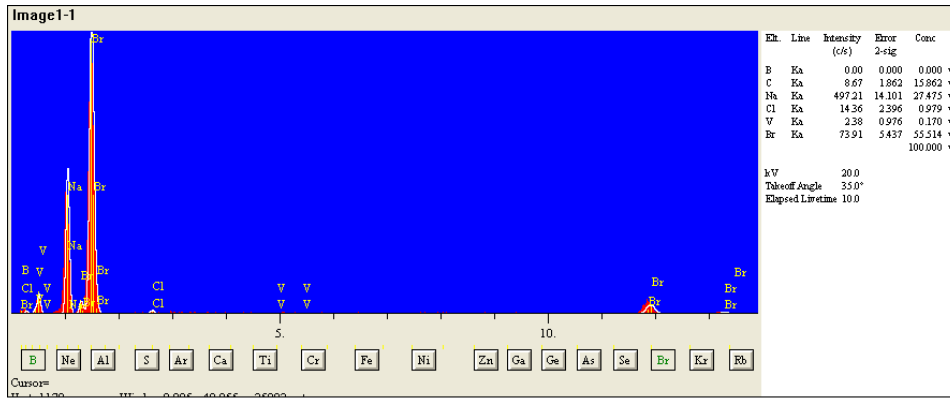


Resim 4.8. 1000 büyütme ile çekilmiş SEM görüntüsündeki 3 numaralı noktadan yapılan EDS analizi

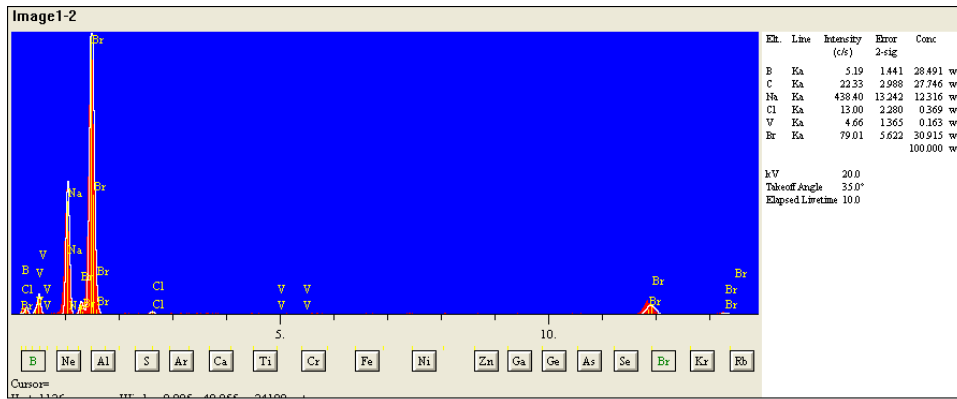
Yapılan EDS analizleriyle yapıdaki B, C, Na, Br, Cl gibi elementler tespit edilmiştir. Bu elementlerin tespiti beklenen bir sonuçtur. Fakat bazı noktalarda bor küçük atomik çapından dolayı cihaz tarafından tespit edilememiştir.



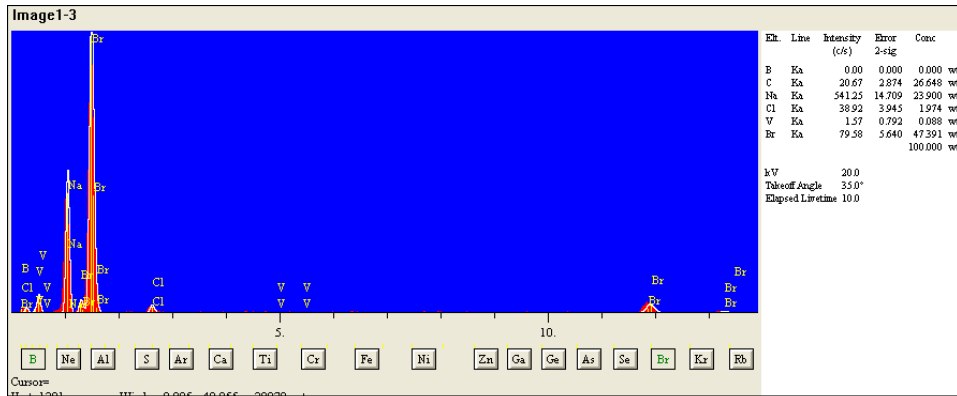
Resim 4.9. 450-8 numunesinin 2000 büyütme ile çekilmiş SEM görüntüsü ve EDS analizi yapılan noktalar



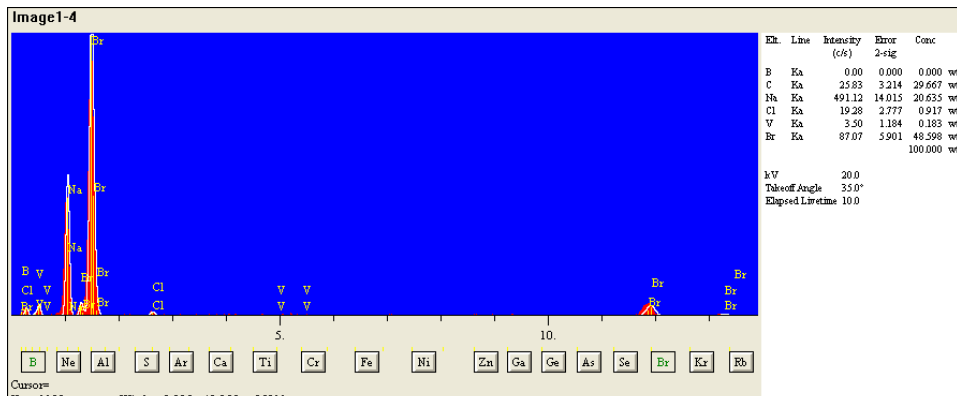
Resim 4.10. 2000 büyütme ile çekilmiş SEM görüntüsündeki 1 numaralı noktadan yapılan EDS analizi



Resim 4.11. 2000 büyütme ile çekilmiş SEM görüntüsündeki 2 numaralı noktadan yapılan EDS analizi



Resim 4.12. 2000 büyütme ile çekilmiş SEM görüntüsündeki 3 numaralı noktadan yapılan EDS analizi



Resim 4.13. 2000 büyütme ile çekilmiş SEM görüntüsündeki 4 numaralı noktadan yapılan EDS analizi

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Deneysel çalışma sonucunda yardımcı indirgenme yöntemiyle toz halinde bor karbür öncül maddesi üretilmiştir.

Bu çalışma boyunca farklı sıcaklık ve tepkime sürelerinde toz ürünler üretilmiştir. Sonuç olarak en uygun parametreler 450°C ve 8 saat olarak belirlenmiştir. Bu numune üzerinde yapılan FT-IR analiziyle 1190 cm⁻¹ dalgaboyunda görülen pik, yapıdaki bor-karbon bağlarının varlığını ispatlamaktadır. 450°C’da diğer tepkime sürelerinde de bu bağın görülmesi, bu sıcaklığın bor karbür öncül maddesinin üretimi için uygun olduğunu göstermektedir.

Yapılan TGA analizi sonucunda 800°C’da başlayan yaklaşık %70’lik kütle kaybı yapıdaki fazla sodyumdan kaynaklanmaktadır. Burada sodyum, üründe bulunan bor-karbon bağlarına saldırmış ve sodyum içeren yapılar parçalanarak kütle kaybına neden olmuştur. Ayrıca serbest haldeki sodyum, kendi kaynama noktası olan 880°C civarında buharlaşarak bir diğer kütle kaybı kaynağı olmuştur. Sodyum bromürün erime sıcaklığı 755°C, sodyum klorürün erime noktası ise 801°C’dur. 750°C’dan sonra görülen endotermik pikler sodyumun buharlaşması, NaBr ve NaCl’ün erimesinden kaynaklanırken ekzotermik pikler ise yukarıda sözü geçen parçalanmanın ürünüdür.

Parçacık boyut analizi sonucunda mikron boyutunda toz ürün elde edildiği görülmüştür. Bu analiz, reaktörden çıkan toz ürün herhangi bir işleme tabi tutulmadan yapılmıştır. Ortalama parçacık çapı 26 µm olarak bulunmuştur ve ikili parçacık boyut dağılımı gözlemlenmiştir.

450-8 numunesinin SEM görüntüleri ile parçacık boyut analizinde elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında, SEM görüntülerindeki parçacıkların ortalama çapının 26 µm’den daha küçük olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, parçacık boyut analizi esnasında meydana gelen topaklaşmadır. Dolayısıyla SEM görüntülerine bakılarak elde edilen tozun ortalama parçacık çapının 26 µm’den daha az olduğu söylenebilir.

450-8 numunesi ve 700°C’da sinterleme yapılan numunelerin XRD analizleri incelendiğinde 450-8 numunesinin amorf yapıda kaldığı, 700°C’da yapılan sinterlemenin ise yapıyı kristal hale getirdiği görülmüştür. Sinterleme işlemi sonunda kristal bor karbür tozu eldesinin mümkün olduğu anlaşılmıştır.

Bütün farklı sıcaklık değerlerinde (400, 450, 500°C) 2 ve 3 saatlik tepkime sürelerinin yetersiz olduğu görülmüştür. Tepkime tamamlanamadığı için reaktörden çıkan ürün içerisindeki sodyum, atmosferik ortamda alev almaktadır ve çoğunlukla reaktörden katı toz ürün alınamamaktadır. 5, 8 ve 10 saatlik çalışmalarda ise tepkimenin tamamlanabildiği gözlemlenmiştir.

Deneylere daha fazla madde miktarlarıyla başladığında basıncın daha yüksek olacağı açıktır. Oluşan yüksek basıncın ürünlerdeki bor-karbon bağı oluşumuna etkisi olmadığı düşünülmektedir [32]. Bu nedenle basınç, bir parametre olarak çalışmalarda yer almamıştır. Fakat daha önce yapılan çalışmalarda basıncın sadece oluşan bor karbürün kristalliğini arttırdığı öne sürülmüştür [32]. Dolayısıyla daha sonraki araştırmalarda farklı basınçlarla çalışmak da mümkündür.

Daha önce yapılan çalışmalara bakıldığında fazla sodyum miktarının bir yandan oluşan bor karbürün kristalliğini arttırırken diğer yandan da tepkime entalpisini absorpladığı ve böylece daha düşük tepkime sıcaklıklarında tepkimenin oluşmasını sağladığı, ayrıca ürün topaklaşmasını önlediği ileri sürülmüştür [32]. Bu çalışmada ise stokiometrik olarak gerekli sodyum miktarının %30 fazlası kullanılmıştır. Fazla sodyum yüzdesinin etkisini incelemek için farklı sodyum miktarlarının parametre olarak kullanıldığı deneysel çalışmalar yapmak mümkündür. Ayrıca sodyum yerine potasyum gibi daha aktif bir alkali metalin kullanılması da tepkime için daha uygun olabilir. Dolayısıyla farklı bir yardımcı indirgeyici ile çalışılabilir.

Bu çalışmada yardımcı indirgeyici olarak sodyum kullanılmış fakat herhangi bir katalizör kullanılmamıştır. Uygun katalizörlerin araştırılması ve bu uygun katalizörler eşliğinde çalışılması tepkime süresini kısaltabilir. Deneylerin demir bir tüp içerisinde gerçekleştirilerek demirin muhtemel katalizör etkisinden faydalanmak da mümkün olabilir.

KAYNAKLAR

1. İnternet : Maden Mühendisleri Odası “Bor raporu”,
http://www.maden.org.tr/genel/bizden_detay.php?kod=109&tipi=5&sube=0
(2003).
2. Karabulut, S. E., “Bor karbür nanopartiküllerin ve karbon nanotüplerin sentezlenmesi ve karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, **Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Konya, 28-29 (2009).
3. Turhan, A., “Borlamanın paslanmaz çeliğin radyasyon zırhlama özelliğine etkisinin araştırılması”, **Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Yüksek Lisans Tezi, Isparta, 26-27 (2008).
4. İnternet : Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü “Bor Elementi Hakkında Genel Bilgiler”, <http://www.boren.gov.tr/icerik.php?id=24> (2011).
5. İnternet : Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü “Bor Elementi Hakkında Genel Bilgiler”, <http://www.boren.gov.tr/icerik.php?id=26> (2011).
6. Gençoğlu, S., “Bor karbür esaslı seramik zırh ve adhesiv aşınma uygulamaları”, Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 5-11 (2006).
7. İnternet : TÜBİTAK “TÜBİTAK Bor Raporu”,
http://www.tubitak.gov.tr/tubitak_content_files/vizyon2023/mm/Ek2h.pdf (2003).
8. Terry, A., R., “Fundamentals of Ceramic Powder Processing and Synthesis 1st ed.”, **Academic Press Inc.**, California, 340-349 (1996).
9. Geçginli, E., “İleri Teknolojik Malzemeler 1st ed.”, **İTÜ Matbaası**, İstanbul, 29-41 (1991).
10. Vilarinho, P. M., “Characterization, Nanofabrication, and Device Application of Functional Materials 1st ed.”, **Kluwer Academic Publishers**, Netherlands, 3-33 (2005).
11. Bengisu, M., “Seramik Bilimi ve Mühendisliği 1st ed.”, **Nobel Yayıncılık**, Ankara, 40-61 (2006).
12. Pierre, C. A., “Introduction to sol-gel processing 1st ed.”, **Kluwer Academic Publishers**, Massachusetts, 1-9 (1998).
13. Eserci, D., “Alümina, zirkonya ve alümina-zirkonya kompozit malzeme üretimi, karakterizasyonu ve etkin difüzyon sabitinin bulunması”, Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 9-15 (2007).

14. Segal, D., "Chemical synthesis of ceramic materials", *Journal of Material Chemisrty*, 8: 1297-1305 (1997).
15. Karşlıoğlu, R., "Kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle SnO_2 kaplamaların üretilmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 13 (2007).
16. İnçal, E., "PVD yöntemi ile kaplanan hss takım çeliklerinin karakterizasyonu ve aşınma dayanımının incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 9-11 (2007).
17. Thévenot, F., "Boron carbide-A comprehensive review", *Journal of the European Ceramic Society*, 6: 205-225 (1990).
18. Cho, N., "Processing of boron carbide", Doktora Tezi, *School of Materials Science and Engineering Georgia Institute of Technology*, 4-5 (2006).
19. Yeşilkaya, B., İbişoğlu, G., "Bor Karbür Ön Fizibilite Etüdü", *Eti Holding A.Ş. Genel Müdürlüğü, Ankara*, 4-5 (2003).
20. Arslan, G., "Bor karbür Al kompozitlerinin üretimi ve karakterizasyonu" Doktora Tezi, *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 23-26 (2001).
21. Alkan, M., "Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi yöntemi ile bor karbür tozu üretimi", *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Yüksek Lisans Tezi, 11-12 (2008).
22. İzmir, A. İ., "Kimyasal buhar çöktürme yöntemi ile bor karbür üretimi", Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 9-10 (2001).
23. Richordson, T.J., "Principles of catalysys development, fundamental and applied catalysis", *Plentium Pres.*, 102-123 (1989).
24. Töre, İ., Ay, N., "Borlu seramiklerin karakterizasyonu", *1. Uluslar arası Bor Sempozyumu Bildiriler Kitabı*, Kütahya, 26-33 (2002).
25. Karaçay, E., "Bor karbür üretimi ve karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 39-84 (2008).
26. Erdik, E., "Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler 3. Baskı", *Gazi Kitabevi*, Ankara, 88-125 (2005).
27. Goodman, S. H., "Hanbook of Thermoset Plastics 2nd ed.", *Noyes Publications*, New Jersey, 193-268 (1998).
28. German, R. M., "Toz Metalurjisi ve Parçacıklı Malzeme İşlemleri", *Türk Toz Metalurjisi Derneği Yayınları*, Ankara, 19-34 (2007).

29. Özer, M., Orhan, M., “Lazer kırınım yöntemiyle zeminlerin tane büyüklüğü dağılımının belirlenmesi genel ilkeler ve örnek hazırlama yöntemi”, *G.Ü.M.M.F. Dergisi*, 22-2: 217-226 (2007).
30. Hesseman, R., “Particle Size Analysis In Ceramics Manufacture”, *International Ceramics*, 1:31-34 (2002).
31. Ergü, B. Ö., “Sol-jel yöntemiyle farklı asit oranlarında alümina-zirkonya kompozit malzeme üretimi ve karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 40-41 (2006).
32. Shi, L., Gu, Y., Chen, L., Qian, Y., Yang, Z., Ma, J., “A low temperature synthesis of crystalline B₄C ultrafine powders”, *Solid State Communications*, 129:5-7 (2003).
33. Karabaş, K., “Bor karbür üretimi”, Yüksek Lisans Tezi, *Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İzmir, 25-34, 69-71 (2006).
34. Rao, M.P.L.N., Gupta, G. S., Manjunath, P., Kumar, S., Suri, A.K., Krishnamurthy, N., Subramanian, C., “Temperature measurements in the boron carbide manufacturing process –A hot model study“, *Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 27:621–628 (2009).
35. Guojian, J., Jiayue, X., Hanrui, Z., Wenlan, L., “Combustion of Na₂B₄O₇ + Mg + C to synthesis B₄C powders”, *Journal of Nuclear Materials*, 393:487–491 (2009).
36. Alizadeh, A., Taheri-Nassaj, E., Ehsani, N., “Synthesis of boron carbide powder by a carbothermic reduction method”, *Journal of the European Ceramic Society*, 24:3227-3234 (2004).
37. Hadian, A.M., Bigdeloo, J.A., “The Effect of Time, Temperature and Composition on Boron Carbide Synthesis by Sol-gel Method”, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 17:44–49 (2008).
38. Yanase, I., Ogawara, R., Kobayashi, H., “Synthesis of boron carbide powder from polyvinyl borate precursor”, *Materials Letters*, 63:91–93 (2009).
39. Khanra, A.K., “Production of boron carbide powder by carbothermal synthesis of gel material”, *Bull. Mater. Sci.*, 30:93-96 (2007).
40. Mondal, S., Banthia, A.K., “Low-temperature synthetic route for boron carbide”, *Journal of the European Ceramic Society*, 25: 287-291 (2004).

41. Zeng, B., Feng, Z., Li, S., Liu, Y., Cheng, L., Zhang, L., “Microstructure and deposition mechanism of CVD amorphous boron carbide coatings deposited on SiC substrates at low temperature”, *Ceramics International*, 35:1877–1882 (2009).
42. Karaman, M., “Chemical Vapor Deposition of Boron Carbide”, Doktora Tezi, *The Graduate School Of Natural And Applied Sciences Of The Middle East Technical University*, Ankara, 13-20, 123-125 (2007).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı: ALP, Erdem
 Uyruğu: T.C
 Doğum Tarihi ve Yeri: 01.03.1985/Ankara
 Medeni Hali: Bekar
 Telefon: 0 (312) 5823544
 e-posta: erdemalp@gazi.edu.tr

Eğitim Bilgileri

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi	2011
Lisans	Gazi Üniversitesi	2008
Lise	Dikmen Yabancı Dil Ağırlıklı Lise	2003

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2009-2010	Uşak Üniversitesi	Araştırma Görevlisi
2010-	Gazi Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

Ulusal Kongrede Yapılan Yayınlar

1. Alp E., Eserci D., ve Cabbar H., C., “Alümina, Zirkonya ve Alümina-Zirkonya Kompozit Malzeme Üretimi, Karakterizasyonu ve Etkin Difüzyon Sabitinin Bulunması”, **9. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi**, Gazi Üniversitesi, Ankara, 669-670, 22-25 Haziran 2010.
2. Karaçay E., Alp E., ve Cabbar H., C., “Bor Karbür Üretimi ve Karakterizasyonu”, **9. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi**, Gazi Üniversitesi, Ankara, 665-666, 22-25 Haziran 2010.

Yabancı Dil

İngilizce