

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DİNAMİK / TERMOKİMYASAL YÖNTEMLE
TiB₂+B₄C KOMPOZİT TOZ ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yunus Emre VATANDAŞ

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

Şubat 2022

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DİNAMİK / TERMOKİMYASAL YÖNTEMLE
TiB₂+B₄C KOMPOZİT TOZ ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yunus Emre VATANDAŞ

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**

**Bu tez .././2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile
kabul edilmiştir.**

Doç. Dr.
Jüri Başkanı

Doç. Dr.
Üye

Yrd. Doç. Dr.
Üye

BEYAN

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

Yunus Emre VATANDAŞ

06.09.2021

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden, aynı titizlikte beni yönlendiren değerli danışman hocam Prof. Dr. Ali Osman KURT'a teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca yapılan deney ve elde edilen sonuçların SEM ve XRD ile karakterizasyonunda yaptığı yardımlarından dolayı Fuat KAYIŞ ve Murat KAZANCI'ya teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteğini esirgemeyen başta aileme ve arkadaşlarıma teşekkürü borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	v
TABLolar LİSTESİ	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
ÖZET	ix
SUMMARY	x
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	4
2.1. Bor Karbür (B_4C) İle İlgili Genel Bilgi.....	4
2.2. Bor Karbür'ün Kristal Yapısı.....	5
2.3. Bor Karbür'ün Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri.....	8
2.3.1. Bor karbür'ün diğer özellikleri.....	10
2.4. Uygulama Alanları	12
2.5. B_4C Üretim Yöntemleri.....	14
2.6. Titanyum Diborür'ün Genel Özellikleri ve Kristal Yapısı	19
2.7. Titanyum Diborür'ün Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri	20
2.8. Titanyum Diborür'ün Üretim Yöntemleri	21
2.9. Titanyum Diborür'ün Kullanım Alanları	23
2.10. B_4C - TiB_2 Kompozitler ve Özellikleri	23

BÖLÜM 3.

DENEYSEL YÖNTEM	26
3.1. Kullanılan Hammaddeler ve Ekipmanlar	26
3.2. Toz Karışım Hazırlama	28
3.3. Granülleme İşlemi.....	28
3.3.1. Manuel granülleme	29
3.3.2. Granülatör cihazıyla granülleme	30
3.4. Dinamik Karbotermal İndirgeme ve Karbotermal İndirgeme İşlemi.....	30
3.5. Karakterizasyon İşlemleri.....	31
3.5.1. FactSage termokimyasal modelleme	31
3.5.2. X ışınları difraksiyon analizi (XRD)	32
3.5.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	33

BÖLÜM 4.

ARAŞTIRMA BULGULARI.....	36
4.1. Stokiyometrik Hesaplamalar ve Termodinamik Modelleme.....	36
4.2. Faz Miktarı Analizi	40
4.3. DKTİ ve KTİ Süreçleri İle B ₄ C-TiB ₂ İkili Kompozit Tozun Üretimi.....	42
4.3.1. Karbon miktarının etkisi	43
4.3.1.1. XRD analizi.....	43
4.3.1.2. SEM analizi.....	45
4.3.2. Dinamik sistemin etkisi.....	46
4.3.2.1. XRD analizi.....	46
4.3.2.2. SEM analizi.....	49
4.3.3. Granül boyutunun etkisi.....	50
4.3.3.1. XRD analizi.....	50
4.3.3.2. SEM analizi.....	52
4.3.4. Manuel karışım ile DKTİ karşılaştırması.....	53
4.3.4.1. XRD analizi.....	53
4.3.4.2. SEM analizi.....	54
4.3.5. Granülleme devrinin etkisi	55
4.3.5.1. XRD analizi.....	55

4.3.6. Çekirdekleştirici (B ₄ C) ilavesinin etkisi	57
4.3.6.1. XRD analizi.....	57
BÖLÜM 5.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	59
5.1. Genel Sonuçlar.....	59
5.2. Öneriler.....	61
KAYNAKLAR	62
ÖZGEÇMİŞ.....	67



SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

B_4C	: Bor Karbür
TiB_2	: Titanyum Diborür
B_2O_3	: Bor Oksit
Ar	: Argon
C	: Karbon
TiO_2	: Titanyum Oksit
$B(OH)_3$	: Borik Asit
DKTİ	: Dinamik Karbotermal İndirgeme
KTİ	: Karbotermal İndirgeme
XRD	: X Işınları Kırınımı Analizi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu

TABLÖLER LİSTESİ

Tablo 2.1. Farklı reaktif veya etkileşim şartlarındaki işlemlerin 10-15mm boyutunda B ₄ C tozunun çözünme oksidasyon davranışına etkisi	8
Tablo 2.2. Bor karbürün bazı fiziksel, elektriksel ve mekanik özellikleri	9
Tablo 2.3. Bor Karbür üreticileri	14
Tablo 2.4. TiB ₂ 'nin fiziksel ve mekanik özellikleri	21
Tablo 3.1. Hazırlanan bileşimlerin mol oranları	28
Tablo 4.1. Referans karışımların (MAUD programı kullanılarak elde edilen) bileşim oranları	41
Tablo 4.2. Karbon monoksit ve bor oksitlerin farklı sıcaklıklarda denge kısmi basıncı / buhar basıncı (termodinamik verilerden hesaplanan basınçlar)	48

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. B - C faz diyagramı	5
Şekil 2.2. Rambohedral B ₄ C birim hücre yapısı.....	6
Şekil 2.3. (a) Safsızlık içermeyen bor karbür kafes yapısı, (b) Safsızlık içeren bor karbür kafes yapısı – mavi noktalar safsızlıkların yapıda boşluk bırakırken izlediği yolu göstermektedir.	7
Şekil 2.4. B ₄ C'ün savunma sanayiinde araç zırhı uygulama örnekleri (İnternet-2). 12	
Şekil 2.5. TiB ₂ 'nin kristal yapısı	20
Şekil 2.6. a) TiB ₂ kristal yapısı b) Ti ve B atomlarının hegzagonal olarak dizilimi. 20	
Şekil 2.7. Bor karbür-titanyum diborür denge diyagramı	24
Şekil 2.8. Bor-Titanyum-Karbon faz diyagramı.....	25
Şekil 3.1. (a) Çin menşeli B ₄ C tozu (b) Alfa Aesar marka TiO ₂ tozu (c) Sigma Aldrich marka TiB ₂ tozu (d) Alfa Aesar marka B ₂ O ₃ tozu.....	27
Şekil 3.2. B ₄ C/TiB ₂ ikili kompozit toz üretim işlemi iş akış şeması.	27
Şekil 3.3. Hafif öğütme için kullanılan agat havan	28
Şekil 3.4. DKTİ'de kullanılan 1 ila 3 mm boyut aralığındaki granüller	29
Şekil 3.5. Eirich marka Mixer EL01 model granülasyon cihazı	30
Şekil 3.6. Karbotermal indirgeme işleminde kullanılan atmosfer kontrollü yatay tüp fırın.....	31
Şekil 4.1. FactSage 7.0 programı ile 2B ₂ O ₃ + 0.28TiO ₂ + 7,42C + Ar reçetesinin 1500°C'de modellenmesi	37
Şekil 4.2. A Reçetesi için serbest enerji (G)- sıcaklık (T) ilişkisi.....	38
Şekil 4.3. Reçete A'nın 1500°C'de DKTİ süreci sonucunda elde edilen XRD.....	39
Şekil 4.4. Karşılaştırmalı biçimde verilen referans karışımların XRD analizleri.....	42
Şekil 4.5. Farklı karbon miktarı içeren reçetelerin 1500 °C'de gerçekleştirilen KTİ işlemi sonucundaki XRD analizleri	44

Şekil 4.6. 1500°C sıcaklıkta, farklı karbon oranlarında (KTİ) işlemi sonucu elde edilen numunelerin SEM görüntüleri (a) Ağ. %27,55 C (b) Ağ. %28,8 C (c) Ağ. %30,1 C	45
Şekil 4.7. 1500°C’de gerçekleştirilen KTİ ve DKTİ işlemleri sonucundaki karşılaştırmalı XRD analizleri	47
Şekil 4.8. 1500°C sıcaklıkta, DKTİ ve KTİ işlemi sonucu elde edilen numunelerin SEM görüntüleri (a) DKTİ işlemi ve (b) KTİ işlemi sonrası elde edilen ürün	49
Şekil 4.9. 1 mm den küçük ve 1-3 mm aralığında elenerek hazırlanan granüllerin 1500°C sıcaklıkta DKTİ işlemleri sonucundaki karşılaştırmalı XRD analizleri	51
Şekil 4.10. 1500°C sıcaklıkta, farklı granül boyutları kullanılarak elde edilen deney sonuçlarının SEM görüntüleri (a) 1-3 mm çap granüller ve (b) 1 mm’den küçük çaplı granüller kullanılarak elde edilen ürünler	52
Şekil 4.11. Manuel olarak karıştırılan %75 B ₄ C - %25 TiB ₂ karışımı (Ref. 3) ve 1500°C sıcaklıkta DKTİ işlemi sonucu aynı oranlarda (%75 B ₄ C - %25 TiB ₂) elde edilen kompozit toz karışımının (Reçete F) karşılaştırmalı XRD analizleri	54
Şekil 4.12. (a) 1500°C sıcaklıkta DKTİ yöntemi kullanılarak üretilmiş (%75) B ₄ C - (%25) TiB ₂ kompozit tozunun SEM görüntüsü (b) manuel olarak (%75) B ₄ C – (%25) TiB ₂ olacak şekilde karıştırılmış kompozit tozunun SEM görüntüsü	55
Şekil 4.13. 4500 Rpm ve 3500 Rpm dönüş hızlarında cihazla hazırlanan granüllerin 1500°C sıcaklıkta DKTİ işlemleri sonucundaki karşılaştırmalı XRD analizleri	56
Şekil 4.14. 1500°C sıcaklıkta gerçekleştirilen deneylerdeki çekirdekleştirici ilavesinin, olmayana göre karşılaştırmalı XRD analizleri	58

ÖZET

Anahtar kelimeler: B_4C , TiB_2 , Kompozit toz, DKTİ süreci, KTİ süreci, Termokimyasal yöntem

Teknik seramikler, ülkemizin önemli araştırmaları arasında yer alan, maliyetin geri planda olduğu ve performansın ön plana çıktığı savunma, havacılık ve uzay uygulamaları gibi alanlarda kullanılmaktadır. Bor karbür (B_4C), karbür esaslı teknik seramik malzemelerinden olup düşük yoğunluk, yüksek erime noktası ve mukavemeti nedeniyle birçok uygulama için tercih edilen önemli bir malzemedir. Titanyum diborür (TiB_2) ise borür esaslı teknik seramik malzemelerden olup yüksek sıcaklık dayanımı nedeniyle kullanım alanı oldukça fazladır.

Her iki malzemenin (B_4C , TiB_2) gerek kaliteli hammadde tozlarının teminindeki zorluklar ve gerekse şekilli parça üretimindeki bazı kısıtlar nedeniyle yaygın kullanılabilirlikleri sınırlanmaktadır. Hammaddelerinin tozlarının pahalı olmasının dışında şekilli parça üretimlerinde basınçlı veya vakumlu pahalı zor sinteleme süreçlerinin kullanılma zorunluluğu vardır. Bu malzemelerin monolitik (tek) fazda sinterlenmesi son derece zordur. Sinterlemede gözeneksiz yapı elde edebilmek, çok yüksek sıcaklıklara ($1800^{\circ}C$ 'yi aşan sıcaklıklara) çıkılmasını gerektirmektedir. Bu nedenle sıvı faz sinterleme veya çok fazlı (kompozit formda) sinterlemeleri önemli oranda üretim avantajı sağlamaktadır. Bu nedenle bu tozların sinterlenebilirliği sağlayacak nitelikte (örneğin kompozit formda) üretilmelerinin önemli faydalar sağlayabileceği değerlendirilerek bu tez başlanılmıştır.

Bu çalışmada kompozit formda B_4C - TiB_2 tozunun yenilikçi bir yöntem olan dinamik / karbotermal indirgeme (DKTİ) yöntemi kullanılarak üretimi araştırılmıştır. B_4C - TiB_2 kompozit sisteminde TiB_2 , bu sistemin sinterlenmesini kolaylaştırmaktadır. Bu nedenle bu çalışmada B_4C – TiB_2 kompozit tozunun tek aşamalı olarak ve ticari olarak üretilen tozlara kıyasla daha ince taneli yapıda ve ekonomik olarak üretilebilirliği üzerine odaklanılmıştır. Bu kapsamda, B_4C - TiB_2 ikili toz karışım sistemi, bor oksit (B_2O_3), karbon karası (C), titanyum oksit (TiO_2) ve minör katkıları ile çekirdekleştirici etkisi yapan B_4C tozları kullanılarak farklı parametrelerde argon atmosferi altında tek aşamalı olarak DKTİ yöntemi ile üretilebilmiştir. DKTİ ile kompozit formda toz üretimi ilk kez ve B_4C ve TiB_2 ikili sistemi için denenmiş ve başarılı sonuçlara ulaşılmıştır.

PRODUCTION OF B_4C + TiB_2 CERAMIC COMPOSITE POWDER WITH DYNAMIC CARBOTERMAL REDUCTION

SUMMARY

Keywords: B_4C , TiB_2 , Composite powders, DCR Process, CR Process Thermochemical method

Technical ceramics materials are used in defense, aviation and aerospace applications where cost is secondary and the performance is among the most important. Boron carbide (B_4C) is a carbide based technical ceramic powder and is preferred for many applications due to its low density, high melting point and strength. Titanium diboride (TiB_2), is made of boride-based technical ceramic materials and has found usage area because of its high temperature resistance.

However, both materials are expensive to obtain and are not easily accessible due to existing production technologies, this limiting their widespread use. Apart from the raw materials, another reason for these materials being expensive is the necessity to use expensive sintering processes and it is extremely difficult to sinter them in the monolithic phase. The ability to achieve a non-porous structure requires to have very high temperatures (temperatures above $1800^{\circ}C$).

In this study, an innovative method, dynamic / carbothermal reduction (DCR) and in addition carbothermal reduction (CR) was used in synthesizing B_4C - TiB_2 composite system, where TiB_2 facilitates sintering of this system. Therefore, this study focuses on production of high quality (high purities, fine and uniaxial grains of homogeneous size distributions) of B_4C - TiB_2 composite powder. In this context, the B_4C - TiB_2 binary system was produced by using single-stage DCR technique under argon atmosphere at different parameters using boron oxide (B_2O_3), carbon black (C), titanium oxide (TiO_2) and with minor amount of B_4C additives. Powder production in composite form has been tried with DCR method for the first time for B_4C and TiB_2 binary composite powder system and successful results have been achieved.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Teknolojinin gelişmesiyle birlikte dünyanın dört bir yanında kullanılmakta olan silah ve mühimmatların yıkıcı etkileri de artmaktadır. Bunun bir sonucu olarak zırh teknolojilerinde kullanılan malzemelerin de güçlendirilmesi ve geliştirilmesi ile birlikte ekonomik olarak da gelir elde edilebildiği için daha büyük önem kazanmıştır. Hali hazırda bu ürünlerin elde edilmesinde kullanılan hammaddeler (teknik seramik tozları) ithal edilerek ülkemizde kullanılmaktadır.

Bor madeni bilindiği üzere ülkemiz açısından büyük bir öneme sahiptir. Dünya'daki bor rezervlerinin büyük bir kısmı (%73) Türkiye'de bulunmaktadır (İnternet-1). Bor madeninin birçok kullanım alanı vardır. Ülkemizde de kullanım alanı günden güne genişlemektedir. Bununla birlikte yüksek katma değerli bor bileşiklerinin ülkemizde üretimi hususu halen önemli bir çalışma alanı olup araştırılması gereken konular arasındadır. Bu tez çalışması ile de yerli bor kaynağı kullanılarak ülkemizde daha çok savunma sanayisinde zırh teknolojilerinde kullanılmakta olan B_4C ve TiB_2 gibi malzemelerin hammaddelerinin/tozlarının kompozit formda üretilebilirlikleri araştırılmıştır.

Bor karbür (B_4C) karbür esaslı teknik seramik tozlardan olup düşük yoğunluk, yüksek erime noktası, mükemmel termal ve kimyasal kararlılığı ve yüksek mukavemeti nedeniyle birçok uygulama için tercih edilen bir malzemedir (Çolak ve Turhan, 2019: 10). Titanyum diborür (TiB_2) ise borür esaslı teknik seramik malzemelerden olup yüksek sıcaklık dayanımı nedeniyle kullanım alanı bulmuştur. Titanyum diborür (TiB_2), yüksek sıcaklık yapısal uygulamalar ve aynı zamanda yüksek sıcaklık nükleer reaktörlerdeki kontrol çubuğu elemanları için aday malzemelerden biridir (Akkurt ve ark., 2019: 11).

Ancak her iki malzeme de mevcut üretim teknolojileri nedeniyle yüksek maliyet ile elde edilebilmekte ve kolay erişilebilir olmaması nedeniyle de yaygın kullanım alanı bulamamaktadır. Bununla birlikte maliyetin geri planda olduğu ve performansın ön plana çıktığı savunma, havacılık ve uzay teknolojileri uygulamaları gibi alanlarda bu malzemeler kullanılmakta ve kullanımları artarak devam etmektedir. Hammaddenin dışında bu malzemelerin pahalı olmasının diğer bir sebebi ise özel ve pahalı sinterleme süreçlerinin kullanılması zorunluluğudur. Bor karbür'ün monolitik fazda sinterlenmesi son derece zordur. Bu durum maliyetin artmasına da önemli oranda katkı sağlamaktadır. Gözeneksiz yapı elde edebilmek, çok yüksek sıcaklıklara çıkılmasını ve basınçlı veya vakumlu sinterleme sistemlerinin kullanılmasını zorunlu kılmaktadır. Benzer durum Titanyum diborürün üretimi için de geçerlidir.

B_4C - TiB_2 ikili toz karışım sisteminin, kompozit formda kullanımı ile sinterleme sonrası mikro yapısal, mukavemet ve tokluk gibi istenilen mekanik özelliklere ulaşılmaktadır (Gao ve ark, 2016: 9). Ayrıca B_4C 'nin monolitik fazda sinterlenmesi son derece zordur fakat $B_4C - TiB_2$ ikili kompozit sisteminde TiB_2 , bu sistemin sinterlenmesini kolaylaştırmaktadır (Wang ve ark, 2014: 9; Liu ve ark, 2017: 25; Gao ve ark, 2016: 18). Ek olarak hem B_4C hem de TiB_2 tanelerinin DKTİ/KTİ işlemleri sırasında her bir parçacığın, diğer parçacığın büyümesi üzerinde bir sabitleme etkisinin (pinning effect) olduğunu göstermiştir. Bu durum sinterleme sonrası tane boyutlarının ince olmasına da neden olmaktadır (Liu ve ark, 2018: 20). Dinamik karbotermal indirgeme (DKTİ) ve statik karbotermal indirgeme (KTİ) yöntemleri ile üretilen tozlar, ticari olarak üretilen tozlara kıyasla, daha kaliteli (yüksek safiyetlerde, eş eksenli ve homojen tane boyut dağılımlarında) ve daha ince taneli olarak elde edilmektedir (Mutlu, 2017: 16; Doğrul, 2018: 12; Özdemir, 2019: 48).

Teknik seramik tozların kompozit formda kullanımı yaygın olmakla birlikte kompozit toz üretimi ile ilgili çalışmalar son derece sınırlıdır. Bunun temelde iki nedeni vardır. Birincisi istenilen karışım oranlarının hassas bir şekilde saf tozlar kullanılarak rahatlıkla sağlanabilmesindeki kolaylıktır. İkincisi istenilen karışım oranlarına sahip ise kompozit formda tozların üretimindeki zorluklardır. Birinci durumda saf başlangıç tozlarının tedariki pahalıdır ve ayrıca elde edilen tozların

homojen formda karışımları uzun zaman almakta ve ilave maliyetler getirmektedir. İkinci durumda ise toz üretimi için kullanılan teknikler hassas karışım oranına ulaşılması adına etkili sonuç verememektedir.

Bu nedenle teknik seramik tozların tek fazlı üretimi için uygunluğu bilinen DKTİ tekniğinin kompozit formda toz üretiminde de etkili olabileceği düşünülmüş ve bu amaçla bu tez çalışmasında B_4C , TiB_2 karışım tozlarının belirlenen oranlarda üretim denemeleri başarılı bir şekilde gerçekleşmiştir. Bununla ilgili veriler tezin bulgular (Bölüm 4) ve sonuçlar (Bölüm 5) kısmında sunulmuştur.



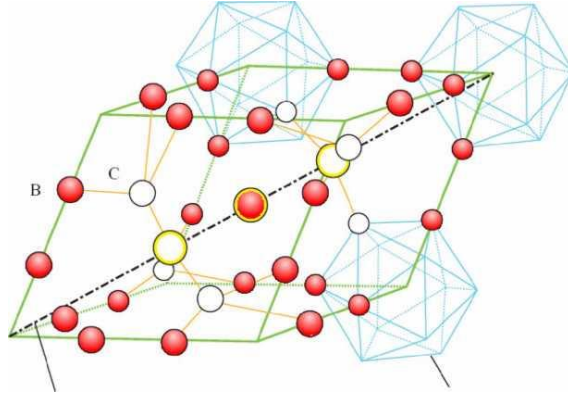
BÖLÜM 2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Bor Karbür (B_4C) İle İlgili Genel Bilgi

B_4C en değerli ve metalik olmayan (Al_2O_3 , SiC , Si_3N_4 , elmas ve kübik BN gibi) sert malzemeler grubuna dâhildir (Arslan, 2001: 20). Bor/Karbon oranı 3,8'den 10,4'e kadar; teknik bor karbür için aşağı yukarı değer aralıkları ise, 3,9'den 4,3'e kadar değişmektedir (tipik bor/ karbon oranları 4,0-4,1'dir). Bor karbür en önemli metal olmayan gruba aittir, sert ve işlenmesi zor malzemedir. Yüksek ergime sıcaklığı, yüksek sertlik, yüksek yoğunluk, üstün bir biçimde kimyasal ürünlere direnç ve yüksek mekanik özellikleri nedeniyle günümüzde ileri teknolojinin önemli bir ürünüdür (Arık ve Süleyman, 1996: 250). Bor karbür bileşiği ilk olarak 1858 yılında keşfedilmiştir (Thévenot, 1990: 19). Joly 1883'te sırasıyla B_3C ve B_4C bileşiklerini ve 1894'te de Moissan aynı bileşikler üretti. "Stokiyometrik" B_4C formülü ise ancak 1934 yılında ortaya çıkmıştır (Arslan, 2001: 74).

Bor karbür, metal olmayan malzemelerden elde edilen elmas ve kübik bor nitrürden sonra dünyada mevcut olan en zor işlenen malzemelerin başında gelir. Yüksek ergime noktası, yüksek sertliği, üstün mekanik özellikleri, düşük yoğunluğu, kimyasal etkilere direnci, yüksek nötron emme kesiti nedeniyle tercih edilen yüksek teknoloji ürünü bir seramiktir (Cihangir, 2009: 36). Bor karbür çoğunlukla nükleer reaktörlerde, hafif zırh imalatında ısıya dayanıklı malzeme olarak kullanılmaktadır (Geçkinli, 1992: 19).

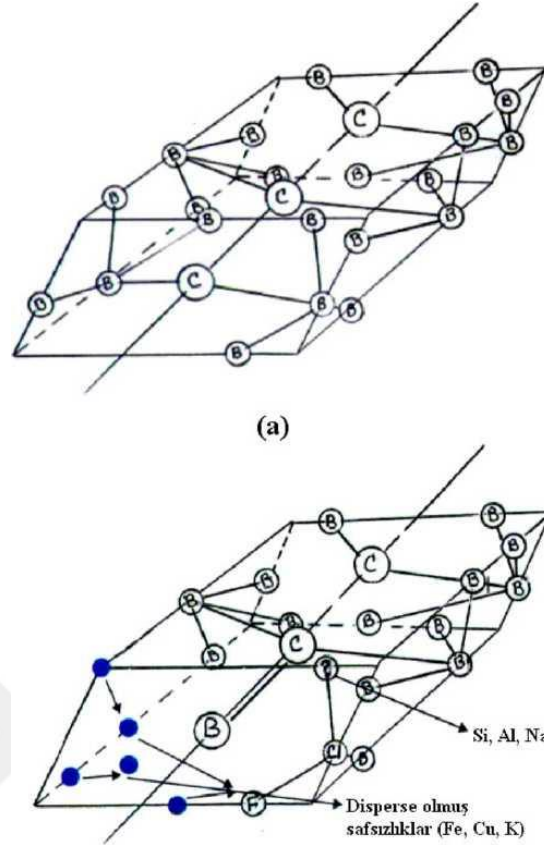
Bor karbür bilinen en kararlı bileşiklerden biridir. Asitler ve bazlarla kolayca tepkimeye girmemektedir (Emrulloğlu, 1999: 40). Bilinen diğer birçok karbür ve nitrür buharlaşma yoluyla bozulma eğilimi gösterirken, bor karbür; $2450^{\circ}C$ 'de eriyerek sıvı faz oluşumu gösteren ender bileşiklerden biridir (Kuşoğlu, 2004: 48).



Şekil 2.2. Rambohedral B₄C birim hücre yapısı (Hadian ve Bigdeloo, 2008).

Bor içeriği yükseldikçe, ikosahedradaki karbon korunur ve her zincirdeki karbonlardan biri bor ile değiştirilmektedir. %13,3 mol C içeren bor bakımından zengin yapıda B₁₃C₂, bir miktar B₁₁C ikosahedrallar, C-B-B zinciri oluşturarak B₁₂C ikosahedrasına dönüşmektedir (Srinivasan ve Rafaniello, 1997: 11). B/C stokiyometrisi, bor karbürün mekanik özellikleri açısından büyük önem taşımaktadır. Bor karbür bileşiklerinde yüksek verim sağlamak için B/C oranı kontrol edilmelidir (Weimer, 1997: 35).

Bor/karbon oranına ek olarak, hammaddeden gelen ve saflığı bozan maddeler, bor karbür bileşiğinin birim kafes yapısını da etkilemektedir. Abramshe (2006: 15), çalışmasında 100 ppm ve üzerindeki safsızlıkların hammadde bileşimindeki bor karbür yapısı üzerindeki etkisini araştırmıştır. Kullanılan hammaddeler karışımında istenmeyen elementler arasında yer alan kalsiyum, manganez, sodyum ve silikon kristalleri kristal kafes yapısını genişletmiş ve diğer safsızlıkların sertlik ve kırılma seviyesi üzerinde olumlu bir etkiye sahip olmadığı anlaşılmıştır. Safsızlıklar, tane büyümesi sırasında bor karbür gövdesine katılmış ve kristal yapının genişlemesine neden olmuştur. Nihai toz ürününü yapıdaki boşluklara ve gözenekliliğe daha duyarlı hale getirmekte ve istenen yoğunlukta zırh üretimini engellemektedir (Alkan, 2008: 74). Bor karbür'ün birim kafesindeki saflığı bozan maddelerin dağılımı şematik olarak Şekil 2.3.'de verilmiştir.



Şekil 2.3. (a) Safsızlık içermeyen bor karbür kafes yapısı, (b) Safsızlık içeren bor karbür kafes yapısı – mavi noktalar safsızlıkların yapıda boşluk bırakırken izlediği yolu göstermektedir (Karakaş, 2006).

Karbon atomu üçlü atomik zincirde ve ikosahedral kısımda bulunur. Tetragonal (sp) hibritleşmeleri nedeniyle merkezi atomu bor olan zincirin diğer iki ucunu doldururlar (CBC zinciri). Bazı istisnai durumlarda iyonize karbon atomları merkezde olabilmektedir. Bağlanma kriterlerine göre ikiye kadar atom ikosahedrale katılabilir. Bor ikosahedralinin, termodinamik olarak kararlı bir kapalı kabuk (closed-shell) yapışım oluşturmak için iki elektrona ihtiyaç duymaktadır. Bu elektronlar karbon atomları tarafından sağlanmaktadır (Kuşoğlu, 2004: 33).

Bor karbür için kabul edilen en bilinen model, B_4C ikosahedrali ile C-B-C interikosahedral birimleri arasındaki zincirdir. Bu yüzden, bor atomlarının farklı konumlanması, yapı bakımından iki farklı fazın oluşmasını sağlamaktadır. Bunlar $B_{13}C_2$ veya B_{12} 'dir (CBC). Bor atomunun bir ikosahedraldeki karbon atomu ile ikamesi bir B_4C (CBC) yapısı oluşturmaktadır. $B_{13}C_2$ ile karşılaştırıldığında, $B_{13}C_2$ ısı kararlılık açısından daha iyi olup, sistemin tek normal ergiyen fazıdır. Bu fazların

oluşum sıcaklığı üzerine yapılan çalışmalar, B_nC (CBC) fazının 1800 °C'nin altında gerçekleşmediğini ve 2500°C'nin üzerinde meydana gelmesinin mümkün olduğunu ortaya koymuştur. Yapı içerisinde bulunabilecek aşın borun, HNO_3 ve başka kimyasallarla uzaklaştırılamaması B_4C ile B arasında bir çözünürlük olduğunu ortaya çıkarmıştır (Karabaş, 2006: 74).

2.3. Bor Karbür'ün Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri

Yapının standart entalpisi 9,3 ve 17,1 kcal/mol arasındadır. Asit ve bazlarla kolayca reaksiyona girmemektedir. Bununla birlikte, $HF-H_2SO_4$ ve $HF-HNO_3$ karışımlarında çok uzun süre boyunca yavaş yavaş çözünmektedir. Sıcak ortamda $HNO_3 - H_2SO_4 - HClO_4$ gibi asitlerle oksitlenebilmektedir. Küçük boyutlu bor karbür tozları nemli havada veya oksijenle yavaşça oksitlenebilir ve zamana bağlı olarak parçacık yüzeyinde B_2O_3 , HBO_3 veya H_3BO_3 filmi oluşmaktadır (Karabaş, 2006: 78).

1000°C'de başlayan B_4C ; demir, titanyum, zirkonyum, nikel, alüminyum ve silikon gibi metallerle reaksiyona girerek bor ve karbür oluşumuna yol açmaktadır.

Bilinen en kararlı bileşiklerden biri olan bor karbür, asitler ve bazlar ile kolayca reaksiyona girmemektedirler. $HF-H_2SO_4$ veya $HF-HNO_3$ asit karışımlarına uzun süre maruz kaldıklarında çok az çözünme göstermektedirler. Dahası, çok küçük tane boyutlarına sahip bor karbür tozları nemli havalarda biraz oksitlenmekte ve yüzey tabakasında bor oksit, borik asit filmi oluşabilmektedir (Srinivasan ve Rafaniello, 1997: 49). B_4C 'ün kimyasallarla etkileşimi ve oksidasyon davranışı Tablo 2.1.'de verilmiştir.

Tablo 2.1. Farklı reaktif veya etkileşim şartlarındaki işlemlerin 10-15mm boyutundaki B_4C tozunun çözünme oksidasyon davranışına etkisi (Akhtar and Pratsinis, 1997).

Reaktif	Etkileşim Şartları	Çözünen miktar (% ağı.)
Mineral asitleri	Kaynatma	10
Alkali çözeltiler	Kaynatma	10
O_2	1273 K	>50
Cl_2	1273 K	>50
Br_2	-	0

B₄C en kararlı bileşiklerden biridir. İnce yapılı B₄C tozları nemli bir ortamda yavaş yavaş oksitlenmektedir; oksijen ve nem miktarı zamanla artmakta ve toz yüzeyinde B₂O₃, HBO₃ veya H₃BO₃ gibi fazlar oluşmaktadır. Sıcak preslenmiş numunelerin oksidasyonu, oksitleyici bir ortamda 600 °C'de başlar ve soğutma sırasında ince bir amorf B₂O₃ tabakası oluşumuna neden olmaktadır. 1200 °C'ye kadar, oksit tabakasındaki iyonların difüzyonu nedeniyle oksidasyon kinetiği yavaştır (Arslan, 2001: 22).

Bor karbürün bazı fiziksel, elektriksel ve mekanik özellikleri Tablo 2.2.'de verilmiştir.

Tablo 2.2. Bor karbürün bazı fiziksel, elektriksel ve mekanik özellikleri (Thévenot, 1990 19).

Özellik	Değer
Yoğunluk (g/cm ³)	2,51
Ergime Sıcaklığı (°C)	2445
Sertlik (Knoop100g) (kg.mm ⁻²)	2900-3580
Kırılma Tokluğu (MPa.m ^{-1/2})	2,9 – 3,7
Elastik Modülü (GPa)	427
Elektriksel İletkenlik (25°C'de) (S)	140
Isı İletkenliği (25°C'de) (W/m.K)	0,065
Isıl Genleşme Katsayısı x10 ⁻⁶ (°C)	5
Isıl Nötron Emme Kesiti (barn)	600
Molekül Ağırlığı (g/mol)	55,25
Kristal Yapısı	Rambohedral

Sıcak preslenmiş veya sinterlenmiş bor karbürün hemen hemen bütün mekanik özellikleri, safsızlıkların orana (özellikle Al, Si, C) ve dağılımına, gözenek miktarına ve tane boyutuna bağlıdır, bor karbürün mukavemeti literatürde 300-500MPa arasında belirtilmektedir. Ayrıca, serbest karbonu bağlamak için eklenen bor atomlarının mukavemeti arttırdığı ve bor karbür katı çözeltisindeki karbon miktarı yükseldikçe de dayanımın arttığı bulunmuştur (Thévenot, 1990: 19).

B_4C , asal ve oksitleyici ortamlarda oda sıcaklığı direncini 1100 °C'ye kadar koruyabilmektedir (Alp, 2011: 16). Bununla birlikte, bilhassa oksitleyici bir ortamda 1200 °C'den yüksek sıcaklıklarda meydana gelen fazla oksidasyon (B_2O_3 'ün meydana gelmesi) nedeniyle, mukavemet tamamen kaybolmaktadır. Bor karbürlerin oksidasyon direnci, Si ve Al ilavesiyle geliştirilebilir, böylece 1400°C'ye kadar nispeten daha yüksek mukavemet değerleri elde edilmektedir (Alp vd., 2013: 74).

Özetlemek gerekirse, monolitik bor karbürü basınçsız ve sinterlemeyi kolaylaştıran katkı maddelerinin yokluğunda sinterlemek zordur. Sinterlemeyi kolaylaştıran katkı maddeleri kullanılarak bile %100 yoğun bir malzeme elde edilememektedir. Sıcak izostatik presleme oldukça maliyetli bir yöntem şeklindedir. Bu nedenle, sıcak presleme, sinterlenmesi zor malzemeler için en yaygın kullanılan yoğunlaştırma yöntemidir (Bakan vd., 2019: 39).

2.3.1. Bor karbür'ün diğer özellikleri

1. Sertlik

Literatürde bor karbür bileşikleri için belirtilen sertlik değerleri 20 GPa ila 78 GPa arasında değişmekle birlikte, B_4C bileşimi için genel kabul gören Vickers sertliği 32 GPa civarındadır (karşılaştırma açısından nitrürlenmiş çeliğin sertliği yaklaşık 21 GPa'dır). Elmas ve kübik bor nitrürden sonraki en sert malzeme bor karbürdür. Karbon içeriğinin sertlik üzerindeki etkileri konusunda farklı sonuçlar önerilmektedir. Yüksek sıcaklık sertlik ölçümlerinde, 1300 °C'ye kadar sıcaklıklar için sertlikte bir azalma tespit edilmektedir. Basınçsız şartlar altında sinterlenmiş numunelerde 200 gr yükle yapılan sertlik ölçümleri ortalama 25.5GPa sertliğe sahipken sıcak presleme ile üretilmiş numunelerde ortalama 29 GPa sertlik değeri elde edilmiştir (Alaca, 1999: 24).

2. Aşınma Direnci

B_4C 'nin aşınma direnci de yüksek sertliği nedeniyle çok yüksektir. Bir fikir vermesi açısından diğer sert malzemelerle aşınma direnci mukayese edildiğinde elmas 0,613

ile bağıl ölçeğin en üstünde yer alırken B_4C 0,422 ve SiC 0,314 ile aynı ölçekte yer almaktadır (Alaca, 1999: 85).

3. Yoğunluk

Bilinen bazı B_4C stokiyometrik ara bileşikler hesaplanırken, B_4C için yoğunluk değerleri 2.52 gr/cm^3 , $B_{13}C_2$ için $2,488 \text{ gr/cm}^3$ ve $B_{10}C_5$ için $2,465 \text{ gr/cm}^3$ tür (Emrulloğlu, 1999: 42). Elementel borun atom ağırlığı karbonunkinden daha az olduğundan, yapıdaki bor miktarındaki artışla yoğunluğun azalması beklenen sonuç olmalıdır. Bilinen bir stokiyometrik yapı için ölçülen yoğunlukların teorik değerleri aşması, safsızlık olarak demir ve alüminyum gibi daha ağır metallerin olduğunu göstermektedir (Alaca, 1999: 29).

4. Elektriksel Direnç

Elektriksel direnci, grafit ve SiC 'e benzer değişimler göstermektedir. Silikon karbür için oda sıcaklığında özgül elektrik direnci $0,2-10 \Omega.cm$ arasında değişirken, bor karbür $0,1-10 \Omega.cm$ arasındadır. Oda sıcaklığında $10 \Omega.cm$ elektrik direnci gösteren saf bor karbürün direnci, $1600^\circ C$ de $0.2 \Omega.cm$ değerine kadar bir düşüş göstermektedir. Bor karbür - ayrıca silikon karbüre kıyasla daha yüksek akış hızı özelliğine sahiptir. Yoğunluk ve diğer özelliklere benzer şekilde, elektrik iletkenliği bor / karbon oranına bağlı olarak değişmektedir (Alaca, 1999: 31).

5. Mekanik Özellikler

Yüksek sertlik ve erime noktasının yanı sıra bor karbürün mekanik özellikleri de önem arz etmektedir. Bor karbür, bilhassa mukavemet-yoğunluk oranı göz önüne alındığında ideal bir malzemedir. Güçlü kovalent bağlarla kristal yapıdaki atomların bağlanması, yüksek mukavemetin bir ölçütüdür. Ölçülen mukavemet değerleri sıcak presleme sıcaklığına ve mikroyapı stokiyometrisine bağlıdır. Karışıma az miktarda bor eklenmesi mikro yapıda serbest karbonu ortadan kaldırır ve mukavemet artışı sağlamaktadır. Sıcak preslenmiş numuneler $300-500 \text{ MPa}$ aralığında eğilme dayanımı gösterse de bu değerler sinterleme sonrası HIP işlemi yapılmış numunelerde $150-350 \text{ MPa}$ aralığına karşılık gelmektedir. Bu değerlerin yalnızca

basıncısız sinterlemeye tabi tutulan örneklerden daha yüksek olması doğaldır (Karabaş, 2006: 32). Yüksek sıcaklıklarda sertliğin azalmasına paralel olarak, azot gazı altında 1500 °C'ye kadar mukavemet azalması gözlenmemektedir. Öte yandan, havadaki 600 ila 1000 °C arasındaki eğme deneyleri, B₄C'nin oksidasyonu nedeniyle mukavemette bir azalmaya yol açmaktadır. Yapıya Si ve Al katkı maddelerinin eklenmesi oksidasyonu önlemekte ve havadaki yüksek sıcaklık mukavemet değerinin iyileştirilmesine yardımcı olmaktadır (Alaca, 1999: 33).

2.4. Uygulama Alanları

Yüksek sertliği ve son derece iyi aşınma direnci nedeniyle, B₄C kumlama, su jeti ve benzeri uygulamalarda kullanılmaktadır. Elmasa göre çok daha ekonomik olduğu için düşük yoğunluk ve yüksek mukavemet avantajı ile kaba leplemede aşındırıcı olarak ve savunma sanayinde zırh malzemesi olarak kullanılmaktadır. Nötron absorblama özelliği sebebiyle nükleer enerji santrallerinde radyasyondan korunmak için ve yüksek mukavemeti ile avantajlı olan B₄C malzemeler, nötron emme özelliği nedeniyle yüksek sıcaklık direncini göz önünde bulundurarak bir refrakter malzemesi olarak geniş bir kullanım alanına sahiptir (Cengiz, 2016: 21).



Şekil 2.4. B₄C'in savunma sanayiinde araç zırhı uygulama örnekleri (İnternet-2).

Kullanım alanlarını şöyle sıralayabiliriz;

Zırh yapımında: Bor karbür esaslı bir zırh sisteminin geleneksel sistemlerden %20 daha hafif olması, günümüz tanklarında ve helikopterlerinde daha kolay hareket ve manevra kabiliyeti oluşmasını sağlamaktadır (Pierson, 1996: 47).

Nükleer Reaktörlerde: Bor karbürün en yaygın kullanımlarından biri, nükleer santrallerde radyasyondan korunma için yakıt yükleme çubuğu olarak kullanılmasıdır. Ag - In - Cd alaşımı ve bor karbürden yapılan malzemeler günümüzün nükleer santrallerinin %95'inde kontrol çubuğu olarak kullanılmaktadır. Bor karbürün nötron absorblama kabiliyeti, bor izotopundan kaynaklanmaktadır. Nükleer amaçlar için kullanılan bor karbür, yüksek miktarda bor içermelidir. Bu sınırlar içerisinde kalan bor karbür tozları tane boyutuna göre sınıflandırılmaktadır (Alaca, 1999: 36).

Refrakter malzeme olarak: Magnezya - karbon refrakterlerin deantioksidant katkısı olarak kullanılmaktadır.

ABD'de 2002 yılında toz bor karbür tüketimi yıllık 200 tonun üzerindedir. 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 (Gençoğlu, 2006: 52).

Devlet İstatistik Kurumu'na (DİE) göre, Türkiye 1995'ten 2002'ye kadar 8 yıllık dönemde yaklaşık 15 ton bor karbür ithal etti ve bunun için yaklaşık 520 bin ABD doları ödemiştir. Ülkede birincil bor karbürün endüstriyel üretiminin olmadığı dönemde (sadece 1996 ve 2001'de); aracılık hizmetleri, ara ürünlerin işlenmesi vb. yollarla 8100 kg bor karbür ihraç edilmekte, bu da yaklaşık 12.581 ABD dolarına tekabül etmektedir (Kalafatoğlu ve Örs, 2003: 16). Dünyada ve Türkiye'de başlıca bor karbür üreticileri Tablo 2.3.'te gösterilmiştir.

Tablo 2.3. Bor Karbür üreticileri (Altun, 2005).

BÖLGE/ULKE	ÜRETİCİ
<i>KUZEY AMERİKA</i>	
Amerika Birleşik Devletleri	American Elements Co.
	Boride Products
	Ceradyne Inc.
	Cercom Inc.
	Eagle Pitcher Tech.
	Elektro Abrasives
	Exolon
	Washington Mills Electro Minerals Co.
<i>AVRUPA</i>	
Almanya	Wacker Chemie GmbH-ESK (2004 yılında ABD'li Ceradyne firmasının satın alınmıştır)
	A.C. Starck Group
	Elektroschmelzwerk Kempton GmbH
İngiltere	Sintec Ceramic
Türkiye	Büyükmihci Bor Teknolojileri A.Ş.
<i>ASYA</i>	
Hindistan	Boron Carbide India
Çin	Harwest Trading
	Mudanjiang Jingangzuan Boron Carbide Co.
Japonya	Denki Kagaku Kogyo

2.5. B₄C Üretim Yöntemleri

B₄C tozu üretim süreç reaksiyonu endotermiktir, her mol için 1812 kJ veya 9,1 kWh / kg enerji gereklidir. Bu enerji, Elektrik Ark Fırınlarında genellikle 1500-2500°C sıcaklıklara çıkılması gerektiği anlamına gelmektedir. Başka bir deyişle, bir ton bor karbür üretimi için gereken enerji 9100 kWh'dir. Dört birim hammadde kullanarak bir birim B₄C elde etmek mümkündür (Karaçay, 2008: 33). B₄C'nin literatürde geçen birçok üretim yöntemleri mevcuttur. Ticari B₄C üretimi, B₂O₃ ve karbon kullanılarak bir elektrik ark ocağında karbotermal yöntemle gerçekleştirilir. Ek olarak, bor ve karbon tozunun elementler halinde reaksiyonu ve bor halojenürlerin hidrojen ve hidrokarbonlarla reaksiyonu ile de B₄C üretiminin mümkün olduğu literatürde açıklanmaktadır (Cihangir, 2009: 35).

Karbotermal indirgeme ile üretim şeklinde, reaksiyonun gerçekleşmesi için Gibbs serbest enerji değeri negatif olmalıdır. Bu yüzden, ticari uygulamalar gibbs serbest

enerji değerinin negatif olduğu minimum sıcaklık değerinin üzerinde gerçekleşmek zorundadır. Genel olarak karbotermal reaksiyonu devam ettirmek için; oluşan reaksiyonun tamamı için entalpi değişimini sağlayacak sıcaklığı, reaksiyon için gereken minimum sıcaklığı ve reaksiyon sonucunda oluşan CO/ürünün molar oranının sürekli olarak izlenmesi gerekir (iek ve Karaahmet, 2018: 33).

Son yıllarda gelişen diğer yöntemler arasında; SHS yöntemi yüksek performans değerlerine sahiptir; refrakter, kesici alet, çok sert aşındırıcı ve benzeri borid, karbür, nitrür ve silika gibi geçiş metali bazlı bileşiklerin üretimi için son derece uygundur (veoğlu, 1997: 41).

1. Karbotermal indirgeme yöntemi ile bor karbür tozu retimi

Karbotermal indirgeme; karbür, bor veya nitrür seramik tozlarının üretiminde kullanılan seramik tozu üretim yöntemidir. Karbrlar, karbon ve metal oksitler arasındaki reaksiyonla oluşturulur. B₄C tozunun sentezi için bir metal oksit ve karbonun yanı sıra bor kaynağı olarak elementel bor veya bor içeren bir karbon kaynağı kullanmak gerekir. Tüm karbotermal redüksiyon reaksiyonları, yan ürün olarak CO gazı açığa çıkaran ve büyük miktarda enerji gerektiren endotermik oluşumlar olmasının yanı sıra, termodinamik indirgeme için yüksek sıcaklıklar gerektirmektedir (Weimer, 1997: 29).

2. Endüstriyel yöntemle bor karbür tozu retimi

Endüstriyel yöntemle bor karbür tozu üretimi, bor oksit ve karbon karışımından oluşan yığının elektrik arkı veya direnç fırını kullanılarak B₄C'nin erime sıcaklığına yakın bir sıcaklıkta karbotermal indirgeme şeklinde gerçekleştirilir. Bu yöntemle elde edilen ürünler, homojen olmayan ve çok kaba taneli / kayaç şekilli yapılardır. Bu çok iri cüruf/kayaç şekilli yapılar daha sonra kırma ve öğütme işlematine tabi tutulur ve yüksek karbon içeriğine sahip B₄C tozları böylece elde edilmiş olmaktadır. Öğütmeden sonra tozlar asit ile çözülür ve metal içermeyen B₄C tozu elde edilmektedir. Ancak yapıda çok miktarda reaksiyona girmemiş serbest karbon bulunmaktadır. Ticari B₄C tozları, milimetreden mikrometreye kadar büyük bir tane

boyut aralığına sahip olarak piyasaya sürülmektedir. Tane boyutu azaldıkça toz kalitesi ve fiyatı da artmaktadır.

Bir elektrik ark ocağında bor karbür oluşum reaksiyonuna göre, elektrik arkının ürettiği termal enerji önce bor oksidi eritir ve daha sonra karbon ile reaksiyona girmektedir. Bu işlem, B_4C 'nin ($2763\text{ }^{\circ}C$) erime noktasının üzerinde gerçekleşmektedir. Teoride basit görünen B_4C oluşumu sırasında, gaz halindeki karbon monoksit miktarının fazla olması sorun yaratır. Bu oluşum sonucunda teorik olarak 4 kWh/kg 'dan harcanması gereken enerji $20\text{--}26\text{ kWh/kg'a}$ çıkmaktadır. Buna rağmen, bir ark ocağında B_4C üretimi, 20 kWh/kg enerji tüketimi ile Acheson sürecinden iki kat daha verimlidir (Alkan, 2008: 18). Bor karbür, üç elektrotlu üstü açık elektrik ark ocaklarında üretilir. 2000 kVA 'lık enerji tüketen endüstriyel B_4C üretiminde kullanılan ark ocağı, $1,8\text{ m}$ iç çapa sahiptir ve $0,3\text{ m}$ aralıklı üç adet $0,3\text{ m}$ çapında grafit elektrot kullanılarak işlem görmektedir (Cho, 2006: 23). Daha sonra fırının tabanına bir hammadde karışımı eklenir. Hammadde karışımı, elde edilen ürünün $\%78,3\text{ B}$ içerdiği ve bileşiminin $\%62,4\text{ B}_2\text{O}_3$ ve $\%37,6$ grafit parçalarından oluştuğu hesaplamasına göre hazırlanır. Karışımdaki her hammaddede toplam karbon, toplam bor ve serbest bor oksit miktarlarını bilmek gereklidir. Bir karıştırıcıda, ham maddeler kerosen ilavesiyle karıştırılır ve fırına yüklenir. Daha sonra elektrotlar güçlendirilir ve elektrotlar yüzeye temas edene kadar seviyeleri düşürülür. Karışım daha sonradan belli sürelerde ve yavaş bir şekilde sisteme ilave edilir (Ergün, 2006: 32).

3. Yüksek sıcaklık fırını ve grafit dirençli fırın

Literatürdeki yüksek sıcaklık fırını ve grafitte dayanıklı fırın uygulamaları düşünüldüğünde, genel olarak kullanılan bor bileşiği bor oksittir, ancak borik asit bileşiği kullanılarak yapılan çalışmalar da vardır. Rafaniello ve Moore'un (1989) çalışmasında, grafit direncine sahip bir fırın kullanarak borik asit ve karbon karışımından bor karbür tozu elde edilmiştir. Numune hazırlama aşamasında, borik asit, bir çözelti oluşturmak üzere su içinde çözündürülmüş, üzerine bir nişasta su karışımı ilave edilip 80° C 'ye kadar ısıtılmıştır. Daha sonra karışım süzülüp filtre keki elde edilmiş ve kek $120\text{ }^{\circ}C$ 'de bir gün süreyle kurutulmuştur. Kurutulmuş filtre

keki daha sonra 925°C'de 4,5 saat süreyle kalsinasyona tabi tutulmuş ve böylece karbon ve bor oksit içeren bir karışım elde edilmiştir (Güldaş, 2018: 41). Daha sonra 1575-2100°C'ye ısıtılmış argon atmosferi altında çalışan grafit direnci ile ısıtılan bir fırına belli bir miktar karışımdan doldurulmuş ve 4 saat fırında reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Oda sıcaklığına kadar soğutulan fırından elde edilen ürünler daha sonra 80°C'de 24 saat boyunca pH 3 olacak şekilde HCl asit çözeltisi ile yıkanmıştır. Analizden sonra, mikron altı tane boyutlarına sahip ürünler elde edildiği raporlanmıştır. Analiz sonucunda B / C oranı 4,05:1 olan ürünlerin %97'nin üzerinde verimle elde edilebildiği raporlanmıştır (Yılmaz, 1997: 43).

4. SHS yöntemi ile bor karbür üretimi

Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS), diğer bir deyişle yanma sentezi, teknik seramik ve intermetalik malzemelerin üretiminde kullanılan basit bir yöntemdir. Yöntem, aşırı ekzotermik bir reaksiyonun kendiliğinden başlatılması ve reaksiyon karışımında bir dalga şeklinde kendi kendine yayılması ile oluşur. Bu olayların meydana gelmesi için, reaksiyonun nispeten yüksek bir aktivasyon enerjisine sahip olması ve son derece büyük miktarda ısı üretmesi gerekir. (Yılmaz, 1997: 53). Bu işlemde, reaksiyon sıcaklığının yüksek olmasının B_4C tane boyutunu arttırdığı görülmektedir. Ayrıca, indirgeyici olarak kullanılan magnezyumun (Mg) tane büyüklüğünün azalmasının, reaksiyon sıcaklığının artmasına neden olduğu belirtilmektedir. Mg'nin tane boyutunu küçültmek daha hızlı reaksiyon sağlamaktadır. Reaksiyon hızında artışa neden olan ısı kaybındaki azalma, reaksiyonun adyabatik olarak ilerlemesine ve yanma sıcaklığının artmasına neden olmuştur (İzciler, 1997: 64).

SHS yöntemi ile bor karbür üretimindeki sorunlardan biri, reaksiyon sırasında üretilen gazlardır. B_2O_3 bu gazların ana kaynağıdır. Hidroskopik bir malzeme olan B_2O_3 , hava ile temas ettiğinde kolayca borik aside dönüşmektedir. Reaksiyon sonucunda açığa çıkan ısı, borik asit içindeki kristal suyun açığa çıkmasına ve çıkan gaz miktarının artmasına neden olur. Bununla birlikte, reaksiyonun adyabatik sıcaklığı B_2O_3 'ün buharlaşma noktasının üzerindeyse, B_4C üretim verimliliğini azaltmaktadır (Cihangir, 2009: 74). Ayrıca, SHS yönteminde de elektrik ark

yöntemine benzer şekilde B_4C cürufsu kaba yapılar şeklinde elde edilmekte ve kullanılabilir toz formuna getirilmesi için pahalı ve uzun süreli ikincil işlemlere tabi tutulmaktadır.

5. Gaz fazında sentezleme yöntemi ile bor karbür üretimi

Gaz fazı sentez yöntemi, hem ince taneli tozların üretimi hem de ince filmlerin oluşturulması için kullanılmaktadır. Katı ve sıvı faz sentez yöntemleri gibi karmaşık tedbirler gerektirmeyen bu yöntem kullanılarak yüksek verimli yüksek saflıkta ürünler üretilir. Termal aerosol, lazer veya plazma reaktörleri kullanarak toz üretim reaksiyonları çok hızlı ve saniyeler içinde gerçekleşmektedir (Weimer, 1997: 80). Aerosol süreci ile üretim yöntemi katı-katı reaksiyonlardan çok daha hızlı gerçekleşir. Bununla beraber bu işlemin sonucunda, yüksek fayda ile yüksek saflıkta ürünler sağlanmaktadır. Gaz fazında yüksek saflıkta B_4C üretimi, lazer ateşleme ve radyo frekansı ile ısıtılan gazlar kullanılarak başarılı sonuçlar vermiştir (Şahin ve Yeşilçubuk, 2007: 82). Bu yöntemin genel dezavantajı birim zamanda sınırlı miktarlarda ürün elde edilmesi yüksek miktarlarda toz üretilmemesidir.

6. Plazma destekli kimyasal buhar çöktürme

Bu işlem ile elde edilen B_4C ürünler kaplama niteliğindedir. Kaplamalar bağlayıcı kuvvetlerle ve yüksek yoğunluklu şekilde meydana gelmektedir. Plazma ortamı, maddenin dördüncü hali olan uyarılmış gaz bulutlarından oluşmakta ve eşit yük dağılımındaki serbest elektron ve iyonlardan meydana gelmektedir. Ortam elektriksel olarak nötr bir alevden oluşmaktadır. Plazma ark gazı genellikle Ar veya N_2 'dir. Bu yöntemde paralel plakalar arasında radyo frekansı (13,56 MHz) oluşturulmaktadır. Kaplanacak yüzey ısıtılır ($400^\circ C$) ve düşük basınçta çalıştırılmaktadır (Günay, 2017: 92).

7. Tanecik yönlendirmeli çökme tekniği

Vakum ortamında bir elektrottan termal olarak etrafa yayılan elektronlar, inert gaz (Ar) atomlarına ve negatif yüklenmiş elektrot olan kaplama malzemesine yönelip çarparlar. Kaplama malzemesi atomlarını tekrar çıkarırlar, daha sonra bu atomlar

kaplanacak yüzeye yönlendirilip çökeltme oluşturulur. Bu yöntemde, kaplanacak yüzeyin ısıtılması önemlidir. Parçacık yönelimli yağış tekniğinde üstün bir kaplama yapmak mümkündür. Kaplanacak yüzey bu tür kaplamalarda özelliklerine dikkat edilmelidir (Günay, 2017: 12).

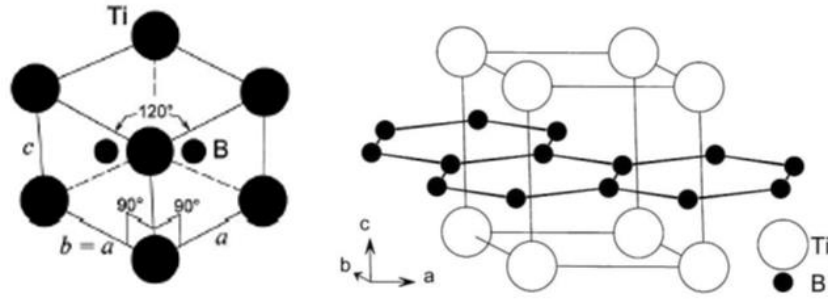
Bor karbür, laboratuvarda toz, ince film ve lif formunda üretilir. Karbon kaynağı olarak bir takım organik bileşikler ve polimerler kullanılarak jellerden bor karbür üretilmesine yönelik çalışmalar devam etmektedir. Bu çalışmalarda karbon kaynakları olarak polivinil alkol ve sitrik asit kullanılmaktadır (Karaçay vd., 2012: 23).

2.6. Titanyum Diborür'ün Genel Özellikleri ve Kristal Yapısı

Titanyum diborür (TiB_2), periyodik tablonun grup IV metalleri tarafından oluşturulan borürler biriminin bir üyesidir. Altıgen yapıya sahip TiB_2 , titanyum atomu birim hücrenin orijininde (0,0,0) ve yüzeylerde iki bor atomu ($2d$ (1 / 3,2 / 3,1 / 2)) bulunmaktadır (Aktop, 2010: 34).

TiB_2 'ün yapısı, hegzagonal bir yapıda, c-eksenine dik ve birbirine paralel olarak istiflenmiş bor tabakaları ve onlarla iç içe altıgen simetride titanyum atom tabakaları ile açıklanmaktadır (Perottoni vd., 2000: 44). Her bir titanyum atomunun bulunduğu düzlemde, aynı mesafede altı komşu titanyum atomu ve altısı alt, altısı üst düzlemde altı eşit bor atomu vardır (Akarsu, 2009: 24).

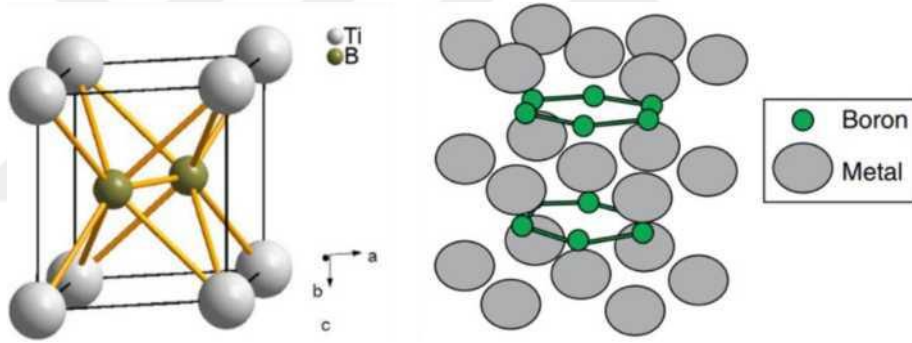
TiB_2 yapısında Ti-Ti, Ti-B ve B-B bağları bulunmaktadır. Bu atomlar arasındaki bağlar kuvvetli kovalent bağlardır ve titanyum diborürün yüksek ergime sıcaklığı ve yüksek sertliği bu bağlar ile açıklanmaktadır (Perottoni vd., 2000: 17; Akarsu, 2009: 26).



Şekil 2.5. TiB₂'nin kristal yapısı (Aktop, 2010).

2.7. Titanyum Diborür'ün Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri

Titanyum diborür başta olmak üzere geçiş borürlerine ait yerleşim Şekil 2.6.'da gösterilmiştir.



Şekil 2.6. a) TiB₂ kristal yapısı b) Ti ve B atomlarının hegzagonal olarak dizilimi (Ersan, 2019).

Ti-B ve B-B atomlarını içeren TiB₂ seramikleri kuvvetli kovalent bağ yapısına sahiptir. Bu bağlar nedeniyle TiB₂ yüksek ergime sıcaklığı, yüksek sertlik değerleri ve düşük kendi kendine difüzyon katsayısı içermektedir. Bu nedenle, yoğunluğu arttırmak için yüksek sinterleme sıcaklığı ve uzun sinterleme süresi gereklidir (Massalski vd., 1990: 28). Çalışmalar incelendiğinde, TiB₂ seramiklerinin, basınç destekli sinterleme yöntemleri veya metalik veya metal olmayan katkı maddeleri kullanılarak yoğunlaştırılabileceği gösterilmiştir. TiB₂'nin mekanik, fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 2.4.'te verilmiştir (İnternet-3).

Tablo 2.4. TiB₂'nin fiziksel ve mekanik özellikleri (İnternet-3).

Özellik	Değer
Yoğunluk	4,52 g/cm ³
Ergime Noktası	> 2900 °C
Moleküler Ağırlık	69,489 g/mol
Kristal Yapı	Hegzagonal
Sertlik (Knopp sertliği)	2,600 N/mm ²
Teorik Kırılma Tokluğu	6,2 MPa.m ^{1/2}
Termal İletkenlik (25°C' de)	100 W/m.K
Termal Genleşme (20-1000°C)	6,6-8,1.10 ⁻⁶ /K
Uygulanan Maksimum Sıcaklık (Oksitleyici Atmosfer)	800°C
Uygulanan Maksimum Sıcaklık (Atıl Atmosfer)	2400°C

TiB₂ yüksek bir kimyasal dirence sahiptir, ancak H₂SO₄ ve HNO₃ çözeltileri içinde çözülebilir. Ayrıca TiB₂, bakır, çinko ve alüminyum gibi demir dışı malzemelerle reaksiyona girmemektedir (İnternet-3).

2.8. Titanyum Diborür'ün Üretim Yöntemleri

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde TiB₂ üretim yöntemleri, titanyum ve borun 1000°C'nin üzerinde doğrudan katı hal sentezi; TiO₂, B₂O₃ ve B₄C malzemelerinin karbon karası ile karbotermik indirgenmesi; erimiş tuz elektrolizi, aerosol yöntemi ve metalotermik indirgeme, alüminyum ve alüminotermik indirgeme, magnezyum ile magnezyotermik indirgeme ve bor ile borotermik indirgeme yöntemleri olarak bilinmektedir. Ayrıca TiO₂, H₃BO₃, Mg, titanyum ve bor tozları kullanılarak toz metalurjisi yöntemi ve B₂O₃, Ti-izopropoksit, alüminyum, C₃H₈O kullanılarak sol-jel yöntemi kullanılarak kendi kendine ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) kullanılarak da TiB₂ üretilabilmektedir (Ersan, 2019: 37).

Katı hal sentezinde yöntemin amacı, elementel titanyum ve bor arasındaki reaksiyonla yüksek saflıkta ve toz haline getirilmiş TiB_2 elde etmektir. Ancak titanyum ve bor tozları oldukça reaktiftir ve yüzeyleri kolayca oksitlenir, bu nedenle ana toz malzemeleri kullanılarak TiB_2 üretmek yerine oksitlerden üretmek daha avantajlıdır (Cai vd., 2003: 40). Karbotermal indirgeme yönteminde; TiB_2 'nin karbotermik indirgenmesini, borid, nitrür ve karbür gibi oksit olmayan seramik malzemeler B_4C gibi çeşitli malzemelerle kimyasal reaksiyonla gerçekleştirilir. Bu endotermik reaksiyonların bir sonucu olarak, karbon monoksit gazı açığa çıkmaktadır (Ersan, 2019: 45).

Reaksiyonlar incelendiğinde, her iki reaksiyonun serbest enerji değerlerinin $1300^\circ C$ 'nin üzerindeki termodinamik hesaplamalar sonucunda negatif olduğu bulunmuştur. Bu noktadan itibaren reaksiyonlar, TiB_2 'yi oluşturma yönünde ilerlemektedir. Bu iki reaksiyon benzerdir, ancak başlangıç materyalleri ve elde edilen CO miktarı farklıdır. B_4C karbür tozu üretiminde çoğunlukla karbotermik yöntem kullanılmaktadır. Bunun nedeni B_2O_3 'ün erime sıcaklığı $327^\circ C$ 'dir ve TiB_2 üretimini zorlaştırır (Yadav vd., 2016: 56).

Metaller arası bileşiklerin yardımıyla oksit, kükürt ve halojenleri metal, alaşım veya metal olmayan bileşiklere indirgeme yöntemi olan metalotermik tekniklerden biri olan alüminatermik indirgeme yöntemi, titanyum diborürün klasik üretim tekniklerinden biridir (Ersan, 2019: 62).

Erimiş tuz elektroliz yöntemi düşük sıcaklıklarda seramik malzeme üretmek için kullanılmaktadır. Bu yöntem için üretilecek nihai ürünün reaktifleri tuz karışımına ilave edilir ve karışımın ergime sıcaklığının üzerindeki bir sıcaklığa kadar ısıtılmaktadır. Kütle transferini teşvik eder ve ürünün bileşenlerini içeren reaktiflerin stabilitesini bozan erimiş tuz ürününü sağlar. Erimiş tuz elektroliz yöntemi kullanılarak, seramik üretimi geleneksel yöntemlerden daha düşük sıcaklıklarda yapılabilir (Örnek ve ark., 2019: 71).

2.9. Titanyum Diborür'ün Kullanım Alanları

Yoğun monolitik yapısı nedeniyle, Hall-Heroult hücrelerinde alüminyumun elektrolizinde titanyum diborür kullanılır. Yüksek elektrik iletkenliği olan ergimiş alüminyum ve kriyolite karşı inert olmasının yanı sıra, bu malzeme alüminyum metalurjisinde katot, elektrot ve ısılıçift kılıfı olarak kullanılır. Bunların dışında, metal ve seramik matrisli balistik zırh ve kompozitlerde dağıtıcı olarak kullanılır. ABD silahlı kuvvetleri envanterindeki bazı hafif zırhlı araçlarda, TiB_2 kompozitleri balistik zırh olarak kullanılmaktadır. TiB_2 ayrıca kontrol çubukları, fiber optik kabloların blendajı, kesici aletler, aşınma parçaları, nozüller ve refrakter malzemeler gibi alanlarda da kullanılmaktadır (Habashi, 1997: 74).

2.10. B_4C - TiB_2 Kompozitler ve Özellikleri

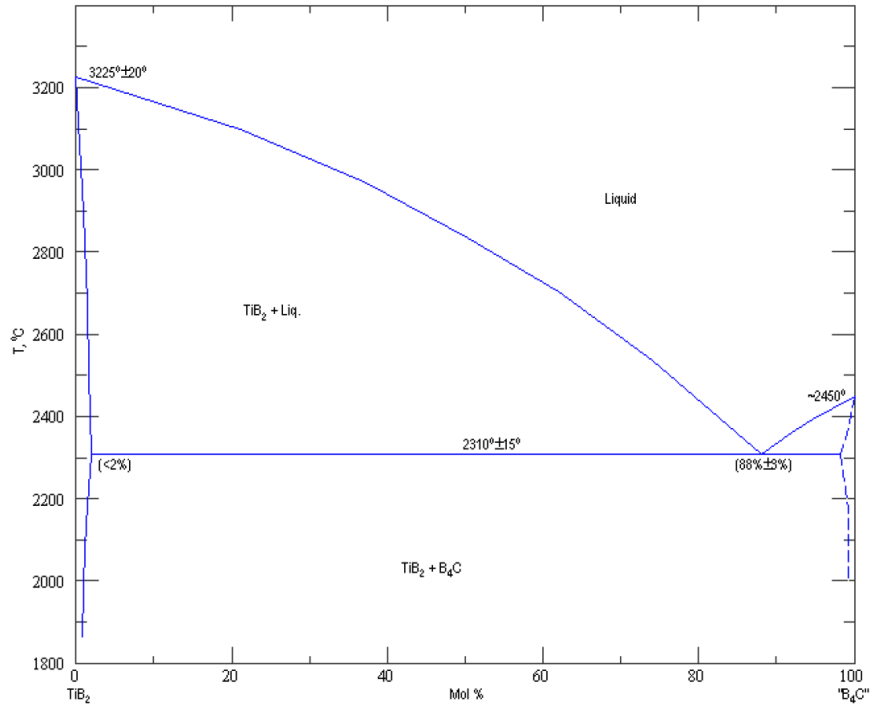
Karbürler, sahip oldukları kovalent bağları nedeniyle sinterlemede bazı zorluklar gösterir. Yoğunluk kazandırma işlemi, ergime sıcaklığının %80-%90'ı civarında gerçekleştirilir. Ergime sıcaklığı $2450^{\circ}C$ olan bor karbür için bu sıcaklık aralığı $1950^{\circ}C$ - $2250^{\circ}C$ 'dir. Sinterleme davranışı, partikül büyüklüğü ve partiküllerin yüzey alanı ile ilgilidir. Bir malzemenin birim yüzey alanı ne kadar büyük olursa, sinterleme davranışı o kadar iyi olmaktadır. $2250^{\circ}C$ 'de ortalama 3 mikron parçacık boyutuna sahip tozların sinterlenmesi sonucunda, %20 boyutsal küçülme (diğer bir ifade ile yoğunluk artışı / sinterlenebilirlik) görülürken, ortalama 10 mikron parçacık boyutuna sahip tozlar aynı sıcaklıkta ancak %5 civarında boyutsal küçülme göstermektedir. Bor karbür tozlarının sinterlenmesi sırasında sinterleme oranı 1650 - $1800^{\circ}C$ sıcaklık aralığında düşüktür ve 2000 - $2120^{\circ}C$ sıcaklık aralığında hızla artmaktadır. 2300 - $2350^{\circ}C$ sıcaklık aralığında, kısmi ergimeler gözlemlendiğinden sinterleme işlemi çok dar bir aralıkta gerçekleştirilebilmektedir (Şahin ve Yeşilçubuk, 2007: 51).

Titanyum diborür, yüksek ergime sıcaklığı nedeniyle yüksek sıcaklıklarda sinterlenmelidir. Ek olarak, bu malzemenin hem iyonik hem de kovalent bağ yapısına ve yüzeyinde oksijen bakımından zengin çok ince bir tabakaya sahip olması

sinterlemeyi daha da zorlaştırmaktadır. Titanyum diborürün sinterleme sonrasındaki teorik yoğunluğu maksimum %95 olarak ölçülmüştür. Sıcak presleme ile 2 saatlik sinterleme süresinde 2100°C'lik bir yoğunluk değeri ve yaklaşık %99'luk bir yoğunluk değeri elde etmek mümkün olmuştur (Şahin ve Yeşilçubuk, 2007: 53).

Titanyum diborür ve bor karbür kompozitler, bor karbürün yüksek sertliği, iyi mukavemet özellikleri ve titanyum diboridin diğer yüksek fiziksel özellikleri, yüksek eğilme mukavemeti ve kırılma tokluğunun yanı sıra farklı özellikleri nedeniyle çalışılan bir sistemdir (Üstünova, 2012: 49).

2250°C'de bor-titanyum-karbon üçlü faz denge diyagramında (Şekil 2.7.); bor karbür, titanyum dioksit ve karbonun sırasıyla mol oranları %79 bor, %16 titanyum ve %5 karbon'un karıştırılmasıyla ve reaksiyonun sinterlenmesiyle titanyum diborür oluşturulabilir. Yukarıdaki oranları sağlayacak şekilde bor karbür, titanyum dioksit ve karbon tozları karıştırılarak sinterlemenin sonucunda mol oranı %80 B₄C – %20 TiB₂ (hacimce %85 B₄C – %15 TiB₂) olan sıcak preste yapılması gerektiği belirtilmektedir (Üstünova, 2012: 78).



Şekil 2.7. Bor karbür-titanyum diborür denge diyagramı (Aktop, 2010).

BÖLÜM 3. DENEYSEL YÖNTEM

3.1. Kullanılan Hammaddeler ve Ekipmanlar

Bu tez çalışmasında kullanılan hammaddeler; bor oksit (B_2O_3), titanyum oksit (TiO_2), çekirdekleştirici olarak ise az miktarda bor karbür (B_4C) ve karbon siyahıdır. Sistemdeki asal atmosfer için ise Argon (Ar) gazı akışı ise sistemde asal atmosfer sağlamak ve oluşan egzoz gazlarının dışarıya atılması için kullanılmıştır. Kullanılan B_2O_3 ve TiO_2 Alfa Aesar marka olup, B_2O_3 , %99 saflıkta kalsine edilmiş, ortalama tane boyutu 160 μm olan bir tozudur. TiO_2 tozları ise, 1-2 μm tane boyut aralığına sahip olup yüksek saflıktadır. Karbon siyahı (katı karbon), ISAF N 220 kodlu olup Körfez Petrokimya'dan alınmıştır. Yüksek safiyete sahip Ar gazı ARTOK Gaz şirketinden temin edilmiştir. Çekirdekleştirici olarak kullanılan B_4C ise Çin menşelidir.

Çalışmada kullanılan donanımlar; DKTİ/KTİ süreci için kullanılan Protherm marka yatay tüp fırın, granülasyon için kullanılan Eirich marka Mixer EL01 model granülasyon cihazı ve Fritsch marka Pulverisette 6 mekanik aktivasyon cihazından oluşmaktadır. Fırın içerisine numunelerin şarj edilmesi için grafit esaslı reaktör kullanılmıştır. Reaktör MERSEN şirketinden alınmış olup silindirik formda ve ısıya karşı dirençlidir, numune ile de reaksiyona girmemektedir.

Çalışmaya konu olan DKTİ sistemi yatay tüp fırının modifiye edilerek fırındaki Al_2O_3 silindirik tüpün işlem süresince bir DC Servo motorun döndürülmesi ile oluşturulmuştur (Güzelvardar ve Kurt, 2009: 36).



Şekil 3.1. (a) Çin menşeli B_4C tozu (b) Alfa Aesar marka TiO_2 tozu (c) Sigma Aldrich marka TiB_2 tozu (d) Alfa Aesar marka B_2O_3 tozu.



Şekil 3.2. B_4C/TiB_2 ikili kompozit toz üretim işlemi iş akış şeması.



Şekil 3.3. Hafif öğütme için kullanılan agat havan.

3.2. Toz Karışım Hazırlama

Bu çalışmada, belirlenen kompozisyonlar doğrultusunda tozlar, hassas terazide ölçülerek homojenliği sağlayacak şekilde karıştırma kabında her bir karışım ayrı ayrı karıştırılarak hazırlanmıştır (Tablo 3.1.). Reçete A stokiyometrik deney bileşimini göstermektedir.

Tablo 3.1. Hazırlanan bileşimlerin mol oranları.

BİLEŞİM (mol)				
Reçete	B₂O₃	TiO₂	C	B₄C
A	2,00	0,28	7,42	Yok
B	3,00	0,28	7,00	Yok
C	3,00	0,28	7,00	0,10
D	3,00	0,28	7,50	0,10
E	3,00	0,28	8,00	0,10
F	3,00	0,28	8,50	0,10

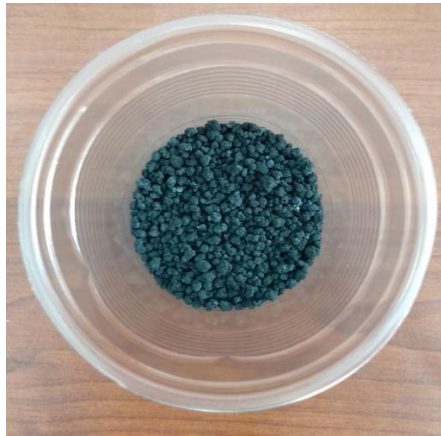
3.3. Granülleme İşlemi

Granülasyon işlemi, fırın tüpünün döndürülmesi sırasında reaktör içerisindeki reaktanların ortam gazı ile temasını artırmak, reaktanların etkili bir şekilde reaksiyona girmesini sağlamak, homojen ve eş eksenli ürün eldesini sağlamak ve

ayrıca tozlaşma kaynaklı kayıplardan kaçınmak için manuel ve/veya cihaz yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Granülleme için, %5 gliserol'e %95 etanol çözeltisi kullanılarak toz karışımının topaklaşması/granülleşmesi sağlanmıştır. Oluşan granüller, 1 ila 3 mm açıklığa sahip eleklerden geçirildikten sonra 1 mm üzeri ve 3 mm altı boyut aralığında olanlar ayrıştırılmış ve 24 saat boyunca 100°C'de etüv fırında kurumaya bırakılmıştır. Kuruma sonrası granüller fırına şarja hazır hale gelmiştir.

3.3.1. Manuel granülleme

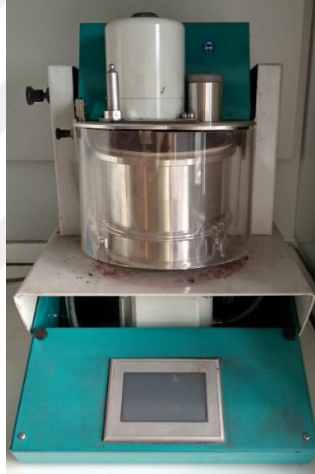
Her bir hammadde (B_2O_3 , TiO_2 , C, B_4C) belirlenen reçetelere göre ayarlanıp 10^{-4} g hassasiyetli terazi yardımıyla ölçümleri yapıldıktan sonra polietilen karıştırma kabında çelik bilyeler de kullanılarak homojen bir şekilde karıştırılmıştır. Daha sonra ayrı kaplara alınan toz karışımları ahşap bir spatul ile manuel bir biçimde karıştırılırken karışım üzerine zaman zaman %5 gliserol çözeltisi içeren etanol püskürtülerek granülleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Granüller oda sıcaklığında kısa süre (10 dk) bekletildikten sonra (1-3 mm boyut aralığında) eleklerden geçirilerek DKTİ öncesi 24 saat 100°C'de etüvde fırında kurutmaya bırakılmıştır (Şekil 3.4.).



Şekil 3.4. DKTİ'de kullanılan 1 ila 3 mm boyut aralığındaki granüller.

3.3.2. Granülatör cihazıyla granülleme

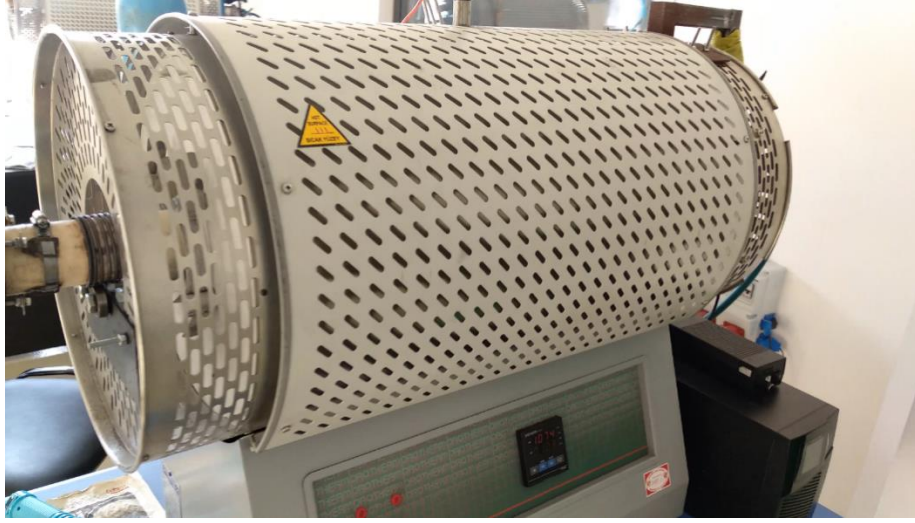
Cihaz ile yapılan granülasyon işlemi için Eirich marka Mixer EL01 model laboratuvar tipi granülasyon cihazı (Şekil 3.5.) kullanılmıştır. Granülleme için bağlayıcı olarak, % 5 gliserol'e % 95 etanol çözeltisi içeren bir karışım kullanılmıştır. Cihazın kabına yerleştirilen toz içerisine 10 ml bağlayıcı çözelti ilave edilerek ayarlanan dönüş hızında 5 dakika karıştırılmıştır. Bu işlem topaklanma olana (granüller oluşana) kadar 3 kez tekrarlanmıştır. Hazırlanan granüller 1 mm ve 3 mm boyutlarındaki eleklerden geçirilmiştir 3 mm altı 1 mm üstünde kalan granüller kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Kurutma işlemi 24 saat süre ile 100°C'de etüvde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.5. Eirich marka Mixer EL01 model granülasyon cihazı.

3.4. Dinamik Karbotermal İndirgeme ve Karbotermal İndirgeme İşlemi

Karbo-termal indirgeme (KTİ) yöntemiyle oksit olmayan seramiklerin üretimi, diğer toz üretim yöntemlerine kıyasla daha basit ve tek işlem aşamalı bir üretim tekniği olduğu içinde diğer toz üretim teknikleri ile kıyaslandığında daha ekonomik ve avantajlıdır. Ayrıca, KTİ yöntemiyle yapılan teknik seramik toz üretiminde klor gazı ve HCl gazı gibi çevreye zararlı gaz ve atıklarda salınmamaktadır.



Şekil 3.6. Karbotermal indirgeme işleminde kullanılan atmosfer kontrollü yatay tüp fırın.

Literatüre yeni kazandırılan bir yöntem olan dinamik/karbotermal indirgeme (DKTİ) yöntemi ise, KTİ yönteminde kullanılan fırın sistemi ile refrakter tutucuların modifiye edilmiş halini içermektedir. KTİ yönteminde deneyler, sabit (statik) bir durumda reaksiyona giren reaktanlar ile gerçekleştirilirken, DKTİ yönteminde, reaktanlar bir servo motor yardımıyla ayarlanabilen ve çeşitli hızlarda döndürülen silindirik refrakterlerde (reaktörlerde) yapılmaktadır. Böylece, test süresince (toz üretimi süresince) reaktanlar döndürülerek, sisteme sokulan inert gaz ile daha geniş temas yüzey alanı nedeniyle reaksiyon (egzoz) gazlarının sistemden etkili süpürülmesi sağlanmış olmaktadır (Özdemir, 2018). DKTİ sisteminde reaktanların sürekli hareket halinde olması nedeniyle üretilen tozların tane şekli düzenli ve eş eksenli, tane boyut dağılımı ise daha homojen olmaktadır. Bu tez çalışmasında DKTİ amaçla kullanılan atmosfer kontrollü döner tip tüp fırın Şekil 3.6.'da verilmiştir.

3.5. Karakterizasyon İşlemleri

3.5.1. FactSage termokimyasal modelleme

Deneylere başlamadan önce, reçetelerin termodinamik hesaplamaları FactSage 7.0 yazılımı ile yapılmış ve olası reaksiyonlar önceden incelenebilmiştir. Kimyasal termodinamik alanında dünyanın en büyük bütünleşmiş veritabanı hesaplama

sistemlerinden biri olan FactSage, 2001 yılında piyasaya sürülen ve FACT-Win / F* A* C* T ve ChemSage/SOLGASMIX termokimyasal paketlerin bir kombinasyonudur. FactSage, süreçlerin ve malzemelerin geliştirilmesi ve optimizasyonu ile ilgili termodinamik hesaplamalar yapmak için dünya çapında en verimli ve güvenilir program olduğunu kanıtlamıştır. FactSage, gelişmiş Gibbs Energy hesaplamaları ve karmaşık modelleme sistemlerini kullanarak çok çeşitli çok bileşenli, çok fazlı malzemeler için çeşitli tablo ve grafik modları sunmaktadır. FactSage ile kullanılabilen termodinamik veriler, dünyadaki inorganik sistemler için en büyük değerlendirilmiş ve optimize edilmiş termodinamik veritabanlarını oluşturmaktadır. Neredeyse tüm malzeme spektrumunu kapsarlar ve uluslararası uzmanlar tarafından 40 yılı aşkın süredir yayınlanan termodinamik ve faz diyagram verileri için yapılan eleştirel değerlendirme sonucunda geliştirilmiştir. En son ve güvenilir değerlerin dahil edilmesini sağlamak için veritabanları sürekli güncellenmektedir (İnternet-2).

3.5.2. X ışınları difraksiyon analizi (XRD)

Malzemelerin faz yapıları X-ışınları difraktometresi (XRD) ile incelenmektedir. Bu sistemde bir hedef üzerinden gönderilen röntgenler kısmen kırılır, kısmen geçirilir ve kısmen emilir. Hedef maddenin X-ışınlarını emme kabiliyeti, malzemenin atom sayısına bağlıdır ve genellikle, atom numarası arttıkça, emilim de artar. Kristalli elementlerin veya bileşiklerin ne olduğunu belirlemek için bir X-ışını kırınım cihazı kullanılmaktadır. Karbotermal indirgeme sonucu elde edilen ürünler, öğütmeden sonra oluşan fazların tespiti için XRD cihazında Cu-K α radyasyonu ile karakterize edilmektedir (Türker, 2013: 22).

XRD analizi, hammaddeler, fırınlanmış ve pişmemiş seramik gövdeler, sırlar ve diğer malzemeler içindeki farklı kristal fazların kalitatif ve yarı kantitatif ölçümleri için yapılır. Kullanılan seramik hammaddelerinin ve elde edilen seramik ürünlerin kristal yapısı ve mineralojik bileşimi XRD cihazı ve Cu-X ışını tüpü kullanılarak belirlenmektedir. Bu yöntemle, karakteristik X-ışını yüksek hızlı elektronları metal bir hedefe (Cu gibi) vurarak elde edilir. Karakteristik X-ışınları kristal bir maddeye

çarpıldığında, kristal düzlemlerinde bulunan atomlar tarafından kırılarak belirli bir açıyla kırılırlar. Bu modellerin bileşimini belirli standart modellerle karşılaştırarak, maddenin kristal özellikleri ve bileşimini belirlemeye yardımcı olmaktadır (Şen, 2003: 15).

Bir X-ışını huzmesi kristal bir yüzeye belirli bir açıyla vurduğunda, bir kısmı yüzeydeki atom tabakası tarafından saçılır. Kirişin saçılma kısmı ikinci atom tabakasına ulaşır. Bu katman hala dağılmışken, kalan ışın üçüncü katmana geçer. Kristalin normal gözenekli yapısında bulunan merkezler tarafından yapılan bu saçılmanın net etkisi, görünür bölge ışınının yansıtıcı optik ağına maruz kaldığı kırınım ile aynı kırınımdır (Karakuş, 2010: 18).

Bu tez çalışması kapsamında yapılan deneyler sonucu elde edilen ürünler XRD analizine tabi tutulmuştur. Bunun için kullanılan cihaz Rigaku marka ve D/MAX 2200 LV modeldir. Ölçümler 2°/dk'lık hızda ve 10°-90° aralığında Cu-K α radyasyonu ile yapılmıştır.

3.5.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Bu teknikte bir elektron demeti kullanılır. Elektron demetinin λ 'sı ışığın λ 'sından çok daha küçük olduğundan ince ayrıntılara girebilmektedir. SEM yüksek voltajda çalışmaktadır. SEM'in en önemli avantajları şunlardır (Genç, 2007: 74);

- İncelenen malzemenin yüksek büyütmedeki görüntüsünü verir.
- İncelenen malzemenin analizi yapılmaktadır.
- Görüntüleri 3 boyutlu verir.
- Yüzeyi düzleştirilmemiş numuneler incelenebilir.

Bir elektron mikroskobu ile hammadde ve ürünlerin görünmez kristal yapılarını inceleyerek mineral ve ürünlerin türünü belirlemek mümkündür. Elektron mikroskobu ile 5×10^4 kez büyütülebilen görüntülerde, minerallerin ve ürünlerin kristal yapısı görünür hale getirilir (Karakuş, 2010: 15). SEM analizi ile numunede tane büyüklüğü, yüzey pürüzlülüğü, gözeneklilik, parçacık tane dağılımı, malzeme homojenliği ve kaplama kalınlığı belirlenebilir. Odaklanmış elektronlar numunenin

yüzeyini tarar, tarama sonucunda üretilen sinyaller dedektörler tarafından yakalanır. EDS ile birlikte tarama elektron mikroskobu kullanılarak numunenin elementel analizi de yapılabilir (Arık ve ark., 1999: 19).

SEM, numune yüzeyinin bir elektron ışını ile taranmasıyla elde edilen sinyallerin işlenmesi ile yüzey özelliklerinin görüntülenmesine yarayan bir elektron mikroskop türüdür. Elektron ışını yüzeyi tarar ve ışının konumu bir raster (hücrese) tarama deseni ile yapılır. Görüntü, algılanan sinyal ile eşleştirilerek oluşturulmaktadır (Güldaş, 2018: 23).

Topografya ve numune yüzeyi üzerindeki kompozisyon hakkında bilgi içeren farklı sinyaller, numunedeki atomlarla etkileşerek elektronlar üretmektedir (Arık vd., 1999: 35). Standart SEM cihazlarının iletken ve kuru yüzeyleri yüksek vakumda incelemesi uygundur. Çözünürlük 1 nanometreden daha yükseğe ulaşılabilir. Ek olarak, nemli ortamlarda, düşük vakumda, çok düşük veya yüksek sıcaklıkta çalışabilen çevresel tarama elektron mikroskobu gibi özel cihazlar da mevcuttur (Güldaş, 2018: 45).

SEM'in uygulama Alanları (Türkay, 2017: 59);

- a. Maddelerin kimyasal kompozisyonunun saptanması,
- b. Doğal kaynakların mineralojisini (minerallerin geometrik şekilleri, içyapıları, kimyasal ve fiziksel özelliklerini bir bilim dalı) ve morfolojisini (malzeme yapısı ve biçimi ve fiziksel özellikleri araştıran bilim dalı) araştırma uygulamaları,
- c. Malzemelerdeki kusur ve aşınma özelliklerinin bulunması,
- d. İlaç parçacık morfolojisinin ve boyutu incelenmesi,
- e. Malzemelerin korozyon dayanımı, yüzey özellikleri, parçacık boyutu, morfolojisi ve kaplama kalınlığı gibi özelliklerin belirlenmesi,
- f. Kriminal kanıtların incelenmesi ve toksikoloji,
- g. Malzemelerin kalite standartlarında dayanıklılık araştırılmasıdır.

SEM ve EDS cihazı, tozların, seramiklerin ve diğer malzemelerin yüzeylerinin ve bölümlerinin yüksek büyütmelerde (5×10^4 'e kadar) morfolojik ve kimyasal analizi için kullanılır. Malzeme yüzeyindeki ve kesitteki her türlü hata (örneğin siyah nokta,

iğne deliği ve sır yüzeyindeki diğer hatalar) kolayca incelenebilir ve mikron büyüklüğündeki bölgelerin kimyasal analizi, faz haritası, renk kompozisyonu görüntüleme ve benzer analizleri yapılabilmektedir (Şen, 2003: 45). Yarı niceliksel veya niceliksel analiz, enerji dağılmış X-ışını spektroskopisi (EDS) ve dalga boyu dağıtılmış X-ışını spektroskopisi (EDS) ile mümkündür. SEM, malzeme geliştirme, hasar analizi, kalite kontrol gibi amaçlarla malzeme araştırmalarında geniş bir kullanım alanına sahiptir (Zeytin, 2006: 25). Bu çalışmadaki karbotermal indirgeme işlemlerinden sonra elde edilen ürünler, parçacık boyutu ve morfolojisini belirlemek için JEOL marka JMS-6060 LV model SEM cihazı kullanılarak karakterize edilmiştir.



BÖLÜM 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Stokiyometrik Hesaplamalar ve Termodinamik Modelleme

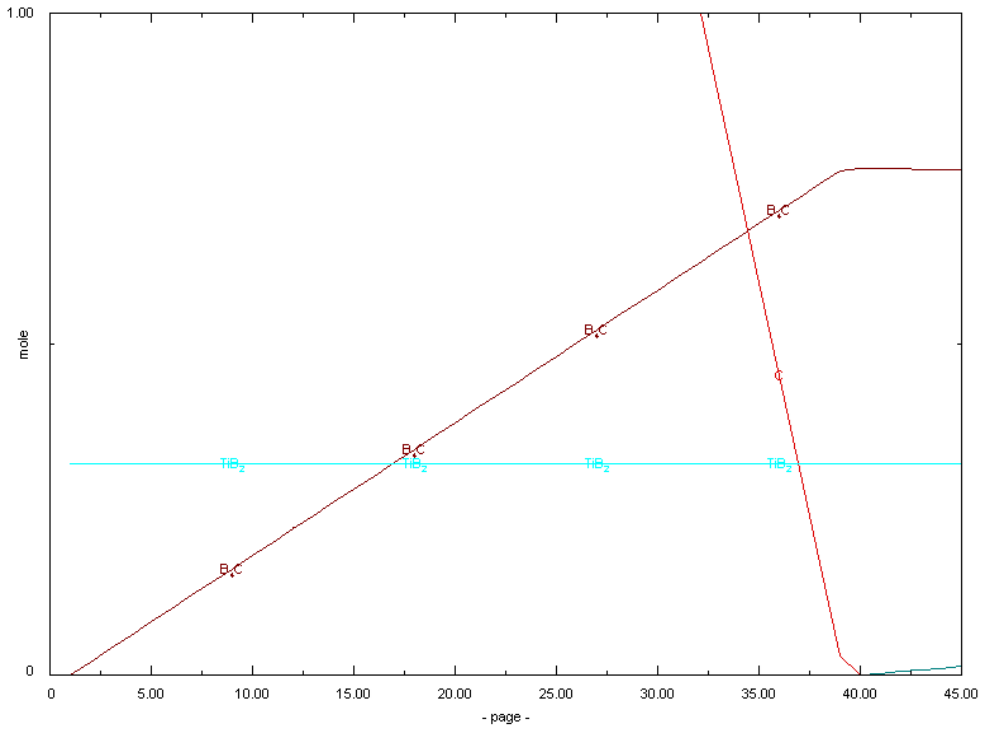
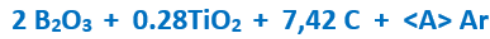
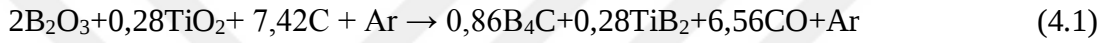
Bu tez çalışmasında kompozit formda (ikili veya çoklu fazda) üretilecek olan seramik sistemlerde optimum değerleri veren kompozit oranlarının tespiti amaçlı literatür verileri göz önüne alınmıştır. Literatürde, B_4C ve TiB_2 ikili sistemi için bu oran %80 B_4C ve %20 TiB_2 olarak verilmiştir. Journal of Materials Processing Technology dergisinde yayımlanan bir makalede (Pei, 2009: 15) B_4C/TiB_2 kompozit birleşimi karbotermal reaksiyon metodu ile üretilmeye çalışmıştır. Bu çalışmada reaksiyon 1650°C ile 1800°C sıcaklık aralığında gerçekleşmiş ve başlangıç materyali olarak ise borik asit (H_3BO_3), titanyum oksit (TiO_2), karbon karası, argon (Ar) gazı altında karbotermal reaksiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Söz konusu çalışmada kompozit birleşimdeki toplam bor miktarının toplam karbon miktarına oranı arttıkça kompozit formdaki serbest karbonun azaldığı ve en iyi sonucun kütlece %20 TiB_2 içeren B_4C reçeteye ait olduğu sonucuna varmışlardır (Pei, 2009: 74).

Avrupa Seramik Topluluğu'nun uluslararası dergisinde yayımlanan bir makalede Suzuya Yamada ve ark. (2003: 12) yapmış olduğu bir çalışmada hem TiB_2 parçacık boyutlarının kompozit birleşimdeki önemi hem de monolitik B_4C ve/veya kompozit (B_4C -%20 TiB_2) birleşimin sıcak presleme ile sinterlenmesinden sonra, bükülme mukavemeti ve kırılma tokluğu üzerine karşılaştırmalar yapılmıştır. Söz konusu çalışmalardan elde edilen sonuçlar ikili karışım sistemleri ile elde edilen yapıların monolitik sisteme göre daha iyi sonuç verdiği (Yamada, 2003: 26).

Literatürdeki sonuçlar dikkate alınarak üretilecek $B_4C - TiB_2$ kompozit tozunun karışım miktarının %75 B_4C ve %25 TiB_2 olmasının ideal olabileceğine karar verilmiştir. Yapılan hesaplamalar bu orana göre FactSage programında

modellenmiştir (Şekil 4.1.). Daha sonra yapılan deneylere göre parametreler değiştirilmiş ve kompozit bileşim üzerindeki etkileri incelenmiştir.

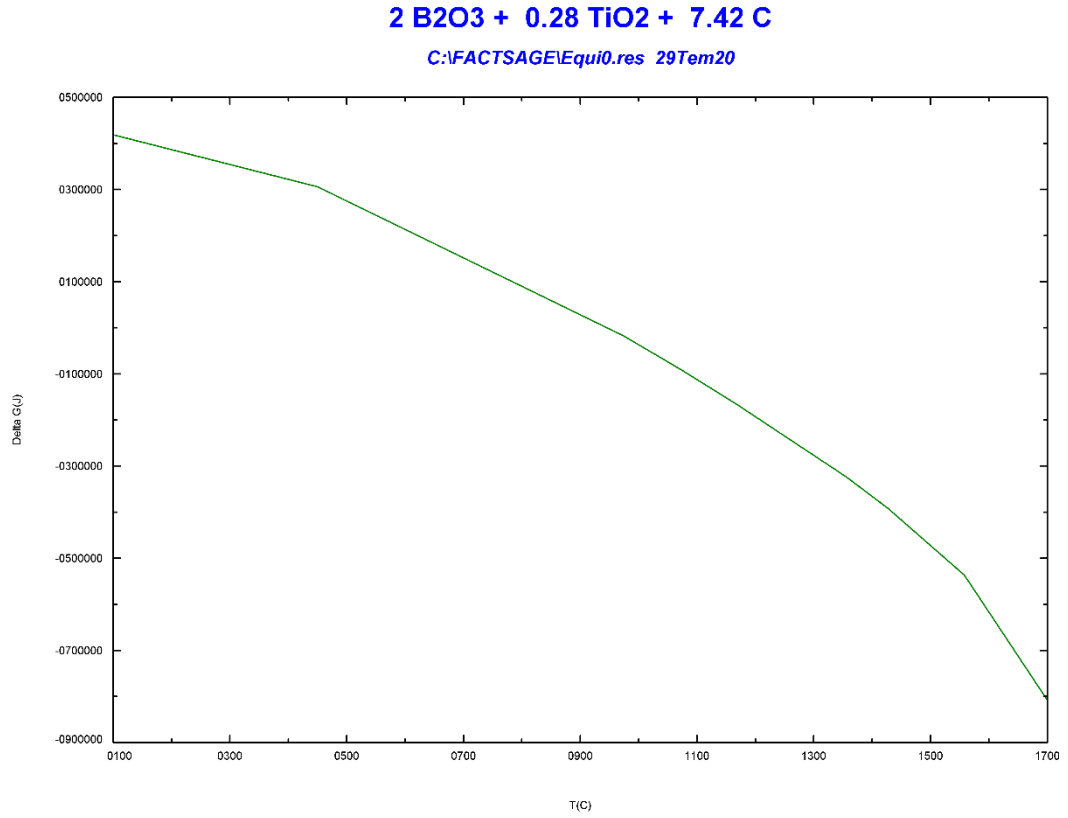
Stokiyometrik hesaba göre (Denklem 4.1)'in modellenmesi FactSage programı yardımıyla Şekil 4.1.'de gösterilmiştir. Bu denklemde kompozit birleşim ağırlıkça yaklaşık %75 B₄C ve %25 TiB₂'den oluşmaktadır. Argon (Ar) gazı reaksiyon bileşenlerinden birisi olmayıp atmosfer kontrollü amaçlı ve süpürücü gaz olarak kullanılmıştır. Argon gazı sisteme akış şeklinde verilmiş ve gerçek deney koşullarının benzetiminin yapılabilmesi adına modelleme de reaksiyona dâhil edilmiştir (Denklem 4.1.).



Şekil 4.1. FactSage 7.0 programı ile $2\text{B}_2\text{O}_3 + 0.28\text{TiO}_2 + 7.42\text{C} + \text{Ar}$ reçetesinin 1500°C'de modellenmesi.

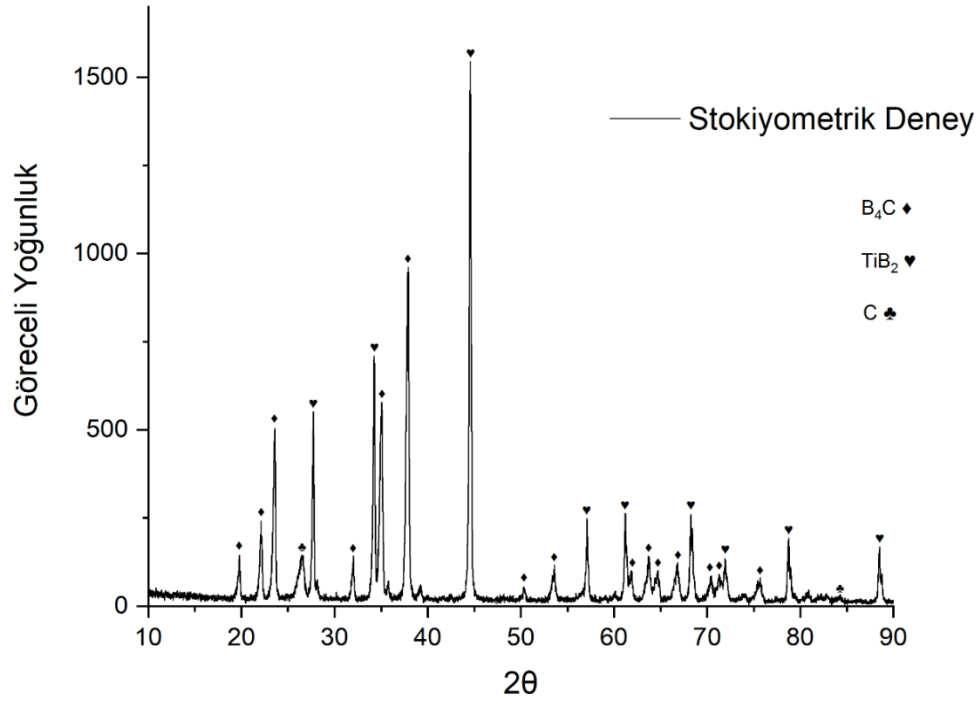
Şekil 4.1.'de FactSage 7.0 programından yararlanarak 1500°C'de yapılan bir kimyasal tepkime modellenmesi verilmiştir. Sisteme koruyucu atmosfer olarak argon

gazı akışı verilmiştir. Görüldüğü üzere 40. adımda maksimum ürün verimine ulaşılmış ve dönüşüm bu adımda tamamlanmıştır. Burada ki enlem (X) koordinatı, toplam argon (Ar) gazı miktarını göstermektedir.



Şekil 4.2. A Reçetesi için serbest enerji (G)- sıcaklık (T) ilişkisi.

Bir reaksiyonun gerçekleşmesi için Gibbs serbest enerji değeri negatif olmalıdır (Çiçek ve Karaahmet, 2018: 15). ΔG -T grafiği FactSage programında çizilmiştir. Şekil 4.2.'ye göre 1500°C'de serbest enerji -385×10^4 J'dür.



Şekil 4.3. Reçete A'nın 1500°C'de DKTİ süreci sonucunda elde edilen XRD grafiği.

Reçete A'ya (stokiyometrik) göre yapılan deney, Şekil 4.3.'te gösterilmiştir. Reçete A'ya göre karışım hazırlanmış ve bu karışım manuel granülleme yapılarak 1-3 mm boyut aralığındaki granüller fırına şarj edilmiştir. Bu reçete (granüller) dinamik sistemde 5°C/dk ısıtma ve soğutma hızı ile 1500°C'de 1 saat süre ile yapılmıştır. Bu deney 0,5 lt/dk Ar gazı akışı altında yapılmıştır. DKTİ süreci için fırın dönme hızı 4 devir/dk olarak ayarlanmıştır.

XRD grafiğine (Şekil 4.3.) göre dönüşüm gerçekleşmiş B₄C-TiB₂ kompozit tozu elde edilmiştir. Ancak sistemde karbon birikmiştir. Bunun nedeni, sistemde indirgenecek yeterli miktarda bor oksitinin kalmamış olmasıdır. Teorik olarak tüm karbonun tüketilmesi gerekiyordu, bir miktar borun sistemden uzaklaşmış olabileceği değerlendirilmiştir. Bu durum ilerleyen bölümlerde irdelenmiştir.

4.2. Faz Miktarı Analizi

XRD grafiklerinden karışımı oluşturan malzemelerin miktarları (veya oranları) doğrudan tespit edilememektedir. Bu nedenle bu tez çalışmasında elde edilen toz karışımı oluşturan fazların miktarı için MAUD (Material Analysis Using Diffraction) yazılımı kullanılmıştır.

Faz miktarı analizini, MAUD yazılımı yardımıyla yapmak için, çıkan ürünlerin (B_4C , TiB_2 , C, $B(OH)_3$ vs.) veri tabanlarına (tüm yapısal ve enstrümantal parametrelere) ihtiyaç duyulmaktadır. Burada yapılan hesaplamalar için gerekli veri tabanları Rietveld refinement (Rietveld ayrıntılandırma) yöntemiyle Fullprof Suite Toolbar programı kullanılarak oluşturulmuştur. Bu işlem deneyler sonucu oluşabilecek bileşik ve elementlerin ayrı ayrı (B_4C , TiB_2 , C, $B(OH)_3$ vs.) saf XRD verileri kullanılarak ayrıntılandırılmıştır ve sonuç olarak MAUD yazılımında kullanılmak üzere yeni veri tabanları elde edilmiştir. Bu yöntem ile deneylerin sonucunda oluşan her bir XRD grafiği analiz edilmiş ve kompozisyon içeriğindeki faz miktarları belirlenmiştir.

Rietveld yöntemi, toz numuneden XRD ile faz tanımlamasında malzeme bilimi içerisinde güçlü bir konuma sahiptir. Bu metot Hugo Rietveld tarafından önerilen yöntemeye dayanmaktadır. Kristal malzemelerin karakterizasyonu için kullanılan bir tekniktir. Bu teknik, toz örneklerinin kırınım analizinde ileriye dönük atılan önemli bir adımdır. Diğer yöntemler ile kıyaslandığında Rietveld yöntemi ile daha güvenilir sonuçlar alınabilmektedir. Rietveld yöntemi, teorik bir çizgi profilini, ölçülen profille eşleşene kadar hassaslaştırmak için en küçük kareler yaklaşımını kullanır. Bu şekilde, bir toz malzemenin yapısal ve enstrümantal tüm parametreleri, XRD verilerinden rafine edilebilir (ayrıntılılandırma yapılabilir).

MAUD yazılımının güvenilirliğini test etmek amacı ile %99,9 saflıktaki ticari B_4C ve TiB_2 tozları kullanılarak aşağıda verilen 4 farklı oranlarda hassas karışımlar manuel olarak hazırlanmıştır.

Ref. 1. %90B₄C+%10TiB₂

Ref. 2. %80B₄C+%20TiB₂

Ref. 3. %70B₄C+%30TiB₂

Ref. 4. %60B₄C+%40TiB₂

Bu 4 farklı kompozisyonda karışmış olan numunelerin ayrı ayrı XRD analizleri yapılmıştır (Şekil 4.4.). XRD verileri daha sonra kompozisyonun belirlenmesi için MAUD programında analiz edilmiştir. Bu işlem oluşturulan veri tabanı ile yapılan işlemin tutarlılığını ve hassasiyetini ölçmek için gerçekleştirilmiştir. Bu programdan elde edilen değerler aşağıda sırasıyla verilmiştir;

Tablo 4.1. Referans karışımların (MAUD programı kullanılarak elde edilen) bileşim oranları.

Karışımlar	B ₄ C (ağırlıkça)	TiB ₂ (ağırlıkça)
Ref. 1)	88,35%	11,65%
Ref. 2)	79,50%	20,50%
Ref. 3)	74,40%	25,60%
Ref. 4)	62,30%	37,70%

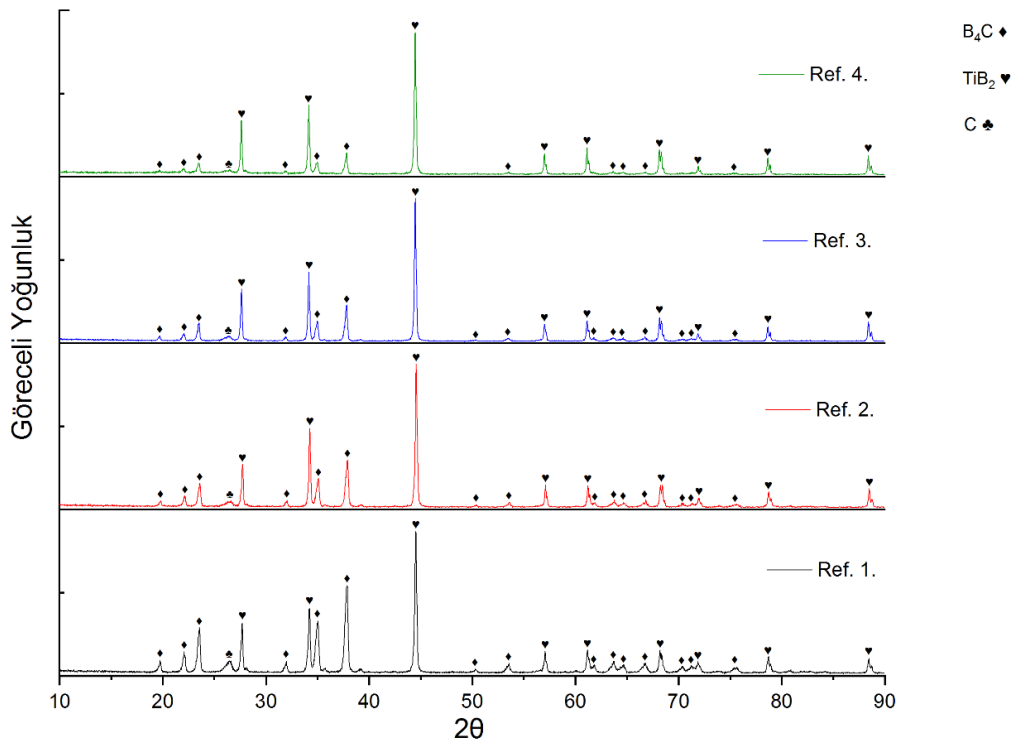
Elde edilen sonuçlar ile gerçek değerler karşılaştırıldığında MAUD programı ile ürünlerin faz analizlerinin çok yüksek hassasiyette olmasa bile referans değerlere yakın sonuçlar elde edilmiştir. Bu değerlerin %100 oranda bir biri ile uyumlu olmamasının nedeni, referans tozların ağırlık olarak 0,5 gram hazırlanmış olması ve manuel karıştırma ile homojen karışımın tam anlamı ile bu miktar toz için sağlanamamış olabileceğinden kaynaklandığı değerlendirilmiştir.

Dört farklı referans karışıma ait XRD grafikleri Şekil 4.4.'de karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. Bu 4 referans karışımın ortak özelliği, ticari B₄C'den gelen kalıntı karbonun varlığıdır. Kalıntı karbonun varlığı, toz numunenin kalitesini negatif yönde etkileyen bir faktördür.

Karbotermal indirgeme ile üretilen ürünlerde mevcut kalıntı karbonun sebebi, indirgenecek miktarda bor kaynağının sistemde var olmayışıdır. Diğer bir ifade ile reaksiyon sıcaklığında bir miktar bor B₂O₃ gaz fazında sistemde uzaklaşarak karışım stokiometresinin karbon yönünde değişimine neden olmaktadır. XRD grafikleri

incelendiğinde TiB_2 parçacıklarının, karakteristik özelliğinden dolayı B_4C parçacıklarından daha fazla kırınımına uğradığı görülmektedir. Bu da pik şiddetlerinin B_4C 'den daha yüksek olmasına neden olmaktadır. Diğer bir ifade ile X ışınları kırınımında, TiB_2 kristalleri, B_4C kristallerine göre şiddet açısından daha baskın karakteristik özellikler göstermektedir denebilir.

Bu nedenle kompozisyondaki B_4C miktarı azaldıkça, B_4C pik şiddetlerinin de TiB_2 'ye göre orantısal olarak azaldığı görülmektedir.



Şekil 4.4. Karşılaştırmalı biçimde verilen referans karışımların XRD analizleri.

4.3. DKTİ ve KTI Süreçleri İle B_4C - TiB_2 İkili Kompozit Tozun Üretimi

Bu çalışmada B_4C - TiB_2 ikili kompozit toz karışım sistemi B_2O_3 , TiO_2 , C başlangıç hammaddeleri kullanılarak DKTİ ve KTI süreçleri ile üretilmiştir. Çeşitli deney test ve parametrelerinin nihai olarak elde edilen kompozit tozun niteliği ve karışım fazlarına olan etkilerini gözlemlemek amaçlı XRD ve SEM analizleri gerçekleştirilmiştir.

4.3.1. Karbon miktarının etkisi

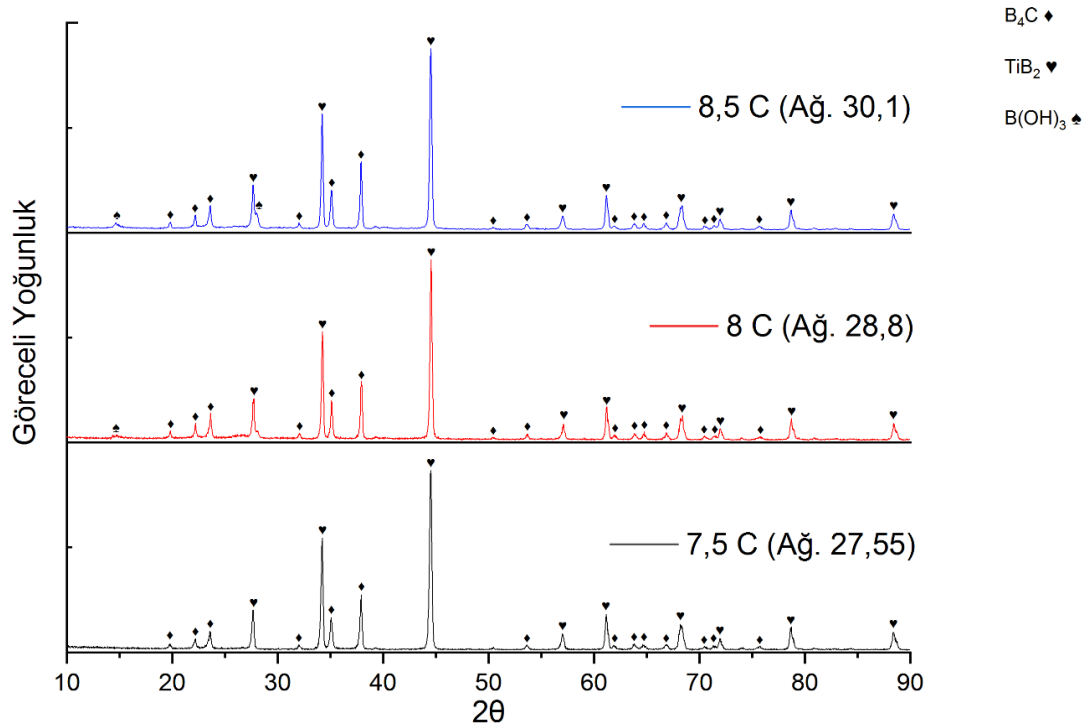
4.3.1.1. XRD analizi

Farklı oranlardaki karbon ilavesinin B_4C - TiB_2 kompozit oluşumu üzerindeki etkilerini incelemek amaçlı D, E ve F reçeteleri hazırlanmış ve aynı koşullarda KTİ sürecine tabi tutularak elde edilen ürünlerin XRD analizleri yapılmıştır. Hazırlanan karışımlar 1-3 mm boyut aralığında granülleme işlemi sonrasında fırına şarj edilmiştir. Fırın, statik sistem (KTİ) kullanılarak, $5^{\circ}C/dk$ ısıtma hızı ile $1500^{\circ}C$ 'ye kadar ısıtılıp bu sıcaklıkta 1 saat bekletildikten sonra tekrar aynı hızda oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Karbon etkisi amaçlı yapılan testlerde tüm testler için 0,5 lt/dk argon (Ar) gaz akışı sabit tutulmuştur.

Şekil 4.5.'te bu deneyler sonucu çıkan toz ürünlerin XRD modelleri üzerinde birbirleri ile karşılaştırılmasını görmekteyiz. Journal of Materials Engineering and Performance dergisinde yayınlanan bir makalede (Hadian ve Bigdeloo, 2008). $1500^{\circ}C$ 'de düşük karbon oranlarında yapılan deneylerde reaksiyonun tam dönüşümle tamamlandığını fakat karbon oranını arttırdığında $1500^{\circ}C$ 'de bile B_2O_3 ve bor'un reaksiyonu tamamlanmadığından dolayı XRD ortaya çıktığı ileri sürülmüştür. Bunun nedeninin de fazla oranda kullanılan karbonun reaksiyon kinetiğini düşürerek reaksiyonun %100 şekilde dönüşümünü sağlayamadığı anlaşılmıştır. Bu dezavantajdan kurtulmanın yolunu, bu reaksiyonun belirli bir sıcaklıkta tamamlanması için reaksiyon süresinin arttırılması gerektiği bulunmuştur. Buna ek olarak $1350^{\circ}C$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda B_2O_3 'ün camı(amorf) bir kabuk oluşturarak $CO(g)$ çıkışını önleyerek reaksiyon hızını düşürmesi reaksiyon kinetiğini düşüren diğer bir nedendir. Ayrıca ağırlıkça % 30,1 karbonlu ve % 28,8 karbonlu reçetelerde bir miktar borik asit oluşumu da gözlemlenmektedir.

Amorf bor oksit'in (B_2O_3) kararsız bir yapı olup atmosferik koşullara maruz kaldığında daha kararlı olan $B(OH)_3$ kristalleri oluşmaya başlar. Bunun nedeni oda sıcaklığında, $B_{2-2x}O_{3-2x}H_{2x}$ amorf, termodinamik olarak x'in yaklaşık 0,41'in altında olduğu kompozisyonlar için $B(OH)_3$ oluşumu açısından karardır (Brüning ve

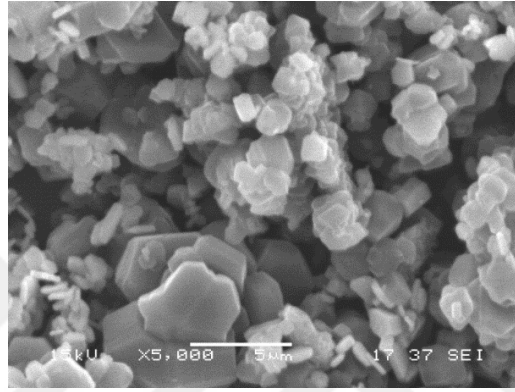
Patterson, 2003). Yani amorf B_2O_3 'in atmosferik koşullara maruz kalması, borik asit kristallerinin oluşumuna neden olacaktır. Ayrıca deney sonucunda çıkan ürüne uygulanan öğütme işlemi parçacıkların yüzey alanını büyüteceği için daha fazla $B(OH)_3$ kristali olmasına neden olabilir. Ağırlıkça % 30,1 karbonlu reçetede oluşan borik asitin nedeninin, amorf B_2O_3 varlığı ile birlikte bu yapının, borik asit kristallerine dönüşmesi ile açıklanmaktadır. Bununla birlikte karbon miktarının artmasıyla oluşan amorf yapılarda artmaktadır. Bu yüzden borik asit oluşumunun, yüksek miktarda karbon içeren reçetelerde olması daha olasıdır.



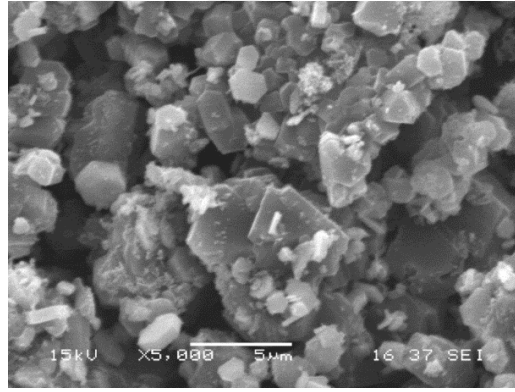
Şekil 4.5. Farklı karbon miktarı içeren reçetelerin 1500°C’de gerçekleştirilen KTİ işlemi sonucundaki XRD analizleri.

4.3.1.2. SEM analizi

Şekil 4.6.'daki SEM görüntülerine göre, ağırlıkça %27,55 C içeren numunenin diğer numunelere göre daha ince yapılı B_4C ve TiB_2 parçacıkları içerdiği ve ayrıca yapının eş eksenli, homojen bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Şekil 4.6.(c)'da verilen görüntü incelendiğinde bölgesel borik asit kristallerinin de yapıda olduğu görülmektedir.

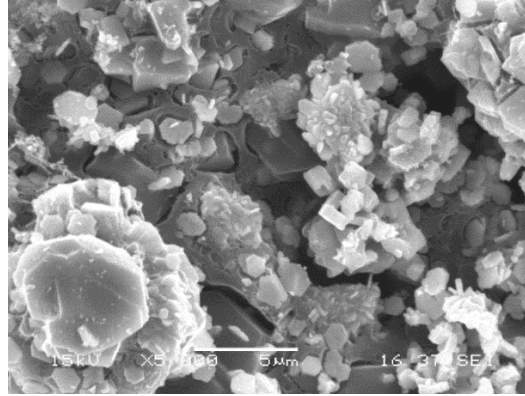


(a)



(b)

Şekil 4.6. 1500°C sıcaklıkta, farklı karbon oranlarında (KTİ) işlemi sonucu elde edilen numunelerin SEM görüntüleri (a) Ağ. %27,55 C (b) Ağ. %28,8 C (c) Ağ. %30,1 C.



(c)

Şekil 4.6. (devamı). 1500°C sıcaklıkta, farklı karbon oranlarında (KTİ) işlemi sonucu elde edilen numunelerin SEM görüntüleri (a) Ağ. %27,55 C (b) Ağ. %28,8 C (c) Ağ. %30,1 C.

4.3.2. Dinamik sistemin etkisi

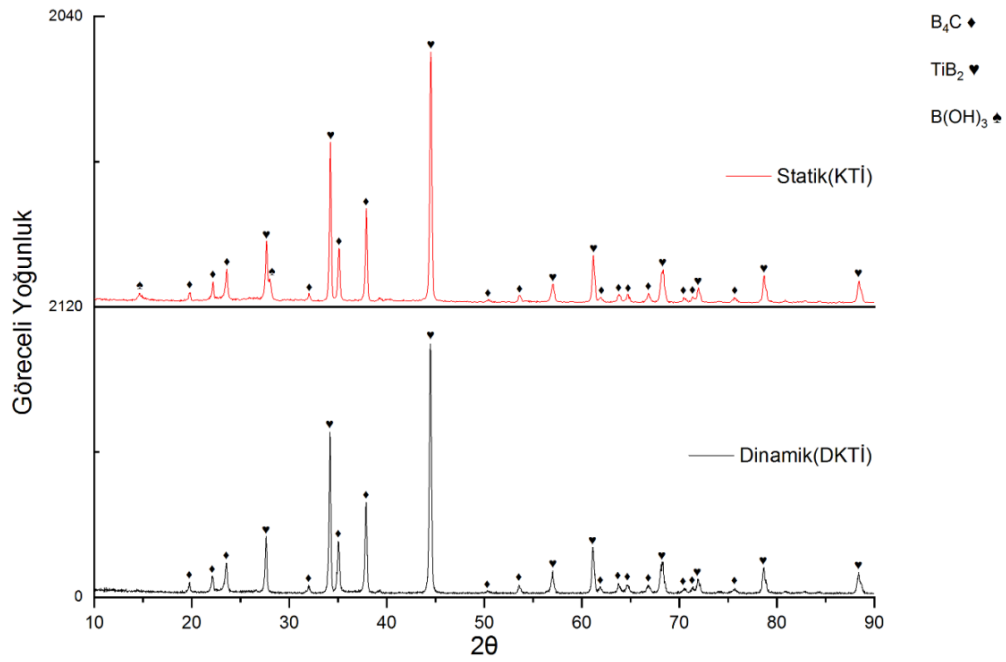
4.3.2.1. XRD analizi

Çalışmanın bu kısmında B_4C - TiB_2 ikili kompozit toz üretiminde KTİ yerine dinamik sistemin (DKTİ'nin) etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, F reçetesi KTİ'de ki koşullarda hazırlanmış ve atmosfer kontrollü döner fırına şarj edilmiştir. Aynı ayrı statik sistem (KTİ) ve dinamik sistem (DKTİ) kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Fırın 5°C/dk ısıtma hızı ile 1500°C'ye kadar ısıtılıp bu sıcaklıkta 1 saat bekletildikten sonra tekrar aynı hızda oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Bu deneyler 0,5 lt/dk argon (Ar) gaz akışı altında ve 4 devir/dk fırın dönme hızında yapılmıştır.

Dinamik sistem, statik sisteme göre elde edilen ürünün amorfliğini azaltan bir etki yapmaktadır. Bunun nedeninin, kimyasal kinetiği yani reaksiyon kinetiğini arttırdığından dolayı olduğu yorumunu yapmaktayız.

Reaktif moleküller sulu çözeltide olduğu gibi aynı fazdayken, termal hareket onları temas yüzeylerinden temas ettirir. Fakat reaktif molekülleri, heterojen bir karışımda olduğu gibi farklı fazlarda bulunursa, reaksiyon hızı, temas halindeki fazların yüzey alanı ile sınırlanacaktır. Örneğin, bir katı metal reaktifi ve bir gaz reaktifi karışımında, sadece metalin yüzeyinde bulunan moleküller gaz molekülleri ile

çarpışabilir. Bu nedenle, metalin yüzey alanını bir düzleme iterek veya birçok parçaya bölerek arttırmak reaksiyon hızını artıracaktır. Bunun için deney düzeneğinin karıştırılması gibi dinamik bir sisteme ihtiyaç duyabiliriz. Bu, bir katı veya sıvı reaktif ne kadar iyi ayrılmışsa, birim hacim başına yüzey alanının o kadar büyük olduğu anlamına gelir ve diğer reaktifle ne kadar çok temas ederse, reaksiyon o kadar hızlı olmaktadır (Key, 2014: 45).



Şekil 4.7. 1500°C’de gerçekleştirilen KTİ ve DKTİ işlemleri sonucundaki karşılaştırmalı XRD analizleri.

Dinamik sistem, statik sistem ile karşılaştırıldığında reaksiyon kinetiği daha fazladır diyebiliriz. Fakat bu kinetiklik, ürün verimini azaltıcı bir etkiye sahip olmuştur. Şekil 4.7.’deki DKTİ işleminin sonucu, bor elementinin verimi %39,5 olarak, B_4C/TiB_2 oranları sırasıyla %75,0/25,0 olarak bulunmuştur. KTİ işleminin ise Bor verimi %62 olarak, B_4C/TiB_2 oranları ise sırasıyla %74,5/25,5 olarak bulunmuştur. B_2O_3 ’ün düşük ergime sıcaklığına sahip olması deney sistemini erken terk etmesine neden olmaktadır (Sinha ve ark., 2002: 49). Kinetikliğin yüksek olduğu bir reaksiyonda bu etki daha çok olmaktadır. Bunun bir sonucu olarak bu durum oluşan nihai ürünün verimini etkilemektedir.

Verim konusundaki çalışmalarımızda karşılaştığımız en büyük sorun B_2O_3 'ün yüksek sıcaklıklarda sıvı halden gaz haline geçerek B_2O_2 şeklinde ve/veya diğer alt oksitlere indirgenerek sistemden aşağıdaki (Denklem 4.2., 4.3., 4.4.) reaksiyonlarda da verildiği üzere reaksiyona girmeden kısmen uzaklaştığı şeklindedir.

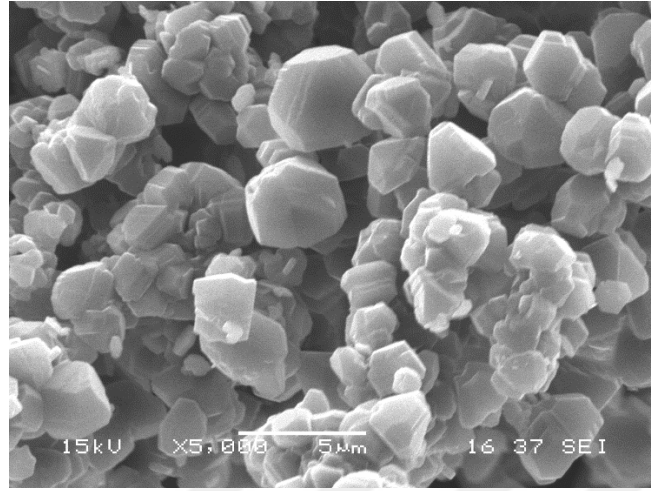


Bu kaybın nedenini Journal of Nuclear Materials'da yayımlanan bir makalede Sinha ve arkadaşları (2002: 15) tarafından açıklanmıştır. Farklı sıcaklıklarda reaksiyonlara göre B_2O_3 'ün buhar basıncı ve denge kısmi basınçları Tablo 4.1.'de gösterilmektedir. Bu çizelgeye göre $1127^\circ C$ üzerindeki sıcaklıklarda, denge kısmi basıncı / buhar basınçlarının önemli ölçüde yükseldiği görülmektedir. Bunun bir sonucu olarak B_2O_3 ve B_2O formunda $1127^\circ C$ 'nin üzerinde önemli ölçüde bor kaybı beklenebilir. Reaksiyon düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilirse bor kaybı minimuma indirilebilir fakat bu düşük sıcaklıklarda B_4C ve TiB_2 'nin tam dönüşümü gerçekleşmemektedir. Bunun nedeni reaksiyon ürünü oluştuğunda, reaksiyona giren türlerin difüzyonu durgunlaşır, bu nedenle reaksiyonun makul bir hızda ilerlemesi için daha yüksek sıcaklık gerektirir. Difüzyonu hareket ettirmenin bir diğer yolu ise reaksiyonun kinetikliğini arttırma seçeneğidir. Bunun olabilirliğini ise Sinha ve ark. (2002: 16) B_2O_3 ve C'nin iyice homojen şekilde karıştırılmasında görmüşler.

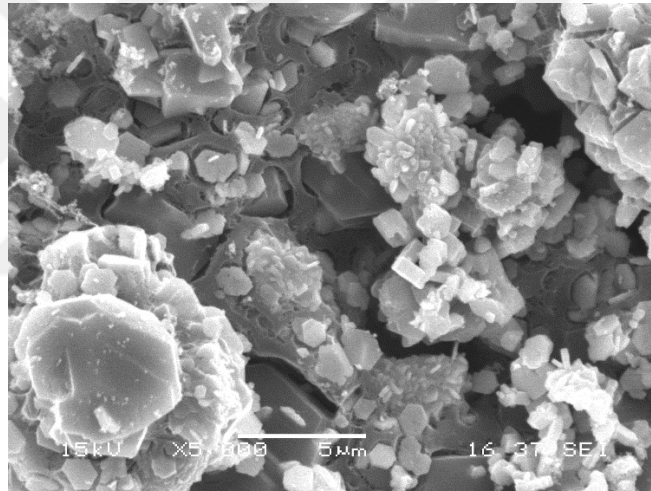
Tablo 4.2. Karbon monoksit ve bor oksitlerin farklı sıcaklıklarda denge kısmi basıncı / buhar basıncı (termodinamik verilerden hesaplanan basınçlar).

Sıcaklık ($^\circ C$)	$P_{B_2O_3}(Pa)$	$P_{BO}(Pa)$	$P_{B_2O}(Pa)$	$P_{CO}(Pa)$
727	$3,50 \times 10^{-7}$	$1,64 \times 10^{-7}$	$1,77 \times 10^{-6}$	$1,99 \times 10^{-2}$
927	$8,73 \times 10^{-4}$	$3,90 \times 10^{-4}$	$2,72 \times 10^{-3}$	6,23
1127	$2,34 \times 10^{-1}$	$9,59 \times 10^{-2}$	$4,85 \times 10^{-1}$	$3,61 \times 10^2$
1327	$1,54 \times 10^1$	5,73	$2,27 \times 10^1$	$7,32 \times 10^3$
1527	$4,01 \times 10^2$	$1,35 \times 10^2$	$4,40 \times 10^2$	$7,40 \times 10^4$

4.3.2.2. SEM analizi



(a)



(b)

Şekil 4.8. 1500°C sıcaklıkta, DKTİ ve KTİ işlemi sonucu elde edilen numunelerin SEM görüntüleri (a) DKTİ işlemi ve (b) KTİ işlemi sonrası elde edilen ürün.

Tane yapıları ve morfolojilerini incelemek için yapılan deneylerde dinamik sürecin, statik sürece göre karşılaştırmalı SEM görüntüleri Şekil 4.8.'de verilmiştir. Bu görüntülere göre, statik sistemde oluşan tanelerde, belirli bölgelerde aglomerasyonlar görülmüştür ve çok çeşitli tane morfolojilerine (küresel, çubuksu, köşeli vs.) sahiptir. Fakat dinamik sistemin tane morfolojileri çoğunlukla homojen ve eş-eksenli tanelerden oluşmaktadır ve aglomerasyon çok daha azdır. Dinamik sistemde oluşan ürünlerin tane boyutları 1-3 μm aralığında olup, statik sisteme göre daha ince yapıdadır (Şekil 4.8-a.).

4.3.3. Granül boyutunun etkisi

4.3.3.1. XRD analizi

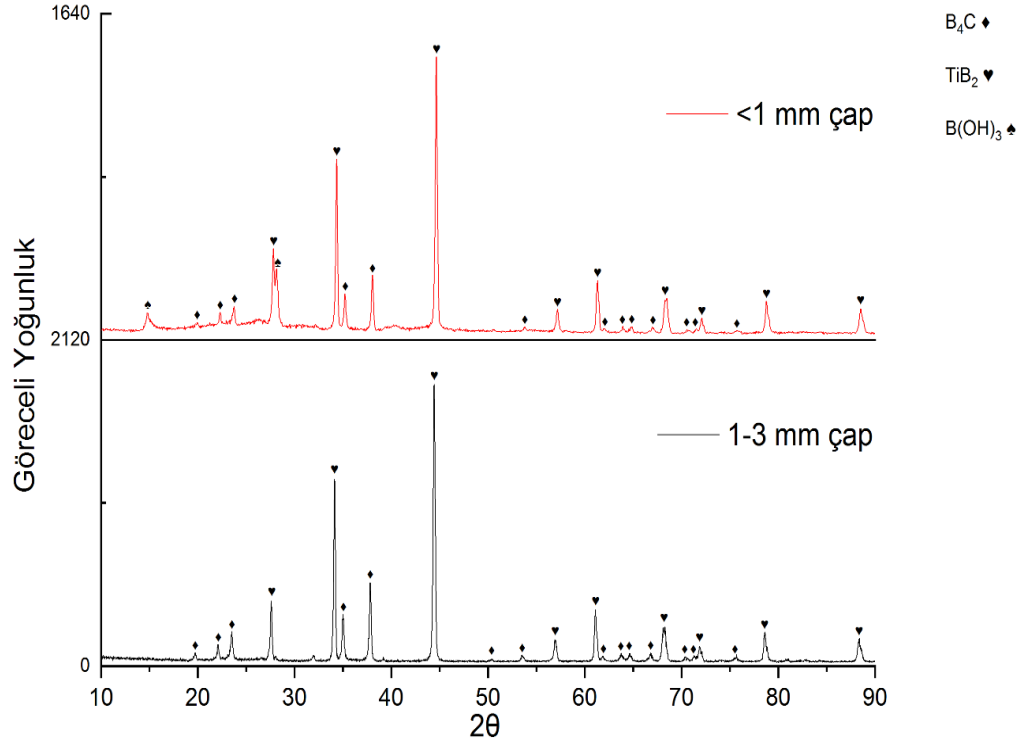
Şekil 4.9.'da, 1 mm'den küçük çap boyutuna sahip olan granüller ile, 1-3 mm aralığındaki granüllerin ayrı ayrı DKTİ yöntemi kullanılarak yapılan deneylerin karşılaştırmalı XRD desenleri verilmiştir. C reçetesi, granül cihazında, 4500 dv/dk granülleme hızında hazırlandıktan sonra elenerek 1-3 mm çap aralığındaki granüller ve 1 mm'den küçük çap boyutuna sahip granüller ayrı ayrı fırına şarj edilmiştir. Dinamik sistem (DKTİ) kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu deneyler, 1500°C'de 1 saat süreyle, 4 dv/dk reaktör dönme hızında ve 1 lt/dk argon gazı altında gerçekleştirilmiştir.

Deneyler sonucu oluşan XRD desenlerinden görüldüğü üzere, 1-3 mm çap aralığındaki sonuçlar diğer sonuçla karşılaştırıldığında, daha yüksek pik şiddetlerine sahip ve amorf yapıda olmadığı görülmektedir. Fakat XRD desenlerine verim analizi yapıldığında, 1-3 mm çap aralığındaki verimin %45, 1 mm'den küçük çap boyutuna sahip granüller ile yapılan deneyin veriminin %52 olduğu bulunmuştur.

İnce taneli yapılarda olan çok miktardaki tane sınırı birim yüzey enerjisi, yüksek sıcaklıklarda yapıyı istikrarsız hale getirir. Bu enerjinin azalması için diğerlerine oranla daha büyük tanelerin küçük taneleri yutması sonucu tane büyümesi olayı gerçekleşir. Tane büyümesi sırasında tanelerin birbirleri ile temas ettikleri yerlerde tane sınırları oluşur. Taneler arasında kalan atomlar komşu tanelerle uyum sağlayamadıklarından dolayı düzensiz yani amorf bir bölge oluştururlar (Pürçek, 2007: 18). Bu nedenle deneyde kullanılacak toz numuneler ince yapılı tane boyutlarına sahip ise deney sonucu amorf yapıların olması olasıdır.

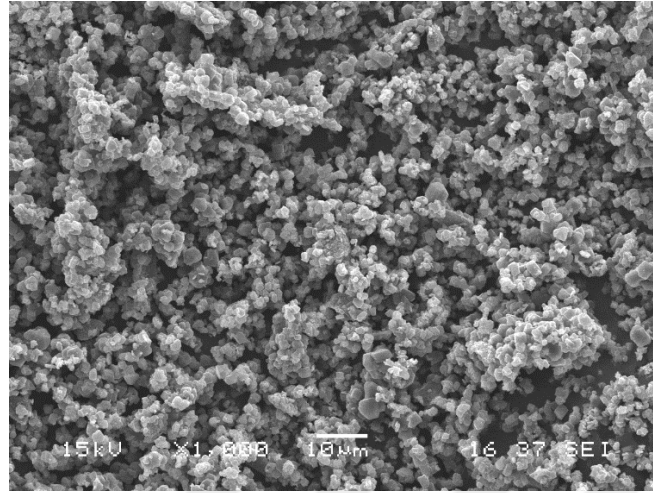
Deney sonucunda oluşan B_2O_3 amorfluğu, atmosferik şartlar altında, yapıda $B(OH)_3$ kristallerinin oluşumuna neden olacaktır. Deneye giren toz numunelerin tane boyutları ince yapılı ise veya deney öncesi öğütme gibi işlemler yapıldı ise bu sistemden oluşan ürünün atmosferik koşullara fazla maruz kalmaması ve muhafaza

edilmesi gerekmektedir. Bunun bir sonucu olarak, 1 mm'den küçük çap boyutuna sahip granüllerle yapılan deneyin amorf yapıya sahip olması ve yapısında $B(OH)_3$ kristallerinin bulunması bu sebepler yüzündendir.

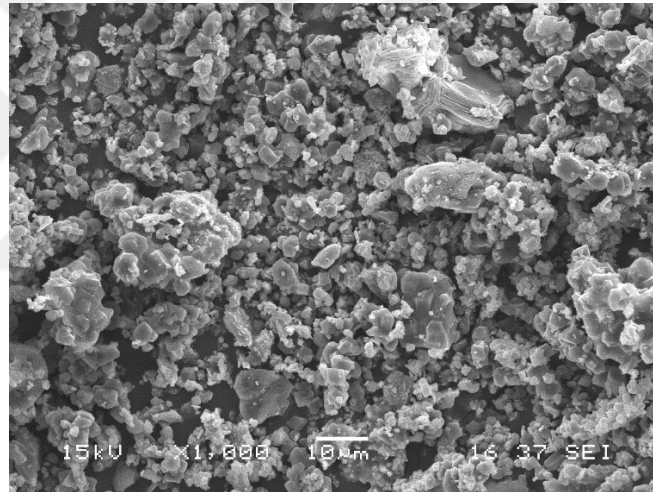


Şekil 4.9. 1 mm den küçük ve 1-3 mm aralığında elenerek hazırlanan granüllerin 1500°C sıcaklıkta DKTİ işlemleri sonucundaki karşılaştırmalı XRD analizleri.

4.3.3.2. SEM analizi



(a)



(b)

Şekil 4.10. 1500°C sıcaklıkta, farklı granül boyutları kullanılarak elde edilen deney sonuçlarının SEM görüntüleri
(a) 1-3 mm çap granüller ve (b) 1 mm'den küçük çaplı granüller kullanılarak elde edilen ürünler.

Şekil 4.10.'daki SEM görüntülerinden de görüldüğü üzere deneye giren tane boyutlarının, deney sonucu oluşan nihai ürüne etkisi azımsanmayacak derecede önemli bir yere sahiptir. Deney sonucu oluşan tane boyutlarındaki farklılıkların nedeni, daha önce de bahsedildiği üzere, büyük tanelerin küçük taneleri yutması sonucu tane büyümesi olayının gerçekleşmesidir. Şekil 4.10-b'de ki olay da budur. Şekil 4.10-a'da ki sonuçlara bakıldığında, yapının homojen ve eş eksenli şekilde dağıldığı ayrıca tane boyutlarının da 1-2 μm aralığında olduğu görülmektedir.

4.3.4. Manuel karışım ile DKTİ karşılaştırması

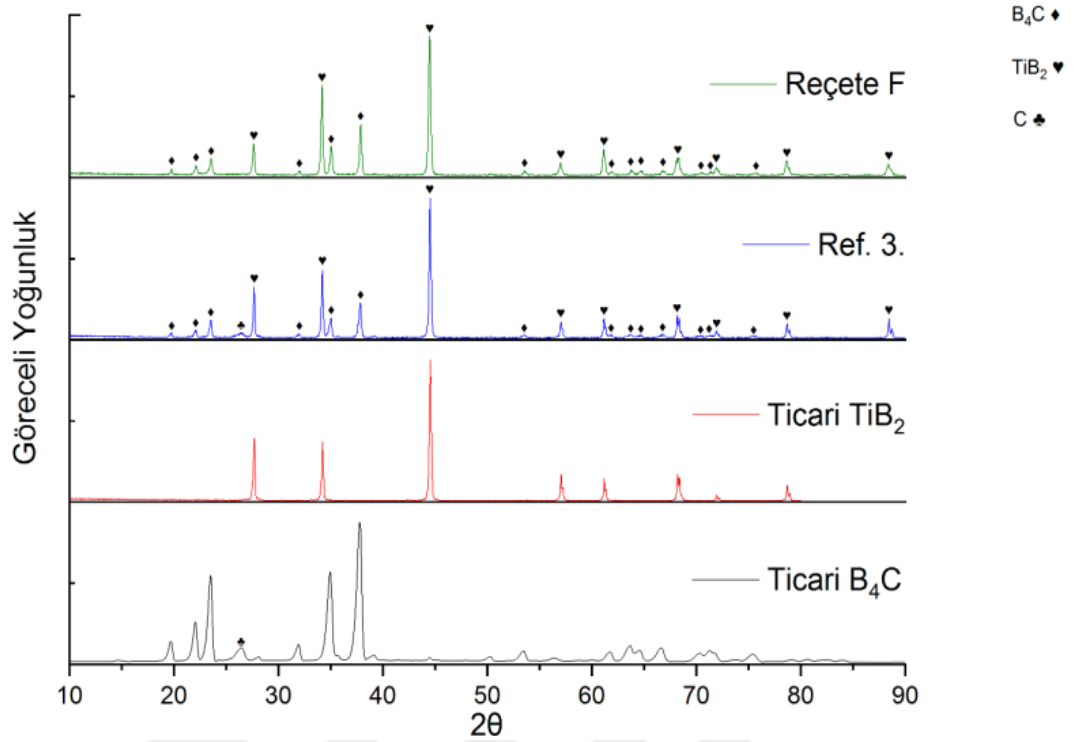
4.3.4.1. XRD analizi

Çalışmanın bu kısmında, %75 B₄C ve %25 TiB₂'nin manuel olarak karıştırılıp hazırlanan kompozit yapı ile aynı oranlarda bu yapının DKTİ sistemi ile üretilmesi, XRD deseni üzerinde karşılaştırılmıştır.

F reçetesi, manuel granülleme ile hazırlandıktan sonra elenerek 1-3 mm çap aralığındaki granüller fırına şarj edilmiştir. 1500°C sıcaklıkta 1 saat süreyle, 4dv/dk reaktör dönme hızıyla 0,5 lt/dk argon gazı altında DKTİ süreci gerçekleştirilmiştir.

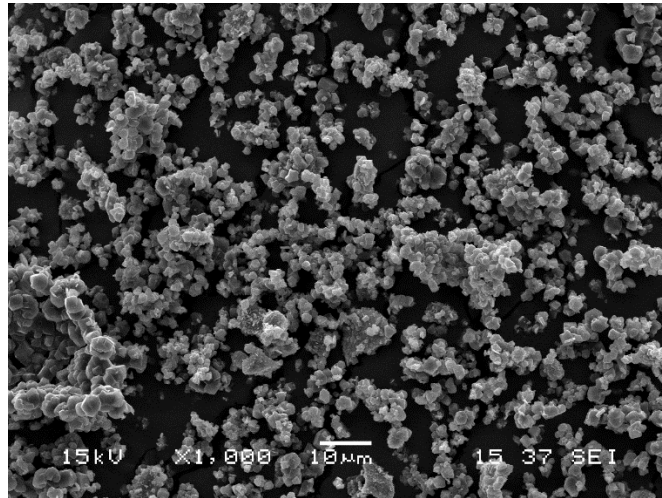
Deney sonucu XRD deseni üzerinde yapılan faz miktarı analizi sonucunda %75 B₄C ve %25 TiB₂ olarak belirlenmiştir.

Şekil 4.11.'de ki Reçete F, referans karışımla karşılaştırıldığında, B₄C pik şiddetlerinin arttığı görülmüştür ve ticari B₄C yapısındaki kalıntı C giderilmiştir. Kalıntı karbonun giderilmesi yapıdaki kristaliniteyi arttırarak pik şiddetlerinin artmasına neden olmuştur. Reçete F'nin tam dönüşümle gerçekleştiği ve yapısında herhangi bir safsızlığa rastlanılmadığı ayrıca ticari TiB₂ ve ticari B₄C pikleri ile tam uyduğu görülmektedir.



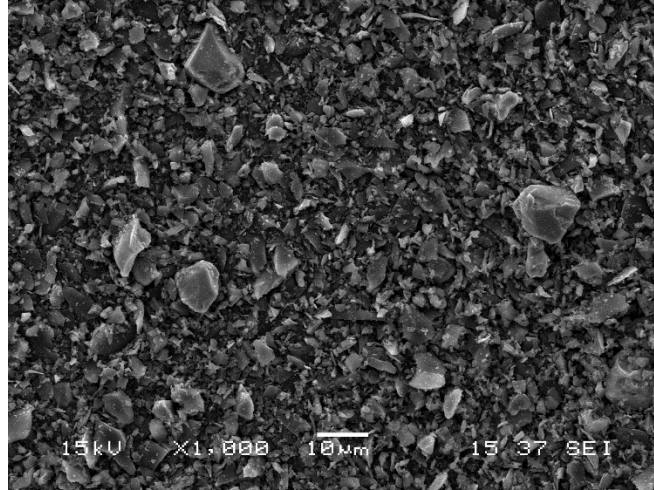
Şekil 4.11. Manuel olarak karıştırılan %75 B₄C - %25 TiB₂ karışımı (Ref. 3) ve 1500°C sıcaklıkta DKTİ işlemi sonucu aynı oranlarda (%75 B₄C - %25 TiB₂) elde edilen kompozit toz karışımının (Reçete F) karşılaştırmalı XRD analizleri.

4.3.4.2. SEM analizi



(a)

Şekil 4.12. (a) 1500°C sıcaklıkta DKTİ yöntemi kullanılarak üretilmiş (%75) B₄C - (%25) TiB₂ kompozit tozunun SEM görüntüsü (b) manuel olarak (%75) B₄C - (%25) TiB₂ olacak şekilde karıştırılmış kompozit tozunun SEM görüntüsü.



(b)

Şekil 4.12. (devamı) (a) 1500°C sıcaklıkta DKTİ yöntemi kullanılarak üretilmiş (%75) B₄C - (%25) TiB₂ kompozit tozunun SEM görüntüsü (b) manuel olarak (%75) B₄C – (%25) TiB₂ olacak şekilde karıştırılmış kompozit tozunun SEM görüntüsü.

Şekil 4.12.'deki SEM görüntülerinden de görüldüğü üzere DKTİ işlemi ile üretilen kompozit tozun, manuel olarak karıştırılarak elde edilen tozdan daha homojen, eş eksenli ve ince yapılı tane boyut dağılımlarında olduğu görülmektedir. Ayrıca DKTİ işlemi ile üretilen B₄C ve TiB₂ formundaki kompozit karışım tozunun daha yüksek safiyette olduğu önceki bölümlerde açıklanmıştır.

4.3.5. Granülleme devrinin etkisi

4.3.5.1. XRD analizi

Bu bölümde, granülleme cihazı ile farklı dönüş hızlarında hazırlanmış granüllerin deney sonucu oluşan ürünün yapıya olan etkisi incelenmiş ve karşılaştırmalar yapılmıştır. C reçetesi, granül cihazında, 4500 dv/dk ve 3500 dv/dk granülleme hızlarında ayrı ayrı hazırlandıktan sonra elenerek 1-3 mm çap aralığındaki granüller fırına şarj edilmiştir. C reçetesi, 1500°C sıcaklıkta 1 saat süreyle, 4dv/dk reaktör dönme hızıyla, 1 lt/dk argon gazı altında DKTİ süreci gerçekleştirilmiştir.

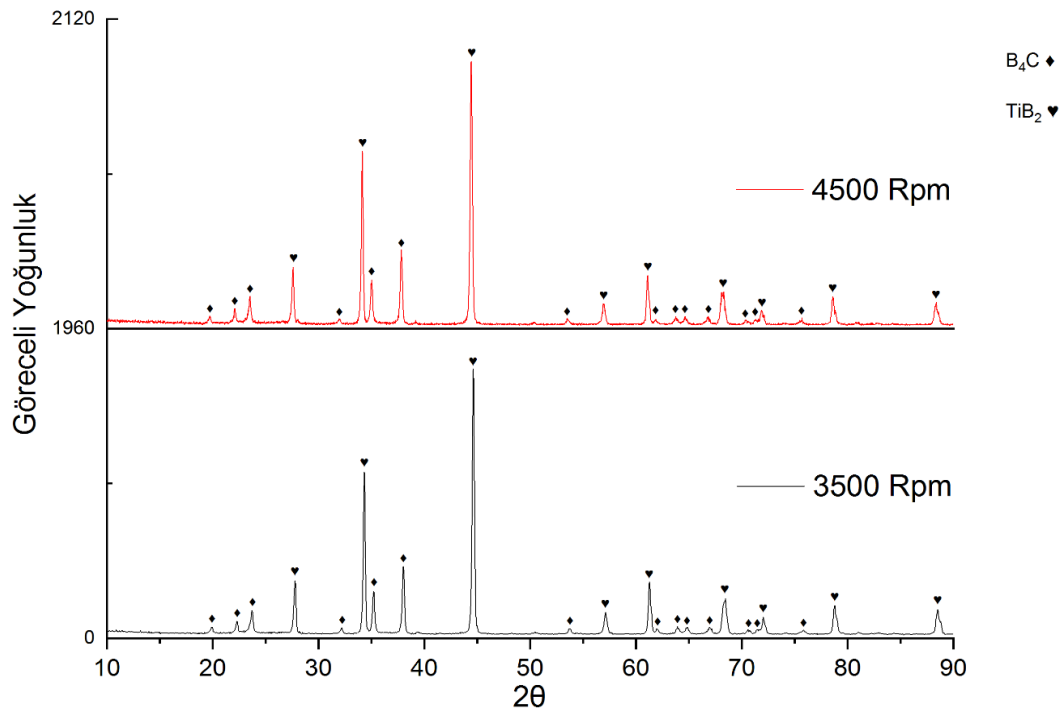
Yapılan deneyler sonucu oluşan XRD desenleri Şekil 4.12.'de verilmiştir. Bu grafiğe bakıldığında 2 deneyinde tam dönüşümle gerçekleştiği ve yapıda herhangi bir

safsızlığa rastlanılmadığı görülmektedir. Ayrıca 4500 dv/dk'da ki sonucun pik şiddetleri, 3500 dv/dk'ye göre daha büyüktür. Bu da parçacık yapılarının daha iyi kristaller içerdiği yani kristalinite derecesinin daha yüksek olduğu ve XRD analizinden iyi sinyal-yüksek pik değeri alındığını göstermektedir.

Kristalinite, yapısal bir düzenin derecesiyle ilgilidir. Bir kristalde, atomlar veya moleküller düzenli ve periyodik bir şekilde düzenlenmiştir. Cam-seramik gibi birçok malzeme amorf ve kristalin bölgelerin bir arada bulunduğu yapılardır. Bu gibi durumlarda malzemelerin kristalinite oranını denklem 4.5.'ten bulunabilir.

$$\%Kristalinite\ oranı = \frac{\text{Kristalin piklerin alanı}}{\text{Amorf} + \text{Kristalin piklerin alanı}} \times 100 \quad (4.5)$$

Bu deney sonuçlarını verim açısından incelediğimizde, 4500 dv/dk ve 3500 dv/dk'de ki verimlerin aynı olduğu, yani %45 verimle gerçekleştiği hesaplanmıştır.



Şekil 4.13. 4500 Rpm ve 3500 Rpm dönüş hızlarında cihazla hazırlanan granüllerin 1500°C sıcaklıkta DKTİ - işlemleri sonucundaki karşılaştırmalı XRD analizleri.

4.3.6. Çekirdekleştirici (B_4C) ilavesinin etkisi

4.3.6.1. XRD analizi

Çalışmanın bu bölümünde, çekirdekleştirici olarak kullanılan B_4C 'nin deney sonucu oluşan nihai toza etkisi incelenmiştir. B ve C reçeteleri, ayrı ayrı 1-3 mm granül boyutunda hazırlandıktan sonra fırına şarj edilerek, $1500^{\circ}C$ sıcaklıkta 1 saat süreyle, 0,5 lt/dk Ar gazı altında KTI süreci uygulanmıştır.

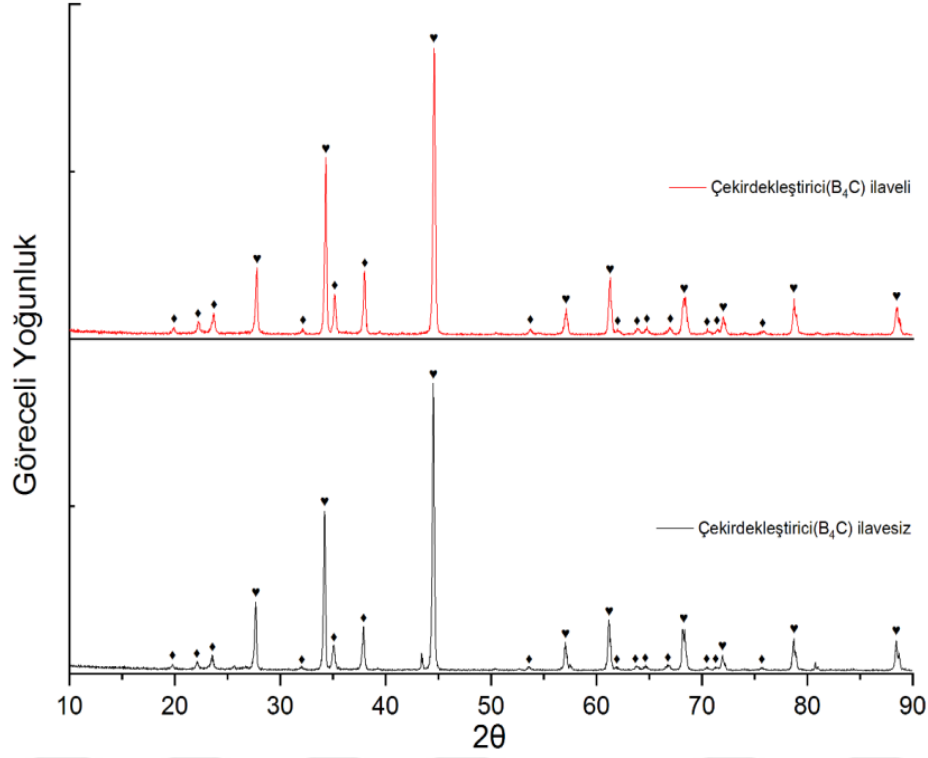
Şekil 4.14.'te çekirdekleştirici kullanılarak yapılan deneyin, çekirdekleştirici kullanılmadan elde edilen sonuçlarla karşılaştırılması XRD deseni üzerinde verilmiştir.

Burada B_4C 'nin çekirdekleştirici olarak kullanılmasının nedeni, B_4C 'nin TiB_2 'ye göre daha yüksek sıcaklıklarda çekirdekleşmeye başlaması ve daha zor oluşmasıdır. Bu yüzden kimyasal kinetikliği arttırmak için B_4C çekirdekleştirici kullanılmaktadır.

Çekirdekleştirici olarak katılan B_4C , bu reaksiyonlarda katalizör görevi görmektedir. Katalizörler, alternatif bir reaksiyon yolu sağlayarak belirli bir reaksiyonun aktivasyon enerjisini azaltarak reaksiyon hızını arttıran maddelerdir. Katalizörler bir reaksiyona katılır, ancak orijinal hallerine yeniden üretildikleri için süreçte kalıcı olarak değişmezler. Birçok bilim insanı katalizörleri üç kategoriye ayırır: homojen katalizörler, heterojen katalizörler ve biyolojik katalizörler (enzimler). Heterojen katalizörlerde, genellikle katı metaller ve metal oksitler, gaz veya sıvı reaktanların reaksiyonlarını katalize etmek için kullanılır. Katı katalizörler genellikle reaksiyonların meydana gelebileceği bir yüzey görevi görür, burada bir veya daha fazla reaktan katıya adsorbe olur (yüzeye bağlanır) (Key, 2014: 41).

Deneyleri verim açısından incelediğimizde; çekirdekleştirici ilavesi olmayan deneyin %25 verimle gerçekleştiği ve çekirdekleştirici ilaveli deneyin sonucunda verimin %48 olduğu faz miktarı analizinde bulunmuştur. Çekirdekleştirici ilavesi olmayan XRD deseninde, yapıda çeşitli ara fazların meydana geldiği ve bu fazların XRD

deseni üzerinde tanımlanamayan pikler oluşturduğu görülmektedir. Bu durum, yapıda, kalıntı adı verilen safsızlıklara neden olmaktadır.



Şekil 4.14. 1500°C sıcaklıkta gerçekleştirilen deneylerdeki, çekirdekleştirici ilavesinin, olmayana göre karşılaştırmalı XRD analizleri.

BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Genel Sonuçlar

Bu çalışmada; B_4C-TiB_2 ikili seramik kompozit tozunun tek aşamada, DKTİ ve ayrıca KTİ süreçleri ile üretilmesi amaçlanmıştır. Farklı parametrelerin bu ikili kompozit tozun üretimine etkileri belirlenmiştir. Bu etkilere genel olarak bakılacak olursa;

1. Bu çalışmada, B_4C-TiB_2 ikili kompozit tozunun farklı parametreler kullanarak, yakın zamanda literatürde yer bulan DKTİ ve ayrıca KTİ yöntemleri ile üretimleri araştırılmıştır. Deneyler için 6 farklı reçete hazırlanmıştır ve farklı parametreler kullanılarak karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak, B_4C-TiB_2 karışım tozunun DKTİ / KTİ yöntemleriyle başarılı bir şekilde elde edilebildiği ve DKTİ yönteminin kompozit toz üretimine de uygun olduğu görülmüştür.

2. Deneylerde indirgeyici olarak karbon karası (C) kullanılmıştır. Karbon miktarının Ağırlıkça %27,55, %28,8 ve %30,1 karbon kullanıldığı karışımların karşılaştırmasında genel olarak karbon miktarının artması pik şiddetlerinde ve verimde bir artışa neden olmuştur fakat bu artış bir noktadan sonra negatif etkiye sebep olarak fazla karbon miktarının nihai üründe safsızlıklara neden olduğu görülmüştür.

3. DKTİ sürecinin KTİ süreci ile karşılaştırılmasında, dinamik sistemin statik sisteme göre amorfliği azalttığı, bununla birlikte reaksiyon kinetiğinin dinamik sistemde daha fazla olduğu, ayrıca dinamik sistemdeki nihai tozun, daha ince tane boyutu dağılımı gösterdiği ve statik sisteme göre daha az safsızlıklar içerdiği görülmüştür.

Fakat statik sistemin, dinamik sisteme göre bor elementi veriminin daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

4. Granül boyutu etkisinin oluşan kompozit yapı üzerindeki etkisini incelemek için 1 mm'den daha küçük çaplı granüller ile 1-3 mm boyut aralığına sahip granüllerin karşılaştırılması yapılmıştır. Çıkan sonuçlara göre 1 mm'den küçük çaplı granüller ile yapılan deney sonucu yapıda amorf faz miktarı artmıştır. Ayrıca 1-3 mm çap aralığına sahip granüller ile elde edilen ürünlerin XRD grafiklerindeki pik şiddetleri daha yüksek ve SEM görüntülerindeki tane boyutlarının ise daha ince olduğu ve aglomerasyonun bulunmadığı saptanmıştır. Bunlara ek olarak verim konusunda, 1 mm'den küçük çaplı granüllerin, 1-3 mm çaplı granüllere göre veriminin daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır.

5. Verimi etkileyen en önemli unsur; B_2O_3 'ün yüksek sıcaklıklarda sıvı halden gaz haline dönüşmesi ve sistemden B_2O_2 veya diğer alt oksitlere indirgenerek uzaklaşması olarak değerlendirilmiştir.

6. Granülleme cihazının devir etkisinin, oluşacak nihai ürüne etkisini incelemek için 4500 dv/dk ve 3500 dv/dk granülleme hızlarında deneyler yapılmıştır. Bunların sonucunda devir etkisinin ürün verimine etkisinin olmadığı bulunmuştur. Ayrıca 4500 dv/dk'da ki sonucun pik şiddetleri, 3500 dv/dk'ye göre daha yüksek çıkmıştır. Pik şiddetlerinin yüksekliği tozun kalitesini belirleyen önemli bir etkidir.

7. DKTİ/KTİ yöntemi ile üretilen kompozit bileşimlerin, manuel olarak karıştırılarak üretilen bileşimlere göre yüksek safiyetlerde, eş eksenli, homojen ve ince yapılı tane boyut dağılımlarında olduğu görülmüştür. Ayrıca DKTİ/KTİ yöntemi ile üretilen B_4C - TiB_2 ikili sisteminde her bir parçacığın, diğer parçacıkların büyümesi üzerinde bir sabitleme etkisinin (pinning effect) olduğu yapılan literatür çalışmalarında da görülmüştür.

8. Kimyasal kinetikliği arttırmak için çekirdekleştirici olarak kullanılan B_4C ile yapılan deneylerin sonucunda, çekirdekleştirici kullanılan sonucun kullanılmayan sonuca göre daha yüksek verimde olduğu sonucuna varılmıştır.

5.2. neriler

1. B_4C - TiB_2 ikili kompozit toz retiminde, DKTİ yöntemi için, sıcaklık, dönme hızı ve süre gibi farklı parametrelerde denemeler yapılabilir.
2. B_4C - TiB_2 için farklı karışım oranlarında ürünler elde edilerek bunların sinterleme davranışları çalışılabilir.
3. DKTİ ile karışım tozu üretiminin prototip ölçekte veya endüstriyel ölçekli üretim denemeleri yapılabilir.
4. Verimin arttırılması ile ilgili farklı test parametreleri kullanılarak çalışmalar yapılabilir.
5. Farklı bileşim ve kombinasyonlarda kompozit toz üretimi amaçlı DKTİ alışmaları yapılabilir.

KAYNAKLAR

- Akarsu, C. 2009. Titanyum Diborür Katkılı Sıcak Preslenmiş Bor Karbür-Silisyum Karbür Kompozitlerinin Özelliklerinin İncelenmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- Akkurt F., Kalender E., Yörükoğlu A., Üstün özelliklere sahip ileri teknoloji seramiği: Titanyum diborür, Journal of Boron, 4 (4), 203-208, 2019.
- Aktop, S. 2010. Mikron Altı Bor Karbür Katkısının Ve Reaksiyon Sinterlemenin Bor Karbür-Titanyum Diborür Kompozitlerine Etkilerinin İncelenmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- Alaca, M. 1999. Bor karbür üretimi. Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi
- Alkan, M., 2008. Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi Yöntemiyle Bor Karbür Tozu Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Alp, E. 2011. Düşük Sıcaklıkta Bor Karbür Üretimi ve Karakterizasyonu, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- Alp, E., Karaçay, E., Cabbar H.C. 2013. Düşük Sıcaklıkta Bor Karbür Üretimi ve Karakterizasyonu, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, vol 28, No 2, pp.293-302
- Altun, F. 2005. Bor, BOREN Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü, Ankara, 7-8, 12, 14, 23, 37-39.
- Arık, H. ve Süleyman, S. 1996. Silisyum Nitrür Tipi Seramiklerin Üretilmesi ve Mekanik Özellikleri, I. Ulusal Toz Metalürjisi Konferansı Bildiri Kitabı, pp. 247-261.
- Arık, H., Sarıtaş, S., Gündüz, M. 1999. Production of Si₃N₄ by Carbothermal Reduction and Nitridation of Sepiolite, Journal of Materials Science, vol 34, pp. 835-842.
- Arslan, G. 2001. Bor Karbür-Alüminyum Kompozitlerinin Üretimi ve Karakterizasyonu, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- Bakan, S., Boussebha, H., Bila, A.B. ve Kurt, A.O. 2019. Mikron Altı Boyutta Bor Karbür Tozu Üretimi İçin Bir Teknik, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, Özel sayı 19, pp:71-78.

- Brüning R., Patterson S., Thermal and Structural Properties of B₂O₃-H₂O Glasses, J. Matter. Res., 18 (10), 2494-2500, 2003
- Cai, K. F., Nan, C. W., Schmuecker, M., & Mueller, E. 2003. Microstructure of hot-pressed B₄C-TiB₂ thermoelectric composites. Journal of alloys and compounds, 350(1), 313-318.
- Cengiz, M. 2016. B₄C Esaslı Kompozitlerin B₄C/Me Başlangıç Tozlarından Hareketle Spark Plazma Sinterleme (SPS) Yöntemi ile Üretilmesi ve Karakterizasyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi.
- Cho, N., 2006. Processing of Boron Carbide, PhD Thesis, Georgia Institute of technology, School of Materials Science and Engineering, Atlanta, USA.
- Cihangir, S. 2009. Şeker Esaslı Başlangıç Malzemesi İle Bor Karbür Üretimi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- Çiçek, B. ve Karaahmet, O. 2018. Bor Karbür ve Düşük Sıcaklık Bor Karbür Sentezleme Yöntemleri, ISBN:978-605-320-944-7.
- Çolak N. Y., Turhan H., Al-7Si%10B₄C kompozit malzeme üretiminde farklı sinterleme sıcaklıklarının mikroyapı ve sertlik üzerine etkisi, Journal of Boron., 4 (1), 60-65, 2019.
- Devi, S., U., Singh, A., K., 1993. Estimation of the Phases of Silicon Carbide and Silicon Nitride by the X-Ray Diffraction Method, Aerospace Laboratories Project Document MT 9312, India.
- Doğrul, F., 2018., " Dinamik / Termokimyasal Yöntemle h-BN Seramik Tozu Üretimi"., Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya Üniversitesi. Sakarya.
- Emrulloğlu, Ö.F. 1999. İleri Teknoloji Seramikleri Ders Notları, Afyon Kocatepe Üniversitesi Seramik Mühendisliği Lisans Dersi. Afyon
- Ersan, Firdevs D. 2019. Titanyum Diborür Seramiklerinin Yitriyum Oksit ve Yitriyum Oksit+Alüminyum Oksit Katkıları Kullanılarak Spark Plazma Sinterleme Yöntemi İle Üretilmesi Ve Karakterizasyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- Gao, Y., Tang, T., Yi, C., Zhang, W., Li, D., Xie, W., Huang, W., and Ye, N., (2016). Study of Static and Dynamic Behavior of TiB₂-B₄C Composite, Materials and Design, 92, 814-822.
- Geçkinli, A. E. 1992. İleri Teknoloji Malzemeleri, İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası. İstanbul
- Genç, G. 2007. Kuartz Mineralinden Karbotermal İndirgeme ve Nitrürleme Yöntemi İle Si₃N₄ Üretimi ve Sinterlenmesi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya.

- Gençoğlu, S. 2006. Bor Karbür Esaslı Seramik Zırh Ve Adhesiv Aşınma Uygulamaları, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- Güldaş, C. 2018. Bor Karbür Üretimi Ve Özelliklerinin Belirlenmesi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- Günay, B. 2017. Bor Karbürün Karakterizasyonu ve Nano B₄C Partikülü Üretimi, Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- Güner, Y. 1996. Seramik, İstanbul Gençlik Kitapevi basımı.
- Habashi, F., 1997. Boron, in Handbook of Extractive Metallurgy, Vol. 4 pp. 1985-2028, Wiley-VCH, ISBN 3-527-28792-2.
- Hadian, A.M. and Bigdeloo, J.A., 2008. The effect of time, temperature and composition on boron carbide synthesis by sol-gel method, Journal of Materials Engineering and Performance, 17, 44-49.
- He, J.L., Shen, Z.Q., Wu, E., Liu, Z.Y., He, L.L. 2006. Carbon-rich Boron Carbide In The Eutectic Product Synthesized By Resistance Heating of B₂CN in Graphite, Journal of Alloys and Compounds, in Press.
- İnternet-1 : <https://www.criticalrawmaterials.org/>, (Erişim Tarihi: 30.03.2020)
- İnternet-2 : <https://www.nurolteknoloji.com/>, (Erişim tarihi: 21.11.2020)
- İnternet-3 : <https://malzemebilimi.net/>, (Erişim tarihi: 12.12.2020)
- İzçiler, M. 1997. Yüksek Krom Alaşımlı Dökme Demirlerin Farklı Sıcaklıktaki Abrasiv Aşınma Davranışına Alaşım Katkı Oranının ve Isıl İşlem Şartlarının Etkileri, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 20-60.
- Kalafatoğlu, İ. E., Örs, S. N. 2003. 21. yüzyılda bor teknolojileri ve uygulamaları, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 5(1): 62.
- Karabaş, K. 2006. Bor Karbür Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- Karaçay, E. 2008. Bor Karbür Üretimi Ve Karakterizasyonu, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara
- Karaçay, E., Alp, E., Cabbar H.C. (2012). Sol-Jel Yöntemiyle Bor Karbür Üretimi ve Karakterizasyonu, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, vol 27, No 2, pp:417-428.
- Karakuş, N. 2010. Nitrür Esaslı Seramik Tozların Yerli Hammaddelerden Üretilmesi Ve Karakterizasyonu, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Sakarya.
- Key, J. A., Ball, D. W., Introductory Chemistry I (1st Canadian Edition), Canada, British Columbia Ministry of Advanced Education, (2014).
- Kurt, A.O., Güzelvardar, Y. 2009. Dinamik karbotermal yöntemle α -Si₃N₄ seramik tozu üretimi. Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi.

- Kuşoğlu, I. M. 2004. İleri Teknik Seramik Üretimi. Dokuz Eylül Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi.
- Lee, J. H., Won, C. W., Joo, S. M., Maeng, D. Y, Kim, H. S. 2000. Prepaton of B4C Powder From B2O3 Oxide by SHS Process. Journal of Materials Science Letters 19 951-954
- Liu Z.,2018. “Effects of B4C particle size on the microstructures and mechanical properties of hot-pressed B4C-TiB2 composites”, Ceramics International, 44, 21415–21420.
- Massalski, T. B., Okamoto H., Subramanian P.R., Kacprzak L., 1990. Binary alloy phase diagrams, ASM International, Materials Park, Ohio.
- Mutlu, N., 2017., " Dinamik / Termokimyasal Yöntemle AlN Seramik Tozu Üretimi", Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya Üniversitesi. Sakarya.
- Örnek, M., Wang, K., Xiang, S., Hwang, C. K. and Haber, R. A. 2019. “Molten salt synthesis of highly ordered and nanostructured hexagonal boron nitride,” Diam. Relat. Mater., vol. 93, no. January, pp. 179-186.
- Öveçoğlu, M. L. 1997. Toz metalurjisi: Tarihsel gelişim, üretim aşamaları ve yeni eğilimler, 9.Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, İstanbul, 451, 459-465.
- Özdemir, B. 2018. Dinamik karbotermal indirgeme yöntemi ile TiN ve ZrN tozu üretimi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- Özdemir, B., 2019., " Dinamik Karbotermal İndirgeme Yöntemi İle TiN ve ZrN Tozu Üretimi", Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya Üniversitesi. Sakarya.
- Pei, L.Z.,2009. “B4C/TiB2 composite powders prepared by carbothermal reduction method”, Journal of Materials Processing Technology, 209, 2122–2127.
- Perottoni C. A., Pareira A. S., Jornada J. A. H., 2000. Periodic Hartree-Fock Linear Combination of Crystalline Orbitals Calculation of the Structure, Equation of State and Elastic Properties of Titanium Diboride, Journal of Physics: Condensed Matter, 12, s7205-7222.
- Pierson, H. O. 1996. Handbook of Refractory Carbides and Nitrides. William Andrew Publishing/Noyes
- Pürçek, G. (2007). Metallerde Mukavemet Artırıcı Mekanizmalar Erişim adresi <https://docplayer.biz.tr/17890658-Metallerde-mukavemet-artirici-mekanizmalar-ders-notlari-hazirlayan-yrd-doc-dr-gencaga-purcek.html>
- Srinivasan, M. and Rafaniello, W. 1997. Non-oxide materials: applications and engineering, in Carbide, nitride and boride materials synthesis and processing, pp. 3-43, Chapman & Hall, London, UK.
- Şahin, F.Ç. ve Yeşilçubuk A. 2007. B4C-ZrB2 Kompozitlerinin Reaktif Sıcak Presleme ile, B4C-TiB2 Kompozitlerinin Reaktif Sıcak Presleme ve Sıcak Presleme ile Eldesi, BOREN-TÜBİTAK Proje No: 105M342.

- Şen, U. 2003. Analiz Yöntemleri Dersi Notları. Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metal Eğitimi Anabilimdalı, Sakarya.
- Thévenot, F. 1990. A Review On Boron Carbide, J. Eur. Ceram. Soc., 6, 205-225, 1990.
- Türkay, A. 2017. Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Elektron Microscope - SEM),
- Türker, E. B. 2013. Dinamik Karbotermal - İndirgeme Nitrürleme Yöntemi İle Titanyum Nitrür Seramik Tozu Üretimi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya.
- Üstünova, A. B. 2012. Bor Karbür Titanyum Diborür Kompozitlerinin Reaktif Spark Plazma Sinterleme Yöntemiyle Üretilmesi ve Karakterizasyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul
- Wang, D., Sun, H., Deng, Q., Ding, Z., Ran, S., and Huang, Q., (2014), Synthesis of B₄C-TiB₂ Composite Powders by the Carbide Boronizing Process.
- Weimer, A.W., 1997. Gas phase synthesis process, in carbide, nitride and boride materials synthesis and processing, Chapman & Hall, London, UK.
- Yadav, R., Naebe, M., Wang, X. and Kandasubramanian, B. 2016. Body armour materials: from steel to contemporary biomimetic systems. RSC Advances, 6(116), 115145-115174.
- Yamada, S. 2003. “High Strength B₄C-TiB₂ composites fabricated by reaction hot-pressing”, Journal of the European Ceramic Society, 23, 1123–1130.
- Yılmaz, F. 1997. Sürtünme ve aşınma, 9. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, İstanbul, 229, 233-243.
- Zeytin, S. 2006. Malzeme Analiz Teknikleri-1 Ders Notları, Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Yunus Emre VATANDAŞ

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Yılı
Yüksek Lisans	Sakarya Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Metalurji ve Malzeme Mühendisliği	Devam ediyor
Lisans	Selçuk Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Metalurji ve Malzeme Mühendisliği	2015
Lise	Hacı Hatice Bayraktar Lisesi	2010

İŞ DENEYİMİ

Yıl	Yer	Görev
2020-Halen	Türkiye Halk Bankası	Servis Asistanı

YABANCI DİL

İngilizce

HOBİLER

Film izlemek, yüzmek, extreme sporlarla ilgilenmek, astronomiyle ilgilenmek.