

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİVİNİLBORAT KULLANIMI İLE DÜŞÜK SICAKLIK
BOR KARBÜR (B₄C) ÜRETİMİ

Oğuz KARAAHMET

DOKTORA TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Programı

Danışman

Doç. Dr. Buğra ÇİÇEK

Şubat, 2022

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİVİNİLBORAT KULLANIMI İLE DÜŞÜK SICAKLIK BOR
KARBÜR (B₄C) ÜRETİMİ**

Oğuz KARAAHMET tarafından hazırlanan tez çalışması 25.02.2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Malzeme Programı **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Buğra ÇİÇEK
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Buğra ÇİÇEK, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Cemalettin YAMAN, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Suat YILMAZ, Üye
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Prof. Dr. Sibel DAĞLILAR, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Ergün KELEŞOĞLU, Üye
Türk-Alman Üniversitesi

Danışmanım Doç. Dr. Buğra ÇİÇEK sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Polivinilborat Kullanımı ile Düşük Sıcaklık Bor Karbür (B_4C) Üretimi Başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Oğuz KARAAHMET

İmza



Aileme

TEŞEKKÜR

Doktora tezimin seçiminde ve hazırlanmasında değerli bilgi ve önerileriyle çalışmalarına yön veren, desteklerini hiç esirgemeyen saygıdeğer Hocam Doç. Dr. Buğra Çiçek’a teşekkürü bir borç bilirim. Tez çalışmalarında bana desteklerini veren tez izleme komitesinde bulunan Değerli Hocalarım Prof. Dr. Cemalettin Yaman’a ve Prof. Dr. Suat Yılmaz’a teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarında bana yardımcı olan Met. ve Malz. Müh. Emre Toy’a ve Met. ve Malz. Müh. Kumru Karaman’a, deneysel çalışmalarım süresince yapmış olduğum analiz çalışmalarında bana yardımcı olan Yük. Müh. Nurullah Çöpoğlu’na, Yük. Müh. Yasin Bozkurt Yılmaz’a, Yük. Müh. Emirhan Karadağlı’ya, Yük. Müh. Aykut Ak’a ve Met. ve Malz. Müh. İremnur Ceylan’a teşekkür ederim. Tez çalışmalarımdaki desteklerinden dolayı T.C. Cumhurbaşkanlığı Savunma Sanayii Başkanlığı’na teşekkürlerimi sunarım.

Tüm yaşamım boyunca her zaman yanımda olan ve yanımda olacaklarını bildiğim başta annem ve babam olmak sevgili aileme, bana doktora çalışmalarında maddi ve manevi her türlü desteği sağladıkları için minnettarlığımı bildirmek isterim.

Oğuz KARAHMET

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ	viii
KISALTMA LİSTESİ	xii
ŞEKİL LİSTESİ	xiii
TABLO LİSTESİ	xxii
ÖZET	xxiii
ABSTRACT	xxv
1 GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	7
1.3 Hipotez	7
2 BOR	9
2.1 Genel Bakış	9
2.2 Bor Bileşikleri	11
2.3 Kafes Yapısı	13
2.4 Fiziksel Özellikleri	13
2.5 Kimyasal Özellikleri	14
2.6 Bor Üretim Yöntemleri	15
2.7 Endüstriyel Uygulamalar	16
3 BOR KARBÜR	18
3.1 Giriş	18
3.2 Yapısı	19
3.3 Denge Diyagramı	20
3.4 Fiziksel Özellikleri	21
3.5 Mekanik Özellikleri	21
3.6 Kimyasal Özellikleri	23
3.7 Nükleer Özellikleri	24
3.8 Üretim Yöntemleri	24
3.9 Şekillendirme Yöntemleri	26
4 BOR KARBÜR ÜRETİM YÖNTEMLERİ	29
4.1 Karbotermik Redüksiyon Yöntemi	29
4.2 Magnezyotermik Redüksiyon Yöntemi	31
4.3 Polimerik Başlangıç Malzemesinden Bor Karbür Üretimi	33

4.4	Elementel Bordan Bor Karbür Sentezlenmesi	33
4.5	Sıvı Faz Sinterlenmesi Yöntemi ile Bor Karbür Sentezlenmesi	34
4.6	Buhar-Sıvı-Katı Büyüme Yöntemi ile Bor Karbür Sentezlenmesi	35
4.7	Buhar Fazı Biriktirme Reaksiyonları ile Bor Karbür Sentezlenmesi	37
4.7.1	Buhar Fazı Biriktirme Yöntemi	37
4.7.2	Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi	38
4.7.3	Lazer ile Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi	39
4.7.4	Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi	39
5	POLİMERİK BAŞLANGIÇ MALZEMESİNDEN BOR KARBÜR ÜRETİMİ	41
5.1	Polimerik Başlangıç Malzemesinden Bor Karbür Sentezlenmesi	41
5.2	Sol-jel Yöntemi ile Elde Edilen Polimerik Başlangıç Malzemesinden B ₄ C Sentezleme Mekanizması	42
5.3	Dehidrasyon Kondenzasyon Reaksiyonu	44
5.4	Kalsinasyon	46
5.5	B ₄ C Sentezlenmesi	48
6	DENEYSEL ÇALIŞMALAR	54
6.1	Deney Malzemeleri	54
6.1.1	Hammaddeler	54
6.2	Deneysel Çalışmalar	56
6.3	Karakterizasyon	57
6.3.1	Enstrümental Analiz	57
6.3.2	Yaş Analiz	58
7	DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	60
7.1	Geleneksel Karbotermal Yöntem ile Bor Karbür Sentezlenmesi	60
7.1.1	Malzemeler	60
7.1.2	Kompozisyonlar	60
7.1.3	Deney Prosedürü	61
7.1.4	Hammadde Analizi	61
7.1.5	Termal Analiz	64
7.1.6	Faz Yapısının İncelenmesi	65
7.1.7	Mikroyapı İncelenmesi	69
7.2	Polimerik Başlangıç Malzemesinden Bor Karbür Sentezlenmesi Yöntemi	71
7.2.1	Hammaddeler	71
7.2.2	Kompozisyonlar	71
7.2.3	Deney Prosedürü	72

7.2.4	Sol-Jel Prosesi	73
7.2.5	Kalsinasyon	90
7.2.6	Mekanik Aktivasyon Prosesi	92
7.2.7	Kalsinasyon ve Mekanik Aktivasyon İşlemi Uygulanmış Numunelerin Karakterizasyonu	92
7.2.8	PVBO Numunelerinin Redüksiyon İşlemi	103
7.2.9	Kompozisyonlara Göre Redüksiyon Çalışmalarının Karşılaştırılması ..	132
7.3	Elementel Bordan Bor Karbür Sentezlenmesi	136
7.3.1	Faz Analizi.....	137
7.4	Polimerik Başlangıç Malzemesinden B ₄ C Sentezlenmesine Elementel Bor Etkisinin İncelenmesi	143
7.4.1	Termal Analiz	143
7.4.2	Faz ve Mikroyapı İncelemesi	145
7.5	Katı Hal Yöntemi ile B ₄ C Sentezlenmesi	152
7.5.1	Yöntem	153
7.5.2	Bağ Yapısının İncelenmesi	155
7.5.3	Termal Analiz	157
7.5.4	Kalsinasyon	159
7.5.5	Redüksiyon Çalışmaları.....	164
7.6	H:P=2:1 Numunelere Elementel Bor İlavesinin B ₄ C Sentezlenmesine Etkisi .	169
7.7	Pota Etkisi	193
7.8	Bor Kaynağı Etkisi.....	194
7.9	B ₄ C Sentezlenme Yöntemlerinin Karşılaştırılması.....	195
7.10	Verim	197
8	SONUÇ VE ÖNERİLER	204
	KAYNAKÇA	209
	TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR	238

SİMGELER LİSTESİ

ağ.	Ağırlık
E_a	Aktivasyon Enerjisi
k_0	Arrhenius Faktörü, Frekans Sabiti
X	B_4C Dönüşüm Oranı
$\square$	Boşluk
C	Celcius
CB_M	C/ B_2O_3 Mol Oranı
l	Çekirdeklenme Hızı
l_0	Çekirdeklenme Frekansı
N_s	Çekirdeklenme Yoğunluğu
dk.	Dakika
°	Derece
ΔH	Entalpi
ΔS	Entropi
F_w	Filtre Kağıdı Ağırlığı
e	Ekvatorial
T_m	Ergime Sıcaklığı
g	Gaz
R	Gaz sabiti
GPa	Gigapascal
g	Gram
HWC_{AR}	H_3BO_3 -Saf Su Çözeltisi Konsantrasyonu
H_{SW}	H_3BO_3 'ün Başlangıçtaki Ağırlığı
HW_w	H_3BO_3 -Saf Su Çözeltisinin Miktarı (Çözelti Hazırlandıktan Sonraki)

ΔC_p	Isı Kapasitesi
k	Katı
P	Kısmi Basınç
DCF _w	Kurutma İşleminin Ardından Filtre Kağıdı ve Karbon Toplam Ağırlığı
kg	Kilogram
kJ	Kilojoule
kV	kilovolt
K _α	K-alfa
lt	Litre
maks.	Maksimum
MPa	Megapascal
MHz	Megahertz
m ²	Metrekare
mW	Megavat
μm	Mikrometre
ppm	Milyonda Bir Birim
mg	Miligram
ml	Mililitre
mm	Milimetre
mV	Millivolt
mTorr	Millitorr
min.	Minimum
nm	Nanometre
Pa	Pascal
P _{sw}	PVA'nın Başlangıçtaki Ağırlığı
PW _w	PVA-Saf Su Çözeltisinin Isıtma Sonrasındaki Ağırlığı

PWC_{AR}	PVA-Saf Su Çözelti Konsantrasyonu
P_{RW}	PVA Yapısında Bulunan Uçucuların Ayrılmasından Sonraki Ağırlığı
P	Poise
p	Polar
R_w	Reaktant Malzemenin Ağırlığı
k	Reaksiyon Hız Sabiti
T	Reaksiyon Sıcaklığı
C_w	Reaktant Yapısında Bulunan Karbon Miktarı
$Dv_{(90)}$	Ortalama Tane Boyutu (%90)
sa.	Saat
sn.	Saniye
cm^2	Santimetrekare
cm^3	Santimetreküp
ΔG^*	Serbest Enerji Değişimi (Çekirdeklenme Bariyeri)
T_{sin}	Sinterleme Sıcaklığı
T	Sıcaklık
ΔT	Sıcaklık Değişimi
s	Sıvı
t	Süre
$\approx$	Yaklaşık Eşit
I	Yoğunluk (Şiddet)
d	Yoğunluk (Özkütle)
HV	Vickers sertlik
W	Watt
>	Büyük
<	Küçük

$\geq$ Büyük Eşit

$\leq$ Küçük Eşit

2θ 2theta



KISALTMA LİSTESİ

ATR	Attenuated Total Reflectance- Zayıflatılmış Toplam Yansıma
BET	Brunauer–Emmett–Teller
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
DTA	Diferansiyel Termal Analizi
DTG	Diferansiyel Termogravimetri
FESEM	Alan Emisyon Tarama Elektron Mikrokobu
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi
EDS	Enerji Saçılımlı Spektrometre
MA	Mekanik Aktivasyon
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografi Gel Permeation Chromatography
PVA	Polivinil Alkol
PVBO	Polivinilborat
RPM	Dakikadaki Devir Sayısı
SEC	Boyut Dışlama Kromatografisi
SEM	Tarama Elektron Mikroskobu
SPS	Spark Plazma Sinterleme
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
TGA	Termal Gravimetrik Analiz
XRD	X-Ray Difraktometresi

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Ülkelere göre bor minerallerinin üretim miktarları.....	10
Şekil 2.2	Ülkelere göre bor minerallerinin üretim oranları	10
Şekil 3.1	Bor karbürün atomik yapısının şematik gösterimi	20
Şekil 3.2	B-C denge diyagramı	21
Şekil 4.1	Buhar-sıvı-katı büyüme yöntemi kullanılarak B_4C 'nin sentezlenmesi prosesinin şematik olarak gösterimi.....	36
Şekil 4.2	Buhar fazı biriktirme reaksiyonları ile B_4C sentezleme prosesinin şematik gösterimi.....	38
Şekil 4.3	Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile B_4C eldesinin şematik gösterimi.....	39
Şekil 5.1	Polimerik başlangıç malzemesinden B_4C sentezleme yönteminin aşamaları	43
Şekil 5.2	B_2O_3 'ün buharlaşması sırasında oluşan bileşikler ve B- B_2O_3 karışımının sıcaklık-basınç ilişkisi	49
Şekil 7.1	Karbotermal yöntem ile bor karbür sentezlenmesi proses aşamaları.....	61
Şekil 7.2	Hammadde kaynaklarının partikül boyut dağılımı (a) B_2O_3 , (b) aktif karbon ve (c) karbon karası.....	63
Şekil 7.3	FESEM görüntüsü (a) aktif karbon ve (b) karbon karası	63
Şekil 7.4	Aktif karbon ve B_2O_3 karışımının TG ve DSC analizi	64
Şekil 7.5	(a) Aktif karbon ve (b) karbon karası ile oluşturulan karışımların 1400-1600 °C'de 3 sa. süreyle redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürünlerin XRD grafikleri.....	66
Şekil 7.6	%100 B_2O_3 ilaveli (a) aktif karbon (b) karbon karası ile oluşturulan karışımların 1400-1600 °C'de 3 sa. süreyle redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürünlerin XRD grafikleri	67
Şekil 7.7	Rietveld analizine göre nihai ürünlerin B_4C oranı (%) grafiği	68
Şekil 7.8	Aktif karbon ve %100 ilaveli B_2O_3 içeren hammadde karışımının 1500 °C'de 3 sa. (a) ve 1600 °C'de 3 sa. (b), karbon karası ve %100 ilaveli B_2O_3 içeren hammadde karışımının 1600 °C'de 3 sa. (c) süre ile redüklenmesi sonucunda elde edilen nihai ürünlerin FESEM görüntüleri	70
Şekil 7.9	Polimerik başlangıç malzemesinden B_4C sentezlenmesi yönteminin proses aşamaları	73
Şekil 7.10	H_3BO_3 (HW101, HW151, HW201, HW251, HW311) ve PVA'nın çözelti konsantrasyonu ile süre arasındaki ilişki.....	75
Şekil 7.11	PVA-su çözeltisinin sıcaklık, viskozite ve pH değerleri arasındaki ilişki	77
Şekil 7.12	Kompozisyonların 60 dk. süre içerisinde (a) pH-süre ve (b) çözelti konsantrasyonu-sıcaklık arasındaki ilişki	78

Şekil 7.13	PVA, H_3BO_3 , ve farklı PVA/ H_3BO_3 kompozisyonlarından elde edilen jel numunelerin pH değerleri80
Şekil 7.14	PVBO sentezleme işleminde jelleşme süresi ile jel ağırlığı arasındaki ilişki.....81
Şekil 7.15	PHD numunelerden PVBO sentezlenmesinde kalıntı ağırlığı ve süre arasındaki ilişki82
Şekil 7.16	PHD101 numunenin sentezlenmesi sonrasında kalan sıvının 120 °C’de kurutulması ile elde edilen kalıntının XRD grafiği.....83
Şekil 7.17	Kurutma sırasında numunelerdeki ağırlık kaybı-süre ilişkisi84
Şekil 7.18	Makro görüntüler (a) jel ve (b) 120 °C’de 24 sa. süre ile kurutma sonucunda elde edilen numune84
Şekil 7.19	Jel yüzeyinde kalıntı olarak H_3BO_3 kalan numunenin, 120 °C’de 24 sa. süre ile kurutulması sonrasındaki makro görüntüsü.....84
Şekil 7.20	(a) PVA, (b) PHD101, (c) PHD151, (d) PHD201, (e) PHD251, ve (f) PHD311 numunelerin XRD grafikleri86
Şekil 7.21	FTIR analizi; (a) H_3BO_3 , (b) PVA, (c) PHD101, (d) PHD151, (e) PHD201, (f) PHD251 ve (g) PHD31187
Şekil 7.22	PVBO numunelerin TG analizi88
Şekil 7.23	PVBO numunelerin DSC analizi90
Şekil 7.24	2:1 oranındaki reaktant numunenin Raman spektrumu95
Şekil 7.25	2:1 ve 1:1 mekanik aktivasyon uygulanmış numunelerin Raman spektrumu.....95
Şekil 7.26	Reaktant ve mekanik aktivasyon uygulanmış numunelerin XRD grafikleri95
Şekil 7.27	(a) 1:1 kompozisyona sahip olan reaktant numunenin ve (b) 1:1 kompozisyona sahip olan mekanik aktivasyon uygulanmış numunenin TG/DTG/DT analizi96
Şekil 7.28	(a) PHD311, (b) PHD251, (c) PHD201, (d) PHD151 ve (e) PHD101 kompozisyona sahip olan B_2O_3 giderilmiş reaktant numunelerin mikroyapı görüntüleri.....99
Şekil 7.29	PHD311, PHD251, PHD201, PHD151 ve PHD101 kompozisyona sahip olan B_2O_3 giderilmiş reaktant numunelerin mikroyapı görüntülerinden Image programı ile hesaplanan gözenek boyutu dağılımları100
Şekil 7.30	MA numunelerin B_2O_3 giderilmiş mikroyapı görüntüleri sırasıyla 100.000x büyütme (a) PHD311, (b) PHD251, (c) PHD201, (d) PHD151, (e) PHD101 ve 500x büyütme (g) PHD311, (f) PHD251, (h) PHD201, (i) PHD151, (i) PHD101101
Şekil 7.31	2:1 kompozisyona sahip olan (a) reaktant ve (b) MA numunelerin partikül boyut dağılımı103
Şekil 7.32	B_4C sentezlenmesi sırasında gerçekleşen reaksiyonların serbest enerji değişimi-sıcaklık grafikleri-1105

Şekil 7.33	B ₄ C sentezlenmesi sırasında gerçekleşen reaksiyonların entalpi-sıcaklık grafikleri-1.....	105
Şekil 7.34	B ₄ C sentezlenmesi sırasında gerçekleşen reaksiyonların serbest enerji değişimi-sıcaklık grafikleri-2	106
Şekil 7.35	B ₄ C sentezlenmesi sırasında gerçekleşen reaksiyonların entalpi-sıcaklık grafikleri-2.....	106
Şekil 7.36	PHD101 reaktant numunenin 1400 °C’de 5 sa. süre ile redüksiyonu sonrasında elde edilen nihai ürünün (a) ve PHD101 numunesinden elde edilen reaktantın (b) XRD grafikleri	107
Şekil 7.37	1400 °C’de 5 sa. süre ile redüksiyon sonrasında elde edilen nihai ürünün FESEM görüntüsü (a), kırmızı çizgiler ile işaretlenmiş alanın büyütülmüş görüntüsü (b) ve (a)’da belirtilen noktaların EDS analiz sonuçları (c)	108
Şekil 7.38	1300 °C’de 5 sa. süre ile farklı başlangıç kompozisyonlarına sahip olan reaktant numunelerin redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürünlerin XRD grafikleri	111
Şekil 7.39	Şekil 7.38’deki XRD grafiklerinde belirtilen (1) ve (2) nolu alanların büyütülmüş görselleri.....	111
Şekil 7.40	1300 °C’de 5 sa. süre ile farklı başlangıç kompozisyonlarına sahip olan MA numunelerin redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürünlerin XRD grafikleri	112
Şekil 7.41	1400 °C’de 5 sa. süre ile farklı başlangıç kompozisyonlarına sahip olan reaktant numunelerin redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürünlerin XRD grafikleri	113
Şekil 7.42	Şekil 7.41’deki XRD grafiklerinde belirtilen (1) ve (2) nolu alanların büyütülmüş görselleri.....	114
Şekil 7.43	1:1 başlangıç karışım oranına sahip olan reaktant numunenin 1400 °C’de 5 sa. süre ile redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürününe ait FESEM görüntüleri	114
Şekil 7.44	1:1 başlangıç karışım oranına sahip olan reaktant numunenin 1400 °C’de 5 sa. süre ile redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürününe ait FESEM görüntüsü ve EDS analiz sonuçları	115
Şekil 7.45	1400 °C’de 5 sa. süre ile farklı başlangıç kompozisyonlarına sahip olan MA numunelerin redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürünlerin XRD grafikleri	116
Şekil 7.46	Şekil 7.45’deki XRD grafiklerinde belirtilen (1) ve (2) nolu alanların büyütülmüş görselleri.....	116
Şekil 7.47	1:1 başlangıç karışım oranına sahip olan MA numunenin 1400 °C’de 5 sa. süre ile redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürününe ait FESEM görüntüsü ve EDS analiz sonuçları	117
Şekil 7.48	1500 °C’de 5 sa. süre ile farklı başlangıç kompozisyonlarına sahip olan reaktant numunelerin redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürünlerin XRD grafikleri	118

Şekil 7.49	Şekil 7.48'deki XRD grafiklerinde belirtilen (1) ve (2) nolu alanların büyütülmüş görselleri.....	118
Şekil 7.50	2:1 başlangıç karışım oranına sahip olan reaktant numunenin 1500 °C'de 5 sa. süre ile redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürününe ait FESEM görüntüleri	119
Şekil 7.51	2:1 başlangıç karışım oranına sahip olan reaktant numunenin 1500 °C'de 5 sa. süre ile redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürününe ait FESEM görüntüsü ve EDS analiz sonuçları	120
Şekil 7.52	2,5:1 başlangıç karışım oranına sahip olan reaktant numunenin 1500 °C'de 5 sa. süre ile redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürününe ait FESEM görüntüleri	121
Şekil 7.53	2,5:1 başlangıç karışım oranına sahip olan reaktant numunenin 1500 °C'de 5 sa. süre ile redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürününe ait FESEM görüntüsü ve EDS analiz sonuçları	121
Şekil 7.54	1500 °C'de 5 sa. süre ile farklı başlangıç kompozisyonlarına sahip olan MA numunelerin redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürünlerin XRD grafikleri	122
Şekil 7.55	Şekil 7.54'deki XRD grafiklerinde belirtilen (1) ve (2) nolu alanların büyütülmüş görselleri.....	122
Şekil 7.56	1600 °C'de 5 sa. süre ile farklı başlangıç kompozisyonlarına sahip olan reaktant numunelerin redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürünlerin XRD grafikleri	123
Şekil 7.57	Şekil 7.56'daki XRD grafiklerinde belirtilen (1) ve (2) nolu alanların büyütülmüş görselleri.....	124
Şekil 7.58	2:1 başlangıç karışım oranına sahip olan reaktant numunenin 1600 °C'de 5 sa. süre ile redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürününe ait (a) FESEM görüntüsü (b) ve (c) FESEM görüntüleri ve EDS analizleri (alan ve bölge).....	125
Şekil 7.59	2,5:1 başlangıç karışım oranına sahip olan reaktant numunenin 1600 °C'de 5 sa. süre ile redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürününe ait (a) FESEM görüntüsü ve (b) FESEM görüntüsü ve EDS analizleri (alan).....	126
Şekil 7.60	1600 °C'de 5 sa. süre ile farklı başlangıç kompozisyonlarına sahip olan MA numunelerin redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürünlerin XRD grafikleri	126
Şekil 7.61	Şekil 7.60'daki XRD grafiklerinde belirtilen (1) ve (2) nolu alanların büyütülmüş görselleri.....	127
Şekil 7.62	1700 °C'de 5 sa. süre ile farklı başlangıç kompozisyonlarına sahip olan reaktant numunelerin redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürünlerin XRD grafikleri	128
Şekil 7.63	Şekil 7.62'deki XRD grafiklerinde belirtilen (1) ve (2) nolu alanların büyütülmüş görselleri.....	128

Şekil 7.64	2:1 başlangıç karışım oranına sahip olan reaktant numunenin 1700 °C’de 5 sa. süre ile redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürününe ait FESEM görüntüleri	129
Şekil 7.65	2:1 başlangıç karışım oranına sahip olan reaktant numunenin 1700 °C’de 5 sa. süre ile redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürününe ait FESEM görüntüsü ve EDS analiz sonuçları	129
Şekil 7.66	1700 °C’de 5 sa. süre ile farklı başlangıç kompozisyonlarına sahip olan MA numunelerin redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürünlerin XRD grafikleri	130
Şekil 7.67	Şekil 7.66’daki XRD grafiklerinde belirtilen (1) ve (2) nolu alanların büyütülmüş görselleri	130
Şekil 7.68	1:1 başlangıç karışım oranına sahip olan MA numunenin 1700 °C’de 5 sa. süre ile redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürününe ait FESEM görüntüsü ve EDS analiz sonuçları	131
Şekil 7.69	2:1 başlangıç karışım oranına sahip olan numunelerin 1400-1700 °C’de 5 sa. süre ile redüklenmesi sonucunda elde edilen nihai ürünlerine ait XRD grafikleri (a) reaktant ve (b) MA.....	133
Şekil 7.70	1,5:1 başlangıç karışım oranına sahip olan numunelerin 1400-1700 °C’de 5 sa. süreyle redüklenmesi sonucunda elde edilen nihai ürünlerine ait XRD grafikleri (a) reaktant ve (b) MA	134
Şekil 7.71	1:1 başlangıç karışım oranına sahip olan numunelerin 1400-1700 °C’de 5 sa. süreyle redüklenmesi sonucunda elde edilen nihai ürünlerine ait XRD grafikleri (a) reaktant ve (b) MA.....	135
Şekil 7.72	Elementel bor ve aktif karbondan oluşan karışımların farklı sıcaklık ve sürelerde redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürünlerinin XRD grafikleri	138
Şekil 7.73	Elementel bor ve aktif karbon karışımlarının (a) 1600 °C’de 3 sa., (b) 1500 °C’de 3 sa., (c) 1400 °C’de 3 sa., (d) 1300 °C’de 5 sa. ve (e) 1200 °C’de 5 sa. süre ile redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürünlerine ait FESEM görüntüleri	139
Şekil 7.74	Elementel bor ve aktif karbon karışımlarının (a) 1600 °C’de 3 sa., (b) 1500 °C’de 3 sa., (c) 1400 °C’de 3 sa., (d) 1300 °C’de 5 sa. ve (e) 1200 °C’de 5 sa. süre ile redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürünlerine ait FESEM görüntüleri ve EDS analiz sonuçları.....	140
Şekil 7.75	(a) 1600 °C ve (b) 1500 °C’de 3 sa. süre ile redüksiyon işlemi uygulanan numunelerin makro görüntüleri.....	142
Şekil 7.76	(a) 1600 °C ve (b) 1500 °C’de 3 sa. süre ile redüksiyon işlemi sonucunda elde edilen nihai ürünlerin dış ve iç kısımlarındaki partiküllerin XRD grafikleri	142
Şekil 7.77	1600 °C ve 1500 °C’de 3 sa. süre ile redüksiyon işlemi sonucunda elde edilen nihai ürünlerin dış ile iç kısımlarındaki partiküllerin FTIR analizleri	143
Şekil 7.78	Reaktant ve elementel bor ilaveli numunelerin (a) TG ve (b) DT analizi	145

Şekil 7.79	Elementel bor ilaveli farklı başlangıç kompozisyonlarına sahip olan reaktant numunelerin 1600 °C’de 3 sa. süre ile redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürünlerinin XRD grafikleri146
Şekil 7.80	Elementel bor ilaveli farklı başlangıç kompozisyonlarına sahip olan reaktant numunelerin 1500 °C’de 3 sa. süre ile redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürünlerinin XRD grafikleri147
Şekil 7.81	Elementel bor ilaveli farklı başlangıç kompozisyonlarına sahip olan reaktant numunelerin 1400 °C’de 3 sa. süre ile redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürünlerinin XRD grafikleri147
Şekil 7.82	Elementel bor ilaveli farklı başlangıç kompozisyonlarına sahip olan reaktant numunelerin 1300 °C’de 3 sa. süre ile redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürünlerinin XRD grafikleri148
Şekil 7.83	Şekil 7.82’deki XRD grafiklerinde belirtilen (1) ve (2) alanların büyütülmüş görselleri.....148
Şekil 7.84	2:1 oranında başlangıç kompozisyonuna sahip olan elementel bor ilaveli reaktant numunenin 1600 °C’de 3 sa. süre ile redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürününe ait FESEM görüntüleri149
Şekil 7.85	2:1 oranında başlangıç kompozisyonuna sahip olan elementel bor ilaveli reaktant numunenin 1600 °C’de 3 sa. süre ile redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürününe ait FESEM görüntüsü ve EDS analiz sonuçları150
Şekil 7.86	2,5:1 oranında başlangıç kompozisyonuna sahip olan elementel bor ilaveli reaktant numunenin 1500 °C’de 3 sa. süre ile redüklenmesi sonucunda elde edilen nihai ürününe ait FESEM görüntüsü ve EDS analiz sonuçları.....151
Şekil 7.87	2:1 oranında başlangıç kompozisyonuna sahip olan elementel bor ilaveli reaktant numunenin 1400 °C’de 3 sa. süre ile redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürününe ait FESEM görüntüsü ve EDS analiz sonuçları152
Şekil 7.88	Katı hal yöntemi ile elde edilen polimer başlangıç malzemesinden bor karbür sentezleme yönteminin proses aşamaları.....155
Şekil 7.89	Katı hal yöntemi ile elde edilen P:H=2:1 kompozisyon oranına sahip numunenin, PVA ve H ₃ BO ₃ ’ün FTIR analizi156
Şekil 7.90	Katı hal yöntemi ile elde edilen H:P=2:1 kompozisyon oranına sahip numunenin, PVA ve H ₃ BO ₃ ’ün FTIR analizi156
Şekil 7.91	P:H=2:1 ve H:P=2:1 numunelerin PVA ve H ₃ BO ₃ hammaddelerine göre karşılaştırmalı TGA grafikleri.....158
Şekil 7.92	Katı hal yöntemi ile elde edilen P:H=2:1 numunenin TG/DTG/DT analizi159
Şekil 7.93	Katı hal yöntemi ile elde edilen H:P =2:1 numunenin TG/DTG/DT analizi ...159
Şekil 7.94	Kalsinasyon işlemi sonrasında H:P =2:1 numunenin TG/DTG/DT analizi.....161
Şekil 7.95	H:P =2:1 numunenin katı hal sentezi ve kalsinasyon işlemleri sonrası (reaktant) termal davranışlarının karşılaştırılması161
Şekil 7.96	P:H=2:1 reaktant malzemenin TG/DTG/DT analizi163
Şekil 7.97	Elementel bor ilaveli P:H=2:1 reaktant malzemenin TG/DTG/DT analizi163

Şekil 7.98	(a) P:H=2:1 ve (a) H:P=2:1 reaktant numunelerin yapısında bulunan B_2O_3 'ün çözündürülmesi ile elde edilen malzemenin mikroyapı görüntüleri	164
Şekil 7.99	P:H=2:1 reaktant numunenin farklı sıcaklıklarda redüklenmesiyle elde edilen nihai ürünlerine ait XRD grafikleri	165
Şekil 7.100	Şekil 7.99'daki XRD grafiklerinde belirtilen (1) ve (2) nolu alanların büyütülmüş görselleri.....	165
Şekil 7.101	P:H=2:1 reaktant numunelerin elementel bor ilavesi ile 1400-1600 °C'de 3 sa. süre ile redüklenmesi sonucunda elde edilen nihai ürünlerine ait XRD grafikleri	166
Şekil 7.102	P:H=2:1 reaktant numunenin 1500 °C'de 3 sa. süre ile redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürününe ait FESEM görüntüleri ve EDS analiz sonucu.....	167
Şekil 7.103	P:H=2:1 reaktant numunenin elementel bor ilavesi ile 1500 °C'de 3 sa. süre ile redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürününe ait FESEM görüntüsü ve EDS analiz sonucu.....	167
Şekil 7.104	H:P=2:1 reaktant numunenin 1300-1600 °C'de 3 sa. süre ile redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürünlerine ait XRD grafikleri	168
Şekil 7.105	H:P=2:1 numunelerinin 600 °C'de 3 sa. süre ile kalsine edilmesi ile elde edilen reaktantın, B_2O_3 'ü giderilmiş reaktantın ve elementel borun XRD grafikleri.....	169
Şekil 7.106	Elementel bor ilaveli farklı C/ B_2O_3 mol oranına sahip olan karışımların 1600 °C'de 3 sa. süre ile redüklenmesi sonucunda elde edilen nihai ürünlerine ait XRD grafikleri	172
Şekil 7.107	C/ B_2O_3 = 0,1 ve 0,125 mol oranına sahip numunelerden elde edilen nihai ürünlerin iç ve dış kısımlarındaki partiküllerine ait XRD grafikleri.....	172
Şekil 7.108	Elementel bor ilaveli C/ B_2O_3 =0,16 mol oranına sahip olan karışımının 1600 °C'de 3 sa. süre ile redüklenmesi sonucunda elde edilen nihai ürününe ait FESEM görüntüleri ve EDS analiz sonucu.....	173
Şekil 7.109	Elementel bor ilaveli C/ B_2O_3 =0,125 mol oranına sahip olan karışımın 1600 °C'de 3 sa. süre ile redüklenmesi sonucunda elde edilen nihai ürününe ait FESEM görüntüleri ve EDS analiz sonuçları	174
Şekil 7.110	Elementel bor ilaveli farklı C/ B_2O_3 mol oranına sahip olan karışımların 1500 °C'de 3 sa. süre ile redüklenmesi sonucunda elde edilen nihai ürünlerine ait XRD grafikleri	176
Şekil 7.111	Reaktant malzemenin 1500 °C'de 3 sa. süre ile redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürünün XRD grafiği.....	176
Şekil 7.112	Elementel bor ilaveli C/ B_2O_3 =0,75 mol oranına sahip olan karışımın 1500 °C'de 3 sa. süre ile redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürününe ait FESEM görüntüsü ve EDS analiz sonucu.....	177
Şekil 7.113	Elementel bor ilaveli C/ B_2O_3 =0,16 mol oranına sahip olan karışımın 1500 °C'de 3 sa. süre ile redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürününe ait FESEM görüntüleri ve EDS analiz sonucu.....	177

Şekil 7.114	Elementel bor ilaveli $C/B_2O_3=0,125$ mol oranına sahip olan karışımın 1500 °C’de 3 sa. süre ile redüklenmesi sonucunda elde edilen nihai ürününe ait FESEM görüntüleri ve EDS analiz sonuçları	178
Şekil 7.115	Elementel bor ilaveli farklı C/B_2O_3 mol oranına sahip olan karışımların 1400 °C’de 3 sa. süre ile redüklenmesi sonucunda elde edilen nihai ürünlerine ait XRD grafikleri	181
Şekil 7.116	$C/B_2O_3= 0,1, 0,125$ ve $0,25$ mol oranına sahip numunelerin 1400 °C’de 3 sa. süre ile redüklenmesiyle elde edilen nihai ürünlerine ait Raman spektrumları.....	181
Şekil 7.117	Elementel bor ilaveli $C/B_2O_3=0,25$ mol oranına sahip olan karışımın 1400 °C’de 3 sa. süre ile redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürününe ait FESEM görüntüleri ve EDS analiz sonucu	182
Şekil 7.118	Elementel bor ilaveli $C/B_2O_3=0,125$ mol oranına sahip olan karışımın 1400 °C’de 3 sa. süre ile redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürününe ait FESEM görüntüleri ve EDS analiz sonucu	183
Şekil 7.119	Elementel bor ilaveli farklı C/B_2O_3 mol oranına sahip olan karışımların 1300 °C’de 3 sa. süre ile redüklenmesi sonucunda elde edilen nihai ürünlerine ait XRD grafikleri	184
Şekil 7.120	Elementel bor ilaveli $C/B_2O_3=0,16$ mol oranına sahip olan karışımın 1300 °C’de 3 sa. süre ile redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürününe ait FESEM görüntüleri ve EDS analiz sonucu	185
Şekil 7.121	Elementel bor ilaveli $C/B_2O_3=0,1$ mol oranına sahip olan karışımın 1300 °C’de 3 sa. süre ile redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürününe ait FESEM görüntüleri ve EDS analiz sonucu	185
Şekil 7.122	Elementel bor ilaveli farklı C/B_2O_3 mol oranına sahip olan karışımların 1300 °C’de 5 sa. süre ile redüklenmesi sonucunda elde edilen nihai ürünlerine ait XRD grafikleri	186
Şekil 7.123	Reaktant numunenin 1300 °C’de 5 sa. süre ile redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürününe ait XRD grafiği	187
Şekil 7.124	Elementel bor ilaveli $C/B_2O_3=0,16$ mol oranına sahip olan karışımın 1300 °C’de 5 sa. süre ile redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürününe ait FESEM görüntüleri ve EDS analiz sonucu	188
Şekil 7.125	Elementel bor ilaveli $C/B_2O_3=0,125$ mol oranına sahip olan karışımın 1300 °C’de 5 sa. süre ile redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürününe ait FESEM görüntüleri ve EDS analiz sonucu	189
Şekil 7.126	Elementel bor ilaveli farklı C/B_2O_3 mol oranına sahip olan karışımların 1200 °C’de 5 sa. süre ile redüklenmesi sonucunda elde edilen nihai ürünlerine ait XRD grafikleri	190
Şekil 7.127	Elementel bor ilaveli $C/B_2O_3=0,16$ mol oranına sahip olan karışımın 1200 °C’de 5 sa. süre ile redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürününe ait FESEM görüntüleri ve EDS analiz sonucu	191

- Şekil 7.128** H:P=2:1 oranına sahip numunelerin elementel bor ilavesi ile farklı mol oranlarında ve sıcaklıklarda 3 sa. süre ile redüklenmesi sonucunda oluşan nihai ürünlerinin FESEM görüntüleri. Redüksiyon sıcaklıklarına ve mol oranlarına göre; 1600 °C’de (a) 0,16 ve (b) 0,125; 1500 °C’de (c) 0,16 ve (d) 0,125; 1400 °C’de (e) 0,25 ve (f) 0,125; 1300 °C’de (g) 0,16 ve (h) 0,1 ...192
- Şekil 7.129** H:P=2:1 reaktant numunesinin elementel bor ilavesi ile mol oranı C/B₂O₃=0,16 olan karışımlarının FESEM görüntüleri; (a) 1200 °C’de 5 sa. ve (b) 1300 °C’de 5 sa.193
- Şekil 7.130** 1500 °C’de 3 sa süre ile redüksiyon işleminde kullanılan ZrO₂+Y₂O₃ potanın tabanına ve taban üzerinde biriken toza ait XRD grafiği194



TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1	Bor malzemelerin uygulama alanları	16
Tablo 6.1	B ₂ O ₃ içeriği	54
Tablo 6.2	H ₃ BO ₃ içeriği	55
Tablo 6.3	PVA özellikleri.....	55
Tablo 6.4	Elementel bor özellikleri	56
Tablo 7.1	Kompozisyon oranları	60
Tablo 7.2	Karbon kaynaklarının partikül boyut dağılımı ve BET analizi sonuçları	62
Tablo 7.3	Rietveld analizine göre B ₄ C ve karbon oranı	69
Tablo 7.4	PVA/H ₃ BO ₃ kompozisyon oranları ve PVA ve H ₃ BO ₃ miktarları	72
Tablo 7.5	H ₃ BO ₃ miktarı ve H ₃ BO ₃ :Saf su oranı	72
Tablo 7.6	Sol-jel parametreleri.....	85
Tablo 7.7	TG analizlerinde karşılaşılan piklerin sıcaklık değerleri (°C).....	89
Tablo 7.8	DSC analizlerinde karşılaşılan piklerin sıcaklık değerleri (°C)	90
Tablo 7.9	PHD numunelerin kalsinasyon sıcaklık ve sürelerine bağlı olarak C/B ₂ O ₃ mol oranları	92
Tablo 7.10	Geleneksel karbotermik yöntem ile B ₄ C sentezlenmesinde verim	197
Tablo 7.11	Polimerik başlangıç malzemesinden B ₄ C sentezleme çalışmalarında sol-jel ve kurutma işlemi sonrası verim	198
Tablo 7.12	Polimerik başlangıç malzemesinden B ₄ C sentezleme çalışmalarında kalsinasyon sonrası verim	199
Tablo 7.13	Polimerik başlangıç malzemesinden B ₄ C sentezleme çalışmalarında redüksiyon işlemi sonrası verim.....	200
Tablo 7.14	Polimerik başlangıç malzemesinden B ₄ C sentezleme çalışmalarında her bir proses adımındaki verim.....	201
Tablo 7.15	Polimerik başlangıç malzemesinden B ₄ C sentezleme yönteminde elementel bor ilavesinin etkisinin incelendiği çalışmalarda 1600, 1500 ve 1400 °C’de redüksiyon sonrası verim	202
Tablo 7.16	P:H=2:1 ve H:P=2:1 oranı ile hazırlanan numunelerin katı hal yöntemi ve kalsinasyon işlemi sonrası verim	202
Tablo 7.17	P:H=2:1 ve H:P=2:1 oranı ile hazırlanan numunelerin katı hal yöntem ile B ₄ C sentezleme yönteminde elementel bor etkisi çalışmalarında redüksiyon işlemi sonrası verim.....	203

Polivinilborat Kullanımı ile Düşük Sıcaklık Bor Karbür (B_4C) Üretimi

Oğuz KARAAHMET

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Danışman: Doç. Dr. Buğra ÇİÇEK

Bor karbür (B_4C) yüksek teknoloji gerektiren endüstriyel alanlarda stratejik bir malzeme olarak kullanılmaktadır. Özellikle savunma sanayiinde, nükleer santrallerde ve havacılık alanında kritik öneme sahip parçalarda tercih edilmektedir. Dünya’da B_4C üretiminin büyük bölümü geleneksel karbotermik redüksiyon yöntemi kullanılarak yüksek sıcaklıklarda ($>2000\text{ }^{\circ}C$) gerçekleştirilmektedir. Ancak bu üretim teknolojisinin, ürün/maliyet dengesizliği ve çevreye etkileri sebebi ile sürdürülemez olması, alternatif B_4C üretim teknolojilerinin arayışına sebep olmuştur. Alternatif bir yöntem olan polimerik başlangıç malzemesinden B_4C üretim yöntemi ile düşük sıcaklıklarda ($<1800\text{ }^{\circ}C$) B_4C sentezlenmesi üzerine çalışmalar söz konusudur.

Bu çalışmada endüstriyel hammaddeler ile sol-jel ve katı hal yöntemi kullanılarak polimerik başlangıç malzemesinden B_4C sentezleme prosesinin parametreleri, ara ürünlerin karakterizasyonu ve son ürün özellikleri ayrıntılı olarak incelenmiştir. Sol-jel ve katı hal yöntemleri ile PVA ve H_3BO_3 arasında B–O–C bağ yapısına sahip olan polimerik başlangıç malzemesi polivinilborat (PVBO) sentezlenmiştir. PVBO’nun kalsinasyonu ile karbon ve B_2O_3 ’ten oluşan tek bir reaktant elde edilmiştir. Kalsinasyon işlemi sonrasında reaktant malzemeye mekanik aktivasyon işlemi uygulanmıştır. Reaktant ve mekanik aktivasyon uygulanmış numunelere, $1300\text{--}1700\text{ }^{\circ}C$ ’de 5 sa. süre

ile redüksiyonu sonucunda polihedral, <20 µm boyutunda kristalin ve serbest karbon içeren B₄C taneleri elde edilmiştir. Nihai ürünlerin verimliliklerini artırmak için sol-jel ve katı hal yöntemi ile sentezlenen polimerik başlangıç malzemelerinden elde edilen reaktant malzemelere, ticari kalite elementel bor ilave edilmiştir. Element bor ilaveli C/B₂O₃<1 mol oranlarına sahip kompozisyonlara, 1200-1600 °C’de 3 sa. süre ile redüksiyon işlemi uygulanmıştır ve <500 nm boyutta kristalin B₄C sentezlenmiştir. Deneysel olarak polimerik başlangıç malzemesinden B₄C sentezleme yöntemi ile geleneksel karbotermik redüksiyon yöntemi ve elementel bordan B₄C sentezlenme yöntemleri karşılaştırılmıştır. B₄C sentezleme yöntemlerinin prosedürü ve nihai ürün özellikleri incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda polimerik başlangıç malzemesinden B₄C sentezleme yöntemi ile ön işlemlerin ve katkı maddelerinin etkileri incelenmiş olup prosesin ve nihai ürünün optimizasyonu sağlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Bor karbür, polimerik başlangıç malzemesi, karbotermik redüksiyon, kalsinasyon, mekanik aktivasyon.

Low Temperature Boron Carbide (B_4C) Production by Using Polyvinylborate

Oğuz KARAAHMET

Department of Metallurgical and Materials Engineering

Doctor of Philosophy Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Buğra ÇİÇEK

Boron carbide (B_4C) is used to a strategic materials at industries fields where need to require state-of-the-art technology. Especially at defense industries, nuclear plants and aviation fields, it is preferred to have some parts that is very critical valuable. The most part of the production of boron carbide is carried out at high temperature ($>2000\text{ }^{\circ}C$) by conventional carbothermic reduction methods in the world. However, the product technology is not sustainable the reasons of in balance between cost and product quality and environment effect which lead to search the alternative production methods. There are studies on the synthesis of B_4C at low temperatures ($<1800\text{ }^{\circ}C$) with the B_4C production method from polymeric precursor as an alternative method.

In this study, the parameters of B_4C synthesis process from polymeric precursor using sol-gel and solid state with industrial raw materials, the characterization of midproducts and the last products characteristic were investigated in detail. The polimeric precursor, polyvinyl borate (PVBO), which has a B–O–C bond structure, was synthesized from sol-gel and solid state synthesis. PVBO, which has a between PVA and H_3BO_3 , was synthesized by sol-gel and solid state synthesis methods. A single reactant consisting of carbon and B_2O_3 was obtained by calcination of PVBO. After the calcination process, the mechanical activation process was applied to the reactant material. The polyhedral,

<20 μm of size, crystalline B_4C grains containing free carbon were obtained at 1300-1700 $^{\circ}\text{C}$ for 5 h from the reactant and mechanically activated samples. The commercial quality elemental boron was added to the reactants obtained from polymeric starting materials synthesized by sol-gel and solid state method in order to increase the efficiency of the final products. The compositions with $\text{C}/\text{B}_2\text{O}_3 < 1$ mole ratios by elemental boron added were applied to the reduction process at 1200-1600 $^{\circ}\text{C}$ for 3 h and the crystalline B_4C with a size of <500 nm. was synthesized. Experimentally, the B_4C synthesis method from polymeric precursor was compared with the traditional carbothermic reduction and the elemental boron method. The procedure and final product properties of B_4C synthesis methods were investigated. As a result, the effects of pre-treatment and additives were examined with the B_4C synthesis method from the polymeric precursor, and the process and the final product were optimized.

Keywords: Boron carbide, polymeric precursor, carbothermic reduction, calcination, mechanical activation.

1.1 Literatür Özeti

Bor karbür (B_4C), özellikle yüksek teknoloji gerektiren, stratejik öneme sahip, savunma, havacılık ve nükleer enerji uygulamalarında kullanılmakta olan bor tabanlı bir malzemedir. Günümüzde geleneksel karbotermik üretim yöntemleri ile ticari ürüne dönüşen bu malzemenin, uluslararası regülasyonlar ve artan enerji maliyetleri, sürdürülebilir üretim araştırmalarının yapılmasını zorunlu hâle getirmektedir. Polivinilborat (PVBO) kullanımı ile düşük sıcaklıklarda bor karbür üretim yöntemi, kullanılan hammadde kaynakları ve üretim parametreleri açısından geleneksel karbotermik bor karbür üretim yöntemine göre daha düşük maliyetli ve çevre dostu bir yöntem olacağı öngörülmektedir. Literatür çalışmalarında bu yöntem kullanılarak yüksek saflık ve küçük tane boyutunda ($<1 \mu m$) bor karbür eldesine yönelik temel oluşturabilecek çalışmalar mevcuttur.

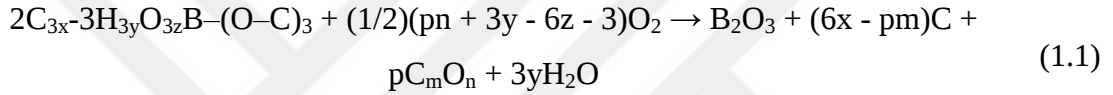
PVBO kullanımı ile bor karbür üretim yöntemi, geleneksel karbotermik redüksiyon yöntemi ile bor karbür üretiminin dezavantajları göz önünde bulundurularak daha düşük sıcaklıklarda ($<1800 \text{ }^\circ C$) ve yüksek saflıkta üretim için geliştirilmiştir. Yapılan çalışmalarda ve araştırmalarda bor kaynağı olarak borik asit (H_3BO_3) ile karbon kaynağı olarak polivinil alkol (PVA)'ün dehidrasyon kondenzasyon reaksiyonları sonucunda PVBO elde edilmekte ve ardından piroliz/kalsinasyon ve karbotermik redüksiyon işlemleri sonucunda bor karbür sentezlenmektedir. PVA, bir karbon kaynağı olmasının yanı sıra suda çözünebilen bir polimer olması, kolaylıkla H_3BO_3 ile reaksiyona girmesi neticesinde homojen dağılımlı B–O–C bağ yapısını oluşturması, toksik olmaması ve ucuz maliyetli olması gibi avantajlar sağlamaktadır. PVBO'nun kalsinasyon işlemi sırasında termal bozunması sonucunda karbon matris içerisinde homojen ve unifom dağılımlı bor oksit (B_2O_3) yapısı oluşmaktadır. B_2O_3 ve karbon dağılımının yüksek olması, reaktantlar arasında geniş temas alanları oluşturmakta ve bor karbür sentezlenmesi için gerekli olan difüzyon hızında artış sağlamaktadır [1]. Böylelikle düşük sıcaklıklarda bor karbür üretimi gerçekleştirilmektedir. PVBO kullanılarak düşük

sıcaklıklarda bor karbür üretimi konusunda sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Aynı zamanda bu yöntemin endüstriyel olarak kullanımı söz konusu olmayıp, yapılan çalışmalar laboratuvar ölçeğinde kalmıştır. PVBO kullanımı ile düşük sıcaklık bor karbür üretimi konusunda elde edilecek çalışmalar ile küçük tane boyutunda ve yüksek kalitede bor karbür üretimi araştırılacaktır.

Polimerik başlangıç malzemesi, sol-jel ve katı hal yöntemi kullanılarak sentezlenmektedir. Sol-jel yönteminde öncelikle PVA ve H_3BO_3 , ayrı ayrı 80 °C’de saf suda çözündürülerek karışım (sol) oluşturulmaktadır. Ardından PVA çözeltisine, H_3BO_3 çözeltisi ilave edilerek sürekli ısıtma ve karıştırma işlemi ile dehidrasyon kondenzasyon reaksiyonları sonucunda jel elde edilmektedir. Jel, 120 °C’de kurutularak son haline getirilmektedir. Katı hal yönteminde ise polimerik başlangıç malzemesi, PVA’nın erime derecesinden düşük sıcaklıklarda ısıtılarak işlem uygulanarak elde edilmektedir. Elde edilen malzeme öğütülmekte ve takiben 400-800 °C’de kalsinasyon işlemi uygulanmaktadır. Son olarak karbotermik redüksiyon işlemi ile <1800 °C sıcaklıklarda, belirli sürelerde tutularak bor karbür sentezlenmektedir [2-14].

Bor karbür sentezlenmesi için literatürde karbotermik redüksiyon yöntemi, magnezyotermik redüksiyon yöntemi, elementten sentezleme yöntemi, buhar biriktirme yöntemi ve polimer başlangıç malzemesi ile sentezleme gibi birçok yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemler, bor karbür üretiminin ticari olarak gerçekleştirilmesinde hammadde/ürün maliyet dengesizliği (elementten sentezleme yöntemi), ürün kirliliği ve liç işlemi uygulanması (serbest karbon, Mg) (magnezyotermik redüksiyon yöntemi), endüstriyel olarak üretime uygun olmaması (buhar biriktirme yöntemi), yüksek miktarda bor kaybı (karbotermik redüksiyon yöntemi), ürün içeriğinde yüksek oranda serbest karbon içermesi (polimer başlangıç malzemesi ile sentezleme) ve nihai ürünün öğütülmesi (karbotermik redüksiyon yöntemi) gibi bazı kısıtlamaları söz konusudur [1], [2], [3], [4]. Bu dezavantajlar göz önüne alındığında, endüstriyel olarak bor karbür üretiminin hammadde/ürün maliyet dengesi ve kalitesi açısından geleneksel olarak kullanılan karbotermik redüksiyon yöntemi ön plana çıkmıştır ve bor karbür üretimi yapan şirketlerin büyük bir kısmı bu yöntemi kullanmaktadır. Ancak bu yöntemin ucuz hammadde kaynağı kullanılmasına rağmen yüksek redüksiyon sıcaklığı, yüksek miktarda bor kaybı ve ilave öğütme işlemlerinin oluşturduğu yüksek maliyet, alternatif yöntemlerin ortaya çıkmasına neden olmuştur [1-14].

Polimerik başlangıç malzemesinden düşük sıcaklıklarda bor karbür sentezlenmesi yöntemi, temel olarak üç aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşama PVBO sentezlenmesi, ikinci aşama kalsinasyon işlemi ve son aşama karbotermik redüksiyon işlemi ile bor karbürün sentezlenmesidir. PVBO, PVA ve H_3BO_3 'ün dehidrasyon kondenzasyon reaksiyonu sonucunda elde edilmektedir [5], [6], [7]. Karbon matris içerisinde B_2O_3 'ün dağılımı PVA'nın konsantrasyonuna bağlı olarak değişmektedir. PVA-OH'in ağısı yapıda olması sebebiyle oluşan boşluklara H_3BO_3 yerleşmektedir. PVA oranının artışına bağlı olarak boşlukların boyutu azalır, H_3BO_3 'ün difüzyon oranı artar ve böylelikle yapı içerisinde homojen bir dağılım sağlanır. Aynı zamanda bu boşluklar, kalsinasyon işlemi sırasında B_2O_3 'ün topaklaşmasını engellenmekte ve karbon matris içerisinde uniform dağılımlı B_2O_3 yapısının oluşmasını sağlamaktadır [1]. Kalsinasyon işlemi sırasında gerçekleşen reaksiyon (1.1)'de belirtilmiştir [7].



Kalsinasyon işlemi sırasında termal bozunmaya uğrayan PVBO'nun, ilk önce yan grupları ve bünyesinde bulunan uçucu ürünler ayrılır, ardından ana zinciri parçalanır ve son olarak parçalanmış kısımlar bozunmaktadır. Böylelikle karbon ve B_2O_3 oluşumu gerçekleşmektedir [8]. Kalsinasyon işleminin sıcaklığı ve süresi, redüksiyon için belirleyici parametrelerdir. Sıcaklık ve sürenin optimum değerlerde olması ile sitokiyometrik orana sahip düşük serbest karbonlu bor karbür üretimi sağlanmaktadır. B_2O_3 ile karbon arasındaki karbotermik reaksiyona (1.2) göre sitokiyometrik oran belirlenmektedir [7], [9].



(1.2) nolu reaksiyona göre C/ B_2O_3 'ün sitokiyometrik oranı 3,5 olarak hesaplanmaktadır [9]. 1050 °C üzerindeki sıcaklıklarda bor altoksitlerin uçucu forma geçmesinden dolayı B_2O_3 kaybı meydana gelmektedir. Bor kaybını en aza indirmek için kompozisyona sitokiyometrik orandan fazla miktarda H_3BO_3 ilave edilmesi gerekebilir [10]. Kalsinasyon işlemi sonucunda B_2O_3 ve karbon dağılımının yüksek olması ve reaktantlar arasında geniş temas alanlarının oluşturulması, bor karbür sentezlenmesi için gerekli olan difüzyon aktivasyon enerjisini azaltmaktadır. Böylelikle düşük sıcaklıklarda bor

karbür sentezlenmektedir. Sentezleme sıcaklığının yanı sıra süre ve redüksiyon atmosferi, nihai ürünün kalitesini etkileyen önemli faktörlerdir. Literatürde, konu ile ilgili olarak deneysel anlamda sınırlı sayıda çalışma söz konusudur. Tez çalışmamızı destekleyecek olan konunun literatürel olarak geçmişi şu şekildedir:

Polimerik başlangıç malzemelerin kullanımı ile düşük sıcaklıkta bor karbür sentezleme yöntemi, çeşitli polyolların; sitrik asit [11], etilen glikol [12], gliserin [7], [9], şeker (selüloz, glikoz, nişasta) [13], [14] ve polivinil alkol [10]'ün, H_3BO_3 ile yoğunlaştırma reaksiyonları sırasında polimerleşmesi ile elde edilen polimerik bir başlangıç malzemesinin, piroliz/kalsinasyon ve redüksiyon işlemleri sonucunda bor karbür sentezlenmesidir [4]. Mondal ve Banthia [6] tarafından yapılan çalışmada, PVA ve saf suda çözünmüş borik asidin $[B(OH)_3]$ dehidrasyon kondenzasyon redüksiyonu sonucunda, kauçuğumsu polimerik bir malzeme elde edilmiştir. Bu malzemeye 400 °C ve 800 °C'de 3 sa. süre ile piroliz işlemi uygulanmasıyla, ortorombik kristal kafes yapısına sahip B_4C kristallerinin oluştuğunu tespit etmişlerdir. Ancak bu çalışmada, piroliz işlemi sırasında kısmen B_4C oluşumu gözlemse de piroliz işleminde esas olarak amaç; yapıda homojen olarak dağılmış B_2O_3 ve karbon elde etmektir. Barros vd. [5] tarafından yapılan çalışmada ise 400, 700 ve 1000 °C sıcaklıklarda 1 sa. süre ile piroliz işlemi uygulanmıştır. Faz analizleri sonucunda 1000 °C sıcaklıkta karbon matris içerisinde yoğun bir şekilde B_2O_3 oluşumu gözlemlenmiştir. Fakat bu sıcaklıkta B_2O_3 'ün uçucu faza geçmesi nedeniyle bor kaybı yaşanmıştır. B_4C 'nin karbotermik redüksiyonu (1.2)'nolu reaksiyona göre gerçekleşmektedir. Sitokiyometrik olarak B_4C üretebilmek için piroliz işlemi sonucunda C/B_2O_3 mol oranının yaklaşık 3,5 olması gerekmektedir. Aksi hâlde 1050 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda B_2O_3 , uçucu faza dönüştüğü için yapı içerisinde bulunan karbon, B_4C sentezlenmesi sırasında yeterli miktarda bor kaynağı bulamamasından dolayı serbest karbon olarak yapıda kalmaktadır. Aynı zamanda C/B_2O_3 mol oranı, sitokiyometrik orandan az olması durumunda B_4C yapısından uzaklaşacak ve zengin bor içerikli bir malzeme sentezlenecektir [10]. Yanase vd. [10] tarafından 600 °C'de 2 sa. süre ile termal bozunma sonucunda numunelerden sitokiyometrik orana yakın $C/B_2O_3=3,3$ mol oranına sahip olan ve yapı olarak karbon matris içerisinde nano boyutta B_2O_3 partiküllerinin dağılım gösterdiği reaktant malzeme elde edilmiştir. Bu reaktant malzemenin, 1300 °C sıcaklıkta 5 sa. süre ile ısıtılması sonucunda düşük oranda serbest karbon içeren rombohedral B_4C kristalleri

sentezlenmiştir. PVBO'un yoğunlaşması sırasında elde edilebilecek homojen B_2O_3 ve karbon dağılımı, B_4C sentezleme sıcaklığını düşürmektedir. Bundan dolayı Kakiage vd. [15] piroliz işlemi öncesinde PVBO tozlarını, $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 2 sa. süre ile ısıtarak polimer malzemenin homojenitesini artırmıştır. Ardından uyguladıkları piroliz işlemi ile yoğun B_2O_3/C dizilimine sahip olan reaktant elde etmişlerdir. Bu durum reaktant malzemenin, ara yüzeyin genişlemesini ve difüzyon hızının artmasını sağlamıştır. Böylelikle $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 5 sa. sürede B_4C oluşumu gözlemlenmiştir. Fakat düşük serbest karbonlu rombohedral B_4C , reaktant malzemenin $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 5 sa. süreyle ısıtılması sonucunda elde edilmiştir. Ayrıca Kakiage vd. [13] tarafından devam niteliğinde olan bir diğer çalışmada numunelerin, $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 5 sa. süre ile ısıtılması sonucunda yaklaşık $1\text{ }\mu\text{m}$ partikül boyutuna sahip olan, serbest karbon miktarı minimize edilmiş, eşeksenli rombohedral B_4C kristalleri elde edilmiştir. Kakiage vd. [1] yapmış olduğu başka bir çalışmada ise çözeltiye ilave edilen PVA miktarına bağlı olarak PVBO'nun morfolojisinin değiştiğini tespit etmişlerdir. $H_3BO_3:PVA-OH=1:6$ olan PVBO'nun $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 1 sa. süre ile piroliz işlemi uygulanması sonucunda $C/B_2O_3=3,3$ mol oranı olan numunelerin içerisinde gözenek boyutlarının $<50\text{ nm}$ olduğunu belirlemişlerdir. PVA'nın ağ şeklinde bir yapısı olması nedeniyle boşluk oluşturmakta ve bu boşluklara mikron altı boyutta olan B_2O_3 partiküllerinin dağılımı gerçekleşmektedir. Böylelikle karbon ve B_2O_3 arasında daha fazla aktif temas alanları oluşturularak difüzyonun hızlanması sağlanmakta ve aynı zamanda B_2O_3 'ün topaklaşması engellenmektedir. $H_3BO_3:PVA-OH=1:6$ olan numunelerin $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta 5 sa. süreyle ısıtılması sonucunda rombohedral B_4C elde edildiği Kakiage vd. [1] tarafından ifade edilmiştir. Chen vd. [7] ise dehidrasyon kondenzasyon reaksiyonlarını sırasında oluşan $B-O-C$ bağlarının oluşumunun artırılması için $PVA:H_3BO_3$ karışımına gliserin ilave etmiştir. Yapmış oldukları çalışmada, $H_3BO_3:PVA=1:2$ ve Gliserin: $H_3BO_3=0,30$ olması durumunda $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 2 sa. süreyle piroliz ve ardından $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 3 sa. süre ile ısıtılması sonucunda %4,8 serbest karbon içeren, partikül boyutu $1-2\text{ }\mu\text{m}$ civarında olan polihedral (çok düzlemli) şekle sahip B_4C sentezlenmişlerdir. Shawgi vd. [16] tarafından yapılan çalışmada, $PVA:H_3BO_3$ karışımının gliserin banyosu içerisinde dehidrasyon kondenzasyon reaksiyonu sonucunda PVBO elde edilmiştir. Ancak bu çalışmada PVBO, oluşturulan çözeltinin yüzeyinden üç seferde toplanmıştır. Her seferde çözeltinin yüzeyinden PVBO jelin alınması sonucunda çözeltinin viskozitesi

azalmıştır. Viskozitenin azalmasına bağlı olarak reaktantların çözelti içerisinde dağılımı artış gösterir ve yoğunlaştırma reaksiyonlarının gerçekleşmesi için gerekli olan ara yüzey artar. Böylelikle 250 °C sıcaklıkta 2 sa. süre ile ön ısıtma ve ardından 650 °C'de 2 sa. piroliz işlemi uygulanan numunelerin 1400 °C'de 4 sa. ısıtılması sonucunda serbest karbon miktarı minimize edilmiş, Scherrer formüle göre ortalama kristal boyutu 39,8 nm olan rombohedral B₄C Shawgi vd. [16] tarafından sentezlenmiştir. Shawgi vd. [17] tarafından yapılan diğer bir çalışmada ise farklı bir yoğunlaştırma metodu olan katı hâl reaksiyonları kullanarak PVA ve H₃BO₃'den PVBO elde edilmiştir. PVA:H₃BO₃=4:1 oranındaki karışım ilk önce 200 °C'de 1 sa. ve ardından karışımın karbon oranını kontrol edebilmek için 250 °C'de 2 sa. süre ile ısıtılarak katı hal reaksiyonları ile polimerik başlangıç malzemenin (PVBO) sentezlenmesi gerçekleştirilmiştir. PVBO tozlarına 250 °C'de 2 sa. ön ısıtma ve 750 °C'de 120 dk. piroliz işlemi uygulanmıştır. Sentezlenme işlemi 1475 °C'de 2 sa. süre ile ısıtma işlemi uygulanması sonucunda ~86 nm tane boyutuna sahip B₄C elde edilmiştir.

Şimdiye kadar yapılan az sayıdaki çalışma, laboratuvar ölçeğinde ve yüksek kaliteli hammaddeler kullanılarak yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda görülmektedir ki; özellikle PVBO'nun morfolojisi, düşük sıcaklıklarda bor karbür üretimi için oldukça önemlidir. Elde edilen PVBO malzemenin C/B₂O₃ dağılımı doğrudan proses parametrelerini (sıcaklık ve süre gibi) üzerinde belirleyici olurken, sentezlenen bor karbür verimini de önemli ölçüde etkilemektedir. Optimum kalsinasyon ve sentezleme parametreleri B₄C sentezlenmesi için önemli kriterlerdir. Ayrıca düşük miktarda serbest karbon içeren, partikül boyutu belirli bir aralıkta dağılım gösteren bor karbür üretebilmek için, uygun dehidrasyon kondenzasyon reaksiyonu parametrelerinin belirlenmesi gerekmektedir. Bu kapsamda düşük sıcaklıklarda (1200-1700 °C) polimerik başlangıç malzemesinden bor karbürün sentezlenmesi araştırılacaktır. Bu yöntem ile proses parametreleri incelenecek, nihai ve ara ürünler karakterize edilecek ve geleneksel bor karbür üretim yöntemleri ile karşılaştırma yapılacaktır. Homojen ve yüksek saflıkta bor karbür elde edilebilmesi için ayrıntılı deneysel çalışmalar yapılarak düşük sıcaklıkta polimerik başlangıç malzemesinden bor karbür üretimi incelenecektir.

1.2 Tezin Amacı

Tez çalışmasında PVBO kullanımı ile düşük sıcaklıklarda bor karbür üretim prosesi ve sentezlenen ara ve nihai ürünlerin özellikleri incelenecektir. Bu doğrultuda polimerik başlangıç malzemesinden bor karbür üretim yöntemi parametreleri ve bu parametrelere bağlı olarak elde edilen ürünlerin özellikleri, uygulanan ön işlemlerin ve ilave katkı malzemelerinin bor karbür üretim prosesine ve nihai ürünlere etkileri farklı hammadde kompozisyonları oluşturularak incelenecek ve geleneksel yöntemler ile bor karbür sentezleme çalışmaları yapılarak elde edilen proses parametreleri ve ürün özellikleri karşılaştırılacaktır. Böylelikle PVBO kullanılarak düşük sıcaklık bor karbür üretim yönteminin proses parametrelerinin ve ürün özelliklerinin geliştirilmesi amaçlanmaktadır. Düşük sıcaklıklarda ($<1800\text{ }^{\circ}\text{C}$) karbotermik redüksiyon yöntemi kullanılarak endüstriyel olarak bor karbür üretimi yapılamamaktadır. PVBO kullanımı ile düşük sıcaklıkta bor karbür üretimi için sınırlı sayıda var olan teorik ve laboratuvar düzeyinde kalan çalışmaların geliştirilmesi ve uygun proses parametrelerinin oluşturulması hedeflenmektedir. Düşük sıcaklıkta bor karbür üretimi için en uygun proses parametreleri (yoğunlaştırma koşulları; sol-jel ve katı hal, kalsinasyon süresi ve sıcaklığı, sentezlenme süresi ve sıcaklığı, ısıtma hızı ve atmosferi, vd.) belirlenerek düşük miktarda serbest karbon ve safsızlıklar içeren, sitokiyometrik orana sahip bor karbür sentezlenmesi araştırılacaktır. Ayrıca elde edilecek bor karbürün tane boyut dağılımı ve tane şekli de araştırma konuları arasında bulunmaktadır. Tüm bu araştırma konuları kapsamında amacımız, düşük sıcaklıkta bor karbür üretiminin araştırılması ve geliştirilmesidir.

1.3 Hipotez

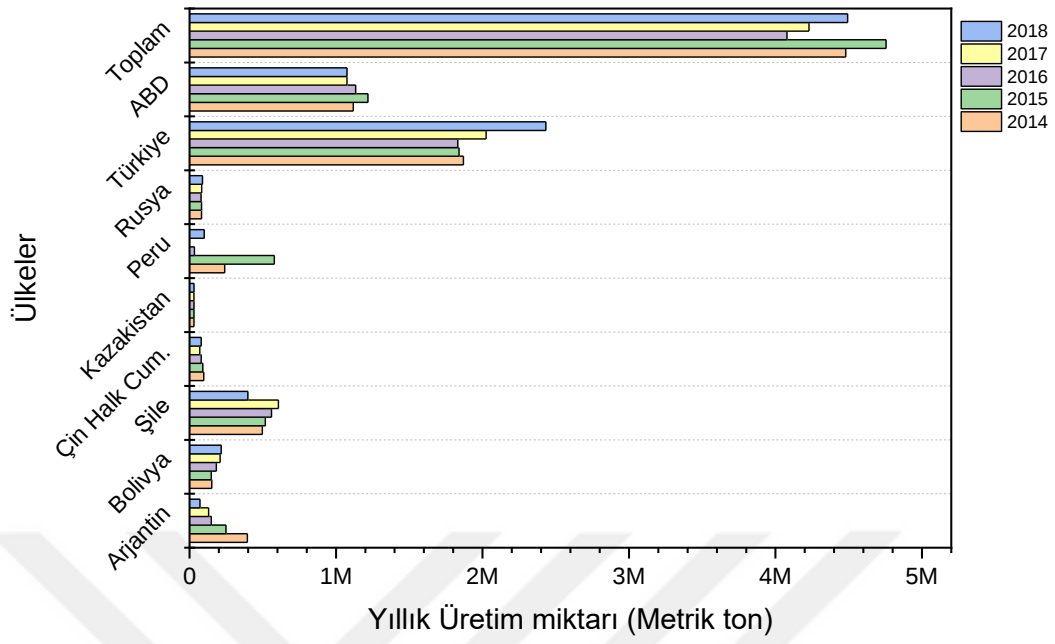
Polimerik başlangıç malzemesi kullanılarak bor karbür sentezleme sıcaklığı, karbotermik redüksiyon yöntemine kıyasla çok daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Endüstriyel olarak geleneksel karbotermik redüksiyon yönteminde sitokiyometrik bor karbür (B_4C), genellikle $>2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıklarda sentezlenmektedir. Bu koşullarda reaktantların difüzyonu için gerekli olan yüksek aktivasyon enerjisi oluşmakta bir başka deyişle gerekli olan sıcaklık ve reaksiyon hızına ulaşılmakta ve redüksiyon gerçekleşmektedir. B_4C sentezleme reaksiyonlarının düşük sıcaklıkta olabilmesi için reaktantlar arasında mesafelerin kısılması, temas alanlarının artması ve

çekirdekleyici bölgelerin oluşması gerekmektedir. PVA, suda çözünebilmesi, H_3BO_3 ile kolaylıkla reaksiyonuna girebilmesi, yapısında bulunan hidroksil grupların ($-OH$) ağ şeklinde zincir oluşturulması ile mikroyapısal gözeneklerin spesifik yüzey alanının artışı sağlanması neticesinde H_3BO_3 moleküllerinin difüzyonunu kolaylaştırmaktadır. Hammaddelerden sol-jel ve katı hâl reaksiyonları yöntemi kullanılarak B–O–C bağ yapısına sahip bileşikler elde edilecektir. Bu bağlamda polimerik esaslı malzemeler ile bor kaynağının tepkimeye girmesi sonucunda, B–O–C bağ yapısına sahip polimerik başlangıç malzemesi (PVBO) sentezlenecek ve bu polimerik malzemenin, kalsinasyonu sonucunda H_2O ve organik bileşiklerin ayrılması ile karbon yapı içerisinde B_2O_3 'ün dağılmış olduğu C/ B_2O_3 'ten oluşan, reaktantlar arasında mesafelerin kısaldığı, temas alanlarının yüksek olduğu, homojen ve dağılım oranı yüksek bir malzeme elde edilecektir. Mekanik aktivasyon işlemi ile tane boyutunun azalması, karışım oranının artması ve kimyasal olarak aktive edilmiş bir yapı elde edilecektir. Ayrıca düşük C/ B_2O_3 mol oranına sahip numunelerin eldesi için elementel bor kullanılarak reaksiyonun hızlanması, çekirdekleyici alanların artması ve bor kaybının önüne geçilmesi amaçlanmıştır. Böylelikle geleneksel karbotermik redüksiyon yöntemine göre çok daha düşük sıcaklıklarda ($<1600\text{ }^{\circ}C$) B_4C sentezlenecektir.

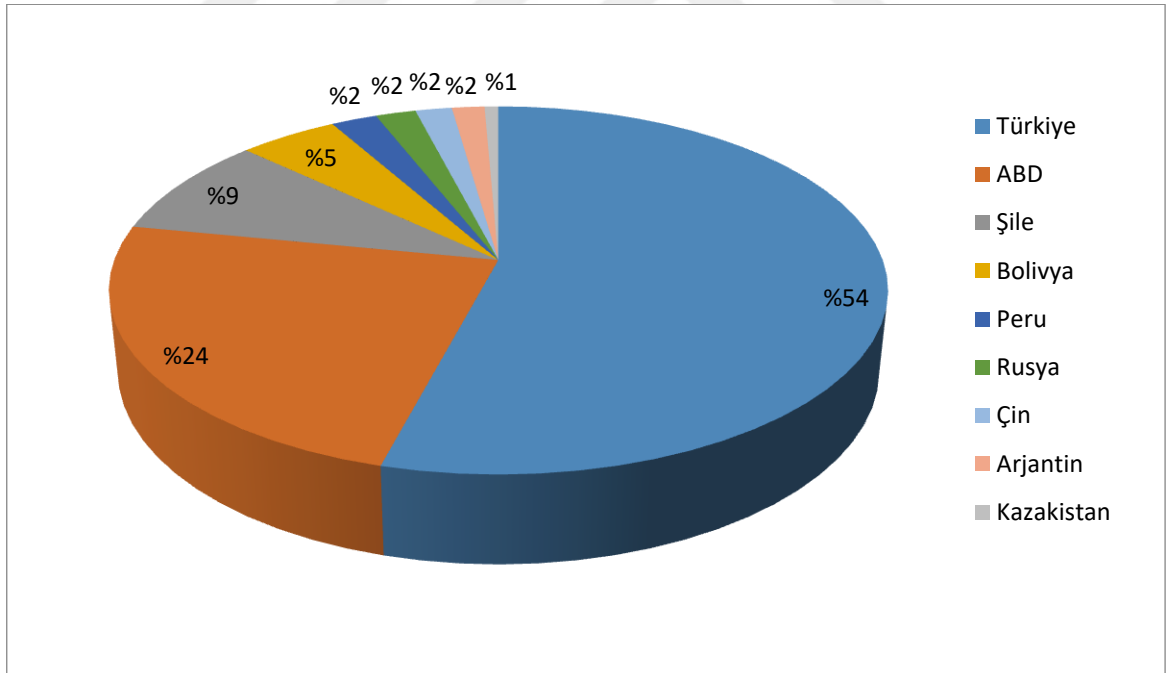
2.1 Genel Bakış

Bor, doğada saf halde bulunmayan ve bileşik olarak minerallerin yapısında bor oksit olarak yer alan bir elementtir. Elementel olarak borun eldesi, çeşitli madencilik ve metalürjik proseslere göre yapılan zenginleştirme işlemleri ile gerçekleştirilmektedir. Ticari olarak en fazla değerlendirilen yüksek tenörlü bor mineralleri sırasıyla; kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), tinkal (boraks) ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), pandemit ($\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), kernit ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), hidroborsit ($\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), szaybelit [$\text{MgB}_2 \cdot (\text{OH})$] ve üleksittir ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$). Kolemanit, yer kabuğunda en yaygın olarak bulunan bor bileşiğidir [18], [19]. Ticari olarak kolemanit, üleksit gibi bor minerallerinin rafinasyon işlemlerinin ardından satışı yapılmaktadır. Bunun dışında önemli miktarda bor minerali; bor oksit, borik asit, çinko borat, boraks dekahidrat vb. ürünlerin çözelti hazırlama, faz ayrımı, kristalizasyon, filtrasyon ve kurutma aşamalarından geçerek zenginleştirilmekte ve endüstriyel ölçekte kullanılmaktadır [20], [21].

Türkiye, dünya bor rezervi açısından B_2O_3 'e göre karşılaştırıldığında 952 milyon ton bor içeren maden yatakları ile birinci sırada yer almaktadır ve birçok sektörde kullanılan bor minerallerinin, %73'lük kısmı Türkiye sınırları içerisinde [20]. Ülkemizde Marmara Bölgesi-Güney Marmara Bölümünde (Balıkesir-Bigadiç, Bursa-Kestelek), Ege Bölgesi-İç Batı Anadolu Bölümünde (Kütahya-Emet) ve İç Anadolu Bölgesi-Yukarı Sakarya Bölümünde (Eskişehir-Kırka) üleksit, tinkal ve kolemanit yatakları bulunmaktadır [21].



Şekil 2.1 Ülkelere göre bor minerallerinin üretim miktarları [22]



Şekil 2.2 Ülkelere göre bor minerallerinin üretim oranları [22]

2.2 Bor Bileşikleri

Bor, doğada kararsız olması sebebiyle genellikle oksijenle bileşik oluşturmuş halde bulunmaktadır. Bu bileşiklere örnek olarak trimetilborat ve sodyum borat verilebilir. Bor, organik ve inorganik olarak farklı elementlerle bileşik oluşturabilen, geniş bir alana sahiptir. Özellikle inorganik bor-oksijen bileşikleri sınıfına giren birçok bor minerali bulunmaktadır ve endüstriyel anlamda kullanımları yaygındır. İnorganik bor bileşikleri olarak borat olarak adlandırılmakla beraber, silisyum, kalsiyum, potasyum gibi metaller ile yaptıkları bileşikler ile sırasıyla bor-silikatlar, kalsiyum borat, sodyum borat, çinko borat, magnezyum borat, potasyum borat, lityum borat vb. bileşikler oluşturmaktadır. Organik bor-oksijen bileşikleri ise yapılarında karbon bağı bulundurmaktadır. Bu bileşikler ile çeşitli radikal gruplar (alkil ve aril gruplarının) arasında bağ yapılarak bor ester bileşikleri oluşturabilir. $B(OCH_3)_3$ (metil borat), bu gruba örnek olarak verilebilir. Organik bor-oksijen bileşiklerinin hidroksil grupları ile birleşmesiyle ($-OH$) boronik asitler {Örn: Fenil boronik asit $[C_6H_5B(OH)_2]$ } oluşmaktadır [23]. Ayrıca bor içeren polimerik malzemeler bir başka deyişle organobor polimer malzemeler de bulunmaktadır. Polimerik ana zincir veya dallantılı yapısına, radikal grup ile beraber bor atomlarının bağlanmasıyla, bor-oksijen yapıların bağlanmasıyla, bor-azot yapıların bağlanmasıyla veya bor-geçiş metalleri yapılarının bağlanmasıyla ve dört bağ yapan bor atomlarının bağlanmasıyla bor içeren polimerik malzeme elde edilebilmektedir [24]. Örnek olarak Poli(etinilen-fenilen-etinilen-boran), Poli (dioksaborolan), Poli(boronikkarbamat), Poli(heksenildekaboran) verilebilir.

Bor ile kükürt (B_2S_3) ve bor ile selenyum (BSe_2)_n bileşiklerinin oluşturdukları bor kalkojen grupları ise bir diğer bor bileşikleridir [25]. Bu bileşikler Li, Na, K vb. üçüncü bir elementlerle de yapılar oluşturabilir.

Bor halojenürler endüstriyel olarak önemli bir yer tutmaktadır. Flor, klor, brom ve iyot ile oluşturulan farklı formlarda bor halojenürler söz konusudur. Özellikle trihalojen grubunda bulunan BF_3 , BCl_3 , BBr_3 , BI_3 gibi bileşikler organik malzemelerin sentezinde katalizör olarak kullanılmaktadır. Gaz formda bulunan BF_3 ve BCl_3 önemli endüstriyel bor bileşikleridir [26].

Borun, hidrojen ile oluşturduğu bor hidrürler veya boranlar (Boran BH_3 ; Diboran B_2H_6) olarak adlandırmaktadır. BH_3 , boran bileşikleri nötr ve anyonik olarak bulunabilir.

Karbon ($1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$: 1,2-dikarba-dodekaboran), kükürt ($1\text{-SB}_9\text{H}_9$ 1-tia-nonaboran), azot ($6\text{-NB}_8\text{H}_{13}$ 6-aza-nonaboran), fosfor ($1,2\text{-P}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ 1,2-difosfa-dodekaboran) vb. gibi elementlerle kompleks bor hidrojen bileşikleri oluşturabilirler [25]. Karboran olarak adlandırılan karbon-bor-hidrojen bileşikleri endüstriyel olarak yaygın olarak kullanılmaktadır ve birçok türevi bulunmaktadır [27]. Bor ve hidrojen bileşiklerin metaller ile tetrahidroborat yapılarını oluştururlar. Özellikle $\text{Na}(\text{NaBH}_4)$, $\text{Li}(\text{LiBH}_4)$, $\text{K}(\text{KBH}_4)$ vb. metaller ile oluşturulan bor hidrojen bileşikleri endüstriyel alanda kullanılmaktadır. Ayrıca bor-oksijen bileşiklerine benzer olarak bor-azot, bor-fosfor, bor-arsenik, bor-fosfor vb. bor bileşikleri bulunmaktadır.

Yukarıda belirtilen bor bileşikleri dışında seramik özellik gösteren karbürler ve borürler bulunmaktadır. Özellikle borun karbon ile indirgenmesi sonucunda elde edilen bor karbür (B_4C) yüksek sertlikte bir malzemedir. Toz ve kaplama olarak üretilebilmektedir. Sitokiyometrik olarak yaygın bilinen B_4C formu olmakla beraber B_3C , B_6C vb. türevleri bulunmaktadır. Borun, azot ile indirgenmesi sonucunda bor nitrür (BN) seramik esaslı malzeme elde edilmektedir. Allotropik bir malzeme olan BN'ün üç farklı formu bulunmaktadır. Kristal yapılarına göre hekzagonal (h-BN), kübik (c-BN) ve wüstit (w-BN)'dür. c-BN bilinen en sert ikinci malzemeyken, h-BN kayganlaştırıcı olarak kullanılmaktadır. Bor nitrür, toz ve film olarak üretilebilmektedir. B_4C ve BN dışında borun bir veya birden fazla metal ile bileşik oluşturmasıyla borürler elde edilmektedir. Çeşitli kristal yapılarda ve kompozisyonlarda oluşan metalik borürlere ileri teknoloji seramikleri sınıfına giren titanyum diborür (TiB_2), magnezyum diborür (MgB_2), Zirkonyum diborür (ZrB_2), kalsiyum hegzaborür (CaB_6), lantan hegzaborür (LaB_6) vb. örnek olarak verilebilir [28], [29]. Ayrıca neodyum-demir-bor alaşımı ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), alüminyum magnezyum borat (AlMgB_{14}) gibi üçlü sistemler oluşturabilir. Borun (%12-24) demir ile oluşturduğu bileşikler ferrobör olarak adlandırılmaktadır ve demir çelik üretiminde bor içeren alaşımların üretiminde kullanılmaktadır. Bor, alaşım elementi olarak titanyum, alüminyum, kobalt, nikel, vanadium vb. malzemeleri alaşımlandırmak amacıyla da kullanılmaktadır. Titanyum alaşımı olarak eser miktarda bor ilavesi, tane boyutunu küçültücü etkisi bulunmaktadır [30].

Son olarak bor altoksitler olarak bilinen B_2O_2 , B_2O , B_7O , B_6O gibi bor ve oksijenden oluşan bileşikler bulunmaktadır [31]. B_6O , seramik esaslı malzemelere benzer fiziksel

ve kimyasal özelliklere sahiptir. Hekzagonal kristal yapısına sahip olan bu bileşik, diğer altoksitlerden farklı olarak yapısal uygulamalarda kullanılabilir [20], [32].

2.3 Kafes Yapısı

Bor element olarak amorf ve kristalin formda bulunmaktadır. Bor, allotropik bir yapıdadır. α -rombohedral, β -rombohedral, α -tetragonal ve β -tetragonal kristal kafes yapılarında bulunabilmektedir. Tetragonal kristal yapıdaki bor, metastabil yapıda olduğu ifade edilmektedir. Rombohedral kafes yapısındaki element bor ise kararlı yapıdadır. Literatürde, atmosfer basıncında termodinamik olarak en kararlı yapıda β -rombohedral kristal kafes yapısına sahip element bor olarak kabul edilmektedir [33], [34]. α -rombohedral yapıdaki kristalin bor, 1237 °C düşük sıcaklıklarda elde edilebilir. Alfa formdaki elementel bor daha kararlı yapıdaki beta rombohedral bor yapısına dönüşme eğilimi gösterir. 1400–1570 °C sıcaklık aralığında yarı kararlı fazlardan oluşan α -rombohedral element bor, β -rombohedral bor atomlarına dönüşebilir [35]. α ve β rombohedral arasındaki dönüşüm mekanizması tam olarak kanıtlanmamıştır. Bor, yabancı bir atom ile kararlı hâle getirildiğinde tetragonal I ve tetragonal II yapılara dönüştüğü literatürde ifade edilmektedir [36]. Bor atomları, ikozahedron formda bulunan yapıların köşelerine dizilirler ve bu ikozahedron yapılar, rombohedral birim kafes yapısının köşe noktalarına yerleşirler. Her bir ikozahedron (yirmiyüzlü) çok yüzlü platonik cisim, 12 köşe noktasına sahiptir. Bu noktalara 12 adet bor atomları yerleşerek birbirleri arasında bağ oluşturur. İkozahedron yapının merkezinde bulunan üç bor atomu ile komşu ikozahedron yapılar ile bağ oluşturur. Rombohedral birim kafes içerisindeki her bir ikozahedron bor atomları ise çevresindeki altı diğer ikozahedronların uç noktalarında bulunan bor atomları ile bağ yapmaktadır [20], [35].

2.4 Fiziksel Özellikleri

Bor, yarı iletken bir malzemedir. Kafes yapısına bağlı olarak yoğunluğu farklılık göstermektedir. En kararlı kafes yapısı olan β -rombohedral yoğunluğu 2,35 g/cm³ (20 °C)'dir. Ergime derecesi 2190 °C olup kaynama noktası 3660 °C'dir. Sertlik bakımından incelendiğinde borun sertlik değeri mohs skalasında göre 9,3'tür (α -rombohedral) [20], [37]. Bor atmosfer basıncında α -rombohedral ve β -rombohedral olmak üzere iki farklı kristal kafes yapısına sahiptir. α -rombohedral $T < 1300$ K

sıcaklıklarda sentezlenmekte olup β -rombohedral ~ 1400 K sıcaklıklarda sentezlenmektedir [36].

2.5 Kimyasal Özellikleri

Bor, periyodik cetvede 3A grubu elementleri arasında olup atom ağırlığı 10,811 g'dır. ^{10}B (%19,8) ve ^{11}B (%80,2) doğal bor izotopları bulunmaktadır [38], [39]. Elektron dizilimi $1s^2 2s^2 2p^1$ 'dir. Bor önceleri metal olarak kabul edilmekteydi. Ancak bir valans elektronu eksik olması sebebiyle 3A grubu içerisinde metalik olmayan tek elementtir ve yarı metal olarak adlandırılmaktadır. Bor, yüksek iyonlaşma enerjisine sahip olması sebebiyle bileşiklerinde belirgin olarak kovalent bağ yapma eğilimi gösterir ve bundan dolayı bor atomları arasında çok merkezli kovalent yapıda B-B bağları bulunmaktadır [40]. Borun kovalent bağ yapması ve üç veya daha fazla merkezin olduğu karmaşık bağ oluşturma mekanizması çok sayıda metal ve ametal ile bileşik oluşturmalarının temelini oluşturmaktadır. Böylelikle ikili ve üçlü olarak yüzlerce metal borürlerin oluşması ve onların, çok farklı yapıda kristallenmesini (ikozahedron, oktahedron vb.) sağlamaktadır [40], [41]. Ayrıca bor, bileşiklerin zincirlerinde altıgen, dörtgen ve üçgen vb. formlarda bağ oluşturabilir.

Kristal formuna bağlı olarak borun reaktivitesinin farklılık gösterdiği literatürde ifade edilmektedir. Amorf borun, kristal halde bulunan elementel bordan daha reaktif olduğu ve allotropik bir malzeme olan borun, α -rombohedral formunun β -rombohedral bordan daha reaktif olduğu ifade edilmektedir. β -rombohedral borun reaktivitesi, en kararlı olması sebebiyle α -rombohedrale göre daha düşüktür [40].

Borun kimyasallara karşı davranışı şu şekildedir: Sülfürik asit (H_2SO_4) ile bor, yavaş reaksiyona girer. Yoğunlaştırılmış nitrik asit (HNO_3) ile reaksiyona girebilmektedir. Seyreltik nitrik asit ile yavaş bir tepkime gerçekleşir veya tepkime olmaz. Amorf bor, nitrik asit ile şiddetli reaksiyona girer. Nitro hidroklorik asit (HCl), bor ile reaksiyona girebilmektedir [40].

Yüksek sıcaklıklarda bor yüzeyinde oksijen ile reaksiyona girebilir. Bir başka deyişle oksitlenebilir. Bor, periyodik cetvelde bulunan birçok element ile reaksiyona girerek bileşik oluşturmaktadır [20].

2.6 Bor Üretim Yöntemleri

Elementel borun, endüstriyel ve laboratuvar ölçekli birçok üretim yöntemi bulunmaktadır. Bu yöntemler şu şekilde sıralanabilir.

- a. Bor bileşiklerinin metaller ile indirgenmesi
- b. Bor içeren bileşiklerin (Boran, borit ve bor halidlerin) termal bozunması
- c. Elektroliz yöntemiyle elementel bor üretimi
- d. Bor halidlerin hidrojen ile indirgenmesiyle

Bor bileşiklerin, Al, Mg, Fe, Ca vb. indirgeyici veya elektropozitif metaller ile indirgenmesiyle elementel bor üretimi gerçekleştirilmektedir. Özellikle B_2O_3 'ün magnezyotermal yöntem ile endüstriyel olarak bor üretimi söz konusudur. B_2O_3 'ün Mg ile indirgenmesi sonucunda elementel bor ve MgO_2 bileşiği oluşturmaktadır. Redüksiyon esnasında, kompozisyona bağlı olarak MgO_2 'in B_2O_3 ile reaksiyonu sonucunda magnezyum borat bileşikleri de oluşabilir. Bu sebeple redüksiyon sonrası elde edilen ürüne liç işlemi (örnek; üç aşamalı liç işlemi $HCl \rightarrow NaOH \rightarrow HF$) uygulanması gerekmektedir. Böylelikle $> \%85$ saflıkla bor üretilebilmektedir. Literatürde kendinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezleme yöntemi ve mekanokimyasal sentezleme yöntemi ile elementel bor üretimi ile ilgili çalışmalar bulunmaktadır [20], [42], [43], [44].

Bor içeren bileşiklerden özellikle diboranların (B_2H_6 , B_4H_{10} , B_5H_9 vb.) 300-800 °C sıcaklık aralığında bor ve hidrojen moleküllerinin birbirinden ayrılmasıyla elementel bor elde edilmektedir. Bu yöntemde amorf eldesi söz konusudur. Literatürde bor halidlerin (BBr_3 , BI_3) gaz fazında bulunan bileşiklerinin, sıcaklığın ve basıncın etkisiyle parçalanarak altlık yüzey üzerine biriktirilmek suretiyle elementel bor üretimi üzerine çalışmalar bulunmaktadır [42], [45].

Elektroliz yönteminde ise ergimiş klorür, ergimiş florür veya ergimiş klorür ve florür karışımı ile bor başlangıç malzemesi (KBF_4) karışımı oluşturularak belirli bir sıcaklıkta ısıtılmakta ve çözünen tuz çözeltileri ile birlikte bir elektrolitik banyo oluşturulmaktadır. Ergiyik içerisine daldırılan bir katot devresi ve kullanılan grafit pota elektrolitik hücre oluşması sağlar. Böylelikle bor moleküllerinin, katot üzerine birikmesi sağlanır. Bu yöntem ile sadece amorf bor sentezi yapılmaktadır [42], [45].

Bor halidlerin hidrojen ile indirgenme yöntemi ile <100 nm ve >%99,9 saflıkla ürün eldesi mümkündür. Bu yöntem yaygın olarak endüstriyel alanda elementel kristalin bor üretiminde kullanılmaktadır. Endüstriyel olarak bor triklorür (BCl₃), ekonomik faktörler temel alındığında bor kaynağı olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemde gaz fazında bulunan bir bor halid, H₂ ile sıcaklığın etkisiyle bora indirgenmekte ve bor, bir altlık yüzey üzerine biriktirilmektedir. Lazer destekli kimyasal buhar biriktirme yöntemi, termal plazma yöntemi ve kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile bor üretimi gerçekleştirilebilir [46], [47]. Bu yöntem ile bor fiber üretimi yapılabilmektedir [42], [45].

2.7 Endüstriyel Uygulamalar

Endüstriyel olarak kristalin ve amorf formda bulunan bor ürünleri birçok uygulamada kullanılmaktadır. Bu uygulama alanları Tablo 2.1’de belirtilmiştir. Bor, nötron absorblayıcı izotopları sebebiyle nükleer alanlarda kullanılmaktadır. Reaktif bir metal olması ateşleyici sistemlerde kullanımına olanak tanır. Demir çelik endüstrisinde alaşımlama elementi olarak ferrobör formda kullanılmaktadır. Elementel olarak çeşitli ileri teknoloji seramiklerin ve borürlerin üretiminde doğrudan hammadde kaynağı olarak kullanılmaktadır. Fiber formu ile takviye elemanı olarak uçak parçalarında kullanımı söz konusudur. Yüksek saflıkta elementel bor ürünlerin maliyetli olması sebebiyle endüstriyel alanda kullanımı sınırlıdır.

Tablo 2.1 Bor malzemelerin uygulama alanları [48], [49]

Bor	Uygulama
Kristalin	Nükleer reaktörlerde nötron kalkanı ve absorblayıcı Termistörde Filaman Nd-Fe-B mıknatıslarda Metal borürlerin üretiminde Deoksidasyon ajanı

Tablo 2.1 Bor malzemelerin uygulama alanları [48], [49] (devamı)

Amorf	Otomotiv (Hava yastıkları-ateşleyici) Piroteknik karışımlara ilave olarak (İşaret fişekleri, ateşleyiciler, geciktirme bileşenleri) Katı roket itici yakıtı ve patlayıcılarda Refrakter metal borürlerin hazırlanmasında İleri teknoloji seramiklerde (SiC) sinterleyici ilavesi olarak Paslanmaz çeliklerin lehimlenmesinde kullanılan flakslarda indirgeyici olarak Nötron absorblayıcı
-------	--

Bor karbür, rombohedral kafes sisteminde bor ve karbon atomlarının arasında kovalent bağ oluşturmasıyla oluşan seramik esaslı bir malzemedir. Bilinen en sert üçüncü malzeme olmakla beraber hafiflik, dayanım, elastisite modülü, darbe dayanımı, kimyasallara ve oksidasyona karşı kararlılık ve nötron absorblama özellikleri sebebiyle birçok uygulamada kullanılmaktadır. Üretimdeki ve şekillendirmesindeki zorluklar göz önüne alındığında yüksek maliyetlidir ve endüstriyel olarak kullanımı sınırlıdır.

3.1 Giriş

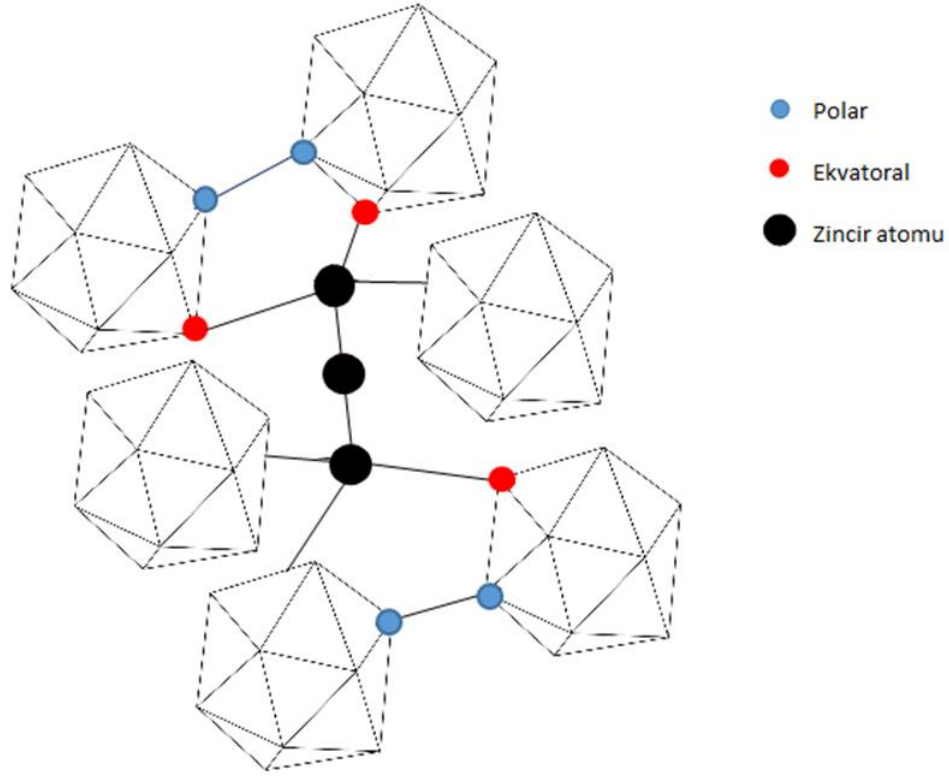
Bor karbür, fiziksel, mekanik, kimyasal ve nükleer özellikleri düşünüldüğünde endüstriyel olarak birçok kullanım alanına sahiptir. Ancak yüksek ergime derecesine sahip olması sebebiyle bor karbür sentezlenme sıcaklığı oldukça yüksektir. Bundan dolayı oldukça maliyetli bir üretim prosesi söz konusudur. Bor karbür, tane boyutuna ve saflığına göre sınıflandırılmaktadır. Geleneksel karbotermik üretim yöntemiyle üretilen bor karbür, elektrik ark fırınında ingot olarak üretilmekte ve ardından kırma, parçalama, öğütme ve liç işlemleri gibi bitirme işlemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Sitokiyometrik açıdan sadece ark boyunca B_4C kararlı fazının oluşması, üretim verimliliğini sınırlandırmaktadır. Sadece şarjın, %10-15'lik kısmı B_4C 'ye dönüşmekte ve %10-12 serbest karbon içermektedir. Arkın dışında kalan bölgelerde sitokiyometrik orandan farklı bor karbür bileşikleri oluşmaktadır. Bundan dolayı redüksiyon sonrasında ingotun bu bölümünün ayrılması gerekmektedir. Elektrik ark fırınında %20 oranında B_2O_3 buharlaşarak sistemden ayrılmaktadır. B_2O_3 'ün yanı sıra reaksiyon sonucunda oluşan CO'nun redüksiyon ortamından ayrılması ile yüksek miktarda ısı kaybı olmakta ve enerji sarfiyatı artmaktadır. Ayrıca buhar fazında sistemden ayrılan B_2O_3 , çevre kirliliğine yol açmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda redüksiyon işlemi, hammaddelerin redüksiyon sırasında kaybı, son ürün sitokiyometrisinin ayarlamasının zorlukları, ilave bitirme işlemlerine gerek duyulması bor karbürün oldukça maliyetli olmasına neden olmaktadır [4].

Bor karbür, üretim prosesine bağlı olarak toz veya film şeklinde üretilmektedir. Geleneksel yöntemlerle yapılan redüksiyon işleminin ardından uygulanan öğütme ve liç işlemleri malzemenin ürün özelliklerini belirlemektedir. Toz, granül veya macun (paste) şeklinde veya nano, mikro ve aşındırıcı toz olarak satışı yapılmaktadır. Toz formda satılan bor karbür ürünler, nükleer ve aşındırıcı kalite olarak ikiye ayrılmaktadır. Dünyada Amerika (ABD), Avrupa (Almanya, İngiltere, Fransa, Ukrayna) ve Asya (Çin, Hindistan, Japonya, Güney Kore) ülkelerinde bor karbür üretimi yapılmaktadır. 2015 yılı verilerine göre Çinli üreticiler Dünya bor karbür üretiminin %70,8 kısmını, 8248 metrik ton ile tek başına sağlamaktadır. Avrupa ülkeleri ise %22,4 ile ikinci sırada yer almaktadır. 2015 yılı verilerine göre bor karbürün metrik ton başına birim fiyatı 17.251 ABD doları'dır. 2020 yılı verilerine göre ise toplam bor karbür pazarının büyüklüğünün 226.1 milyon ABD doları olduğu ifade edilmektedir [50].

3.2 Yapısı

Bor karbür, rombohedral kristal kafes yapının köşelerinde bulunan ikozohedronların köşe noktalarında ve ikozohedron yapıların arasında bulunan bor ve karbon atomlarının birbirleriyle kovalent bağ kurmalarıyla oluşan kristalin seramik esaslı bir inorganik malzemedir. Bor karbürün atomik kafes yapısında $R\bar{3}m$ uzay grubunda rombohedral birim hücrenin köşe noktalarında ikozahedron kümeleri (ikozahedra) bulunmaktadır. İkozahedron kümelerin köşe noktalarında 12 atom vardır ve bu kümeler arasında üç atomdan oluşan ikozahedra yapıları birbirine bağlayan köprülerden oluşmaktadır [20], [51], [52]. İkozahedraların merkezinde bulunan köşelerindeki altı atomun yer aldığı kısımlara, ekvatorial (e); ikozahedron yapıların dış köşelerinde bulunan altı atomun yer aldığı kısımlara ise, polar (p) denilmektedir [53]. Polar kısımda bulunan atomlar kendi aralarında ve çevrelerindeki diğer ikozahedraların polar kısmındaki atomlar ile kovalent bağ yaparlar. Ekvatorial kısımda bulunan atomlar ise ikozahedron yapılar arasında bulunan, bor ve karbondan oluşan üçlü atom grupları ile kovalent bağ yaparak ikozahedralar arasında bağ oluştururlar [51], [53], [54], [55]. Yapılan çalışmalara göre üçlü atom gruplarının farklı kombinasyonlarda olabileceği ifade edilmektedir. Bu yapıların C-C-C, C-B-C ve/veya B-B-C [51] şeklinde veya C-B-C, C-B-B ve/veya B-B-B (□, boşluk) [56], [57] şeklinde oluşabileceği düşünülmektedir [51], [56], [58], [59]. Bor karbürün yapısı $B_{12-x}C_x$ ve üçlü atom zinciri (X-Y-Z) şeklinde olduğu ifade edilmektedir. Buna göre üçlü atom grupları bor karbürün sitokiyometrisi üzerinde

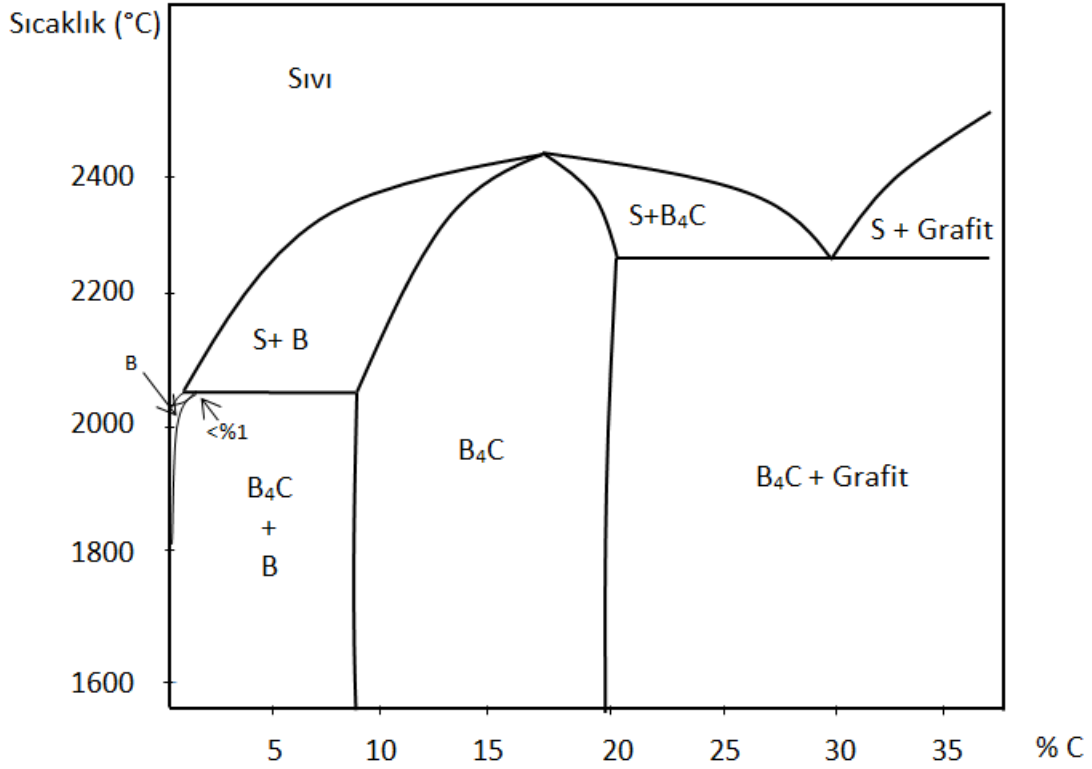
belirleyici rol oynamaktadır [55], [60]. Rombohedral kristalin kafes yapısına sahip olan B_4C 'nin ikozahedra yapısının $B_{11}C$ şeklinde olması ve ikozahedralar arasındaki üçlü atom gruplarının C-B-C şeklinde olması durumunda, en kararlı bor karbür yapısının oluştuğu kabul edilmektedir (Şekil 3.1) [4], [61].



Şekil 3.1 Bor karbürün atomik yapısının şematik gösterimi [4], [52], [53], [54], [55] [56]

3.3 Denge Diyagramı

Bor (B)–karbon (C) denge diyagramına (Şekil 3.2) göre bor karbür bileşikleri %8,8-%20 C aralığında, geniş bir homojenizasyon bölgesine sahiptir. Bu homojenlik aralığına göre $B_{4,3}C$ - $B_{10,4}C$ olarak farklı bor karbür malzemeler bulunmaktadır. x , $0,1 < x < 1,7$ aralığında olmak üzere $B_{12+x}C_{3-x}$ (örn: $x=1$ ise, $B_{13}C_2$) olarak formüle edilmektedir [62], [63], [64], [65]. B-C denge diyagramına göre oda sıcaklığında; %20'den fazla oranda karbon içeren kompozisyonlarda bor karbürün yanı sıra karbon da bulunmaktadır. %8,8'den az miktarda karbon içermesi durumunda ise bor karbür ile bor fazı yapıda kalmaktadır [4], [66].



Şekil 3.2 B-C denge diyagramı [2], [4], [65], [66]

3.4 Fiziksel Özellikleri

B₄C'nin atomik ağırlığı 55,29 g/mol olup ergime derecesi 2450 °C'dir. Bor ve karbon atomları arasında kuvvetli kovalent bağ yapısının olması ve bor karbür malzemelerin kafes yapısı, bu malzemenin yüksek ergime derecesine sahip olmasını sağlamaktadır [67].

Sitokiyometrik bor karbür (B₄C) ~%20 C içermekte olup 2,52 g/cm³ yoğunluğa sahiptir [68], [69] ve ileri teknoloji seramikleri arasında en hafif malzemelerden biridir. Bu yoğunluk değeri, toz malzemenin tamamen yoğunlaştırıldığı bir başka deyişle %100 relatif yoğunluğa ulaşmasıyla veya yapıda hiçbir gözenek kalmamasıyla elde edilebilmektedir. Yığın (bulk) durumda B₄C malzemenin yoğunluğu kullanılan şekillendirme yöntemine ve toz özelliklerine bağlı olarak değişmektedir.

3.5 Mekanik Özellikleri

Seramik esaslı malzemelerin mekanik özellikleri hammaddelerin saflık, boyutsal dağılım ve şekillendirme işlemi sonucunda yoğunluk ve porozite oranı, tane boyutu ve

tane boyut dağılımı vb. parametrelerine bağlı olarak değerlendirilmesi gerekmektedir. Son ürünün özellikleri üzerinde kullanılan şekillendirme yöntemi belirleyici rol oynamaktadır. B_4C , elmas ve kübik bor nitrürden sonra bilinen en sert malzeme olup, 1100 °C'den yüksek sıcaklıklarda ise en sert malzeme olarak adlandırılmaktadır [62], [70]. B_4C , bor karbürün en kararlı formudur ve sertlik değeri 29 GPa civarındadır. Ancak B/C oranına bağlı olarak sertlik değerleri farklılık göstermektedir. B/C=4 ve B/C=5,8 oranlara sahip B_4C malzemeler incelendiğinde, kafes sabitlerinin karbon oranının artışına bağlı olarak arttığı gözlemlenmiştir. Karbon içeriğinin artışı, kafes sabitlerinin artmasına ve bundan dolayı kuvvetli kovalent bağ yapısının zayıflamasına ve sertliğin azalmasına neden olmaktadır [4], [71]. Uygulanan şekillendirme yöntemine ve hammadde özelliklerine göre sertlik değerleri değişmektedir. Farklı saflıkta iki hammaddenin (%98,5 ve %99,5) sıcak pres yöntemiyle sinterlenmesi sonucunda her iki hammaddeden >%98,5 teorik yoğunluk elde edilmiştir. Sertlik değerleri karşılaştırıldığında yüksek saflıktaki hammaddeden, 3200 HV (0,3)(kg/mm²); düşük saflıktaki hammaddeden ise 2700 HV(0,3) (kg/mm²) sertlikte plaka üretilmiştir [72].

Malzemenin yoğunluk artışına bağlı olarak B_4C 'nin sertlik değerleri artmaktadır [73]. Sairam vd. [73] tarafından spark plazma sinterleme yöntemiyle $\leq 2,5\mu m$ tane boyutuna sahip B_4C toz malzemenin %91, %96 ve %100 gibi farklı teorik yoğunluklarda sinterlenmesi sonucunda elde edilen bulk malzemelerin HV (Vickers) sertlik değerleri sırasıyla; 25,7 GPa, 33,3 GPa ve 37,2 GPa olarak tespit edilmiştir. Buna göre teorik yoğunluk miktarının artması veya porozite oranının azalması ile sinterlenmiş B_4C malzemenin sertlik değeri artmaktadır.

Dayanım değerleri, elde edilen bulk malzemenin tane boyutuna ve porozite oranına bağlıdır. Tane boyutunun küçülmesi ve yüksek teorik yoğunluk, dayanım değerinin artışını sağlamaktadır [74]. Teorik yoğunluğun azalması veya porozitenin artması taneler arasında temas alanlarının azalmasına ve tanelerin birbirleri arasında oluşturdıkları bağ yapılarının azalmasına sebebiyet vermekte ve dayanım değerleri azalmaktadır [75]. Literatürde B_4C 'nin dayanım değerleri 300-500 MPa olarak ifade edilmektedir. B_4C , ileri teknoloji seramik sınıfında bulunmakta olup kırılgan bir malzemedir ve kırılma tokluğu düşüktür [76]. Literatürde B_4C 'nin kırılma tokluğu 2,9-3,7 MPa. m^{1/2} aralığında olduğu ifade edilmektedir [77]. Ancak tane boyutuna, porozite oranına, şekillendirme parametrelerine vb. bağlı olarak farklılık göstermektedir.

Zhang vd. [78] tarafından yapılan çalışmada 480 nm tane boyutunda ve %97,5 saflıkta malzemenin 1800 °C'de 1 sa. süre ile 100 MPa basınç altında sıcak preslenmesi sonucunda ~%99 teorik yoğunluk elde edilmiş ve sertlik değeri ~41 GPa olarak ölçülmüştür. Sıcak presleme yöntemiyle %92'nin üzerinde teorik yoğunluğa ulaşılacak için 2000 °C'nin üzerinde sıcaklıklarda presleme işlemi yapılmaktadır. Burada başlangıç tane boyutunun küçülmesi ve yüksek basınçla beraber 1800 °C'de presleme yapılarak tamamen yoğunla yakın malzeme elde edilmiş ve sertlik değerleri artış göstermiştir. Dayanım değeri ise ~560 GPa değerine ulaşmıştır. Kırılma tokluğu ise 4,41 MPa.m^{1/2} olarak ölçülmüştür. Aynı çalışmada 1700 °C'de yapılan sinterleme işlemi sonucunda %96 teorik yoğunluk ve 4,86 MPa.m^{1/2} kırılma tokluğu elde edilmiştir. Burada yapıda porozite oranının artmasıyla kırılma tokluğu azalmaktadır. Ma vd. [79] tarafından yapılan çalışmada ise 1,5 µm tane boyutuna sahip olan B₄C partiküllerin 2000 °C'de 1 sa. süre ile 30 MPa basınç altında sinterlenmesi sonucunda %91 teorik yoğunluk elde edilmiş ve sertlik değeri 15,6 GPa, dayanım değeri 336 GPa, kırılma tokluğu ise 4,4 MPa.m^{1/2} olarak ölçülmüştür. Bu çalışmalarda sertlik, dayanım ve kırılma tokluğu değerlerinin şekillendirme yöntemine ve hammadde özelliklerine göre değişmekte olduğu gözlemlenmiştir.

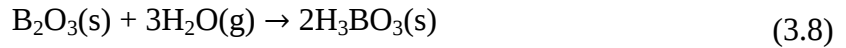
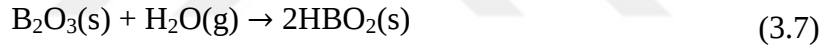
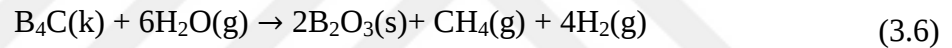
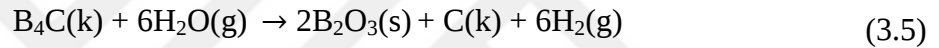
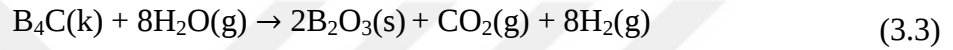
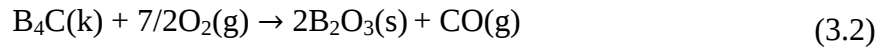
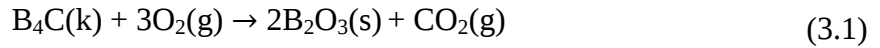
3.6 Kimyasal Özellikleri

B₄C malzemeler kimyasallara karşı kararlı davranış göstermektedir [62]. Asit (örnek: BCl₃) ve aşındırıcı kimyasal maddelere karşı dirençlidir [80], [81]. Düşük sıcaklıklarda alkali kimyasallar [örnek: %25 Sodyum hidroksit (NaOH)], ile reaksiyonu girmesi sonucunda çok az etkilenirken, yüksek sıcaklıklarda sıvı formda bulunan alkalilere karşı B₄C malzemeler kararsız halde bulunmaktadır [80], [82]. Kararsız olması sebebiyle reaksiyona [400 °C'de NaOH ile; 800 °C'de, potasyum sodyum karbonat (CKNaO₃)] girerek çözünmektedir [82].

B₄C, oksidasyona karşı dayanıklı bir malzemedir. 600 °C'den yüksek sıcaklıklarda B₄C oksitlenmeye başlar ve yüzeyinde B₂O₃ tabakası oluşmaktadır [Reaksiyon (3.1) ve (3.2)]. Bu tabaka yüzeyde uniform olarak bir sıvı film oluşmakta ve bu sıvı film tabakası, difüzyon bariyeri görevi görmektedir [83], [84], [85]. 1050 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda B₄C yüzeyinde oluşan B₂O₃ tabakası sıcaklığın etkisiyle formunu

değiştirip bor altoksitlere dönüşmeye başlamasıyla koruyuculuğunu kaybeder ve böylelikle B₄C yüzeyi oksidasyona uğrar [83], [86], [87], [88].

B₄C, yüzeyinde atmosfer koşullarında ve su buharı varlığında oksidasyonun gerçekleşmesi sonucunda B₂O₃ tabakası oluşmaktadır [Reaksiyon (3.3)-(3.6)]. Yan ürün olarak CO (g), CO₂ (g), CH₄ (g), H₂ (g) açığa çıkabilmektedir [85], [86], [89]. Su buharının B₄C yüzeyinde oluşan B₂O₃ ile reaksiyona girmesi sonucunda HBO₂ ve H₃BO₃ yapıları [Reaksiyon (3.7) ve (3.8)] oluşabilmektedir [85], [90].



3.7 Nükleer Özellikleri

Doğada ¹⁰B (%19,8) ve ¹¹B (%80,2) bor izotopları bulunmaktadır. ¹⁰B izotopu, nötron absorblayabilme kabiliyeti yüksektir ve ~3800 barns gibi bir değere sahiptir. ¹¹B izotopunun ise nötron absorblayabilme kabiliyeti çok zayıftır [91]. B₄C malzemelerin yapısı ¹⁰B izotopları ile oluşturulması durumunda nükleer uygulamalarda nötron absorblama özellikleri kazanmakta ve sahip olduğu fiziksel, mekanik ve kimyasal özellikleri ile birlikte nötron detektörü, kalkan malzemesi vb. uygulamalarda kullanılmaktadır [4], [91], [92], [93], [94], [95].

3.8 Üretim Yöntemleri

Bor karbür üretimi için literatürde karbotermik redüksiyon yöntemi, magnezyotermik redüksiyon yöntemi, elementten sentezleme yöntemi, buhar biriktirme yöntemi, sıvı faz

reaksiyonları yöntemi ve polimer başlangıç malzemesi ile sentezleme gibi birçok yöntem bulunmaktadır [10], [12], [14], [96], [97], [98]. Bu yöntemlerin bor karbür üretiminin ticari olarak gerçekleştirilmesinde hammadde/ürün maliyet dengesizliği (elementten sentezleme yöntemi), ürünün kirliliği ve liç işlemi uygulanması (serbest karbon, Mg) (magnezyotermik redüksiyon yöntemi), endüstriyel olarak üretime uygun olmaması (buhar biriktirme yöntemi), yüksek miktarda bor kaybı (karbotermik redüksiyon yöntemi), ürün içeriğinde yüksek oranda serbest karbon içermesi (polimer başlangıç malzemesi ile sentezleme) ve nihai ürünün öğütülmesi (karbotermik redüksiyon yöntemi) gibi bazı dezavantajlar barındırmaktadır [14]. Bu dezavantajlar göz önüne alındığında, endüstriyel olarak bor karbür üretiminin hammadde/ürün maliyet dengesi ve kalitesi açısından geleneksel olarak kullanılan karbotermik redüksiyon yöntemi ön plana çıkmıştır ve bor karbür üretimi yapan işletmelerin büyük bir kısmı bu yöntemi kullanmaktadır. Bu yöntemde ucuz hammadde kaynağı kullanılmasına rağmen yüksek redüksiyon sıcaklığı, yüksek miktarda bor kaybı ve ilave öğütme işlemlerinin oluşturduğu yüksek maliyet, alternatif yöntemlerin ortaya çıkmasına neden olmaktadır.

B₄C malzemeler, toz ve film olarak üretimi gerçekleştirilmektedir. Endüstriyel olarak geleneksel karbotermik redüksiyon üretim yöntemi ile elektrik ark fırınlarında bor karbür üretimi yaygın olarak kullanılmaktadır [2]. Bu yöntem ile yüksek redüksiyon sıcaklığında (>2000 °C) üretim gerçekleştirilmekte ve redüksiyon sonrasında kırma, parçalama, öğütme, asitle yıkama vb. gibi bitirme işlemlerine ihtiyaç duyulması nedeniyle enerji maliyetleri ve çevre etkileri açısından olumsuzluklar oluşturmaktadır. Ayrıca bu yöntemde fırın atmosferinde oluşan sıcaklık gradyenti, ürün saflığının düşük olmasına, ıskarta ürün miktarında artışa ve üretim verimliliğinin düşmesine neden olmaktadır. Bundan dolayı fırın sistemlerine bağlı olarak yüksek enerji ve süreye ihtiyaç duyulmaktadır. Üretim sonucunda elde edilen ürünün sitokiyometrisinin ayarlanmasının zor olmasından dolayı ve yapıya karbon karışması sebebiyle yüksek ürün kalitesi söz konusu değildir. Redüksiyon işlemi sonucunda ürün, bulk halinde elde edilmektedir. Bu bulk malzemenin parçalanması ve istenilen boyuta getirilebilmesi için öğütme işlemine ihtiyaç duyulmaktadır. Bor karbür gibi yüksek sertlikte bir malzemenin öğütme işlemi sırasında önemli miktarda safsızlıkların yapıya karışması bir diğer ürün kalitesini olumsuz yönde etkileyen faktördür. Ayrıca toz formda magnezyotermik [99] ve buhar

faz reaksiyonları kullanılarak, film olarak buhar faz reaksiyonları ile B_4C elde edilebilmektedir [2], [100].

B_4C malzemeler yüksek sertliğe, aşınma dayanımına, oksidasyon direncine sahip olmaları ve kimyasallara karşı dirençli olmaları sebebiyle kaplama malzemesi olarak kullanılmaktadır [101]. Fiziksel ve kimyasal buhar biriktirme yöntemleri ile kaplama ve film olarak altlık malzeme yüzeyine doğrudan veya in-situ reaksiyonlar ile işlem gerçekleştirilmektedir. Sıcaklık ve basıncın etkisiyle fiziksel buhar biriktirme yöntemi kullanılarak bor karbür film oluşturulmaktadır. Buna göre magnetron püskürtme fiziksel buhar biriktirme yöntemi [70], atmosferik plazma püskürtme yöntemi [102], lazer biriktirme yöntemi [103], vakum ark plazma yöntemi [104] ve magnetron püskürtme yöntemleri ile film tabakası elde edilebilir.

Kimyasal buhar biriktirme yöntemlerinde bor karbürün buhar fazına geçmesi sağlanarak veya bor ve karbon hammadde kaynaklarının, taşıyıcı gaz yardımı ile bir reaktöre taşınarak burada uygun sıcaklık ve basınç koşullarında indirgenerek, bir altlık malzeme yüzeyine bor karbür biriktirilmesi esasına dayanmaktadır. Buna göre; plazma destekli kimyasal buhar biriktirme yöntemi [105], mikrodalga plazma kimyasal buhar biriktirme yöntemi [106], lazer destekli kimyasal buhar biriktirme [107], fiziksel buhar biriktirme ve kimyasal buhar biriktirme yöntemlerinin hibrit olarak kullanıldığı [108] iyon demeti buharlaştırma yöntemiyle [109] bor karbür kaplama olarak sentezlenebilmektedir.

3.9 Şekillendirme Yöntemleri

B_4C malzemeler, monolitik ve kompozit olarak şekillendirilebilmektedir. Monolitik olarak B_4C 'nin sinterleme kabiliyeti, B_4C 'nin B–C atomları arasında kuvvetli kovalent bağlarının bulunması, düşük difüzyon katsayısı, düşük plastik deformasyon kabiliyeti ve 2450 °C gibi yüksek ergime derecesine sahip olması sebebiyle oldukça düşüktür [63], [110], [111]. Sinterlenme sırasında, hacim ve tane sınırı difüzyonu gibi malzemenin çekilerek daralması ve kompakt hâle gelmesini sağlayan sinterleme mekanizmalarının aktifleşmesi için gerekli sıcaklık $T_{sin} \approx 0,9T_m$ 'dir [112]. Katı ve sıvı hal sinterleme mekanizmaları ile monolitik B_4C yapıların sinterlenmesinde, yüksek yoğunluklu (>%99) ürün elde edebilmek için yüksek sıcaklık (>2100 °C) gerekmektedir [2], [62], [113]. Endüstriyel koşullar gereği yüksek sıcaklıklarda sinterleme işlemi yapmak; proses kontrolü açısından zorluklar oluştururken, ekonomik açıdan da yüksek maliyete

sebeptir [114]. Bunun yanı sıra B_4C malzemeler, yüksek sertliğe, yüksek elastisite modülüne ve yüksek darbe dayanımına sahip olmasına rağmen düşük kırılma tokluğuna sahiptir. Monolitik B_4C malzemelerin sıcak presleme ve basınçsız sinterleme yöntemi ile yoğunlaştırılması durumunda çatlakların ilerlemesini durdurma kabiliyeti düşüktür [115]. Bundan dolayı hem malzemenin sinterleme kabiliyetinin artması hem de malzemenin kırılma tokluğu gibi mühendislik özelliklerinin geliştirilmesi açısından takviye elemanları kullanılmaktadır [116].

B_4C seramik matrisli kompozitler, sıcak presleme, spark plazma sinterleme (SPS), basınçsız sinterleme ve reaksiyon bağlı sinterleme gibi farklı yoğunlaştırma işlemleri ile üretilmektedir. Kullanılan sinterleme yöntemine göre, B_4C ve sinterleyici ajan arasında katı hal ve sıvı hal sinterleme mekanizmaları ile yoğunlaştırma işlemi gerçekleşmektedir [111], [117]. Sinterleyici ajan olarak karbon (C), silisyum (Si), alüminyum (Al), bor (B), magnezyum (Mg) gibi metal ve metal olmayan elementel katkı malzemelerin kullanılması yanı sıra alümina (Al_2O_3), silisyum karbür (SiC), titanyum karbür (TiC), titanyum diborür (TiB_2), titanyum oksit (TiO_2), zirkonyum diborür (ZrB_2), tungsten karbür (WC), bor nitrür (BN) ve zirkonyum oksit (ZrO_2) gibi metal oksitlerin, karbürlerin ve borürlerin kullanıldığı literatürde ifade edilmektedir [2], [118], [119]. Sinterleyici ajan olarak kullanılan metalik katkılar, ergime sıcaklıklarının üzerindeki sıcaklıklarda sinterleme işlemi yapılarak sıvı-katı sinterleme mekanizması ile B_4C (katı faz) partikülleri arasındaki boşlukların dolmasını sağlamaktadır [120]. Böylelikle sinterlenmeyi artırmakta ve yüksek yoğunluklu ürün eldesi sağlanabilmektedir. Ancak takviye elemanlarının, malzemenin mekanik özelliklerine olumsuz yönde etkisi bulunabilir [121]. Karbon ilavesi katı faz sinterlenmesi yönteminde yoğunlaştırmayı artırıcı yönde etki etmektedir [2], [121], [122]. Karbürler ve borürler de B_4C matrisli seramik kompozit sistemlerde dayanım ve kırılma tokluğunu olumlu yönde etki ederler [2], [121]. Bu tür sinterleyici ajanlar inklüzyon veya ikincil faz olarak yapıda kalmaktadırlar [123]. Böylelikle kullanılan yoğunlaştırma yöntemine bağlı olarak sinterleme sıcaklığı azalır ve kompozit yapı oluşur. Bu da malzemenin mikroyapısal, fiziksel ve mekanik özelliklerinde artışa yol açar. Sinterleyici ilavesi mikroyapısal olarak malzemenin tane boyutunun büyümesini engellemekte, uniform tane boyut dağılımına sahip olmasını ve porozite miktarının azalmasını sağlamaktadır. Böylelikle malzemenin dayanım ve kırılma tokluğu gibi mekanik özelliklerinde artış

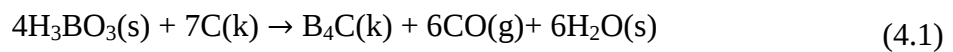
sağlanır. Fiziksel olarak porozite miktarının azalması malzemenin relatif yoğunluğunun artmasını sağlar ve teorik yoğunluk azalır. B_4C , bilinen en sert malzemeler arasında olduğu için yapısal olarak herhangi bir katkı malzemesi, B_4C matrisli kompozitin sertliğinin azalmasına neden olur. Ayrıca sinterleme esnasında tane sınırlarında oluşabilecek ikincil fazlar, sertliği olumsuz yönde etkileyebilir. Karbon, B_4C tanelerinin büyümesini engellemekte ve ince tanelerden oluşan bir mikroyapı oluşmasına yardımcı olmaktadır [74], [124]. Karbonun sertliğinin B_4C 'den düşük olması sebebiyle aşırı miktarda karbonun kompozisyona girmesi durumunda, inklüzyon halinde grafit ve/veya karbon çökeltileri B_4C plakalarda sertliğin azalmasına neden olur. Benzer şekilde Al, Fe, Ti ve Si gibi impürüteler, B_4C yapısı içerisinde tane sınırlarında ve üçlü bağlanma noktalarında bulunabilmekte ve bundan dolayı saf monolitik B_4C 'ye göre mekanik özellikler azalmaktadır [72], [123].

Yüksek sıcaklıklarda malzemenin tane boyutunun büyümesinin engellenmesi ile sertlik değerlerinin azalması sağlanabilir. Hall-Petch eşitliğine göre tane boyutu küçüldükçe, malzemelerin dayanım değeri artmaktadır. Porozitenin kırılma tokluğu açısından belirli bir miktara kadar yapıda olması istenmektedir. Çünkü porozite, yapı içerisinde çatlakların ilerlemesini engelleyebilir. Aşırı miktarda porozite ise malzemenin mühendislik özellikleri açısından olumsuz bir durum oluşturur. Porozitenin yanı sıra B_4C malzemenin matrisinin göreceli kaba taneli olması, kırılma tokluğu açısından değerlendirildiğinde ince taneli yapılara göre daha avantajlıdır [125], [126]. Ayrıca matris ile ikincil faz arasında oluşan termal genleşme katsayısı farkından dolayı oluşan kalıntı çekme-basma gerilmeleri, seramik matrisli kompozit malzemelerin dayanımı ve kırılma tokluğu üzerinde belirleyici rol oynamaktadır [125], [127]. Seramik yapılarda belirli miktarda bulunan ikincil fazlar, kırılma tokluğunun azalmasını sağlayarak kırılma tokluğunu artırmaktadır [128].

Bor karbür, karbotermik redüksiyon yöntemi, magnezyotermik redüksiyon yöntemi, elementten sentezleme yöntemi, buhar biriktirme yöntemi, sıvı faz reaksiyonları yöntemi ve polimer başlangıç malzemesi ile sentezleme gibi birçok yöntem ile sentezlenebilmektedir. [10], [12], [14], [96], [97], [98]. Ticari olarak ise özellikle karbotermik yöntem kullanılmaktadır. Buna bağlı olarak B₄C sentezleme yöntemleri aşağıda incelenmiştir.

4.1 Karbotermik Redüksiyon Yöntemi

Karbotermik redüksiyon yöntemi ile bor karbür üretimi, endüstriyel olarak bor karbür üretiminde kullanılan geleneksel bir yöntemdir. Ticari uygulamalarda 2000 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda elektrik ark fırınında üretim yapılmaktadır. Düşük maliyetli hammadde kullanımı ve yüksek miktarda ürün eldesi, bu yöntemin tercih edilme sebeplerinin başında gelmektedir. Ancak redüksiyon işlemi sonrasında bitirme işlemleri gerektirmesi, redüksiyon sırasında fırın atmosferinde sıcaklık gradyentinin oluşması, yüksek enerji maliyetleri ve çevre kirliliği gibi dezavantajları söz konusudur [129]. Elektrik ark fırınlarında sıcaklık gradyenti oluşması sebebiyle ark doğrultusunda sitokiyometrik bor karbür oluşmaktadır. Redüksiyon sonrasında ürün bulk olarak elde edilmektedir. Bu sebeple sitokiyometrik bor karbürün, yapıdan ayrılması için kırma, parçalama ve öğütme işlemlerinin uygulanması gerekmektedir. Bor karbür yüksek sertlikte bir malzeme olmasından dolayı öğütme işlemi sırasında yapısına safsızlıklar karışabilir ve safsızlıkların giderilmesi amacıyla liç işlemi uygulanmaktadır. Bu yöntemde bor kaynağı olarak genellikle B₂O₃ ve H₃BO₃, karbon kaynağı olarak ise kok, grafit gibi endüstriyel olarak ucuz hammaddeler kullanılmaktadır [129]. Başlangıç kompozisyonuna göre sitokiyometrik bor karbür (4.1) ve (4.2) nolu reaksiyonlara göre sentezlenmektedir.



Ancak B₂O₃'ün 1050 °C'nin [83] üzerindeki sıcaklıklarda gaz fazında bulunan bor altoksitlere dönüşerek sistemden ayrılması, sitokiyometrik olarak başlangıç kompozisyonunun belirlenmesini zorlaştırmaktadır. Bu sebeple yapı içerisinde yüksek oranda serbest karbon kalabilir ve ürünün saflığı azalabilir. Redüksiyon işlemi sonucunda sitokiyometrik olarak sadece ark boyunca B₄C kararlı fazının oluşması, üretim verimliliğini sınırlandırmaktadır. Sadece şarjın, %10-15'lik kısmı B₄C'ye dönüşmektedir. %10-12 serbest karbon içermektedir [3], [130]. Fakat uygun hammadde seçimi ve optimum başlangıç karışım oranlarının belirlenmesi ile ön işlemler ve redüksiyon parametrelerinin optimizasyonu sayesinde endüstriyel olarak B₄C üretimi mümkün hâle gelmektedir.

Endüstriyel uygulamalarda bor kaynağı olarak H₃BO₃'ün kullanıldığı uygulamalarda redüksiyon işlemi >2000 °C'den sıcaklıklarda ve endotermik reaksiyonların (örnek olarak H₃BO₃'ün karbon kaynağı olan petrol koku ile redüksiyonu sırasında enerji gerekli miktarı, ΔH=16.800 kJ/mol'dür) varlığında gerçekleşmektedir [3]. Redüksiyon işlemi üç temel aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşama, H₃BO₃'ün B₂O₃'e indirgenmesi ve yapısında bulunan H₂O moleküllerinin uzaklaştırılmasıdır. H₃BO₃'ün B₂O₃'e dönüşümü >130 °C'den sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. H₃BO₃ öncelikle 80-130 °C sıcaklık aralığında HBO₂'e ardından HBO₂'nin 130-350 °C sıcaklık aralığında B₂O₃'e dönüşümü ile işlem tamamlanmaktadır. İkinci aşamada >1400 °C'de B₂O₃'ün CO ile indirgenmesi sonucunda bor oluşmakta [3], [96], [131] ve üçüncü aşama olarak 1900-2500 °C'de borun, karbon ile indirgenmesi sonucunda B₄C sentezlenmektedir [3], [132]

Hammadde kaynağı olarak H₃BO₃'ün yerine B₂O₃ kullanılması durumunda, B₂O₃'ün C ile indirgenmesi sırasında ikinci ve üçüncü aşamada meydana gelen reaksiyonlar gerçekleşmektedir [3]. Bu reaksiyonlar (4.3), (4.4) ve (4.5)'te verilmiştir [96];



Karbotermik redüksiyon yöntemi ile bor karbür sentezlenmesinde elektrik ark fırınlarının yanı sıra grafit resistanslı ve indüksiyon fırınları da kullanılmaktadır.

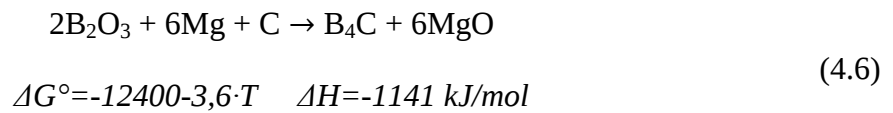
Laboratuvar ölçekli yapılan çalışmalarda atmosfer kontrollü tüp ve kamara tipi fırınlar tercih edilmektedir [2], [133], [134].

4.2 Magnezyotermik Redüksiyon Yöntemi

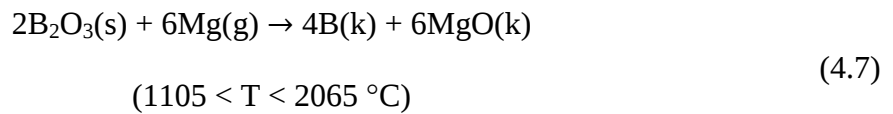
Metalotermik redüksiyon yöntemi endüstride kullanılan bir üretim metodudur. Bor karbür üretiminde, bir metalotermik indirgeme yöntemi olan magnezyotermik yöntem kullanılmaktadır. Ayrıca alüminotermik yöntem ile bor karbür sentezlenmesi üzerine sınırlı sayıda akademik çalışma bulunmaktadır. Ancak bu çalışmalarda genellikle alüminyum borat ve $B_4C-Al_2O_3$ faz yapısı oluşmaktadır [62], [135], [136].

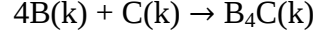
Magnezyum, yüksek adyabatik enerjisi olan indirgen bir metaldir. Bor karbür sentezlenmesinde H_3BO_3 veya B_2O_3 gibi bir bor kaynağı ve karbon kaynağı ile oluşturulan kompozisyona, magnezyum ilave edilerek redüksiyon işlemi gerçekleştirilmektedir. Magnezyum ilave edilerek ekzotermik reaksiyonlar ile birlikte yüksek redüksiyon sıcaklıklarına çıkmadan bor karbür sentelenebilmektedir. Ancak bu işlem sırasında MgO ve çeşitli magnezyum borat fazlarının oluşması sebebiyle liç vb. bitirme işlemlerinin uygulanması gerekmektedir [137], [138].

Magnezyotermik redüksiyon yöntemi ile bor karbür sentezlenme işlemi, fırın atmosferinde, mekanik alaşımlama yöntemiyle ve kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezlenmesi ile uygulanabilmektedir [62]. Bu yöntem ile $>1200\text{ }^{\circ}C$ 'den sıcaklıklarda fırında redüksiyon işlemi gerçekleştirilmektedir [62], [137]. Ancak başlangıç kompozisyonuna katalizör ilavesi yapılarak, belirtilen sıcaklıktan düşük sıcaklıklarda redüksiyon işlemi gerçekleşmektedir [137]. (4.6), (4.7) ve (4.5) nolu reaksiyonlara göre magnezyotermik redüksiyon yöntemi ile B_4C sentezlenmektedir [137], [138].



Bu reaksiyonlar iki aşamada gerçekleşmektedir [2].





(4.5)

$$\Delta H = -71,128 \text{ kJ/mol } (527 < T < 2177 \text{ } ^\circ\text{C})$$

Redüksiyon esnasında sıcaklık magnezyumun kaynama derecesinin ($> 1105 \text{ } ^\circ\text{C}$) üzerindeki sıcaklıklara ulaşır. Bu sebeple gaz fazında bulunan Mg ve sıvı formda bulunan B_2O_3 ile sıcaklığın etkisiyle B_2O_3 'ün gaz fazında bulunan bor altoksitlere dönüşmesiyle reaksiyonlar sıvı-gaz ve gaz-gaz fazları arasında gerçekleşmektedir. Mg'un O_2 ile indirgenmesi ile elementel olarak katı formda bor açığa çıkmakta ve karbon ile redüklenerek B_4C oluşmaktadır [138]. MgO'in yanı sıra B_2O_3 , karbon, elementel Mg ve çeşitli magnezyum boratlar [$Mg_3(BO_3)_2$, MgB_2C_2 , $Mg_2B_2O_5$, MgB_2 , MgC_2] bulunabilir [139], [140].

Magnezyotermal redüksiyon yöntemi ile potasyum sülfat (K_2SO_4), sodyum sülfat (Na_2SO_4), nikel sülfat ($NiSO_4$), magnezyum sülfat ($MgSO_4$), kalsiyum sülfat ($CaSO_4$) vb. gibi çeşitli sülfat bileşikler katalizör olarak kullanılabilir. Bu katalizörlerin varlığında Muta vd. [137] tarafından yapılan patent çalışmasında $650-1100 \text{ } ^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında koruyucu atmosfer koşullarında tüp fırında B_4C elde edilmiştir. Na_2SO_4 , $NiSO_4$ gibi katalizörler kullanıldığında reaksiyon sıcaklığının $700 \text{ } ^\circ\text{C}$ olduğu, $MgSO_4$ ve $CaSO_4$ kullanılması durumunda ise $830 \text{ } ^\circ\text{C}$ olduğu tespit edilmiştir. Ancak hiçbir katalizör kullanılmaması durumunda B_4C , $>1100 \text{ } ^\circ\text{C}$ 'den sıcaklıklarda sentezlenmiştir.

Magnezyotermik redüksiyon işlemi ile mekanik alaşımlama veya mekanokimyasal yöntem kullanılarak katı hal sentezleme reaksiyonları ile B_4C sentezlenebilir. Bu yöntemlerde bilyalı bir değirmende sürekli olarak toz malzemelerin ve bilyaların birbirleriyle ve/veya değirmen duvarı ile çarpışması ile toz malzemenin tane boyutu küçülmekte ve kimyasal olarak aktive edilmiş alanlar oluşmaktadır [141], [142]. Bu süre zarfında ayrıca tanelerin kafes yapısında oluşan hatalar sonucunda, çarpılma ile enerji açısından yüksek alanlar oluşmaktadır. Bu mekanizmalar ile tozların belirli bir enerji kazanması bir başka deyişle aktiflenmesi söz konusudur. Magnezyum gibi reaktif bir metalin varlığında redüksiyonun başlaması için bir enerji açığa çıkması veya bir ateşleyici olması gerekmektedir. Reaksiyon başladıktan sonra yüksek enerjiye sahip magnezyum metali reaksiyonun kendiliğinden ilerlemesini sağlayacaktır. Mekanokimyasal yöntemlerde bilyalı kapalı bir ortamda reaksiyonun başlaması için farklı teoremler, modeller bulunmaktadır. Bu modellerden biri olan Magma-plazma

modeline göre toz ve bilyaların sürekli çarpışmaları sırasında atomlar uyarılarak denge halinden düzensiz hâle geçerler ve kimyasal olarak aktif alanlar oluştururlar. Toz partiküllerinden ayrılan bazı atomlar, nanosaniye süresince uyarılır ve bu süre zarfında triboplazmik alanlar oluşturur. Triboplazmik alanlar, aktiflenmiş toz partiküllerini ateşlemek için yeterli olur. Böylelikle reaksiyon başlar ve sentezleme gerçekleşir [143].

4.3 Polimerik Başlangıç Malzemesinden Bor Karbür Üretimi

Polimerik başlangıç malzemesinden seramik sentezleme yöntemi, seramik malzemelerin sentezlenmesinde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem ile yoğunlaştırılmış polimerik bir malzemenin yanması sonucunda elde edilen reaktantın redüksiyonu ile nihai ürün sentezlenebilmektedir. Reaktant yapısı içerisinde indirgenen ve indirgeyici bileşiklerin tek bir kaynak olarak moleküler düzeyde karışımı şeklinde oluşması, redüksiyon sıcaklığının azalmasını sağlamaktadır. Geleneksel karbotermik yöntem ile kıyaslandığında mekanik olarak hammadde karıştırma işlemi yerine moleküler düzeyde bileşiklerin karıştırılması ile homojen bir dağılım olmakta ve temas alanları artmaktadır. Böylelikle geleneksel karbotermik redüksiyon yöntemine göre daha düşük sıcaklıklarda B_4C sentezlenmesi gerçekleşmektedir [4]. Bu konu başlığı ayrıntılı olarak Bölüm 5’te incelenmiştir.

4.4 Elementel Bordan Bor Karbür Sentezlenmesi

Bu yöntemde bor kaynağı olarak doğrudan amorf veya kristal formda bulunan bor kullanılmaktadır. Karbon kaynağı olarak grafit, aktif karbon, karbon karası, petrol koku vb. tercih edilebilir. Bu yöntemde bulk veya toz formda kristalin B_4C sentelenebilmektedir [144], [145], [146], [147], [148], [149]. Sentezleme işlemi karbotermik redüksiyon ile elementel olarak karıştırılan hammaddelerin indirgenmesi ile gerçekleşir [144], [148], [150]. Ayrıca sıcaklık ve basıncın eşzamanlı olarak uygulandığı sıcak presleme ve spark plazma sinterleme (SPS) yöntemleri kullanılarak B_4C sentezlenmesi söz konusudur [146], [147], [151]. Karbon kaynağı olarak karbon fiber kullanılması durumunda B_4C fiber sentezlenebilir [152].

Bu yöntemin avantajı sitokiyometrik olarak B_4C eldesi için doğrudan yapıyı oluşturan hammaddelerin redüklenmesinin sağlanmasıdır. Buna bağlı olarak zenginleştirilmiş ^{10}B içeren bor karbürlerin üretilmesinde kullanılabilir [2], [145]. Karbotermik ve polimerik başlangıç malzemesinden bor karbür sentezleme yöntemlerinde serbest karbonun yapıda

kalması söz konusudur. Bu yöntem ise serbest karbon miktarı oldukça azdır [145]. Böylelikle yüksek saflıkta ürün elde edilebilmektedir. Hammadde açısından maliyetli bir yöntemdir. Bor karbür oluşum reaksiyonu (4.5)'te verilmiştir [132], [137], [149], [151]. Bu reaksiyon ekzotermik özelliktedir ve $T_{ad}=682\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'dir. Ekzotermik özelliği sebebiyle mekanokimyasal yöntem ile B_4C sentezlenmesi gerçekleştirilebilmektedir [151].

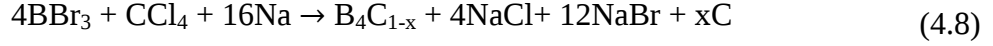
Ramos vd. [148] tarafından yapılan çalışmada öncelikle elementel bora (%99,5 ve <120 mesh) ve karbona [%99,9 saflık ve <40 mesh] 90 sa. süre ile 200 rpm hız ile 10:1 (ağ.) bilya:kütle oranında mekanik aktivasyon işlemi uygulanmış ve ardından atmosfer kontrollü bir fırında $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 4 sa. süreyle redüklenme işlemi uygulanarak $<1\text{ }\mu\text{m}$ boyutunda küresel B_4C sentezlenmiştir. Tamburini vd. [144] tarafından yapılan çalışmada ise sitokiyometrik B(%95 saf, $0,1\text{ }\mu\text{m}$):C (karbon karası)=4:1 mol oranına sahip numunelere spark plazma sinterleme (SPS) ünitesinde $1100\text{--}2100\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık ve 70 MPa basınç (tek eksenli) uygulanmıştır. $\geq 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıklarda B_4C oluşumun tamamlandığı ve B_4C 'nin yoğunluğunun, $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda artma eğiliminde olduğu tespit edilmiştir ($1700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de ~92 teorik yoğunluk).

4.5 Sıvı Faz Sinterlenmesi Yöntemi ile Bor Karbür Sentezlenmesi

Bu yöntem, solvotermal veya yardımcı indirgeyici yöntem olarak adlandırılmaktadır. Hammadde karışımına bir solvent ilave edilerek yüksek basınç (1 atm-10000 atm) ve sıcaklık ($100\text{--}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) yardımıyla otoklav gibi kapalı devre bir sistemde bor karbür sentezlenmektedir [153], [154]. Diğer yöntemler ile karşılaştırıldığında görece düşük sıcaklıklarda nano boyutlu B_4C sentezlenebilmektedir. İndirgeyici olarak Na, Li ve Mg gibi metaller kullanılmaktadır [98], [155], [156], [157]. Bu metaller B_4C oluşum sırasında çekirdekleyici olarak davranmaktadır. Aynı zamanda bor ve karbon hammaddeleri ile reaksiyona girerek bu malzemelerin, bor ve karbona indirgenmesini sağlamaktadır. Böylelikle düşük bir sıcaklıkta, elementel bor ve karbon arasında ekzotermik reaksiyon olması sebebiyle B_4C oluşumu gerçekleşmekte bir diğer deyişle indirgeyici metal yardımıyla bor karbür oluşumu hızlanmaktadır [98], [155]. Ancak indirgeyici metalin oluşturduğu bileşiklerden bor karbürün ayrıştırılması için liç işleminin uygulanması gerekmektedir [155], [156], [157], [158].

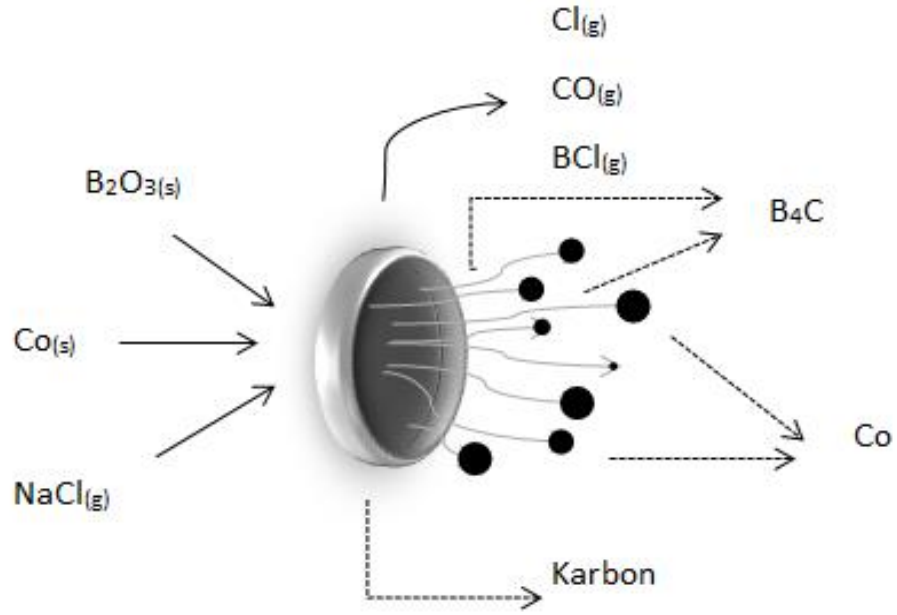
Örnek olarak Sun vd. [155] tarafından yapılan çalışmada Na indirgeyici olarak kullanılmıştır. Bor tribromür (BBr_3) ve karbon tetraklorür (CCl_4)'ün $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de ~24

MPa basınç ile 20 sa. süre ile otoklav fırınında Na ile indirgenmesi sonucunda sitokiyometrik olmayan bor karbür B_4C_{1-x} ($0,5 < x < 0,6$) elde edilmiştir. Redüksiyon sırasında Na'un BBr_3 ve CCl_4 ile indirgenmesi sonucunda NaBr ve NaCl oluşmaktadır. Böylece açığa çıkan bor ve karbon atomları, sıcaklığın ve basıncın etkisiyle reaksiyona girmekte ve bor karbür oluşmaktadır [Reaksiyon (4.8)].



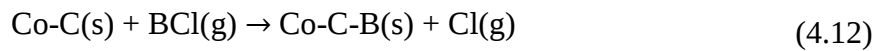
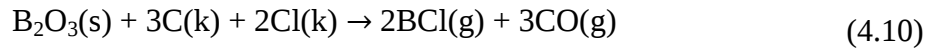
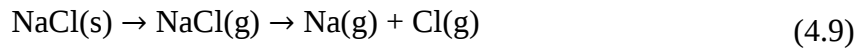
4.6 Buhar-Sıvı-Katı Büyüme Yöntemi ile Bor Karbür Sentezlenmesi

Bu yöntem buhar fazında bulunan bileşiklerin, sıvı damlacıkların veya kümelerin yüzeyine tutunması ve burada çözünmesiyle reaksiyona girerek katı ürün eldesi şeklinde tanımlanabilir (Şekil 4.1). Bor karbür sentezlenmesinde katalizör olarak Co, Fe, Ni gibi metaller kullanılabilir [159], [160]. Bu metaller fırın ortamında ergiyik duruma geçer ve sıvı arayüzeyi oluşturur. Sıcaklığın etkisiyle bor kaynağı olarak kullanılan B, B_2O_3 veya H_3BO_3 altoksit forma dönüşmekte veya NaCl gibi bir ilave malzeme yardımıyla gaz formda bulunan BCl'e dönüşmektedir. Sisteme karbon kaynağı olarak gaz formda bulunan CH_4 vb. bir bileşik verilmektedir [159]. Fırın atmosferinde bulunan gaz formdaki bor ve karbon, sıvı metal tarafından absorblanır. Metal yüzeyindeki bor ve karbon konsantrasyonu artar ve bir süre sonra çökeltme gerçekleşir. Böylelikle sıvı metal arayüzeyinde bor ve karbon atomları indirgenerek katı formda bulunan B_4C 'ye dönüşmektedir. Bu yöntemde gaz formda bulunan bor bileşikleri sıvı metal yüzeyine absorblanır ve burada sıvıda çözünen aktif karbon, karbon karası vb. karbon kaynakları ile reaksiyona girerek katı formda bulunan B_4C 'ye dönüşür [160], [161], [162]. Sıvı metal damlacıkları B_4C tanelerinin büyümesi için bir şablon (template) görevi görür ve metal damlacığı, büyüyen B_4C tanelerin ucunda bulunur ve genişliği doğrultusunda büyüme gerçekleşir. Bu yöntem ile atmosfer koruyucu ortama sahip bir fırında <1700 °C sıcaklıklarda bor karbür sentezlenebilir. Nano boyutta visker, çubuk, tel, tüp ve belt şeklinde B_4C yapılar elde edilebilir [159], [161], [163], [164].



Şekil 4.1 Buhar-sıvı-katı büyüme yöntemi kullanılarak B₄C'nin sentezlenmesi prosesinin şematik olarak gösterimi [4], [159]

Örnek olarak Carlsson vd. [159] tarafından yapılan çalışmada 1700 °C'de 1 sa. süreyle koruyucu atmosfer koşullarında buhar-sıvı-katı yöntemiyle visker B₄C sentezlenmiştir. Karbon kaynağı olarak karbon karası ve katalizör olarak Co kullanılmıştır. Bor kaynağı olarak B₂O₃ kullanılmıştır. B₂O₃, NaCl ile reaksiyona girerek BCl'e indirgenir ve gaz forma geçer. Karbon, ergiyik Co ile bağ oluşturarak Co-C yapısı oluşur. Gaz formdaki BCl, sıvı metal tarafından absorblanır ve sıvı metal yapısında bulunan karbon ile bor reaksiyona girerek katı formda bulunan B₄C sentezlenir [Reaksiyon (4.9)-(4.14)] [159].



4.7 Buhar Fazı Biriktirme Reaksiyonları ile Bor Karbür Sentezlenmesi

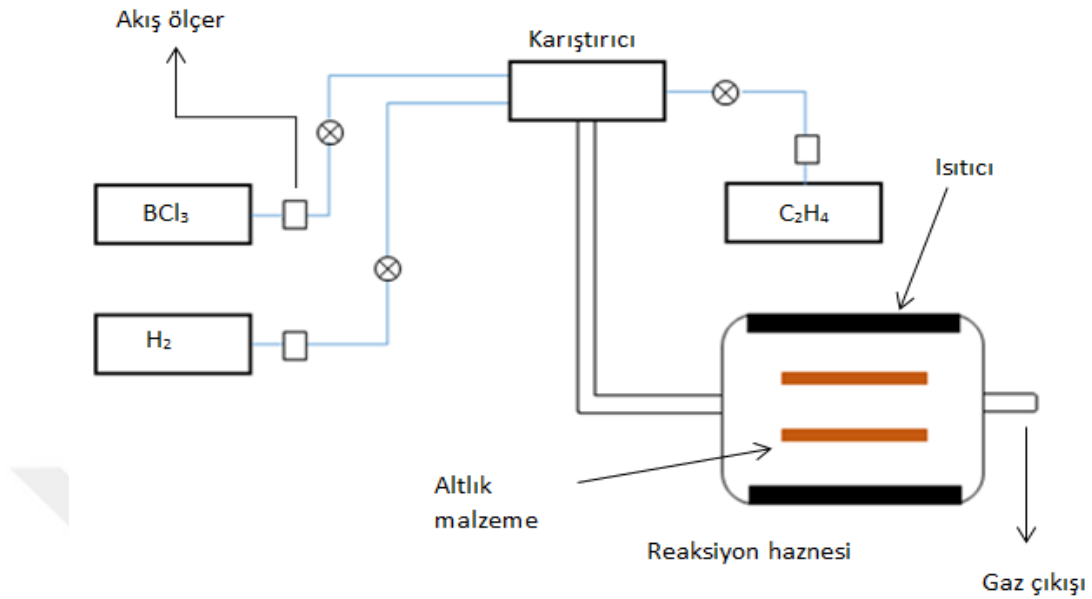
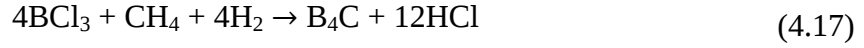
Bu yöntem buhar fazında bulunan bor ve karbon kaynaklarının belirli bir sıcaklığın ve basıncın varlığında altlık bir malzeme üzerine birikmesi esasına dayanmaktadır. Genellikle sentezlenen malzeme, altlık yüzeyine film şeklinde kaplanmaktadır. Ayrıca toz formda da ürün sentezlenmesi söz konusudur. B₄C sentezlenmesi üzerine yapılan çalışmalarda buhar fazı biriktirme prensibine dayanan 5 farklı yöntem bulunmaktadır. Bunlar;

- a. Buhar Fazı Biriktirme
- b. Kimyasal Buhar Biriktirme
- c. Lazer ile Kimyasal Buhar Biriktirme
- d. Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme
- e. Sıcak Filaman Kimyasal Buhar Biriktirme'dir.

4.7.1 Buhar Fazı Biriktirme Yöntemi

Buhar fazı biriktirme yönteminde buhar formunda bulunan bor kaynağı olarak bir bor halid (BCl₃, BBr₃, BI₃) ile karbon kaynağı olarak alifatik veya aromatik hidrokarbonun bir katalizör varlığında, sıcaklık ve basıncın etkisiyle reaksiyona girerek bir altlık yüzeye veya fırın duvarına birikmesiyle bor karbür sentezlenmektedir [2], [165], [166]. Bor ve karbon kaynakları ayrı ayrı olarak gaz forma dönüştürülerek fırın atmosferine gönderilmektedir ve taşıyıcı olarak genellikle H₂ gazı kullanılmaktadır. Ayrıca H₂ gazı bir katalizör görevi görerek bor halid ile reaksiyona girmekte ve borun açığa çıkmasını sağlamaktadır [Reaksiyon (4.15) ve (4.16)] [2], [165]. Böylelikle bor, fırın atmosferinde gaz fazında bulunan karbon kaynağı ile reaksiyona girebilmektedir [Reaksiyon (4.17)]. Literatürde 1500 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ve 0,1-200 mm.Hg basınç varlığında bor karbür sentezlenmesi üzerine çalışmalar bulunmaktadır [165], [166], [167], [168]. Prosesin şematik gösterimi Şekil 4.2'de verilmiştir.

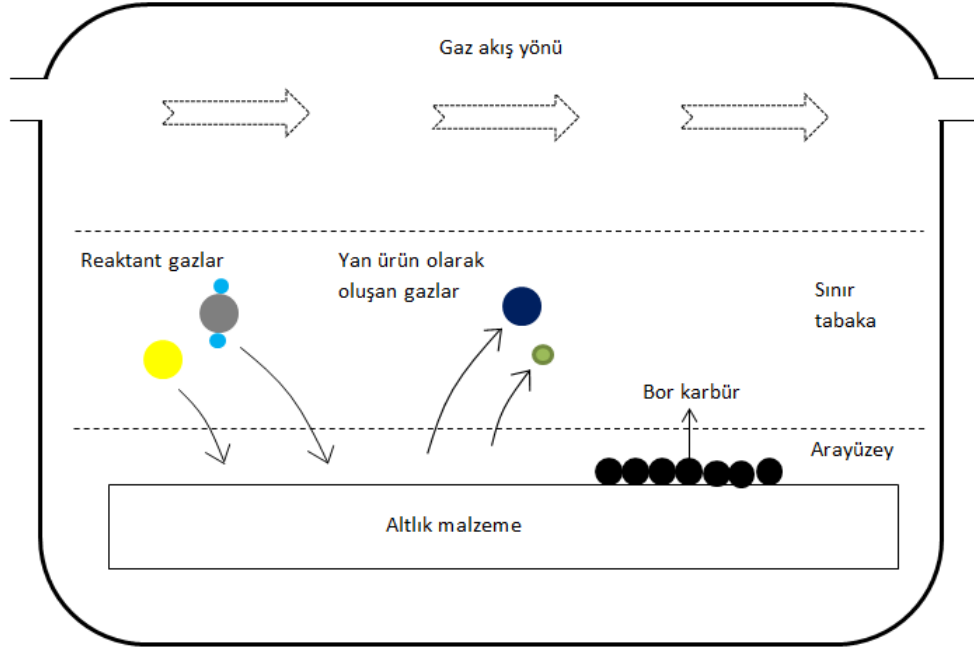




Şekil 4.2 Buhar fazı biriktirme reaksiyonları ile B₄C sentezleme prosesinin şematik gösterimi [4], [165], [166] {Bourdeau [166] ve Cochran ve Stephenson [165] tarafından yapılan çalışmalardan uyarlanmıştır}

4.7.2 Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi

Bu yöntemde reaksiyonlar ısıtılmış bir altlık yüzey (tel, levha, folyo, vb.) üzerinde gerçekleşmektedir [87], [100], [169]. Buhar biriktirme yöntemi ile benzer hammaddeler kullanılır. Bu yöntemde de reaksiyona giren hammaddeler gaz formdadır. Reaktantlar, altlık yüzeye difüze olmaya başlar ve altlık yüzeye absorblanır. Burada kimyasal reaksiyonlar gerçekleşir ve yüzey üzerinde sentezlenen ürün birikmeye başlar. Reaksiyon sonucunda çıkan diğer yan ürünler ise yüzeyden ayrılır [87], [100], [170]. Literatürdeki çalışmalarda >1000 °C fırın sıcaklığında, atmosfer koşullarında ve düşük basınç altında reaksiyonlar gerçekleşmektedir [100], [171]. Elde edilen nihai ürünün özellikleri kullanılan reaktör tipine, gaz formunda bulunan hammaddelerin konsantrasyonuna, sıcaklık, basınç vb. parametrelere bağlı olarak farklılık göstermektedir [100], [170], [172]. Soğuk reaktör kullanıldığında 1120 °C gibi sıcaklıklarda amorf ve kristalin bor karbür oluşurken, sıcak reaktör kullanıldığında ise 1620 °C gibi sıcaklıklarda kristallliği yüksek bor karbür oluşmaktadır [100], [170]. Prosesin şematik gösterimi Şekil 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.3 Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile B_4C eldesinin şematik gösterimi [4], [87] {Pierson [87] tarafından yapılan çalışmadan uyarlanmıştır.}

4.7.3 Lazer ile Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi

Bu yöntemde altlık yüzey üzerinde kimyasal reaksiyonların gerçekleşmesi için belirli bir basınç altında lazer ışını uygulanmaktadır. Lazer ışını sayesinde 30-90 sn. gibi kısa sürelerde B_4C film tabakası elde edilmektedir. Yapılan çalışmalarda CO_2 lazer kullanılmıştır. Hammadde olarak gaz fazında bulunan bor halidler ve hidrokarbonlar, taşıyıcı gaz olarak H_2 kullanılmıştır. Prosesin gerçekleştirileceği kapalı devre sistem, atmosfer kontrollüdür. Reaksiyonlar sonucunda film ve toz formda rombohedral B_4C eldesi söz konusudur [107], [173], [174], [175], [176], [177].

4.7.4 Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi

Hammadde kaynaklarının plazma oluşturularak redüklenmesi esasına dayanan bir film sentezleme yöntemidir [105], [178]. Bor karbür sentezlenmesinde, bor halidlerin yanı sıra diboranlar ve karboranlarda kullanılmıştır [179]. Elde edilen ürünün, altlık yüzeyine film şeklinde biriktirilmesi sağlanmaktadır. Bu yöntemde yüksek sıcaklıklara gerek duyulmamaktadır. Düşük basınçlarda kısmen veya tamamen iyonize haline getirilmiş hammadde kaynaklarına yüksek enerji uygulanarak hammaddelerin atom ve moleküllerinden oluşan nötr bir plazma oluşturulur. Bu plazma sayesinde altlık

yüzeyine (grafit, silika, n-tipi Si vb.) difüze olan bor ve karbon atomları reaksiyona girmekte ve amorf veya kristalin bor karbür (B_4C , $B_{4,7}C$, $B_{6,5}C$, B_5C , vb.) film elde edilmektedir [105], [106], [180], [181], [182], [183]. Bu yöntem yarı-iletken malzemelerin kaplanmasında, hetero-eklem diyotlarda ve nötron detektörlerde kullanılabilir [184].

Örnek olarak Cholet vd. [185] tarafından yapılan çalışmada, hammadde olarak BBr_3 - CH_4 - H_2 gaz karışımı kullanılmıştır. Bir güç kaynağından 100 W gücünde ve 2,45 GHz mikrodalga uygulanarak oluşturulan plazma ile hammaddeler ve altlık tabakanın ısıtılması sağlanmıştır. Böylelikle reaksiyon işlemi sonucunda, 500-600 °C sıcaklıklarda 0,2-2 Torr basınç uygulanarak grafit altlık yüzeyinde amorf bor karbür film elde edilmiştir. Adenwall vd. [182] tarafından yapılan çalışmada ise hammadde olarak $C_2B_{10}H_{12}$ kullanılmıştır ve n-tipi 6H-SiC altlık malzeme üzerine biriktirme işlemi yapılarak rombohedral kristalin yapıda bor karbür film tabakası elde edilmiştir. Bu çalışmada öncelikle altlık malzeme 350 °C’de düşük basınçta (200 mTorr) ve argon koruyucu atmosfer koşullarında ısıtılmıştır. Daha sonra reaktöre $C_2B_{10}H_{12}$ şarj edilmiş ve 25 W güce sahip 13,56 MHz güç kaynağı ile plazma oluşturulmuştur. 15 dk. gibi kısa sürede altlık malzeme yüzeyinde, ~200 nm boyutunda bor karbür film tabaka elde edilmiştir.

POLİMERİK BAŞLANGIÇ MALZEMESİNDEN BOR KARBÜR ÜRETİMİ

Polimerik başlangıç malzemesinden bor karbür sentezleme yöntemi, polimer esaslı bir malzemedan kalsinasyon veya piroliz işlemleri sonucunda bir reaktant elde edilmesi ve ardından ısı işlem uygulanarak nihai ürünün sentezlenmesidir. Bu yöntem redüksiyon aşamasında geleneksel bor karbür üretim yöntemleri ile aynı prensipler üzerinden geliştirilmiştir. Redüksiyon öncesinde yapılan ön işlemler (yoğunlaştırma, kalsinasyon piroliz vb.) ile hammaddelerin homojen olarak dağılması ve temas alanlarının artışı sağlanır. Ayrıca karbon ve bor kaynağına sahip olan tek bir reaktant malzeme elde edilir. Bu süreç öncelikle polimerik esaslı malzemenin, inorganik bir malzeme ile düşük sıcaklıklarda dehidrasyon kondenzasyon reaksiyonları ile tepkimeye sokularak polimerik bir başlangıç malzemesi elde edilmesi ile başlar. Bu organik yapıli malzemenin yapısındaki C, H ve O bağları ısı etkisiyle koparılarak sistemden ayrılır ve sadece karbon matris içerisinde B_2O_3 moleküllerinin dağıldığı bir reaktant elde edilir. Böylelikle moleküler düzeyde bir hammadde karışımı eldesi sağlanır ve B_4C sentezleme işlemi, geleneksel yöntemle göre daha düşük sıcaklıklarda ($<1800\text{ }^{\circ}C$) gerçekleştirilebilir.

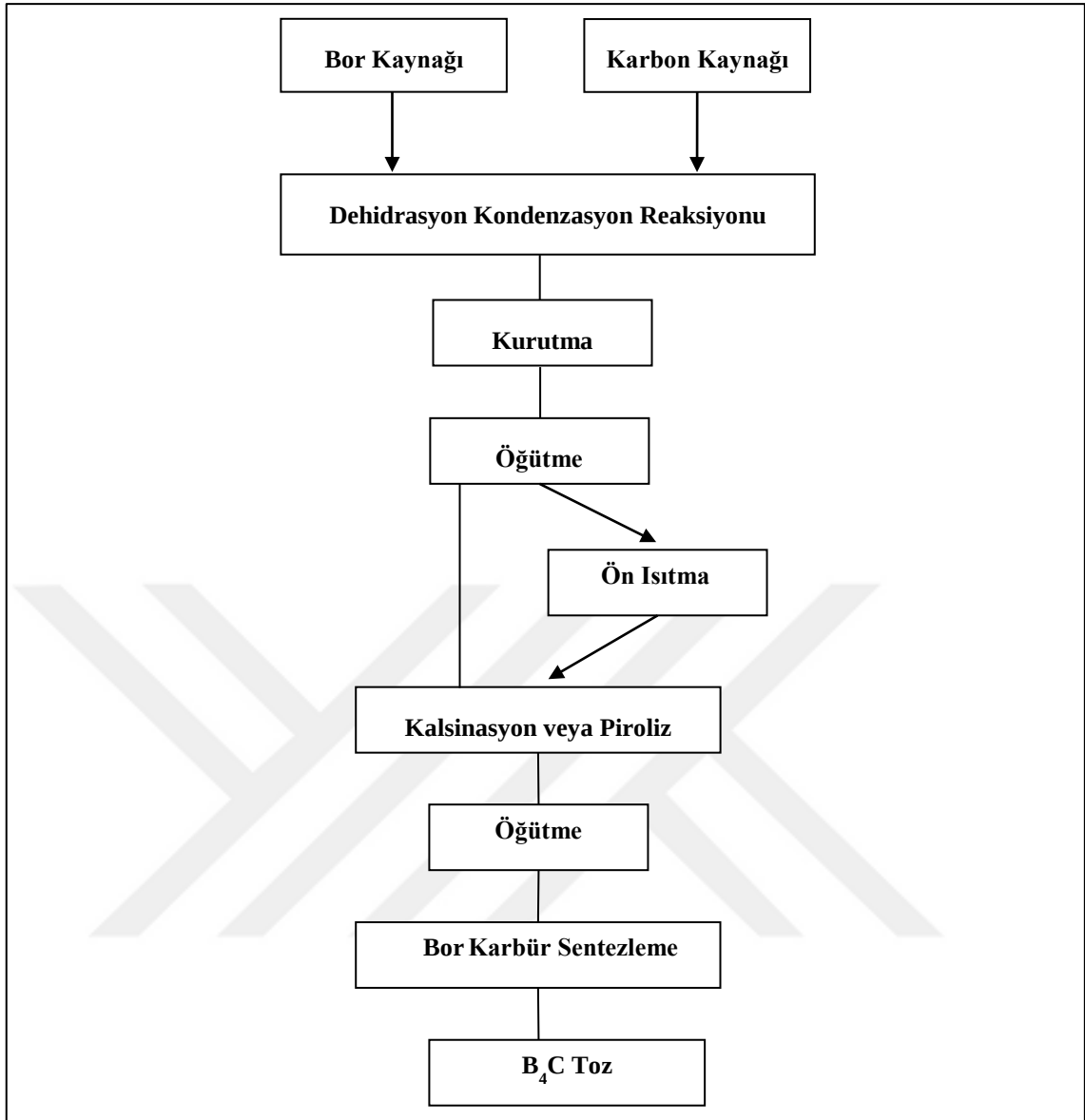
5.1 Polimerik Başlangıç Malzemesinden Bor Karbür Sentezlenmesi

Polimerik başlangıç malzemesinden bor karbür sentezleme yöntemi; enerji maliyetleri, polimer malzemenin kolaylıkla şekillendirilebilmesi, sitokiyometrisinin ayarlanabilmesi, düşük sıcaklıklarda parçalanması ve ucuz hammadde maliyetleri sebebiyle ilgi uyandırmaktadır [6], [10]. Bu yöntemde H_3BO_3 ve B_2O_3 , doğrudan bor kaynağı olarak kullanılmaktadır. Ayrıca bor içeren karboran ($C_2B_nH_{n+2}$), trimetilborat ($C_3H_9BO_3$), polivinil pentaborat [$2-(H_2C=CH)B_5H_8$], ve borazinler (örnek: polivinilsiloksan ile modifiye dietilborazin [5]) kullanılabilir [2], [6], [11], [179], [186], [187], [188], [189]. Literatürde toksik ve pahalı olmaları sebebiyle borazinlerin ($B_3H_6N_3$) ve boratların (BO_3^{-3}) kullanımlarının sınırlı olduğu ifade edilmektedir [6]. Karbon kaynağı olarak hidrokarbon esaslı polimerik malzemeler kullanılmaktadır. Bu

malzemelerden sol-jel ve katı hal reaksiyonları [17] ile polimerik başlangıç malzemesi elde edilmektedir. Sol-jel yöntemi ile çözelti-sıvı arayüzeyinde, polimerik malzeme ile bor kaynağı arasında dehidrasyon kondenzasyon reaksiyonları sonucunda polimerik başlangıç malzemesi sentezlenmektedir. Literatürde karbon kaynağı olarak polivinilalkol (PVA), karbonhidrat esaslı monosakkaritler [glukoz, früktoz; (C₆H₁₂O₆)], disakkaritler [sükroz, laktoz; (C₁₂H₂₂O₁₁)] ve polisakkaritler {selüloz, nişasta; [(C₆H₁₀O₅)_n], mannitol, vb.}, sitrik asit, etilen glikol, gliserin, reçine (fenolformaldehit) üzerine araştırmalar bulunmaktadır [1-17], [189]. Polyol olarak adlandırılan bu polimerik malzemelerden elde edilen başlangıç malzemelerinin parçalanma işlemi sonucunda uniform kompozisyon dağılımına sahip ve homojen reaktant eldesi ile geleneksel karbotermik redüksiyon yöntemine göre daha düşük sıcaklıklarda (yaklaşık 200-400 °C daha düşük) B₄C sentezlenebilmektedir [13], [190]. Sol-jel prosesinde, solvent olarak saf su [6], gliserin [7], etilen glikol [12] ve tartarik asit [191] kullanılmaktadır. Katı hal prosesinde hammaddelerin doğrudan ısı etkisiyle reaksiyona girmesinden dolayı solvent kullanılmamaktadır [17].

5.2 Sol-jel Yöntemi ile Elde Edilen Polimerik Başlangıç Malzemesinden B₄C Sentezleme Mekanizması

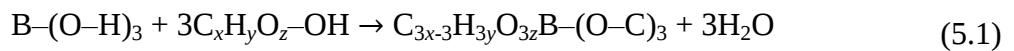
Sol-jel yönteminde öncelikle polimerik karbon kaynağı ve bor kaynağı ayrı ayrı solüsyonlar içerisinde çözündürülür. Solüsyonlara belirli bir sıcaklıkta (~80 °C) sürekli karıştırma işlemi uygulanır ve ardından solüsyonlar bir araya getirilerek dehidrasyon kondenzasyon reaksiyonları ile jel bir yapı elde edilir. Jel yapının kurutulması (80-120 °C) ile kırılgan hâle gelir ve toz haline getirilmek için öğütülür. Toz formdaki polimerik başlangıç malzemesi doğrudan veya preslenerek, belirli bir sıcaklık (400-800 °C) ve sürede (1-3 sa.) kalsinasyon veya piroliz işlemi ile termal olarak parçalanır. Böylelikle C/B₂O₃'ten oluşan karbon matris içerisinde B₂O₃'ün dağıldığı bir kompozit yapı elde edilir. Öğütme işleminin ardından 1200-1800 °C sıcaklıklarda ve 10 dk.-10 sa. sürelerde inert bir ortamda ısıl işlem uygulanarak 20 nm-150 µm aralığında rombohedral kristalin B₄C sentezlenebildiği literatürde belirtilmektedir [2], [6], [7], [11], [12], [13], [190], [191]. Şekil 5.1'de yöntemin aşamaları verilmiştir.

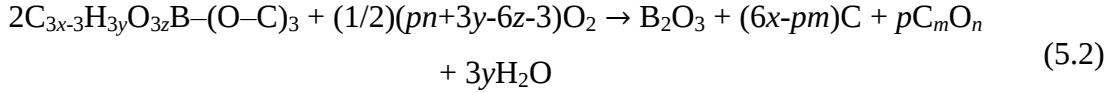


Şekil 5.1 Polimerik başlangıç malzemesinden B₄C sentezleme yönteminin aşamaları [2], [6], [7], [11], [12], [13], [190], [191]

Polimerik başlangıç malzemesinden B₄C sentezleme yöntemi üç temel aşamadan oluşur. Bu aşamalarda gerçekleşen reaksiyonlar (5.1), (5.2) ve (5.3)'tür [7].

- Dehidrasyon kondenzasyon reaksiyonları [Reaksiyon (5.1)],
- Kalsinasyon [Reaksiyon (5.2)],
- Bor karbür sentezleme [Reaksiyon (5.3)].



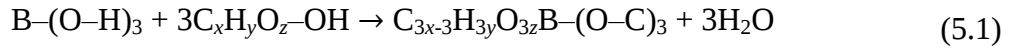


5.3 Dehidrasyon Kondenzasyon Reaksiyonu

Dehidrasyon kondenzasyon reaksiyonu, çözelti halinde bulunan karbon ve bor hammaddelere belirli bir sıcaklıkta sürekli karıştırma işlemi uygulanması sonucunda gerçekleşmektedir. H_3BO_3 'ün hidroksil gruplarının PVA zincir yapısına bağlanması ile PVBO sentezlenir. Bu işlem sırasında karbon ve bor hammaddeleri, herhangi bir solvent içerisinde çözündürülür ve hammaddeler arasında gerçekleşen dehidrasyon kondenzasyon reaksiyonları ile jel bir yapı elde edilir. Literatürde solvent olarak saf su kullanılmaktadır. Saf suyun, solvent olarak kullanıldığı çalışmalarda 80 °C sıcaklıkta ve 30–60 dk. sürede uygulamalar yapılmıştır [5], [15], [192]. Bu parametreler kullanılan polimerik malzemenin hidroliz derecesine ve molükül ağırlığına göre değişmektedir. PVA temelinde incelendiğinde; düşük hidroliz derecesine sahip malzemeler oda sıcaklığında çözünmeye başlarken, yüksek hidroliz derecesine sahip malzemeler için görece yüksek sıcaklıklarda (80 °C gibi) çözünme gerçekleşmektedir. Dehidrasyon kondenzasyon reaksiyonu sırasında yapıda bulunan kristal H_2O ayrılır ve malzemenin bağ yapısında boşluklar oluşur. Jelleşme işlemi sırasında H_3BO_3 'ün suda çözünmesi ile açığa çıkan O–B–O molekülleri, bu boşluklar vasıtasıyla PVA ana zincir yapısına girer. Jelleşme sırasında uygulanan ısıtma ve sürekli karıştırma işlemlerinin etkisiyle reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli olan aktivasyon enerjisi sağlanır. Böylelikle O–B–O molekülleri PVA ana zincirine bağlanabilir ve jel yapısı oluşur. Jel rengi karbon kaynağına bağlı olarak beyaz veya sarımtırak olabilir. Deneysel çalışmalarda sulu çözelti hazırlanırken hammaddeler aynı anda çözündürülür. PVA- H_3BO_3 karışımlarında PVA-su çözeltisi içerisine, H_3BO_3 -su çözeltisi sürekli karıştırma ve belirli bir sıcaklık altında, damlalar halinde veya doğrudan ilave edilmektedir [1], [16]. Daha öncede belirtildiği gibi jelleşme sonrasında kurutma, öğütme ve presleme işlemi yapılmaktadır.

Dehidrasyon kondenzasyon reaksiyonu ile B–O–C ester bağ yapılarının oluşması amaçlanmaktadır [9]. Sol-jel işlemi sırasında gerçekleştirilen bu reaksiyonlar sonucunda

PVA ana zincir yapısına O–B–O molekülleri bağlanır ve açığa H₂O çıkar [6], [192]. Reaksiyonun verimliliği, hammaddelerin özelliklerine (çözünübilirlik, hidroliz derecesi, molekül ağırlığı, tane boyutu), karışım oranlarına ve sıcaklık, karıştırma hızı, viskozite, pH gibi proses parametrelerine bağlıdır. Kalsinasyon sonrasında elde edilen reaktantın C/B₂O₃ oranı ve dağılımı, doğrudan sol-jel prosesinden etkilenmektedir. Homojen dağılımlı bir malzeme eldesi için proses parametrelerinin optimizasyonu gerekmektedir



PVBO'nun yapısal olarak sentezlendiği B–O–C bağ yapısının tespiti ile mümkündür. FTIR spektroskopisi ile analiz yapılarak PVA ve H₃BO₃ ile karşılaştırılır ve PVBO'nun bağ yapısı incelenir. Ayrıca B–O–C bağ yapısı, polimerik malzemenin termal stabilitesini artırmaktadır [15], [192]. Böylelikle PVA'ya göre nispeten daha yüksek sıcaklıklarda bozunmaya başlar ve yapısını korur. Termal olarak malzemenin davranışı TG analizi ile belirlenebilmektedir. PVA, TG analizine göre 250-400 °C sıcaklık aralığında parçalanmaktadır. Bu sıcaklık aralığında önemli oranda ağırlık kaybeder. Barros vd. [5] tarafından yapılan çalışmada sentezlenen PVBO'nun ağırlık kaybı, %93 civarındadır. PVA'nın bozunması sırasında öncelikle yan gruplar parçalanır ve sonra sıcaklığın artmasıyla ana zincir yapısı parçalanır. PVBO'nun termal davranışı incelendiğinde ise 350-400 °C sıcaklık aralığında bozunma başlamaktadır. B–O bağının, C–O bağ yapılarına göre termal stabilitesinin yüksek olması sebebiyle sıcaklığın artmasıyla ~%80 oranında bir ağırlık kaybı yaşanmaktadır. Bu sebeple numunelerin analizde FTIR'ın yanı sıra TG analizi de yapılmaktadır [5].

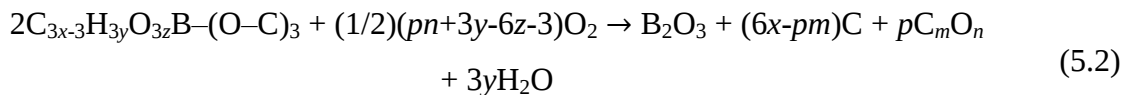
PVA, termoplastik bir malzeme olup hidroksil gruplara sahiptir ve ağsı bir yapısı vardır. Ağ şeklinde dizilimleri, zincir yapısı arasında boşlukların olmasına sebep olur. Bu boşluklar, H₃BO₃ moleküllerinin PVA'nın zincir yapısı ile temas alanlarının artışı ve uniform olarak dağılmasını sağlar [1], [7]. B₂O₃'ün yüksek sıcaklıklarda bor altoksitlere dönüşmesi sebebiyle kompozisyon içeriğine fazla miktarda H₃BO₃ ilavesi, PVBO sentezlenmesi sırasında H₃BO₃'ün uniform ve homojen dağılmasını engeller [10]. Uniform ve homojen H₃BO₃ dağılımı, termal bozunma sonucunda reaktant malzemeyi oluşturan karbon ve B₂O₃'ün homojen dağılmasını ve tane boyutunun dar bir aralıkta olmasını sağlar. Homojenite ve uniform tane boyut dağılımı, bileşenler arasında temas noktalarının ve yüzey alanlarının artışına olanak tanır. Bu durum bileşenler arasındaki

mesafelerin kısılmasını ve redüksiyon sırasında difüzyon aktivasyon enerjisinin azalmasını sağlar. Böylelikle, moleküller arasında reaksiyonlar gerçekleşerek B₄C'nin geleneksel karbotermik yöntemle göre daha düşük sıcaklıklarda sentezlenmesi mümkün olur [9], [15], [193], [194], [195], [196].

Viskozite, sol-jel prosesi sırasında H₃BO₃'ün PVA çözeltisi içerisinde dağılımı açısından önemli bir parametredir. Viskozitenin artışı, PVA-H₃BO₃ arayüzey alanının artışı sağlar ve termal parçalanma sonucunda, uniform ve homojen C/B₂O₃ yapısı elde edilir. Böylelikle B₂O₃'ün tane boyutu azalır [16]. Ayrıca PVA'nın polimerleşme derecesi arttıkça, çözeltinin viskozitesi artmaktadır. Bu sebeple çözelti kontrasyonu ve sıcaklığa bağlı olarak viskozite optimize edilmelidir. Veya daha düşük polimerleşme derecesine sahip olan PVA kullanılmalıdır [16]. Çözeltinin pH'ına bağlı olarak viskozite değişmektedir. Bundan dolayı çözeltiye ilave edilecek dispersantlar ile pH değeri ve viskozite optimize edilebilir. Najafi vd. [187] tarafından yapılan çalışmada, çözeltinin pH'nın 4,0–4,4 aralığında olması durumunda viskozitenin azalacağı ifade edilmiştir. Yüksek viskozitede çözeltinin akışkanlığı azalacağı için bileşenler arasındaki temas azalacaktır. Çözeltinin pH'nın 6,5–6,9 aralığında olması durumunda, çözeltideki süspansiyon halinde bulunan tanelerin yüzey enerjileri artar ve kararsız hâle gelir. Bu durumda taneler topaklaşma eğilimi gösterir. pH<5 olması halinde ise asidik bir çözelti oluşur ve topaklaşma engellenebilir [187], [188].

5.4 Kalsinasyon

Kalsinasyon işlemi, organik yapıların uzaklaştırılarak polimerik yapının sıcaklık etkisiyle karbonlaştırılması amacıyla yapılmaktadır. Bu işlem sonucunda B₂O₃'ün karbon matris içerisinde homojen olarak dağıldığı reaktant bir malzeme elde edilmektedir. Kalsinasyon sırasında gerçekleşen reaksiyon (5.2)'de verilmiştir. Burada karbon ve B₂O₃ oluşmaktadır. Ayrıca yan ürün olarak CO, CO₂ ve H₂O gazlarının çıkışı söz konusudur.



Literatürde, 400-800 °C gibi sıcaklıklarda ve 1-3 sa. gibi sürelerde kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. Sıcaklık ve süre, reaktantın C/B₂O₃ mol oranını, B₂O₃ dağılımını ve tane

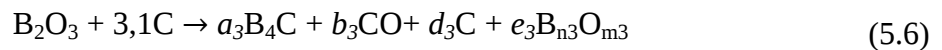
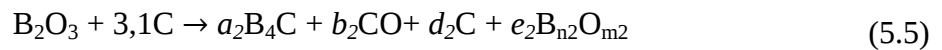
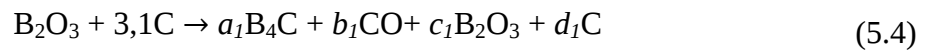
boyutunu etkilemektedir. (5.3) reaksiyonuna göre sitokiyometrik C/B₂O₃ mol oranı 3,5 olmalıdır. Sitokiyometrik oran, B₄C sentezlenmesi için teorik bir orandır ve yapıda herhangi bir serbest karbon kalmaması gerekir [10]. Fakat 1050 °C'den yüksek sıcaklıklarda B₂O₃ gaz formdaki altoksitlere dönüştüğü için bu mol oranı yeterli değildir. Bu sebeple literatürde serbest karbonu minimize etmek için daha düşük C/B₂O₃ mol oranına sahip reaktantlar ile B₄C sentezleme çalışmaları yapılmıştır. Bu bağlamda ideal C/B₂O₃ mol oranının 2,9-3,1 olduğu tespit edilmiştir [16]. C/B₂O₃ mol oranının çok düşük olması durumunda ise redüksiyon işlemi tamamlanamaz ve sonuç olarak B₄C'nin yanı sıra B₂O₃ nihai ürünün yapısında kalır [10]. Kalsinasyon işlemi ile C/B₂O₃ mol oranı ayarlanarak serbest karbon ve B₂O₃ gibi yan ürünlerin, nihai üründe kalması engellenmektedir. Bu da sıcaklık, süre ve uygulanan atmosfere bağlı olarak değişmektedir [1], [9], [15]. Yanase vd. [10] tarafından yapılan çalışmada sol-jel metodu ile polimerik başlangıç malzemesi elde edilen H₃BO₃:PVA=1:4,2 karışımına, yoğunlaştırma işlemi sonrasında 450 °C, 550 °C, 600 °C, 650 °C ve 700 °C'de 2 sa. süre ile piroliz işlemi uygulanmıştır. C/B₂O₃ mol oranları sırasıyla; 6,7, 3,7, 3,3, 2,9 ve 1,6'tır. Sıcaklık arttıkça mol oranı azalmıştır. Bu sıcaklıklarda amorf veya kristal B₂O₃, sıvı forma geçmektedir. 450-700 °C sıcaklık aralığında mol oranında azalma, sadece karbon tükenmesine bağlanabilir. Shawgi vd. [16] tarafından yapılan çalışmada ise H₃BO₃:PVA=1:3 karışımının sol-jel yöntemi ile polimerik malzemeye dönüştürülmesi sonrasında önce ön ısıtma (250 °C'de 2 sa.) ardından piroliz işlemi yapılmıştır. Sırasıyla 2 sa. süreyle 600 °C, 650 °C, 700 °C ve 750 °C'de C/B₂O₃ mol oranları şu şekildedir; 3,35, 3,1, 2,74 ve 2,1'dir. Farklı çalışmalarda benzer sonuçlar elde edilmiştir. Buna göre 600 °C (2 sa.) uygun bir termal parçalanma sıcaklığı olmuştur ve maksimum B₄C dönüşümü elde edilmiştir [10], [16].

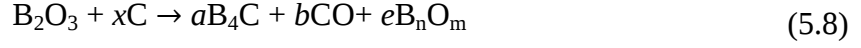
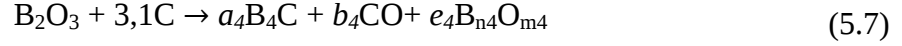
C/B₂O₃ mol oranının ayarlanmasının yanı sıra termal bozunma işlemi sonucunda tane boyutu küçük ve homojen dağılımlı bir reaktant malzeme eldesi istenmektedir. Reaktant malzeme için ağsı yapıya sahip PVA kullanıldığında mikroyapı olarak "sea island" şeklinde bir yapı oluşur. Bu yapı, sıcak suda B₂O₃'ün çözündürülmesiyle ortaya çıkar ve literatürde makro/gözenekli bimodal yapı olarak adlandırılır [13]. Kakiage vd. [15] bu yapıyı fazların spinodal ayrışması yani kararsız fazın ayrışması şeklinde oluşan ikili sürekli yapılar olarak adlandırmıştır. Kakiage vd. [9] bir başka çalışmada ise H₃BO₃ ve gliserin karışımından polimerik başlangıç malzemesi sentezlemiş ve termal işlem

sonucunda geçişli çift sürekli yapı (transitional bicontinuous structure) elde etmiştir. Bu morfolojinin bileşikler arasındaki temas alanlarının artmasını sağlayacağını ve difüzyon için gerekli olan mesafe ve enerji miktarının azalacağını belirtmiştir. Yüksek sıcaklıklarda difüzyon aktivasyon enerji oldukça yüksektir ve bu enerji ile redüksiyon işlemi gerçekleşebilir [194]. Difüzyon mesafelerin kısalması, temas alanlarının artması ve homojen dağılım, difüzyon için gerekli olan enerjinin azalmasını sağlar. Ayrıca temas alanlarının artışı, reaksiyon aktivitesini ve çekirdeklenme noktalarının sayısını artırır. Böylelikle B₄C sentezlenme sıcaklığı azalır [9], [13]. Kakiage vd. [1] termal bozunma sonucunda elde edilen reaktantların yapısını incelediklerinde; H₃BO₃:PVA=1:3 olan numunenin 500 °C’de 2 sa. süreyle piroliz işlemi sonucunda gözenek boyutunun büyük ve boyut dağılım oranının yüksek olduğunu tespit etmişlerdir. H₃BO₃:PVA=1:6 olan numunenin 700 °C’de 1 sa. süre ile piroliz işlemi sonucunda ise gözenek boyutunun küçük ve boyut dağılım aralığının dar bir aralıkta olduğunu ifade etmişlerdir. Bu çalışmada PVA’nın ağısı yapıda olması sebebiyle yüksek oranda PVA içeren numunelerde, H₃BO₃ moleküllerinin yapıda daha uniform dağıldığı ve böylelikle reaktant yapısında bulunan B₂O₃’ün dağılımının arttığı tespit edilmiştir [1].

5.5 B₄C Sentezlenmesi

Bu yöntem, karbotermik redüksiyon yöntemi ile benzer B₄C sentezleme prensiplerine sahiptir. İki yöntemin birbirinden farkı, hammaddelere uygulanan ön işlemlerdir. Buna bağlı olarak reaktantların fiziksel ve morfolojik özelliklerine göre farklı redüksiyon parametreleri oluşmaktadır. Hammadde olarak kullanılan B₂O₃ ve C arasında termodinamik olarak ~1550 °C’de indirgenme reaksiyonları gerçekleşmektedir. Sıvı-katı ve gaz-katı arayüzeyinde gerçekleşen reaksiyonlar ile nihai ürünün morfolojisi ve verimi değişmektedir. Bu bağlamda B₄C sentezlenmesi sırasında gerçekleşmesi muhtemel reaksiyonlar şunlardır [16];

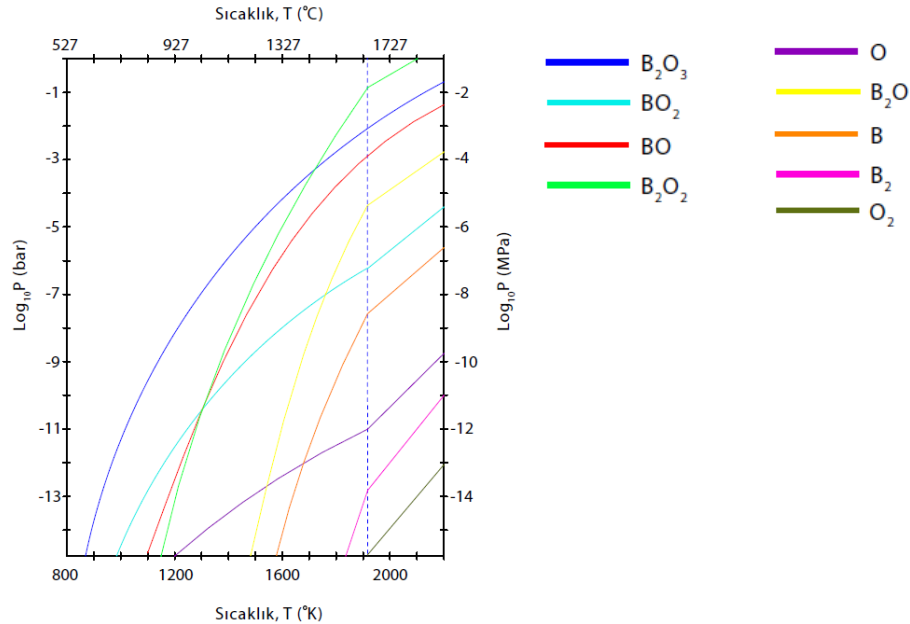




B_2O_3 'ün dönüşümü sonucunda meydana gelen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir [11].



B_2O_3 'ün karbon ile indirgenmesi sonucunda reaksiyon bölgesindeki reaktant içeriğine bağlı olarak B_4C 'nin yanı sıra yan ürün olarak CO ve B_2O_3 oluşmaktadır. B_2O_3 'ün B_2O_2 , B_2O gibi gaz fazındaki altoksitlere dönüşmesi, reaksiyonların sitokiyometrisinin bozulmasına ve fiziksel olarak sıvı-katı arayüzeyinden, gaz-katı arayüzeyinde reaksiyonların gerçekleşmesine neden olmaktadır. Ayrıca yan ürün olarak oluşan CO'nin yüksek basıncı sebebiyle (Şekil 5.2) reaksiyon alanından gaz formdaki bor altoksitleri süpürerek ayrılmasına sebep olabilir [197].



Şekil 5.2 B_2O_3 'ün buharlaşması sırasında oluşan bileşikler ve B- B_2O_3 karışımının sıcaklık-basınç ilişkisi [198], [199]

Sentezleme parametreleri (sıcaklık ve süre), reaksiyon kinetikleri ve B_2O_3 'ün dönüşümü açısından belirleyici parametrelerdir. Sıcaklığın artışı ile bor oksitlerin dönüşümü artmakta ve basınçları artarak reaksiyon bölgesinden ayrılma eğilimi göstermektedir. Bor altoksitlerin, reaksiyon bölgesinden ayrılması sırasında karbon ile karşılaşması durumunda B_4C 'ye dönüşümü söz konusu olabilir. Ancak sıcaklığın ve sürenin reaksiyonun gerçekleşmesi için yeterli olmaması durumunda dönüşüm gerçekleşmez. Bundan dolayı 1700 °C gibi yüksek sıcaklıklarda ve yüksek ısıtma hızında dönüşüm gerçekleşmesi durumunda B_4C sentezlenmesi gaz-katı arayüzeyinde gerçekleşebilir. 1500 °C'den düşük sıcaklıklarda ise reaksiyonun yavaş ilerlemesinden dolayı gaz-katı arayüzeyinden ziyade sıvı-katı arayüzeyinde reaksiyonlar başlar ve ilerler. Bu teoriye göre çekirdeklenme hızı önemli bir parametredir. Çekirdeklenme hızı, sıcaklık artışına bağlı olarak artar. Çekirdeklenme hızı(l)

$$l = l_0 N_s \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \text{ 'e göre hesaplanabilir.} \quad (5.12)$$

l_0 : Çekirdeklenme frekansı

N_s : Çekirdeklenme yoğunluğu

ΔG^* : Çekirdeklenme bariyeri

k : Reaksiyon hız sabiti

T : Reaksiyon sıcaklığı

Reaksiyon sıcaklığının artışı, reaksiyon hızının artışı sağlar ve endotermik reaksiyonlar söz konusu olduğu için entalpinin artışı ΔG 'nin negatif yönde artışına neden olmakta ve çekirdeklenme artmaktadır. (5.12) nolu denklem baz alınarak 1150 °C gibi düşük sıcaklıklarda sıvı-katı arayüzeyinde reaksiyon gerçekleşir. Çekirdeklenme hızı yavaştır ve kaba taneli yapılar oluşur. 1450 °C gibi sıcaklıklarda reaksiyon hem sıvı-katı hemde gaz-katı arayüzeyinde gerçekleşir ve karışık bir morfolojiye sahip nihai ürün sentezlenir. >1800 °C sıcaklıkta ise reaksiyon gaz-katı arayüzeyinde gerçekleşir, çekirdeklenme hızı yüksektir. Küçük ve uniform morfolojiye sahip malzeme sentezlenir [200].

$$\ln(1 - X) = -(kt)^m \quad (5.13)$$

Erofeyev eşitliğine (5.13) göre reaksiyon çekirdeklenme kinetiği hesaplanmaktadır. Arrhenius eşitliğine (5.14) göre k değeri şu şekilde hesaplanır [201].

$$k = k_0 \exp(-E_a/RT) \quad (5.14)$$

m: çekirdeklenme aktivasyonu hız belirleyici basamak; 2-4 olarak deney çalışmalarda korelasyonu yapılmıştır [200].

X: B₄C dönüşüm oranı

t: süre

k: reaksiyon hız sabiti

E_a: Aktivasyon enerjisi

k₀: Arrhenius faktörü, frekans sabiti

R: Gaz sabiti

T: Sıcaklık (K)

Erofeyev eşitliğine göre B₄C oluşumu, reaksiyon hızına, süreye ve çekirdeklenme aktivasyonu için belirlenen katsayıya bağlı olarak değişmektedir. Aynı zamanda reaksiyon sıcaklığına ve aktivasyon enerjisine bağlıdır. Sıcaklığın artması, dönüşüm oranının artışı sağlar. Sıcaklığın sabit kalması durumunda sürenin artışı dönüşüm oranını artırmaktadır. Buna bağlı olarak reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli olan aktivasyon enerjisinin sağlanmasıyla, sıcaklık ve süreye bağlı olarak dönüşüm oranı belirlenebilmektedir [201].

Polimerik başlangıç malzemesinden B₄C sentezleme yöntemi ile ticari olarak B₄C üretimi yapılmamaktadır. Bu yöntem henüz laboratuvar ölçeğinde, teknolojik olarak ilerlemekte ve optimizasyon çalışmaları devam etmektedir. Literatürde koruyucu atmosfer koşullarında (vakum, argon) ark fırın, grafit resistanslı fırın, tüp ve muffle fırınlarda çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmalarda 1200-1800 °C sıcaklık aralığında ve 10 dk-10 sa. aralığında ısıtma hızına bağlı olarak [düşük sürelerde yüksek ısıtma hızı söz konusudur (10³ K/sn. ısıtma hızı 135 sn. redüksiyon süresi, 1530 °C’de)] değişmektedir. Redüksiyon sıcaklığına, süresine, reaktantın tane boyutuna, C/B₂O₃ oranına, dizilimine ve dağılımına göre 20 nm-150 µm tane boyutunda B₄C sentezlenmiştir [188], [202], [203].

Redüksiyon süresi, yukarıda belirtildiği gibi B_4C dönüşümü için belirleyici bir kriterdir. Shawgi vd. [16] tarafından yapılan çalışmada, $1400\text{ }^{\circ}C$ 'de 1 sa. süre ile redüksiyon çalışmalarında B_4C dönüşümü tamamlanamaz ve nihai üründe karbon ve B_2O_3 fazı kalmaktadır. $1400\text{ }^{\circ}C$ 'de 2 sa. ve 3 sa. redüksiyon işlemi yapıldığında ise B_4C sentezlenir ve B_2O_3 faz analizinde gözlemlenmemektedir. 4 sa. sonucunda ise nihai üründe B_4C ve görece az miktarda karbon bulunmaktadır. Reaktant içeriğinde bulunan B_2O_3 ve karbon miktarına bağlı olarak optimum sıcaklık ve süre belirlenmelidir. Literatürde nihai ürünlerin ağırlıkları ve SEM görüntüleri incelendiğinde; redüksiyon sıcaklığında uzun süreler beklenildiğinde herhangi bir değişim olmadığı tespit edilmiştir [204].

Reaktant kompozisyonunun içeriği ve dağılımı, nihai ürünün morfolojik özelliklerini belirlemektedir [202], [203], [205]. Sheng vd. [203] tarafından yapılan çalışmada H_3BO_3 :etilen glikol:selüloz=5,6:1:(0,4-1,0) mol oranına sahip numunelerin $1450\text{ }^{\circ}C$ 1,5 sa. süre ile redüklenmesi sonucunda selüloz oranı azaldıkça nihai üründe kalan serbest karbon miktarı giderek azalmış ve 0,4 orana sahip numunede minimize olmuştur. Morfolojik olarak ise 1,0 oranında selüloz içeren numunelerde B_4C tane boyutu $4\text{ }\mu m$ iken, 0,4 oranında selüloz içeren numunede ise $20\text{ }\mu m$ 'dir. Burada selüloz içerisindeki hidroksil gruplarının fazla olmasının B–O–C esterleşme reaksiyonlarını artıracak ve daha düşük sıcaklıklarda B_4C sentezleneceği ifade edilmiştir. Ayrıca yüksek miktarda hidroksil gruplarının olması, H_3BO_3 için daha fazla ana zincir yapısına bağlanmasına olanak tanır ve dağılımı artırır. Homojen olarak H_3BO_3 dağılımı, kalsinasyon sonrasında B_2O_3 'ün homojen dağılımını ve temas alanlarını artırır. Böylelikle bölgesel olarak çekirdeklenme için gerekli difüzyon aktivasyon enerjisi sağlanır ve küçük boyutlu taneler oluşur [203].

Redüksiyon öncesinde polimerik başlangıç malzemesinden elde edilen reaktantın nem ile karşılaşması sonucunda kompozisyon değişebilir. B_2O_3 , higroskopik özelliğe sahip olduğu için nem ile temas etmesi durumunda reaksiyona girerek, H_3BO_3 'e dönüşmektedir. Bundan dolayı karbon ve B_2O_3 arayüzeyinde bozunmalar olmakta, temas alanları azalmakta ve mol oranları değişmektedir. Watts vd. [131] tarafından yapılan çalışmada H_3BO_3 :şeker=1:0,145 mol oranında hazırlanan numunelerin neme maruz kalmaları durumunda nihai ürüne etkisi incelenmiştir. Burada %100 hidrasyona maruz kalmış reaktant ile inert ortamda bekletilmiş reaktant karşılaştırılmıştır. 1400

°C’de 4 sa. süreyle redüksiyon işlemi uygulandığında, %100 hidrasyona maruz kalmış reaktantın serbest karbon oranı yüksektir ve çubuk şeklinde B₄C oluşmuştur. İnert ortamda bekleyen reaktantta ise görece daha düşük serbest karbon ve 1-5 µm B₄C taneleri oluşmuştur. Bu durum reaktant homojenitesinin bozunmasının bir sonucudur.



6.1 Deney Malzemeleri

Ticari ve yüksek saflıkta hammaddeler deneysel çalışmalarda kullanılmıştır. Bu hammaddeler ve özellikleri, 6.1.1 konu başlığı altında verilmiştir.

6.1.1 Hammaddeler

B_2O_3 (saflık %98, <200 μm) (Tablo 6.1), aktif karbon (saflık %99, $Dv_{(90)}$ 120 μm) ve karbon karası (saflık %99, 2 mm granül) geleneksel karbotermik redüksiyon çalışmalarında kullanılmıştır. B_2O_3 ve aktif karbona herhangi bir işlem uygulanmamıştır. Karbon karası öğütülerek toz haline getirilmiştir.

Tablo 6.1 B_2O_3 içeriği

Bileşen	İçerik
B_2O_3	%98 (min.)
SO_4	500 ppm (maks.)
Cl	10 ppm (maks.)
Fe	35 ppm (maks.)

Yapılan çalışmalarda bor kaynağı olarak Eti Maden tarafından üretilen toz formda bulunan H_3BO_3 kullanılmıştır. Ürünün kimyasal kompozisyonu Tablo 6.2’de verilmiştir.

Tablo 6.2 H₃BO₃ içeriği

Bileşen	İçerik
B ₂ O ₃	%56,25 – 56,80
Equivalent H ₃ BO ₃	%99,92 – 100,89
SO ₄	300 ppm (maks.)
Cl	5 ppm (maks.)
Fe	4 ppm (maks.)

%87-89 oranında hidrolize durumunda PVA kullanılmıştır. Ürün özellikleri Tablo 6.3'te verilmiştir. Molekül ağırlığı, GP analizi sonuca göre 19.000–24.015 g/mol'dür.

Tablo 6.3 PVA özellikleri

Özellikler	PVA	Açıklama
Hidroliz derecesi	%87,0–%89,0	–
Viskozite	21,0–29,0 mpa.s	%4 sulu çözeltide 20°C'de
pH	5~7	%4 sulu çözeltide 20°C'de
Kül	≤ %0,5	Na ₂ O
Uçuculuk	≤ %5,0	-

Elementel bor olarak, PAVTEC PVZ Bor 95 kullanılmıştır. Tane boyutu, < 1 µm, DLS – d₅₀ olarak belirtilmiştir. Tablo 6.4'te elementel borun özellikleri verilmiştir.

Tablo 6.4 Elementel bor özellikleri

Bileşen	İçerik
Bor	%96,53
Magnezyum	%1,14 (maks.)
Nem	%0,45 (maks.)
Suda çözünür borlu içerik	<%0,3 (maks.)
Fe	1000 ppm
Mn	1000 ppm
Ni	100 ppm
Zn	100 ppm

6.2 Deneysel Çalışmalar

Deneysel çalışmalar kapsamında sol-jel ve katı hal yöntemleri ile üretilen polimerik başlangıç malzemesinden B₄C yöntemi üzerine çalışmalar yapılmıştır. Reaktant malzemeye uygulanan mekanik aktivasyon işleminin ve elementel bor etkisinin nihai ürüne etkisi incelenmiştir. Ayrıca geleneksel karbotermik yöntem ve elementel bordan B₄C sentezleme yöntemi incelenerek, polimerik başlangıç malzemesi ile B₄C sentezleme yöntemleri ile yapılan çalışmalar için temel oluşturulmuştur. Bu kapsamda aşağıda belirtilmiş olan konu başlıkları üzerine çalışmalar yapılmıştır.

- Geleneksel Karbotermik Yöntem ile Bor Karbür Sentezlenmesi
- Sol-Jel Yöntemiyle Polimerik Başlangıç Malzemesinden Bor Karbür Sentezlenmesi ve Mekanik Aktivasyon Etkisi
- Elementel Bordan Bor Karbür Sentezlenmesi
- Sol-Jel Yöntemiyle Polimerik Başlangıç Malzemesinden Bor Karbür Sentezlenmesine Elementel Bor Etkisi
- Katı Hal Yöntemiyle Polimerik Başlangıç Malzemesinden Bor Karbür Sentezlenmesi ve Elementel Bor Etkisi

Öncelikle geleneksel karbotermik yöntem ile bor karbür üretimi incelenmiştir. Böylelikle polimerik başlangıç malzemesi ile bor karbür üretim parametrelerinin karşılaştırılması sağlanmıştır. Daha sonra polimerik başlangıç malzemesi üretimi konusunda iki farklı teknik kullanılmıştır. Sol-jel ve katı hal yöntemleri ile üretilen polimerik başlangıç malzemelerinden elde edilen reaktant malzemeler ile bor karbür sentezlenmiştir. Son olarak, nihai ürün yapılarında yüksek miktarda karbon olması sebebiyle alternatif çözüm olarak elementel bor ilave edilerek deneysel çalışmalar yapılmıştır. Deney prosedürleri çalışmaların anlatıldığı başlıklar altında ayrıntılı olarak irdelenmiştir.

6.3 Karakterizasyon

6.3.1 Enstrümental Analiz

Aktif karbon ve karbon karası numuneleri, tek noktalı BET spesifik yüzey alanı analizi (Quantachrome Quadrosorb SI) N₂ ortamında yapılmıştır. Analiz öncesinde 12 sa. süre ile 200 °C’de degassing işlemi yapılmıştır.

PVA’nın moleküler ağırlığı, 1260 Infinity II GPC (Jel Geçirgenlik Kromatografi Gel Permeation Chromatography)/SEC(Boyut Dışlama Kromatografisi Size Exclusion Chromatography) sistemi (Agilent Technology) ile belirlenmiştir.

PVA-saf su ve H₃BO₃-saf su çözeltilerin ve jelleşme sırasında oluşan çözeltilerin pH değeri, Isolab portatif pH/mV metre ile ölçülmüştür. Her kompozisyonun pH değeri 5 kere ölçülmüş ve ortalama değer alınmıştır.

PVA-saf su çözeltilerinin viskozite değerleri Brookfield Dial Reading, RVT230 viskozimetre ile ölçülmüştür. Viskozite ölçümü şu şekilde yapılmaktadır. Bir spindle/hız kombinasyonu belirlenerek spindle, viskozimetreye bağlanır. Viskozimetre açıldıktan sonra stabil hale gelene kadar çalışmasına izin verilir. Hız katranının üzerinde değer okumadan önce en az 5 tur dönmesi beklenir. Ardından viskozimetre kapatılır ve üzerindeki değer okunur. Okunan bu değer, spindle/hız faktörü (hız faktörü, cihaz ile birlikte verilen Factor Finder’da bulunmaktadır) ile çarpılarak poise (P) cinsinden viskozite değeri hesaplanır.

Polimerik başlangıç malzemelerin ve B₄C tanelerin, bağ yapıları Attenuated Total Reflectance- Zayıflatılmış toplam yansıma (ATR) yöntemi ile Spectrum Two Fourier

Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FT-IR) (PerkinElmer) ile ölçülmüştür. 4000-500 cm^{-1} dalgaboyu aralığında ölçüm yapılmıştır.

Termal gravimetrik analiz / Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (TGA/DSC) cihazı (Netzsch STA 449F1) ile polimerik başlangıç malzemelerinin ve reaktant malzemelerin alümina pota içerisinde 40-1000 °C aralığında 10 K/dk ısıtma hızında ve N₂ atmosferinde ısıl davranışı ve faz dönüşümleri incelenmiştir.

Elementel bor ilaveli reaktant malzemelerin ve katı hal yöntemi ile sentezlenmiş polimerik malzemelerin, Termal Gravimetrik Analiz/Diferansiyel Termal Analizi/Diferansiyel Termogravimetri (TGA/DTA/DTG) cihazı (Netzsch STA 449F3) ile alümina pota içerisinde argon atmosferinde 30-1400 °C sıcaklık aralığında 10 K/dk ısıtma hızı ile ısıl davranışı ve faz değişimleri incelenmiştir.

Toz karışımlarının parçaçık boyut dağılımı Malvern Mastersizer 3000 cihazı ile yaş dispersiyon ünitesinde ölçüm yapılmıştır. Her analiz için 5 ölçüm yapılmış ve ortalaması alınmıştır.

Kalsine ve mekanik aktivasyon uygulanmış numunelerin yapısal/yüzey analizi Raman Spektroskopisi (Kaiser Raman RXN1) cihazı ile tek lazer kullanımı ile 0-3250 cm^{-1} aralığında ölçüm yapılmıştır.

Polimerik başlangıç malzemeleri, reaktant malzemeler ve sentezlenen toz partiküllerinin faz yapısı X-Ray Difraksiyon (XRD) analizi (Bruker D8 Advance) CuK α ışın kullanılarak 0.02°(2 θ) adım sayısı ile ölçüm yapılmıştır.

Reaktant malzemeler ve filtrelenmiş tozları mikroyapısal olarak tarama elektron mikroskobu (SEM) ve enerji saçılımlı spektrometre (EDS) (Phenom) (20 kV) ile incelenmiştir.

Reaktant malzemelerin ve sentezlenen tozların mikroyapısı ise Alan Emisyon Tarama Elektron Mikroskobu (FESEM) ve EDS (FEI Marka Quanta FEG 450) kullanılarak 15.00 kv voltaj değeri ile 500x ve 100.000x büyütme yapılarak incelenmiştir.

6.3.2 Yaş Analiz

PVA-Su çözelti konsantrasyonu (PWC_{AR}) hesaplanması (6.1)'e göre yapılmıştır.

$$PWC_{AR} = \frac{\{P_{SW} - [P_{SW} * 5/100]\}}{PDW_W - P_{RW}} \times 100 \quad (6.1)$$

P_{SW} , PVA'nın başlangıçtaki ağırlığı; P_{RW} is PVA yapısında bulunan uçucuların ayrılmasından sonraki ağırlığıdır (PVA teknik ürün bilgisine göre %5 uçucu bulunmaktadır). PW_W , PVA-saf su çözeltisinin ısıtma sonrasındaki ağırlığını ifade etmektedir.

H_3BO_3 -saf su çözeltisi (HWC_{AR}) konsantrasyonu (6.2)'ye göre hesaplanmıştır.

$$HWC_{AR} = \frac{H_{SW}}{HW_W - H_{SW}} \times 100 \quad (6.2)$$

H_{SW} , H_3BO_3 'ün başlangıçtaki ağırlığıdır. HW_W , çözelti hazırlandıktan sonraki H_3BO_3 -saf su çözeltisinin miktarıdır. H_3BO_3 , saf su içerisinde çözünür ve yapısını korur. Bundan dolayı su içerisinde kalan H_3BO_3 miktarı değişmemektedir.

C/B₂O₃ mol oranı (CB_M) hesaplama işlemi B₂O₃'ün suda çözünmesinden faydalanarak yapılmaktadır. Reaktant malzeme saf su içerisinde ilave edilerek manyetik karıştırıcı ile 80 °C'de 30 dk. süresince karıştırılır ve B₂O₃'ün çözünmesi sağlanır. Böylelikle katı formda sadece karbon tanecikleri kalır ve reaktant-saf su karışımı, bir filtre kağıdı yardımıyla süzülerek ayrıştırılır. Filtre kağıdı ve karbon tanecikleri 80 °C'de 30 dk. kurutulur. Böylelikle reaktant malzeme miktarından kurutulmuş karbon taneciklerinin ağırlığı çıkartılarak B₂O₃ miktarı hesaplanır. Mol ağırlıkları belirli olan malzemelerin hesaplanması (6.3) ve (6.4)'e göre yapılmıştır.

Reaktant malzemenin C/B₂O₃ mol oranı (CB_M) (6.3)'e göre hesaplanmıştır [7]:

$$CB_M = 5,8 \times \frac{(DCF_W - F_W)}{(R_W - DCF_W - F_W)} \quad (6.3)$$

R_W , reaktant malzemenin ağırlığı; F_W , filtre kağıdı ağırlığı; DCF_W kurutma işleminin ardından filtre kağıdı ve karbon toplam ağırlığıdır. C_W , reaktant yapısında bulunan karbon miktarıdır ve $DCF_W - F_W$ işleminin sonucudur [7].

$$CB_M = 5,8 \times \frac{C_W}{(R_W - C_W)} \quad (6.4)$$

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

7.1 Geleneksel Karbotermal Yöntem ile Bor Karbür Sentezlenmesi

Bu yöntemde geleneksel karbotermal yöntem kullanılarak aktif karbon ve karbon karası ile B_2O_3 'ün redüklenmesi incelenmiştir. Burada geleneksel karbotermik yönteme alternatif olarak kullanılacak olan polimerik başlangıç malzemelerinden bor karbür üretim yöntemlerinin karşılaştırılması amaçlanmıştır. Özellikle yüzey alanı yüksek olan karbon kaynakları tercih edilmiştir. Böylelikle farklı yöntemler kullanılarak aynı sıcaklıklarda redüksiyon işlemi yapılacak ve elde edilen veriler karşılaştırılacaktır.

7.1.1 Malzemeler

B_2O_3 (saflık % 98, <200 μm), aktif karbon (saflık %99, $Dv_{(90)}=120 \mu m$) ve karbon karası (saflık %99, 2 mm granül) hammadde olarak kullanılmıştır. Karbon karası öğütülerek toz haline getirilmiştir.

7.1.2 Kompozisyonlar

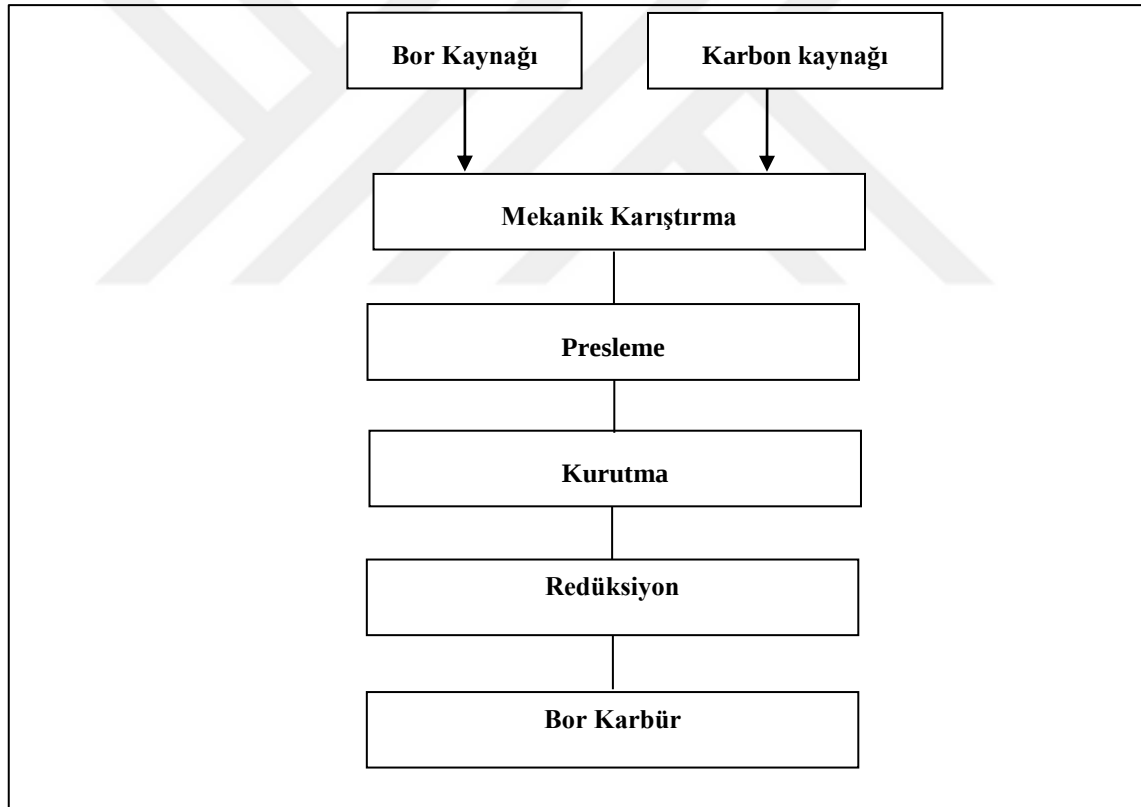
Karbon ve B_2O_3 oranı, B_2O_3 'ün redüksiyon sıcaklığına gelene kadar geçen sürede gaz formda bulunan bor altoksitlere indirgenmesi sebebiyle redüksiyon ortamından ayrılmaktadır. Bundan dolayı C/ B_2O_3 mol oranı 3 olacak şekilde kompozisyonlar oluşturulmuştur. Ayrıca bor kaybindan dolayı redüksiyonun tamamlanamaması sebebiyle ilk kompozisyona %100 B_2O_3 ilave edilerek, C/ B_2O_3 oranı 1,5 olacak şekilde kompozisyon hazırlanmıştır. Tablo 7.1'de kompozisyon kodları ve C/ B_2O_3 mol oranları verilmiştir.

Tablo 7.1 Kompozisyon oranları

Kod	C/ B_2O_3 mol oranı	Kod	C/ B_2O_3 mol oranı
CB- B_2O_3	3:1	AC- B_2O_3	3:1
CB-100 B_2O_3	1,5:1	AC-100 B_2O_3	1,5:1

7.1.3 Deney Prosedürü

Şekil 7.1’de deneysel çalışmanın prosesi verilmiştir. Buna göre; öncelikle hammaddelerin homojen olarak karışması sağlanmıştır. Bunun için toz karışımı, bir roller bilyalı değirmende bilya/kütle=5/1 (% ağırlık) oranında olacak şekilde 10 sa. süre ile 30 RPM hız ile mekanik olarak karıştırılmıştır. Ardından çelik bir kalıpta %1-2 oranında polietilen glikol ilave edilerek soğuk olarak preslenmiş ve ardından etüvde 70 °C’de kurutulmuştur. Numuneler, 2 mm çapında bacası olan kapaklı silindirik grafit potalara yerleştirilmiştir. Redüksiyon işlemi 1400, 1500 ve 1600 °C sıcaklıklarda 3 sa. süreyle Ar (3 lt/dk) akışı altında atmosferik kontrollü fırında yapılmıştır. Redüksiyon sırasında fırın 15 °C/dk hız ile ısıtılmış ve 3 °C/dk hız ile soğuma gerçekleştirilmiştir. Fırın, kapalı devre bir sisteme sahiptir ve oda sıcaklığına soğuduktan sonra numune alınabilmektedir.



Şekil 7.1 Karbotermal yöntem ile bor karbür sentezlenmesi proses aşamaları

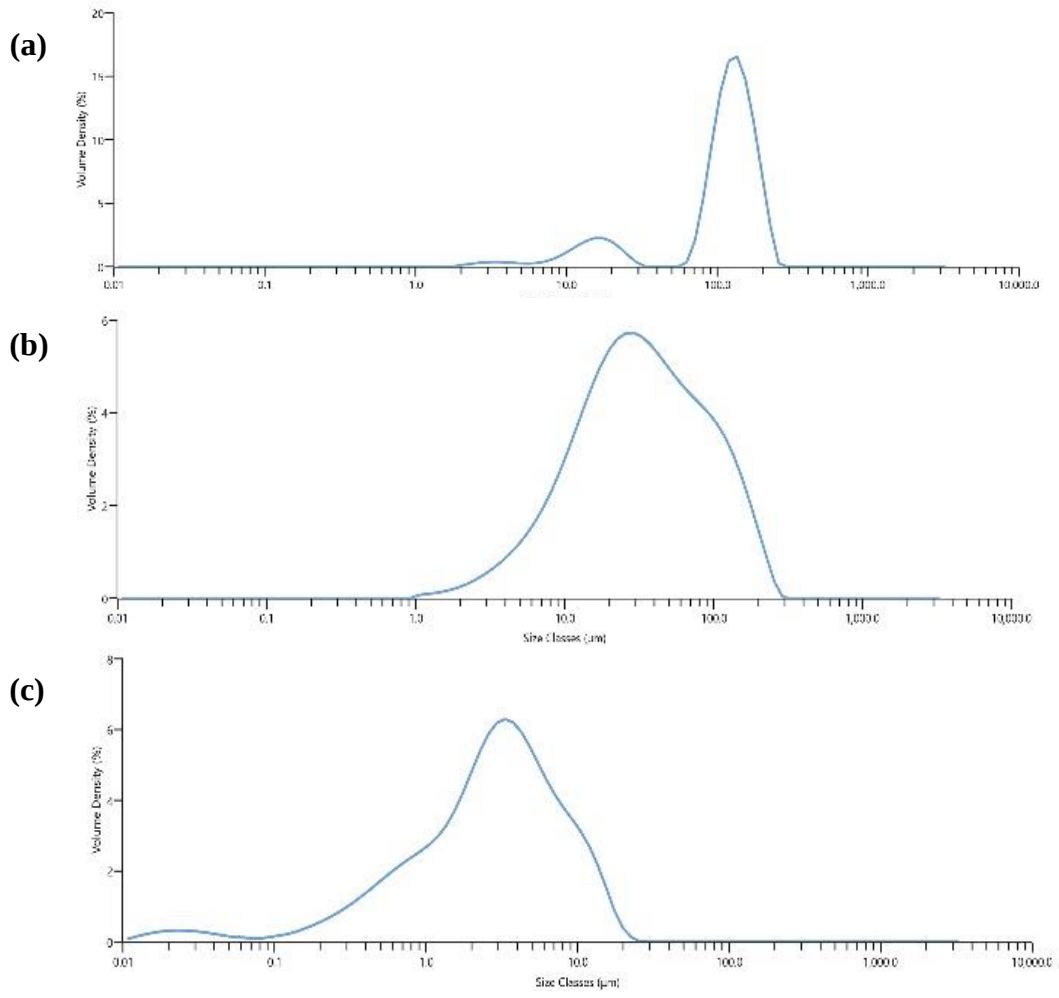
7.1.4 Hammadde Analizi

Deneysel çalışmalarda kullanılan B_2O_3 ve aktif karbon, hiçbir işlem uygulanmadan kullanılmıştır. Karbon karası granül olarak temin edilmiştir ve 100 RPM’de 5 dk. süre

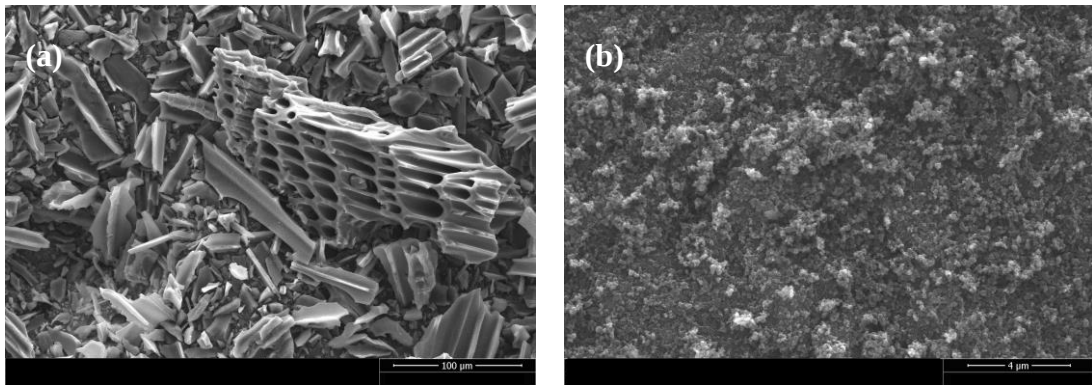
ile planet tipi bilyalı değirmende öğütülerek toz haline getirilmiştir. Toz hammaddelerin partikül boyut dağılım analizi Şekil 7.2’de verilmiştir. B_2O_3 ’ün $dv_{(90)}$ değeri 182 μm , aktif karbonun ve karbon karasının ise partikül boyutu sırasıyla 120 ve 9,47 μm ’dir. Ayrıca karbon kaynaklarının toplam yüzey alanın ölçümü, BET analizi ile yapılmıştır. BET analizi sonucunda (Tablo 7.2) ise aktif karbonun yüzey alanın 1145,88 g/m^2 iken, karbon karasının yüzey alanı 36,22 g/m^2 olarak ölçülmüştür. Aktif karbonun tane boyutunun karbon karasının tane boyutundan büyük olmasına rağmen yüzey alanının oldukça geniş olması, redüksiyon sırasında taneler arasında temas alanlarının artışına olanak tanıyacaktır. Ayrıca karbon kaynaklarının toz partiküllerinin Şekil 7.3’te FESEM görüntüleri verilmiştir. Aktif karbonun gözenekli yapısı yüzey alanının geniş olmasının göstergesidir. Ayrıca partiküller farklı morfolojide ve boyutta bulunmaktadır. Karbon karasının ise 10 μm ’den küçük tanelerden oluştuğu gözlemlenmektedir. Bu durum partikül boyut analizi ile birlikte değerlendirildiğinde karbon partiküllerinin topaklaştığını göstermektedir.

Tablo 7.2 Karbon kaynaklarının partikül boyut dağılımı ve BET analizi sonuçları

Karbon Kaynağı	Partikül Boyutu (Dv_{90})	Yüzey Alanı (g/m^2)
Aktif karbon	120 μm	1145,88
Karbon karası	9,47 μm	36,22



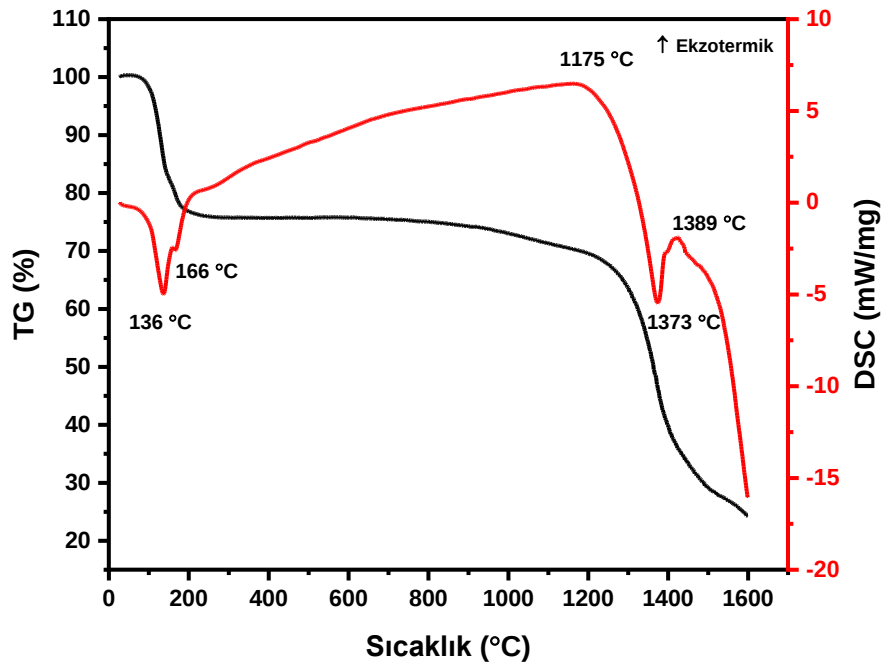
Şekil 7.2 Hammadde kaynaklarının partikül boyut dağılımı (a) B_2O_3 , (b) aktif karbon ve (c) karbon karası



Şekil 7.3 FESEM görüntüsü (a) aktif karbon ve (b) karbon karası

7.1.5 Termal Analiz

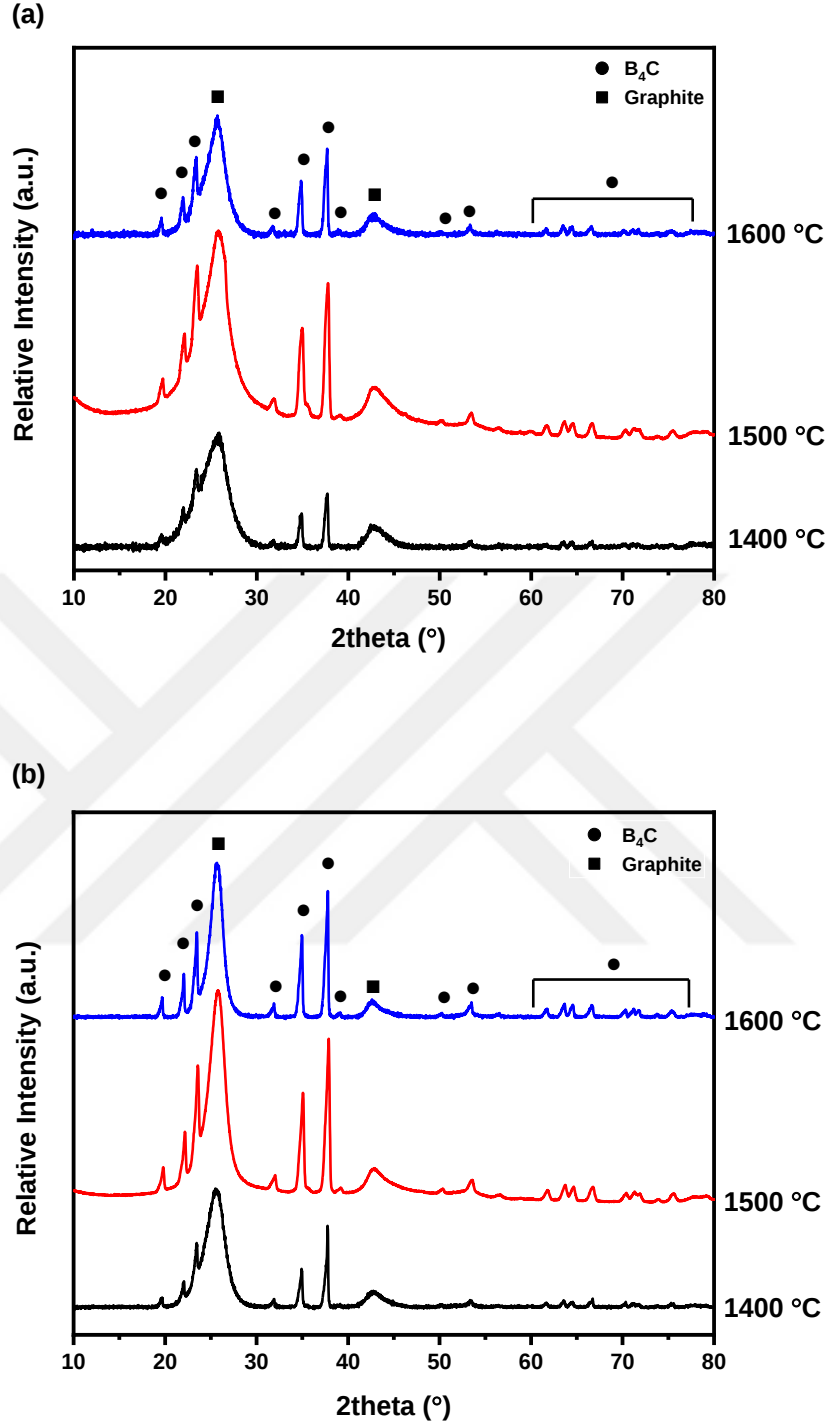
TG ve DSC analiz sonuçları Şekil 7.4'te verilmiştir. DSC grafiğine göre 136 ve 166 °C'de iki ayrı endotermik pik bulunmaktadır. TG analizine göre 100-200 °C sıcaklık aralığında ~%20 ağırlık kaybı olmaktadır. Bu sebeple endotermik pikler, numune kompozisyonunda bulunan B_2O_3 'ün nem kapmasına bağlı olarak dönüşmüş olan H_3BO_3 'ün sırasıyla metaborik aside (HBO_2) ve ardından metaborik asitin dehidrasyon sonucunda B_2O_3 'e dönüşmesine bağlı olduğu ifade edilebilir [5], [131], [206], [207]. Numune, 200-1173 °C sıcaklık aralığında termal olarak göreceli olarak stabil bir davranış sergilemektedir. DSC grafiğinde bu sıcaklık aralığında sistemde ısı çıkışı olduğu görülmektedir. Ağırlık kaybının özellikle 200-800 °C aralığında neredeyse olmaması ve ısı çıkışı olması B_2O_3 'ün erimesinin bir göstergesi olabilir. Ayrıca 800 °C'den yüksek sıcaklıklarda ağırlık kaybının artışı, karbon çıkışına ve/veya B_2O_3 'ün altoksitlere dönüşmeye başlamasından kaynaklı olabilir. 1373 °C'de ise endotermik pik bulunmaktadır ve ağırlık kaybı yaşanmıştır. Bu pik, B_2O_3 ile karbonun indirgenmesine bağlı gerçekleşen endotermik reaksiyonlara bağlı olduğu ve redüksiyon sonucunda $CO_{(g)}$ gibi yan ürünlerin oluşması sonucunda ağırlık kaybının olduğu ifade edilebilir.



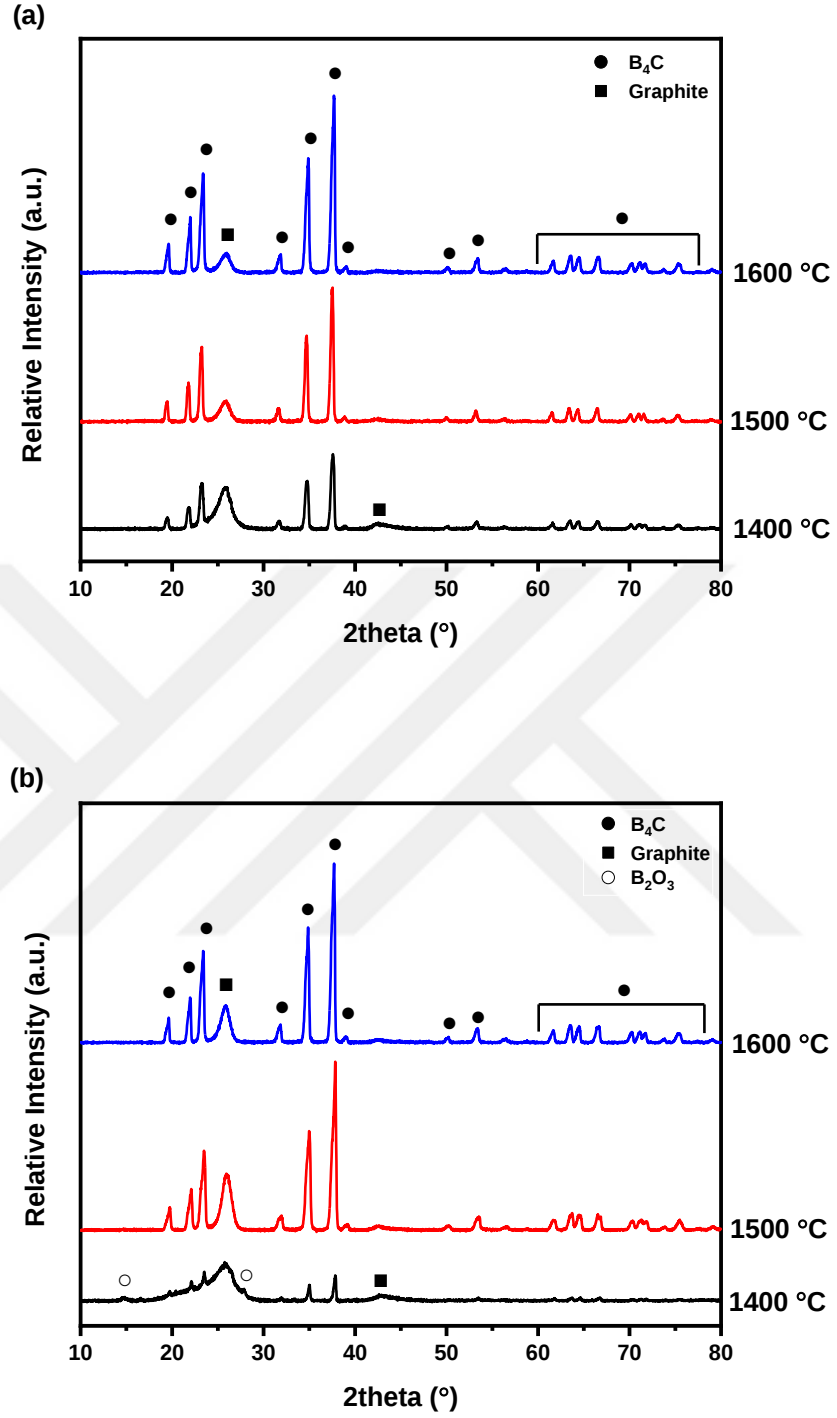
Şekil 7.4 Aktif karbon ve B_2O_3 karışımının TG ve DSC analizi

7.1.6 Faz Yapısının İncelenmesi

B_2O_3 ile aktif karbon ve karbon karasının 1400-1600 °C sıcaklık aralığında redüksiyon davranışı incelenmiştir. Literatüre göre sitokiyometrik olarak C/ B_2O_3 oranı 3,5 olmasına rağmen B_2O_3 'ün 1050 °C'den yüksek sıcaklıklarda gaz fazında bulunan bor altoksitlere dönüşmesi sebebiyle 3 olarak alınmıştır [10], [208]. Aktif karbon ve karbon karası ile yapılan redüksiyon çalışmalarının, XRD analizleri Şekil 7.5 ve Şekil 7.6'da verilmiştir. Redüksiyon sonucunda, aktif karbon ve karbon karası ile oluşturulan kompozisyonlardan benzer sonuçlar elde edilmiştir. Tüm sıcaklıklarda numunelerde B_4C fazı tespit edilmiştir. Sıcaklık artışına bağlı olarak B_4C kristallerinin pik yoğunluğu artmıştır. Ancak her sıcaklıkta yüksek oranda karbon pikleri bulunmaktadır. Bundan dolayı sitokiyometrik kompozisyonlara %100 B_2O_3 ilavesi yapılarak tekrar redüksiyon işlemleri yapılmıştır. Burada 1400 °C'de C/ B_2O_3 =3 mol oranına sahip numuneler ile yapılan çalışmalara benzer olarak yüksek yoğunlukta karbon pikleri tespit edilmiştir. 1500 °C'de karbon piklerinin yoğunluğu azalmış ve B_4C kristallerinin yoğunluğu artmıştır. 1600 °C'de aktif karbonlu numunelerde karbon yoğunluğu görece düşük bir seviyededir ve neredeyse yapı tamamen B_4C kristallerinden oluşmaktadır. Karbon karası olan numunelerde ise 1500 ve 1600 °C'de benzer XRD grafiği oluşmuştur. XRD analiz sonuçlarına göre, sıcaklığa ve B_2O_3 miktarına bağlı olarak B_4C kristallerinin oluşum oranının arttığı ve karbon miktarının azaldığı tespit edilmiştir. Mol oranı C/ B_2O_3 =3 olan numunelerde, sıcaklığın artmasına bağlı olarak redüksiyon oranı artmıştır. Ancak redüksiyon esnasında yeterli bor olmaması, yapıda yüksek miktarda karbon kalmasına sebebiyet vermiştir. %100 B_2O_3 ilave edilerek redüksiyon esnasında yeterli bor olması sağlanmıştır. Böylelikle karbonun, B_2O_3 ile indirgenmesiyle B_4C oluşum oranı artmıştır ve karbon miktarı azalmıştır. Ancak 1400 °C'de sitokiyometrik ve %100 B_2O_3 ilaveli numunelerde benzer sonuçların gözlemlenmesinin sebebi, reaksiyon hızının yavaş olması veya termodinamik olarak yeterli enerjinin sağlanamaması ve buna bağlı olarak redüksiyonun tamamen gerçekleşmemesidir. Bundan dolayı B_2O_3 , redüksiyon ortamından ayrılmış ve yapıda B_4C kristallerinin yanı sıra yüksek yoğunlukta serbest karbon kalmıştır.



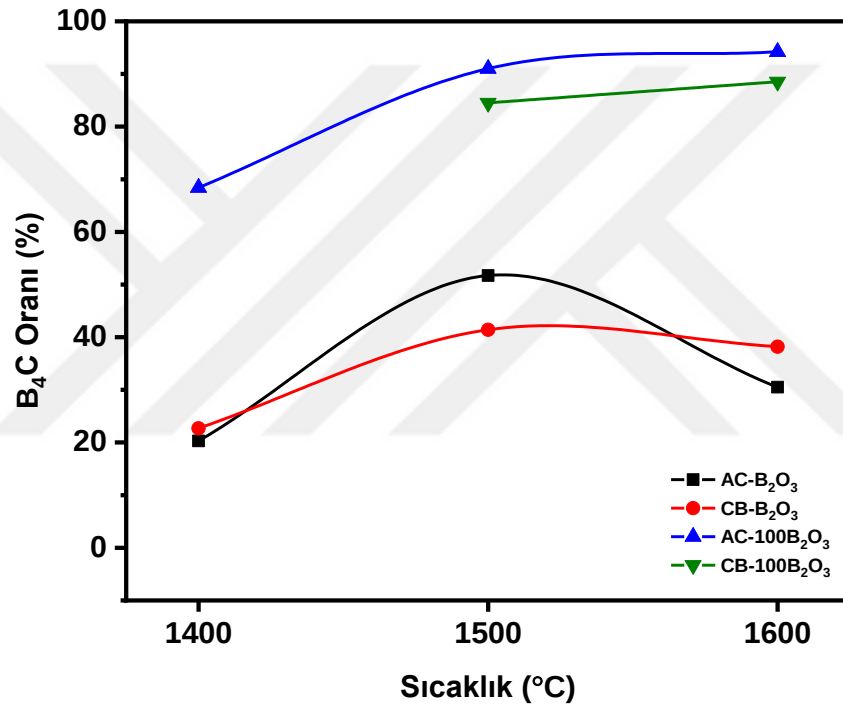
Şekil 7.5 (a) Aktif karbon ve (b) karbon karası ile oluşturulan karışımların 1400-1600 °C’de 3 sa. süreyle redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürünlerin XRD grafikleri



Şekil 7.6 %100 B₂O₃ ilaveli (a) aktif karbon (b) karbon karası ile oluşturulan karışımların 1400-1600 °C’de 3 sa. süreyle redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürünlerin XRD grafikleri

XRD analizinden elde edilen veriler dahilinde Rietveld analizi yapılmıştır. Şekil 7.7’de redüksiyon sıcaklığına ve kompozisyona göre B₄C (%) oranları verilmiştir. Tablo 7.3’te

ise B_4C ve serbest karbon oranları (%) verilmiştir. Aktif karbon ve karbon karası ile oluşturulan numuneler, farklı tane boyutlarına ve yüzey alanlarına sahip olsalar da aynı sıcaklıklarda benzer B_4C oranına sahiptirler. AC- B_2O_3 ve CB- B_2O_3 numuneleri 1500 °C’de en yüksek B_4C oranlarına sahiptir. Sıcaklık artışı bu oranın azalmasına neden olmuştur. B_2O_3 ’ün buharlaşmasının artışı bu durumun bir sebebi olabilir. AC-100 B_2O_3 ve CB-100 B_2O_3 numunelerde %100 B_2O_3 ilavesi ile B_4C oranı artmıştır. Reaksiyon ortamında yeterli miktarda bor kaynağı olmasının bir sonucudur. 1600 °C’de B_4C oranı en yüksek seviyedir. AC ve CB numuneleri için sırasıyla %94,2 ve %90,5’tir. Böylelikle serbest karbon miktarı en aza indirilmiştir.



Şekil 7.7 Rietveld analizine göre nihai ürünlerin B_4C oranı (%) grafiği

Tablo 7.3 Rietveld analizine göre B₄C ve karbon oranı

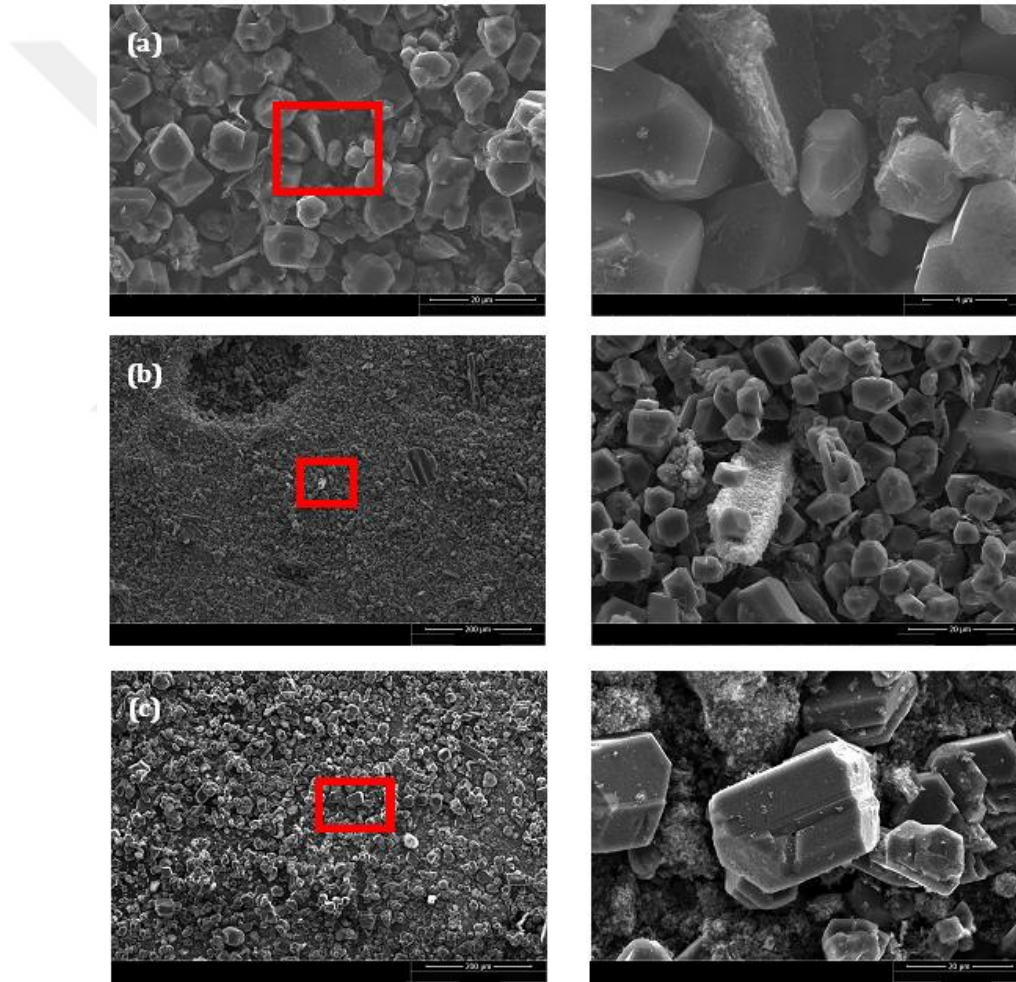
Numune	B ₄ C (%)	Karbon (%)	Numune	B ₄ C (%)	Karbon (%)
AC-B-1400-3	20,3	79,7	CB-B-1400-3	22,7	77,3
AC-B-1500-3	51,7	48,3	CB-B-1500-3	41,4	58,6
AC-B-1600-3	30,5	69,5	CB-B-1600-3	38,2	61,8
AC-100B-1400-3	68,4	31,6	CB-100B-1400-3	-	-
AC-100B-1500-3	91,0	9,0	CB-100B-1500-3	84,5	15,5
AC-100B-1600-3	94,2	5,8	CB-100B-1600-3	90,5	9,5

7.1.7 Mikroyapı İncelemesi

Karbon kaynağı olarak aktif karbon ve karbon karası kullanılarak yapılan 1500 ve 1600 °C'deki redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen toz partiküllerin morfolojisi Şekil 7.8'de verilmiştir. 1500 °C ve 1600 °C'de aktif karbonlu numuneler ile yapılan redüksiyon işlemi sonucunda polihedral şekilli ve sırasıyla ortalama 8,1 µm ve 7,4 µm boyutunda taneler elde edilmiştir. Göreceli olarak birbirine yakın tane boyutunda partiküller elde edilmiştir. Karbon karası ile oluşturulan numunelerde 1600 °C'de gerçekleşen redüksiyon sonucunda ise polihedral şekilli ve ortalama 14,25 µm boyutunda taneler elde edilmiştir. Kobayashi vd. [209] tarafından yapılan çalışmada, 1550 °C'de 3 sa. süre ile karbon karası ve B₂O₃ (B₂O₃/C=1,66 %ağ.) ile oluşturulan karışımın redüksiyonu sonucunda ortalama 44 µm tane boyutuna sahip polihedral şekilli B₄C sentezlenmiştir. Yapmış olduğumuz çalışmada, Kobayashi vd. [209] ile benzer tane yapısına sahip morfoloji elde edilmiştir.

Nihai ürün morfolojisi başlangıç tane boyutuna ve kompozisyon oranlarına göre değişmektedir [96], [200]. Başlangıç malzemenin tane boyutunun küçülmesi, elde edilen ürünün tane boyutunun küçülmesini sağlamaktadır [200]. Redüksiyon işleminde aynı kompozisyon oranları kullanılmıştır. Karbon karası ile elde edilen ürün, aktif karbon ile elde edilen ürünlere göre oldukça kaba tanelidir. Bunun sebebi literatürde aktif karbonun amorf yapısına, yüzey alanın karbon karasına göre daha geniş olmasına ve reaktifliğine bağlı olduğu ifade edilmektedir [96]. Buna göre aktif karbonlu

numuneler ile yapılan redüksiyon işlemi sırasında karbon ve B_2O_3 molekülleri arasında temas alanlarının artışına bağlı olarak difüzyon için gerekli mesafeler kısaltmakta ve böylelikle reaksiyonun daha düşük sıcaklıkta gerçekleşmesi mümkün hâle gelmektedir. Ancak bu çalışmada aynı sıcaklık ve sürede sentezleme işlemi gerçekleştirilmiştir. BET analizi sonucunda aktif karbonun yüzey alanının daha geniş olması ile çekirdeklenme alanları artabilir ve bunun sonucunda tane oluşum oranları artar ve daha küçük taneli yapılar oluşur [1]. Ayrıca literatürde kompozisyonda fazla miktarda B_2O_3 olması durumunda, B_2O_3 'ün flaks etkisi yaparak nihai ürünün tane boyutunu artıracak ifade edilmektedir. Bundan dolayı başlangıç karışımında fazla miktarda B_2O_3 olması, tane boyutunun büyümesinin bir başka etkeni olabilir [200].



Şekil 7.8 Aktif karbon ve %100 ilaveli B_2O_3 içeren hammadde karışımının 1500 °C’de 3 sa. (a) ve 1600 °C’de 3 sa. (b), karbon karası ve %100 ilaveli B_2O_3 içeren hammadde karışımının 1600 °C’de 3 sa. (c) süre ile redüklenmesi sonucunda elde edilen nihai ürünlerin FESEM görüntüleri

7.2 Polimerik Başlangıç Malzemesinden Bor Karbür Sentezlenmesi Yöntemi

Öncelikle bir polimerik başlangıç malzemesi olan polivinilborat (PVBO)'ın sol-jel yöntemi ile sentezlenmesi üzerine deneysel çalışmalar yapılmıştır. PVBO'nun eldesi sırasında PVA-saf su ve H_3BO_3 -saf su çözeltilerinin optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu kapsamda çözelti oluşturma ve jelleşme işlemleri sırasındaki parametreler; süre, sıcaklık, pH, viskozite değerleri konstrasyonlara bağlı olarak incelenmiştir. PVBO sentezleme parametreleri incelendikten sonra kalsinasyon ve ardından B_4C sentezleme çalışmaları yapılmıştır.

7.2.1 Hammaddeler

Yapılan çalışmalarda bor kaynağı olarak Eti Maden tarafından üretilen toz formda bulunan teknik kalite H_3BO_3 , polimerik malzeme olarak %87-89 oranında hidrolize durumunda 19.000–24.015 g/mol molekül ağırlığına sahip olan PVA ve solvent olarak saf su kullanılmıştır.

7.2.2 Kompozisyonlar

PVBO eldesinde kullanılan hammaddeler için belirlenen kompozisyonlar Tablo 7.4'te verilmiştir. Kompozisyon oranları, Yanase vd. [10] tarafından yapılan çalışmalar baz alınarak belirlenmiştir. Belirtilen çalışmada, yüksek polimerizasyon derecesine (500) sahip olan tamamen hidrolize PVA ve yüksek saflıkta H_3BO_3 (%99,5) kullanılmıştır. Hammadde kompozisyonlarını, mol oranlarına göre belirlemişlerdir ve 4,2:1 olacak şekilde kompozisyonlar hazırlamışlardır. Tez çalışmamızda kısmi hidrolize ve molekül ağırlığı az olan, genellikle ticari uygulanmalarda yapıştırıcı hammaddesi olarak kullanılan düşük maliyetli PVA kullanılmıştır. Bor kaynağı olarak ise teknik grade olarak adlandırılan H_3BO_3 kullanılmıştır. Çalışmamız kapsamında amacımız laboratuvar kalite malzemeler yerine endüstriyel olarak kullanılan hammaddeler tercih edilerek pahalı bir üretim prosesine sahip olan B_4C 'nin, daha ucuz ve düşük kaliteli malzemeler ile sentezlenmesini sağlamak ve optimize etmektir. Bu sebeple Yanase vd. [10] tarafından oluşturulan kompozisyon oranı, ağırlık olarak hesaplanarak tez çalışmamızda en yüksek PVA içeren oran olarak belirlenmiş ve buna bağlı olarak bor hammadde miktarı hesaplanmıştır. Diğer kompozisyonlarda PVA miktarı sabit tutulmuş ve H_3BO_3 miktarı artırılarak farklı kompozisyonlar (Tablo 7.5) oluşturulmuştur. Sol-jel

yöntemi ile polimerik başlangıç malzemesi sentezleme çalışmalarında PVA'nın sudaki çözünme ve uygulama parametrelerine göre PVA(g):saf su(ml)=1:30 oranında olacak şekilde solüsyon hazırlanmıştır.

Tablo 7.4 PVA/H₃BO₃ kompozisyon oranları ve PVA ve H₃BO₃ miktarları

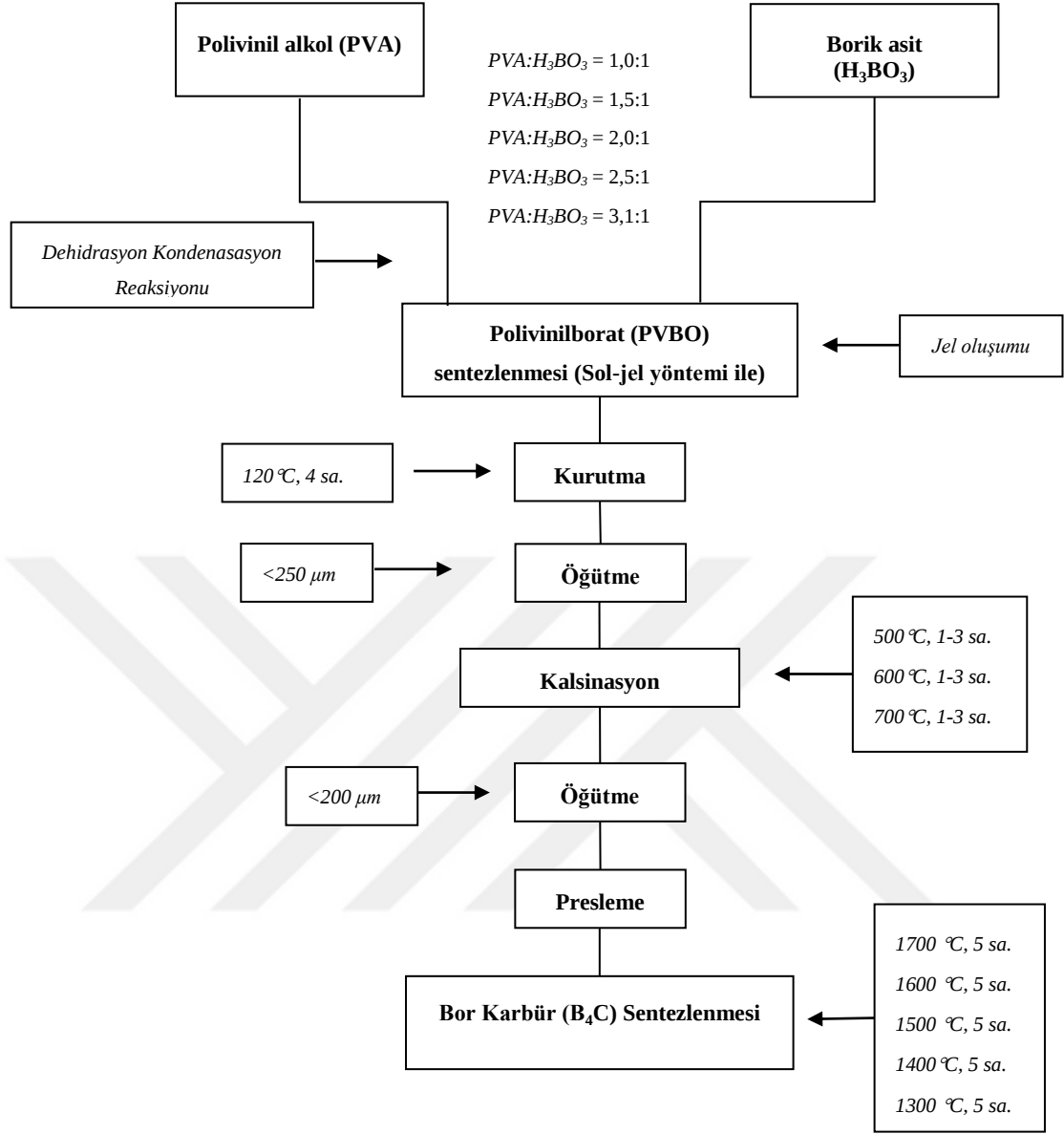
Kodu	PVA:H ₃ BO ₃ oranı	PVA (g)	H ₃ BO ₃ (g)
PHD101	1,0:1	2,0	2,0
PHD151	1,5:1	2,0	1,33
PHD201	2,0:1	2,0	1,0
PHD251	2,5:1	2,0	0,8
PHD311	3,1:1	2,0	0,645

Tablo 7.5 H₃BO₃ miktarı ve H₃BO₃:Saf su oranı

Kodu	H ₃ BO ₃ (g)	H ₃ BO ₃ (g):Saf su (ml)
HW101	2,0	2:45
HW151	1,33	1,33:45
HW201	1,0	1:30
HW251	0,8	0,8:30
HW311	0,645	0,645:30

7.2.3 Deney Prosedürü

Polimerik başlangıç malzemesinden B₄C sentezlenmesi yönteminin proses aşamaları Şekil 7.9'da verilmiştir. Proses üç temel adımdan oluşmaktadır. Birinci aşama, sol-jel yöntemi ile polimerik başlangıç malzemesinin üretimidir. İkinci aşama, elde edilen polimerik başlangıç malzemesinden kalsinasyon işlemi ile reaktant malzeme üretilmesidir. Üçüncü aşama ise reaktant malzemelere ısı işlem uygulanarak kimyasal reaksiyonlar ile B₄C sentezlenmesidir. Deneysel çalışmalar sırasında her bir işlem adımı için geçerli olan parametreler incelenmiş ve optimum sonuçlar belirlenmiştir. Redüksiyon çalışmaları 1300-1700 °C'de 5 sa. sürede 3 lt/dk. Ar altında yapılmıştır.



Şekil 7.9 Polimerik başlangıç malzemesinden B₄C sentezlenmesi yönteminin proses aşamaları

7.2.4 Sol-Jel Prosesi

PVA ve H₃BO₃ hammaddeleri ile sol-jel yöntemi kullanılarak PVBO sentezleme çalışmalarında öncelikle prosesin parametreleri belirlenmiştir. Bu kapsamda PVA-su ve H₃BO₃-su çözeltilerinin konsantrasyonları, sıcaklık-viskozite, sıcaklık-pH ilişkisi incelenmiştir. Burada H₃BO₃-su arasında viskozitenin çok düşük olması sebebiyle ölçümü yapılamamıştır. Sol-jel işlemleri sırasında sıcaklık, süre, pH parametreleri incelenmiş ve uygun parametreler belirlenmiştir [210].

7.2.4.1 Çözelti Oluşturma Parametreleri

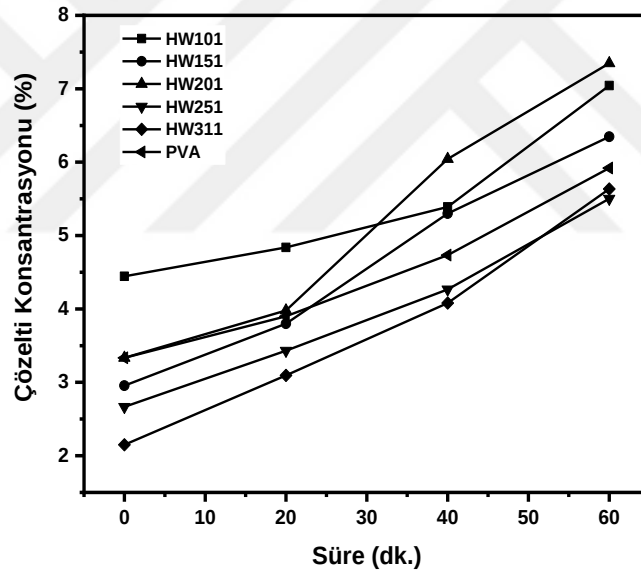
- **PVA-Su Çözeltisinin Konsantrasyonu**

Çalışmalarda kullanılan 88/17 PVA'nın moleküler ağırlığı GPC analiz yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Analiz sonucuna göre PVA'nın molekül ağırlığının 19.000-24.015 g/mol olduğu tespit edilmiştir. Polimerik malzemelerin moleküler ağırlığı, dehidrasyon-kondenzasyon reaksiyonları sırasında viskozite, çözünürlük, stabilite, su emme kapasitesi, esneklik ve kristallik gibi karakteristik özellikleri etkilemektedir. Ayrıca molekül ağırlığı, polimerik malzemenin zincir aralığının bir göstergesidir. Molekül ağırlığı azaldıkça, polimerik malzemenin zincir boyutu azalmaktadır. Bundan dolayı dehidrasyon-kondenzasyon reaksiyonları sırasında BO_3 moleküllerinin polimerik malzemenin ana zincir yapısındaki karbon ile bağlanma oranının azalması söz konusudur [211]. Bu nedenle, PVBO oluşumunun B_4C üretimi üzerindeki etkilerini belirlemek için farklı oranlardaki PVA: H_3BO_3 karışımları (Tablo 7.4) incelenmiş ve PVBO yapısına etkisi araştırılmıştır.

Hidroliz derecesi, polimerik malzemenin özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan bir diğer parametredir. Hidroliz derecesi düşükse, su emme ve çözünürlük artar; bununla birlikte, PVA-su çözeltisinin viskozitesi azalır [212]. Yapmış olduğumuz çalışmada %87–89 hidroliz derecesine sahip olan PVA kullanılmasıyla, jelleşme sırasında PVA ve H_3BO_3 arasındaki yüzey aktivitesini arttırmak için gerekli olan suda çözünebilirlik sağlanmıştır. Bu nedenle kullanılan PVA'nın düşük viskozitesi ve yüksek çözünürlüğü solüsyon hazırlanması sırasında avantaj sağlamaktadır [16].

PVA'nın çözünürlüğü, PVA:su oranı ve sıcaklığa göre değişebilmektedir. Tamamen ve kısmen hidrolize PVA'nın hidroliz ve polimerizasyon derecesine bağlı olarak suda çözünürlüğü değişebilir [213]. Tam hidrolize PVA (> %99), sadece sıcak suda çözünürken, %87-89 hidrolize PVA hem soğuk hem de sıcak suda çözünebilir. Tam hidrolize PVA, asetat gruplarının hidroliz yoluyla uzaklaştırılmasından sonra PVA moleküllerindeki hidroksil grupları arasında güçlü hidrojen bağlarına sahip olmaktadır. Hidrojen bağları, PVA-su çözeltisindeki moleküller arasındaki etkileşimlerin azalmasına neden olur. Çünkü bu tür bağlar, PVA'nın sudaki çözünürlüğünü azaltmaktadır. Kısmen hidrolize PVA, moleküller arasında hidrojenin bağlayıcı etkisini azaltan asetat gruplarına sahip olmaya devam eder. Bu nedenle, kısmen hidrolize PVA,

sıcaklıktan bağımsız olarak suda kolaylıkla çözünür [214]. Ancak suda çözünen PVA miktarı, sıcaklığa bağlı olarak değişim göstermektedir [215]. Kısmen hidrolize PVA, literatürde 80 °C'de 1 sa. sürede çözündürülmektedir [10]. Jel oluşumu sırasında PVA'nın sudaki çözünürlük oranı, sıcaklığın artmasına bağlı olarak artar. Böylelikle PVA ve H₃BO₃ molekülleri arasındaki etkileşimin artması sağlanır. Ayrıca jelleşme sırasında sıcaklığın etkisinden dolayı daha fazla H₃BO₃-su çözeltisinin, PVA-su çözeltisine ilave edilmesi gerekebilir [215]. Ancak sıcaklıktaki artışa bağlı olarak PVA'nın sudaki çözünürlüğü farklılaşır. PVA:su oranının stabilitesi suyun buharlaşmasına ve uçucuların ayrılmasına bağlı olarak bozulabilir. Özetle, PVA-su çözeltisinin konsantrasyonu, suyun buharlaşmasından ve uçuculardan etkilenmektedir. Yapmış olduğumuz çalışmada, çözeltideki başlangıç PVA:su oranı ağırlıkça %3,3 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca PVA-su çözeltisinin sonunda ortalama konsantrasyon, ağırlıkça %6,0 olarak ölçülmüştür (Şekil 7.10).



Şekil 7.10 H₃BO₃ (HW101, HW151, HW201, HW251, HW311) ve PVA'nın çözelti konsantrasyonu ile süre arasındaki ilişki

- **H₃BO₃-Su Konsantrasyonu**

H₃BO₃, ~80 °C'de dehidrasyona uğrar ve bu sıcaklıktan yüksek sıcaklıklarda metaborik aside (HBO₂) dönüşebilir [206]. H₃BO₃'nin sulu çözelti içerisinde HBO₂'e dönüşmesini engellemek ve H₃BO₃'ün formunun korumasını sağlamak için H₃BO₃-su çözeltisi, 60 °C'de hazırlanmıştır. PVA:H₃BO₃ oranına bağlı olarak H₃BO₃'ün suya oranı ağırlıkça olarak

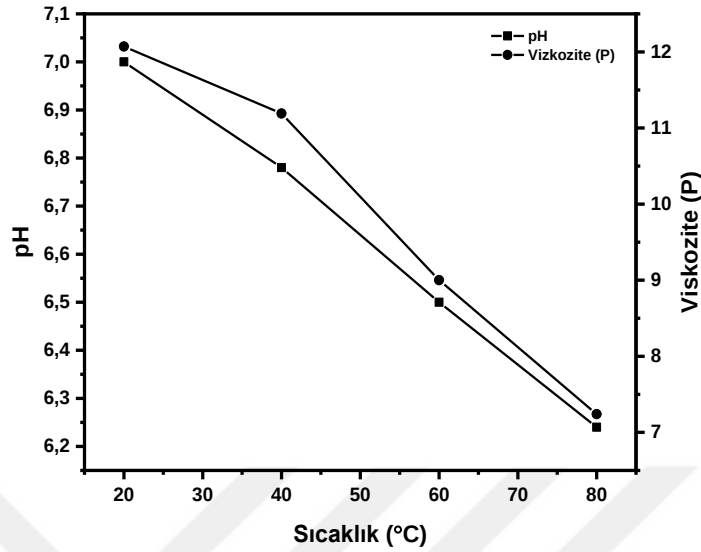
%2,15-4,50 aralığındadır (Şekil 7.10). Başlangıçtaki H_3BO_3 -su oranı, suyun buharlaşması sebebiyle artar. Çözeltideki suyun buharlaşması ve H_3BO_3 'ün dehidrasyonu nedeniyle çözeltinin başlangıç oranları, 60 °C'deki H_3BO_3 'ün suda çözünürlük sınırından daha az olmalıdır. Çözünme işleminden sonra H_3BO_3 :su oranı ağırlıkça %4,5-7,5 arasındadır. Yapmış olduğumuz çalışmalarda, 20 °C'de H_3BO_3 'ün sudaki çözünürlük limitinin ağırlıkça %4,72 olduğu tespit edilmiş olup 70 °C'de ağırlıkça %15,75, 80 °C'de ise ağırlıkça %19,10'dur. Suya çözünürlük limitinden daha yüksek miktarda H_3BO_3 ilave edilmesi durumunda ise ısıtma işlemi sırasında H_3BO_3 tamamen çözünmez ve çökelti olarak suda kalır [20], [216]. Ayrıca konsantrasyona fazla miktarda H_3BO_3 ilavesi, çözeltinin homojen olmasını engellemektedir [10]. En yüksek çözelti konsantrasyonu HW201 örneğinden elde edilmiştir (Şekil 7.10). H_3BO_3 'ün sudaki çözünürlüğünün diğer çözeltilerdekinden daha fazla olduğu ve H_3BO_3 'ün PVA yapısına daha etkin bir şekilde bağlanabileceği sonucuna varılabilir.

- **PVA-Su Çözeltisinin Sıcaklık, Viskozite ve pH'ının Belirlenmesi**

Çözelti sıcaklığın artırılması, PVA çözeltisinin viskozitesini ve PVA'nın çözünürlüğünü doğrudan etkilemektedir. Çözelti oluşturma işleminde, ısıtmanın amacı çözünürlüğü arttırmak, viskoziteyi azaltmak ve aglomerasyonu engellemektir. Kısmen hidrolize PVA, oda sıcaklığında suda dağılabilir ve kısmen çözünebilir, ancak tamamen çözünemez. Bundan dolayı PVA'nın çözünmesi için ısı gerekmektedir. Literatürde, tamamen hidrolize PVA, 80 °C'de 1 sa. sürede çözündürülmüştür [15]. Fakat sadece sıcaklık PVA'yı çözmek için yeterli değildir. PVA'nın çözünürlüğünü artırmak için konsantrasyonun düşürülmesi ve böylelikle viskozitenin azaltılması gerekmektedir [15].

Şekil 7.11'de gösterildiği gibi, 80 °C'de sabit bir PVA-su çözeltisi için 7,3 poise viskozite ve 6,25 pH değeri ölçülmüştür. Sıcaklık arttıkça solüsyonun pH değeri ve viskozitesi azalır. Kısmen hidrolize PVA, sürekli karıştırılarak sıcak saf suda kolayca çözünebilir ve akışkanlık artar. Viskozite azaldıkça, sabit bir sıcaklıkta solüsyonun mobilitesi ve kararlılığı artar [187]. Böylece jelleşme sırasında PVA-su çözeltisindeki partiküllerin dağılımı artar. Buna bağlı olarak polimerik başlangıç malzemesi içindeki BO_3 moleküllerinin dağılımı artar [15], [16]. Ayrıca, eğer PVA-su çözeltisi daha asidik hale gelirse, çözeltinin viskozitesi azalmakta ve partikül dağılımı artmaktadır [187]. Sonuç olarak, PVA'nın suda kolaylıkla çözünebilmesi ve PVA-su çözeltisi içinde

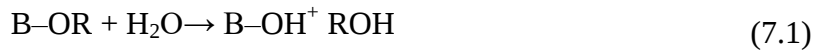
H₃BO₃ dağılımının maksimum olabilmesi için PVA-su çözeltisinin sıcaklığının 80 °C olarak belirlenmiştir.



Şekil 7.11 PVA-su çözeltisinin sıcaklık, viskozite ve pH değerleri arasındaki ilişki (PVA:su oranı bütün kompozisyonlarda sabit tutulmuştur)

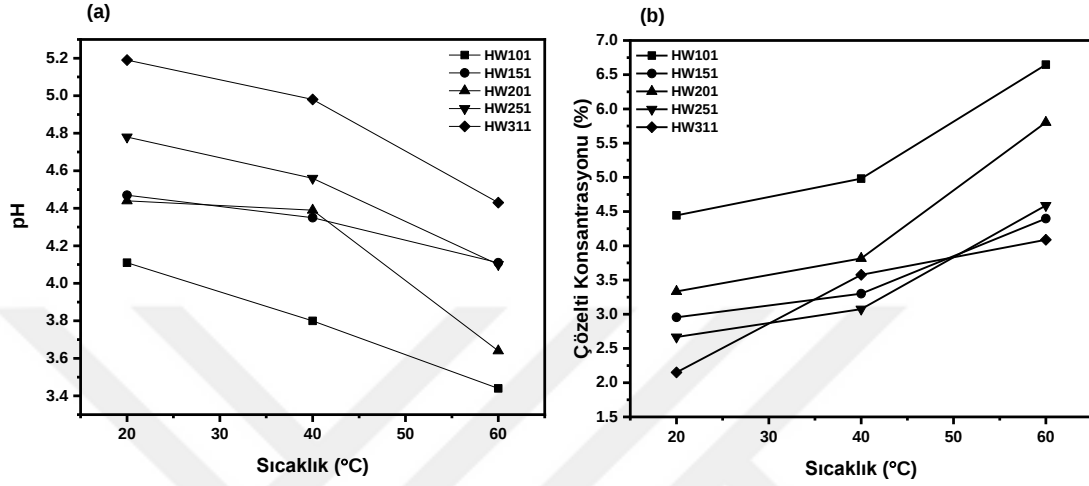
- **H₃BO₃-Su Çözeltisinin pH-Sıcaklık İlişkisi**

H₃BO₃-su çözeltisi çok zayıf asidik karakterdedir. Sıcaklık, PVA-su ve H₃BO₃-su çözeltilerinin pH değerinin azalmasına sebep olmaktadır. Çünkü su iyonize olduğunda, çözeltideki H iyonlarının miktarı artmakta ve böylelikle pH değeri azalmaktadır. Ayrıca H₃BO₃ suda çözünür ve sıcaklık arttıkça, çözünürlük oranı artar. H₃BO₃'ün çözünmesi sırasında H₂O moleküllerini ve H₃O⁺ gibi pozitif iyonlarını kaybeder. H₃O⁺ iyonları, H₃BO₃-su çözeltisinin pH değerinin azalmasına neden olmaktadır [217]. Bor alkoksitler, reaksiyon (7.1)'e göre hidrolize edilir ve B-OH ile H⁺ iyonları reaksiyon (7.2)'ye [187], [190] göre reaksiyona girer. H₃BO₃-suyun pH değeri yüksek sıcaklıklarda azalabilir ve böylelikle H₃BO₃, PVA ile daha etkin bir şekilde bağlanabilir.



Tüm numunelerin pH değeri ve çözelti konsantrasyonu 20, 40, 60 °C'de ölçülmüştür. 60 dk.'lık proses boyunca tüm numuneler için pH-sıcaklık ilişkisi Şekil 7.12'de verilmiştir. Kompozisyon oranından bağımsız olarak çözelti sıcaklığının artmasıyla pH değerinin

azaldığı görülmektedir. Ancak sudaki H_3BO_3 miktarı, pH değeri için belirleyicidir (H_3BO_3 'ün yüksek olması pH değerinin düşmesine neden olur). Bundan dolayı farklı sıcaklıklarda en düşük pH değeri ve en yüksek çözelti konsantrasyonu HW101'den elde edilmiştir (Şekil 7.12). Sonuçlar, H_3BO_3 'ün HW101 numunesi için suda diğerinden daha verimli bir şekilde çözünebileceğini göstermektedir.



Şekil 7.12 Kompozisyonların 60 dk. süre içerisinde (a) pH-süre ve (b) çözelti konsantrasyonu-sıcaklık arasındaki ilişki

7.2.4.2 PVBO Jel Oluşum Parametreleri

- PVBO'nun Yoğunlaşmasında Sıcaklığın Etkisi**

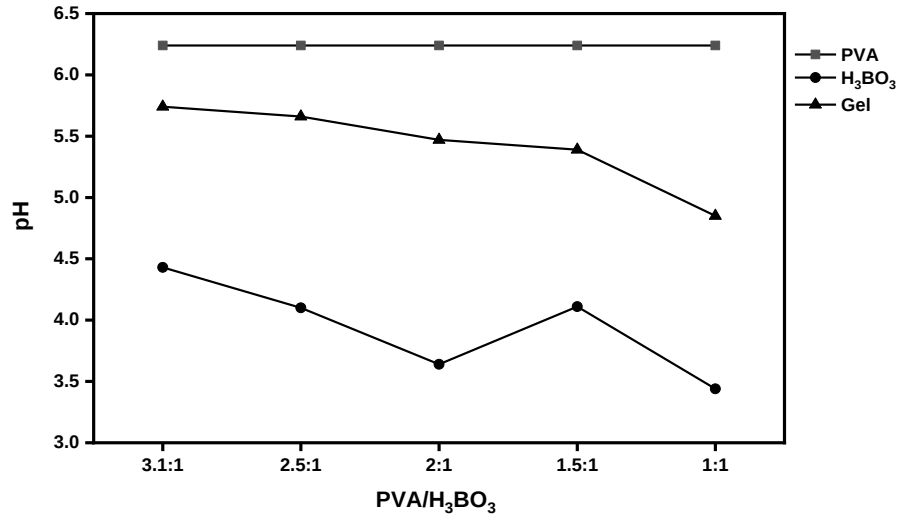
Jelleşme işlemi sırasında, H_3BO_3 çözeltisi, PVA çözeltisine yavaş yavaş ilave edilmiştir. Dehidrasyon-kondezasyon reaksiyonlarının gerçekleşmesi için çözelti sıcaklığı 80 °C'de sabitlenmiştir. PVA-su çözeltisine H_3BO_3 ilave edildiği anda PVA ile reaksiyona girmeye başlar. H_3BO_3 'teki $-OH$ iyonları PVA'daki hidroksil gruplarıyla kolayca bağlanabilir. Hidrojen bağları, PVA zinciriyle çapraz bağ yapmaktadır [218]. Böylelikle PVA-su çözeltisinde bir jel oluşumu gerçekleşir. H_3BO_3 çözeltisi, PVA çözeltisine hızla ilave edildiğinde, PVA çözeltisinin yüzeyinde aglomerasyon gerçekleşir ve B-O atomlarının, PVA- H_3BO_3 arayüzeyinde reaksiyona girmesi mümkün olmaz.

- PVBO Yoğunlaşmasında pH Etkisi**

PVA, H_3BO_3 ve jel oluşumuna sırasında pH değeri ile PVA/ H_3BO_3 arasındaki ilişki, Şekil 7.13'te gösterilmiştir. H_3BO_3 -su çözeltisindeki H_3BO_3 konsantrasyonu arttığında, aynı sürede çözeltinin asitliği artar ve H_3BO_3 -su çözeltisinin pH değeri azalır. H_3BO_3

oranı, suyun buharlaşması nedeniyle ilk H_3BO_3 :su oranından daha yüksektir. Su miktarı, konsantrasyonun oranını ve pH değerini etkilemektedir. Yapmış olduğumuz çalışmada HW311, HW251, HW201'in su miktarı 30 ml iken HW151 ve HW101 için 45 ml'dir. Tüm numunelerde aynı miktarda su (30 ml) kullanıldığında, H_3BO_3 başlangıçta tamamen çözünmüştür. Ancak daha sonra çözeltideki suyun buharlaşmasından dolayı su miktarı azalmakta ve H_3BO_3 'ün bir kısmı çökelti haline gelmektedir. Çünkü H_3BO_3 'ün sudaki çözünürlük sınırı aşılmaktadır. Bu nedenle PHD151 ve PHD101 çözeltileri için 45 ml su kullanılmıştır.

Dehidrasyon-kondenzasyon mekanizması yoluyla PVA ve H_3BO_3 arasındaki reaksiyon sırasında ester ve kompleks bağlar oluşmaktadır. Ayrıca H_3BO_3 , PVA ile tamamen reaksiyona girememiş ve su çözeltisinde kalmıştır. Yüksek H_3BO_3 oranı, PVA ve H_3BO_3 arasındaki reaksiyonun gerçekleşme olasılığını artırır. Ayrıca H_3BO_3 , hidroliz yoluyla suda çözünür. Böylece, protonlar serbest kalmakta ve jelleşme sırasında çözeltinin pH değeri kademeli olarak azalmaktadır [219]. Bu durum aglomerasyonun azalmasına olanak tanımaktadır. Yapmış olduğumuz çalışmada, 80 °C'de PVA çözeltisinin pH değeri yaklaşık 6,25'tir. Bu değer, PVA'nın H_3BO_3 ile temas halindeyken aglomerasyonuna neden olabilir. H_3BO_3 'ün pH değeri ise 3,5–4,5 aralığında ölçülmüştür. Bu oran, jelleşme aşaması sırasında daha asidik bir durum sağlamak ve aglomerasyonu azalmaktadır [187]. Ancak jel oluşumu sırasında aglomerasyonun önlenmesinde yetersiz kalmıştır. Şekil 7.13'te gösterildiği gibi jel çözeltilerinin pH aralığı 4,9–5,7'dir. PVA-su çözeltisinin daha asidik hale gelmesi durumunda partikül dağılımı artar [187]. Bu sebeple literatürdeki çalışmalarda jel solüsyonunun pH değeri 5,0'in altında tutulmuştur [7], [11], [187]. Bu çalışmada PHD101'in pH değeri 5,0'ten küçük değerdedir ve diğer numunelerin pH değeri 5,0'ten yüksektir. Bu nedenle, PHD101'in aglomerasyonu diğer numunelerden daha uzun sürmüştür ve PVBO'nun oluşum hızı artmıştır.



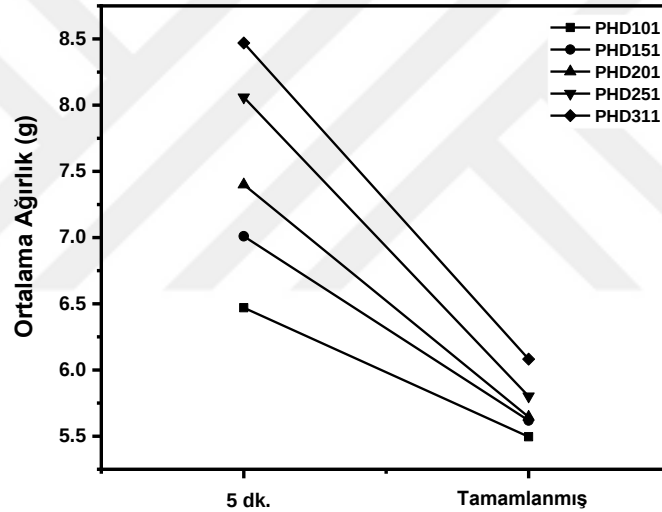
Şekil 7.13 PVA, H₃BO₃, ve farklı PVA/H₃BO₃ kompozisyonlarından elde edilen jel numunelerin pH değerleri

- **PVBO'nun Yoğunlaşmasında Sürenin Etkisi**

Literatürde yoğunlaşma işlemi, suyun tamamen buharlaştırılmasıyla tamamlanmıştır [10], [11], [15], [190]. Jelleşme 5 dk. içinde meydana gelir ve beyaz renkli bir jel olarak PVBO elde edilmiştir. Su tamamen buharlaşana kadar karıştırma ve ısıtma işlemlerine devam edilmiştir. PVBO oluşumu sırasında H₃BO₃'ten ayrılan hidroksil grupları, PVA zincirindeki C atomlarına bağlanır. Bununla birlikte, suda çözünen H₃BO₃'ün tamamı 5 dk. içinde PVA jeli ile reaksiyona girememiştir ve çözünmüş H₃BO₃'ün bir kısmı sulu çözeltide kalmıştır. Başka bir deyişle, başlangıçta tüm bor atomları C atomlarıyla temas kuramamıştır. Bundan dolayı yoğunlaşma işlemi, farklı bekletme sürelerinde analiz edilmiştir.

Öncelikle süreye ve suyun buharlaşma koşullarına göre üç farklı koşul belirlenmiştir. Birinci ve ikinci koşullar, işlem sırasıyla 5 ve 60 dk.'da tamamlanmasına dayandırılmıştır. Üçüncü koşul, jel oluşumundan sonra suyun tamamen buharlaşmasına dayandırılmıştır. Jel yapısı yoğunlaşma süresine bağlı olarak değişmektedir. Jel beherden 5. veya 60. dk.'da alındığında, jel yapısı süngerimsi hâle gelmiştir. Suyun tamamen buharlaşmasına izin verildiğinde, jelin yapısı kaucumsu hâle gelmiştir ve yüzeyinde H₃BO₃ tozu ile kaplanmış şekilde bulunmaktadır. Ayrıca oluşan jellerin ağırlıkları 5 dk.'lık yoğunlaştırma ve buharlaştırma tamamlandıktan sonra ölçülmüştür. Şekil 7.14'te kısa süreli yoğunlaştırma işleminden sonra jel ağırlığının daha fazla olduğu

görülmektedir. Uzun yoğunlaştırma işlemi daha hafif bir jel ağırlığının elde edilmesini sağlamıştır. PVA, yüksek oranda su absorblamıştır. Jelleşme süresi artırılınca, karıştırmaya ve sıcaklığa bağlı olarak jel absorbladığı suyu kaybetmiş ve daha sert hâle gelmiştir. Tüm numuneler aynı miktarda PVA içermektedir. Bu nedenle, su absorblama davranışının her numune için benzer olması beklenebilir ve ortalama jel ağırlığının çok yakın olması olasıdır. Ancak ortalama jel ağırlığı, muhtemelen farklı H_3BO_3 miktarı nedeniyle tüm numuneler için farklıdır. Numune ağırlığının değişmesi H_3BO_3 'ün etkisine bağlanabilir. PHD101, en yüksek miktarda H_3BO_3 içerir ve jelleşme süresinden bağımsız olarak en hafif jel ağırlığı bu kompozisyonla elde edilmiştir. Ayrıca numunelerde H_3BO_3 oranı azaldıkça jel ağırlığı artmaktadır. Bu nedenle, yüksek miktarda H_3BO_3 'ün PVA ile çok daha fazla bağlanabileceği ve PVA'nın suyu absorblamasını engellediği sonucuna varılabilir.

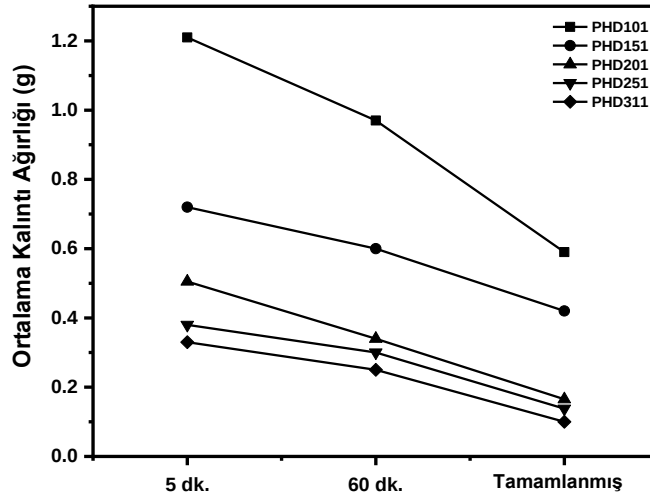


Şekil 7.14 PVBO sentezleme işleminde jelleşme süresi ile jel ağırlığı arasındaki ilişki

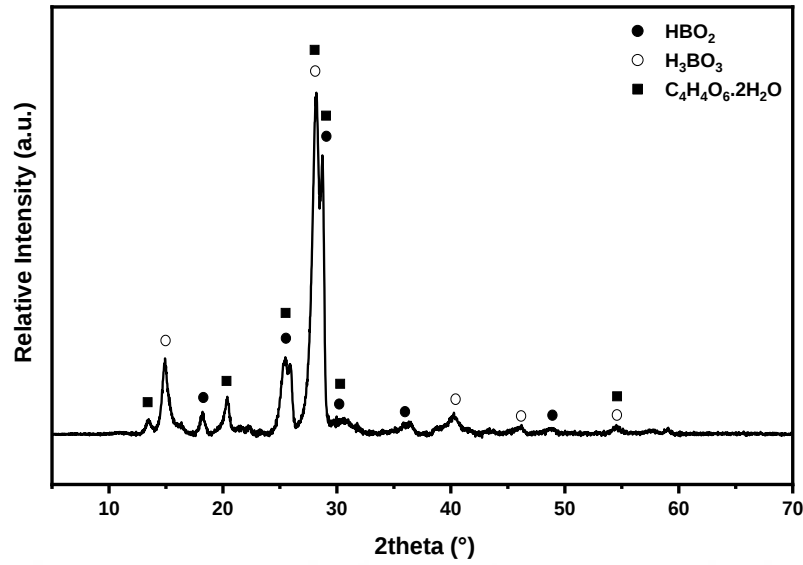
Jelleşme işlemi tamamlanıp jel çözeltiden alındığında, birinci ve ikinci koşullar altında sulu çözelti kalırken, üçüncü koşul altında bir çökelti oluşmaktadır. Kalan sulu çözeltiler 120 °C'de tamamen kurutulmuş ve tortular şeklinde çökmüştür. Bu tortular tartılmış ve süreye bağlı olarak ağırlık farkları Şekil 7.15'te verilmiştir. En yüksek tortu miktarı içeriğinde en fazla H_3BO_3 olan PHD101 numunesinden elde edilmiştir. Tüm numuneler, aynı miktarda PVA içermektedir. Bu sebeple farklı kompozisyonlardaki H_3BO_3 , bağlanma açısından bakıldığında aynı miktarda PVA ile temas etmektedir. Bir başka deyişle PVA'nın "yapısal kapasitesi" her kompozisyon için aynıdır. Bu kapasite,

PHD101 numunesinde maksimuma çıkmıştır ve diğer numunelere göre daha yüksek miktarda tortu kalmıştır. Bu nedenle, aşırı miktarda H_3BO_3 , PVA'ya bağlanamamıştır ve PVA- H_3BO_3 jel solüsyonunda kalmıştır. H_3BO_3 miktarı azaldıkça ortalama tortu miktarı da azalmıştır. H_3BO_3 ve PVA molekülleri arasındaki yoğunlaşma reaksiyonunun oranı, sıcaklık ve süreye göre artabilir. Ek olarak, kısmen hidrolize PVA, çözünme sırasında çok daha fazla su absorblayabilir. Böylelikle daha fazla H_3BO_3 molekülü ile temas sağlanır ve tortu miktarı azalmıştır.

PHD101 numunesi jelleşme sonrasında kalan sıvıdan elde edilen tortunun XRD grafiği Şekil 7.16'da gösterilmiştir. Tortu, HBO_2 , H_3BO_3 , and $C_4H_4O_6 \cdot 2H_2O$ fazlarını içermektedir. XRD grafiğindeki H_3BO_3 , başlangıç karışımındaki H_3BO_3 'ten gelmiştir ve bunlar kısmen hidrolize PVA ile reaksiyona girememiştir. H_3BO_3 , PVA ile reaksiyona giremediğinde, H_3BO_3 ve PVA jelleşmesi sonrasında tortu olarak kalmaktadır. Tortu 120 °C'de kurutulmuştur. Kurutma sırasında H_3BO_3 , HBO_2 'e dönüşmüştür. Kısmen hidrolize PVA, $C_4H_6O_2$ ve C_2H_4O fazlarından oluşmaktadır. PVA ve H_2O arasındaki reaksiyon sonucunda XRD grafiğinde gözlemlenen $C_4H_4O_6 \cdot 2H_2O$ pikleri oluşmuş olabilir. PVA, yarı kristalin bir yapıdadır. Tortunun, XRD grafiği kristal fazlardan oluşmaktadır. Bu sebeple tortunun yoğun olarak kristalin H_3BO_3 ve bor fazlarından oluştuğu söylenebilir.



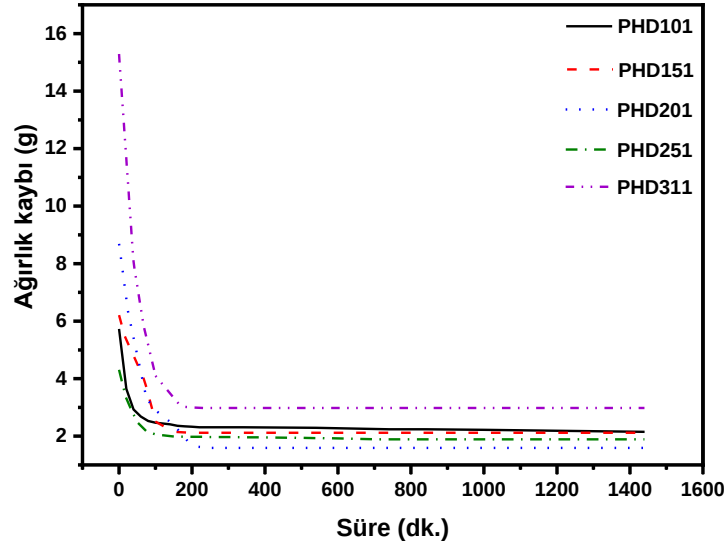
Şekil 7.15 PHD numunelerden PVBO sentezlenmesinde kalıntı ağırlığı ve süre arasındaki ilişki



Şekil 7.16 PHD101 numunenin sentezlenmesi sonrasında kalan sıvının 120 °C’de kurutulması ile elde edilen kalıntının XRD grafiği

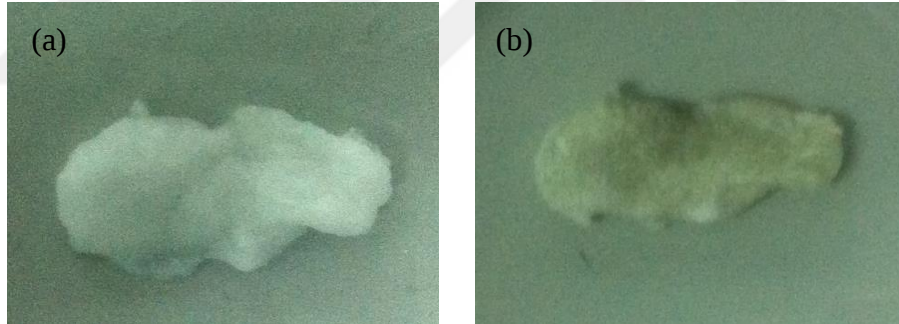
7.2.4.3 Kurutma

Beyaz renkli jel, 120 °C’de havada kurutulmasıyla jel yapısında bulunan suyun buharlaşması sağlanır. İşlem süresi, numunelerin kurutulması sırasında periyodik olarak tartılarak belirlenmiştir. Tüm numuneler 24 sa. kurutulmuş ve kurutma işleminin rejimi gözlemlenmiştir. Öncelikle hızlı bir şekilde su buharlaşmakta ardından lineer bir çizgi haline gelmektedir. Sürekli olarak sabit ağırlık miktarının alındığı süre kurutma süresi olarak belirlenmiştir. Şekil 7.17’de numunelerin kurutma eğrisi gösterilmiştir. Numunelerin 200 dk. süre sonunda büyük miktarda ağırlık kaybettiği görülmüştür. 200 dk.’dan sonra tüm numunelerin kurutma rejimi lineer hâle gelmiştir. Bu sebeple kurutma işlemi 4 sa. olarak belirlenmiştir.



Şekil 7.17 Kurutma sırasında numunelerdeki ağırlık kaybı-süre ilişkisi

Sol-jel prosesi sonucunda elde edilen jel yapının ve kurutulmuş hallerinin makro görüntüleri Şekil 7.18 ve Şekil 7.19’da verilmiştir. Yapılan çalışmalar neticesinde oluşturulan proses parametreleri Tablo 7.6’da verilmiştir.



Şekil 7.18 Makro görüntüler (a) jel ve (b) 120 °C’de 24 sa. süre ile kurutma sonucunda elde edilen numune



Şekil 7.19 Jel yüzeyinde kalıntı olarak H_3BO_3 kalan numunenin, 120 °C’de 24 sa. süre ile kurutulması sonrasındaki makro görüntüsü

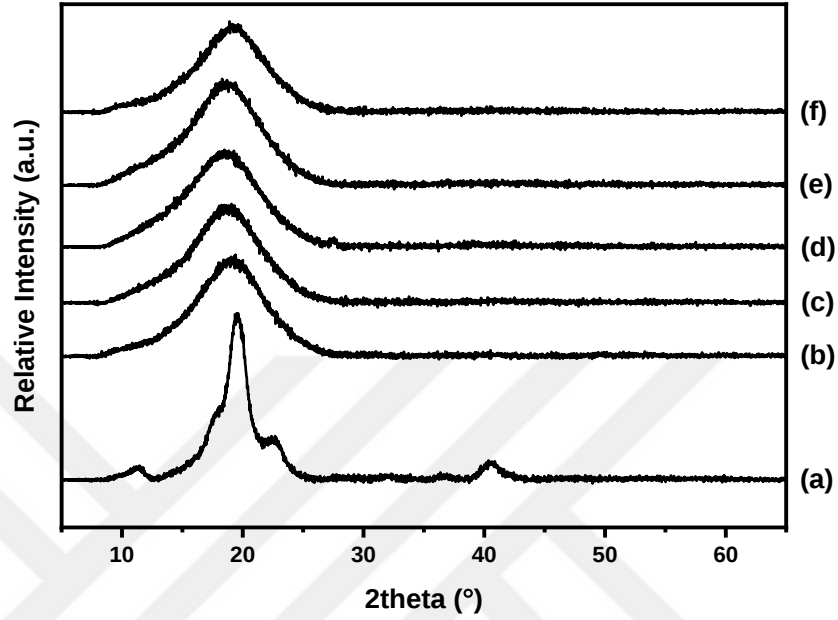
Tablo 7.6 Sol-jel parametreleri

Sol-jel parametreleri	PVA	H ₃ BO ₃	Jel Oluşumu
Ağırlık	2 g	0,645-1,33 g	-
Saf su ağırlığı	60 ml	30-45 ml	-
Süre	60 dk.	60 dk.	60 dk.
Sıcaklık	80 °C	60 °C	80 °C
Karıştırma hızı	500 RPM/dk.	300 RPM/dk.	100-300 RPM/dk.
Solvent	Saf su	Saf su	-
pH	6,0–6,25	4,3–4,5	5,0–5,4
Viskozite	7,3 P	-	-

7.2.4.4 XRD Analizi

Şekil 7.20'de PVA ve sentezlenen polimerik başlangıç malzemelerin XRD analizi verilmiştir. PVA, yarı kristalin bir malzemedir. PVA'nın karakteristik piki $2\theta=19,5^\circ$ 'de gözlenmiştir. Bu pik aynı zamanda PVBO numunelerinde de görülür, ancak çok daha geniş bir biçimdedir. Bu durum H₃BO₃ ve PVA arasında bir esterleşme reaksiyonunun meydana geldiğini göstermektedir. Reaksiyonlar sırasında H₃BO₃, PVA'nın amorf bölgesine bağlanır ve amorf yapının zincir uzunluğunun artmasına neden olur. Bu sebeple pik genişler [220]. $2\theta=40^\circ$ piki, PVBO numunelerinde kaybolur. Tüm numunelerin, pik yoğunlukları ve genişlikleri benzerdir ve bu nedenle PVBO'nun oluşmasını, ilk bileşim oranına göre değerlendirmek zordur. Mondal ve Banthia vd. [6], XRD yöntemi ile PVBO polimerik başlangıç malzemesini incelediğinde bazı kristalin pik noktaları gözlemlenmiştir. Genel olarak polimerik malzemenin amorf karakterde olduğu belirlenmiştir. $2\theta=19,5^\circ$ 'de geniş pikin olduğu ve $2\theta=28^\circ$ 'de dar pikin olduğunu tespit etmişlerdir. Yapmış olduğumuz çalışmada $2\theta=28^\circ$ piki sadece PHD201 numunesinde vardır. PVBO numuneleri genel olarak amorf davranış sergilemiştir. Geniş pik ($2\theta=19,5^\circ$) tüm numunelerin XRD grafiğinde gözlenmiştir [5]. Barros vd. [5]

tarafından da polimerik başlangıç malzemesinin yarı kristal yapısına sahip olduğunu ifade edilmiştir. Sonuç olarak, bu çalışmada PVBO numuneleri için benzer XRD paternleri gözlemlenmiştir. Bu nedenle XRD analizine göre PVBO sentezinin başarılı olduğu sonucuna varılabilir.

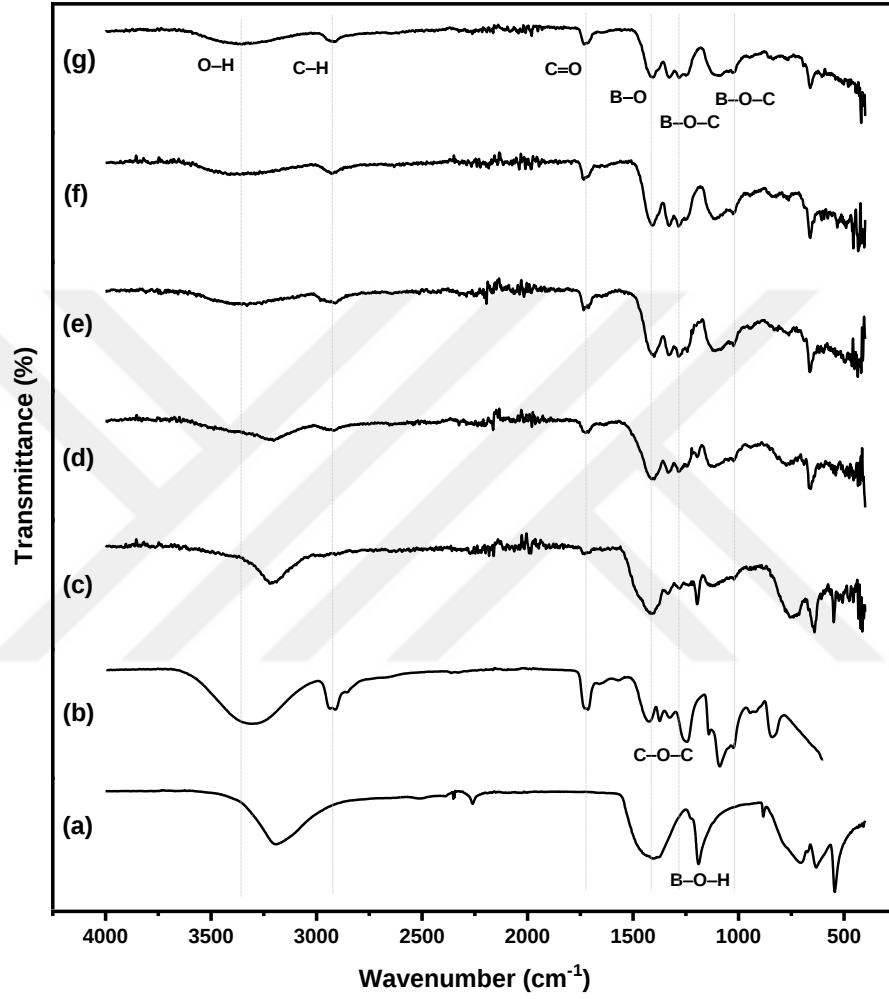


Şekil 7.20 (a) PVA, (b) PHD101, (c) PHD151, (d) PHD201, (e) PHD251, ve (f) PHD311 numunelerin XRD grafikleri

7.2.4.5 FTIR Analizi

XRD analiz sonuçlarına göre, tüm PHD numunelerinden PVBO sentezlenmiştir. PVBO'nun oluşumunu kanıtlamak için FTIR analizi ile numunelerin bağ yapıları incelenmiştir. H_3BO_3 , PVA ve PHD numunelerin FTIR spektrumları Şekil 7.21'de gösterilmiştir. O–H gerilme titreşimleri, H_3BO_3 , PVA ve PVBO için $3000\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ soğurma/absorpsiyon bantlarında ortaya çıkmıştır. PVBO spektrumunda O–H bağ piklerinin geçirgenlik yüzdesinin daha az olması, PVA ve H_3BO_3 arasında esterleşme reaksiyonlarının meydana geldiğini göstermektedir. Ancak, PVBO'da reaksiyona girmemiş O–H bağları vardır [10], [191]. 1450 cm^{-1} 'deki absorpsiyon piki, B–O bağlarına atfedilebilir [6]. Bu pikler hem PVBO'da hem de H_3BO_3 'te görülebilir ancak PVBO'da daha azdır. Ek olarak, PVA spektrumunda $\sim 1250\text{ cm}^{-1}$ 'deki absorpsiyon bantlarında C–O–C bağları gözlenmiştir, ancak PVBO'da yoktur. B–O–H bağları, H_3BO_3 spektrumunda $\sim 1190\text{ cm}^{-1}$ 'de vardır ve PVBO spektrumunda görülebilir, çünkü B–O–H bağları PVBO'da varlığını sürdürmektedir [7]. Bazı H_3BO_3 molekülleri PVA ile

reaksiyona girememiş ve PVBO yapısında kalmıştır. Ayrıca, 2952 cm^{-1} 'deki pik noktası, PVBO spektrumlarında bulunmayan C-H bağlarının alifatik titreşimine bağlı olabilir [6]. 1287 cm^{-1} ve 1080 cm^{-1} absorpsiyon pik noktaları, PVBO oluşumunun ana kanıtı olan B-O-C bağlarına atfedilebilir [10], [12], [191]. Bu nedenle, PVA ve H_3BO_3 arasında yoğunlaşma reaksiyonlarının gerçekleştiği söylenebilir.



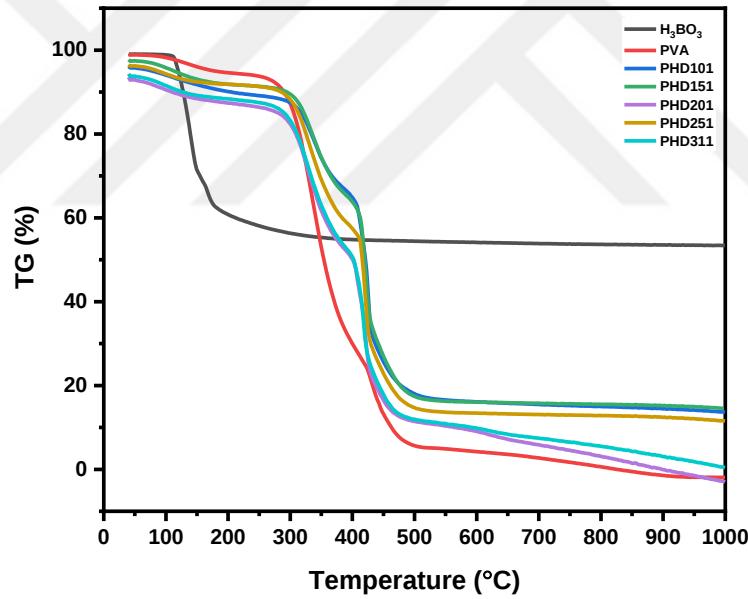
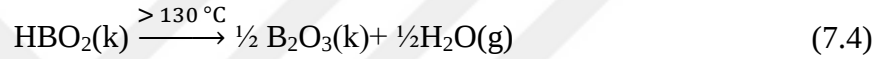
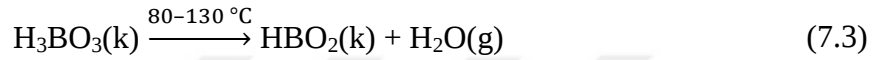
Şekil 7.21 FTIR analizi; (a) H_3BO_3 , (b) PVA, (c) PHD101, (d) PHD151, (e) PHD201, (f) PHD251 ve (g) PHD311

7.2.4.6 Termal Analiz

Hammaddelerin ve polimerik başlangıç malzemelerin TG ve DSC analizleri Şekil 7.22 ve Şekil 7.23'te verilmiştir. Tablo 7.7 ve Tablo 7.8'de TG ve DSC grafiklerindeki dönüşüm noktaları listelenmiştir. Sentezlenen polimerik malzemelerin ve hammaddelerin termal olarak değişimleri incelenmiştir. Bozunmaya bağlı olarak ağırlık kaybının gerçekleştiği sıcaklık değerinin artışı, termal stabilitenin artması anlamına

gelmektedir. PVBO'nın sentezlenmesi durumunda PVA'ya göre termal bozunma daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşecektir.

H₃BO₃'de 100-200 °C sıcaklık aralığında ağırlık kaybı gözlemlenmektedir. Literatürde 80-130 °C sıcaklık aralığında H₃BO₃ önce metaborik aside (HBO₂) [Reaksiyon (7.3)] ve ardından >130 °C sıcaklıklarda metaborik asitin dehidrasyonu sonucunda B₂O₃'e [Reaksiyon (7.4)] dönüşmektedir [5], [131], [206], [207]. Yapmış olduğumuz çalışmada, DSC grafiğinde 144 °C ve 174 °C sıcaklıklarda endotermik pikler gözlemlenmiştir. Bu piklerin H₃BO₃'ün B₂O₃'e dönüşümüne bağlı olduğu ve literatüre göre daha yüksek sıcaklıklarda dönüşümlerin gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 7.22 PVBO numunelerin TG analizi

PVA'de ise 200 °C'ye kadar %5-10 arasında ağırlık kaybı gözlemlenmektedir. Bu kayıp PVA yapısında bulunan nem ve uçuculardan kaynaklı olduğu düşünülmektedir. 250-500 °C sıcaklık aralığında %85-90 ağırlık kaybı olmaktadır. DSC analizinde ise 200 °C'de bir endotermik pik bulunmaktadır. Bu pik, PVA'nın erimesine bağlı olabilir. TG analizinde ise bu bölüm lineere yakın bir durumdadır ve erime olduğunu destekleyici

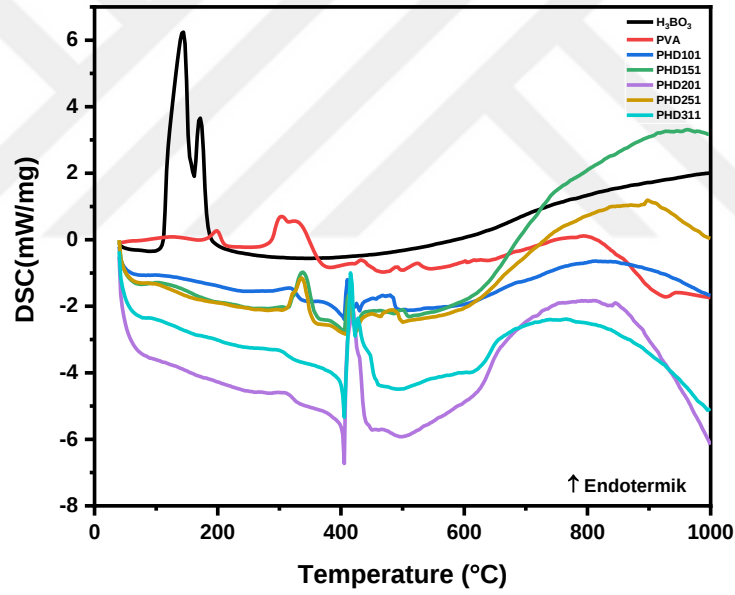
niteliktedir. 303 °C ve 432 °C’de gözlemlenen endotermik pikler ise PVA’nın zincir yapısında parçalanmaya bağlı olduğu düşünülmektedir. Birinci endotermik pik PVA’nın yan zincirlerin ayrılmasına, ikinci pik ise ana zincir yapısının parçalanmasına bağlı olabilir (Tablo 7.7) [221]. PHD kodlu polimerik malzemelerin TG analizleri benzer karakterdedir. Ağırlık kaybı PVA’ya göre daha yüksek sıcaklıklarda başlamaktadır. Bundan dolayı malzemelerin termal stabiliteleri artmıştır. Bu sebeple bor atomlarının polimerik zincir yapısına bağlandığı ve termal kararlılığı arttığı ifade edilebilir. 400-410 °C sıcaklık aralığında ağırlık kaybında artış gözlemlenmektedir. Bu artış, PVA’nın DSC grafiğinde olmayan ani olarak yükselen endotermik pike bağlı olabilir. Yanma sonucunda PVBO yapısında bulunan organiklerin yapıdan ayrılması bir başka deyişle polimerik yan zincire bağlı olan B–O–C bağlarının kopması sonucunda oluştuğu düşünülmektedir. PVA’da ilk iki pik yaklaşık olarak 200 ve 300 °C’de görülmektedir. Ancak PHD numunelerde ilk iki pik 300 ve 400 °C’de gözlemlenmektedir. Bu durum, sentezlenen ürünlerin parçalanma sıcaklıklarının arttığını ifade etmektedir. Daha kararlı termal karaktere sahip malzemelerin olması PVBO’nın sentezlendiğini bir kanıttır. 600-1000 °C aralığında oluşan geniş endotermik pik ise parçalanma ile oluşan B₂O₃’ün erimesinden veya B₂O₃’ün bor altoksit fazlarına dönüşmesinden kaynaklı olabilir.

Tablo 7.7 TG analizlerinde karşılaşılan piklerin sıcaklık değerleri (°C)

	1.pik	2.pik	3.pik
PVA	275	423	482
PHD101	308	402	506
PHD151	308	402	506
PHD201	283	407	506
PHD251	305	401	501
PHD311	283	401	501

Tablo 7.8 DSC analizlerinde karşılaşılan piklerin sıcaklık değerleri (°C)

	1.pik	2.pik	3.pik
PVA	199	303	432-492
PHD101	315	410	467
PHD151	338	412	499
PHD201	308	420	465
PHD251	333	412	450-485
PHD311	301	415	427



Şekil 7.23 PVBO numunelerin DSC analizi

7.2.5 Kalsinasyon

Polimerik başlangıç malzemesinden, karbon ve B_2O_3 içeren reaktant elde etmek için kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. Kalsinasyon işlemi sırasında sıcaklığın etkisiyle polimerik başlangıç malzemesinden organik bileşenler ayrılmaktadır. Polimerik malzemedeki karbonun bir kısmı oksijen ile yanma reaksiyonları ile ortamdan ayrılır ve

kalsinasyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak karbon miktarı azalır. Bu nedenle C/B₂O₃ mol oranı kalsinasyon parametreleriyle değişmektedir. Bu mol oranının optimizasyonu, reaktantlar arasındaki kimyasal reaksiyona göre B₄C'nin stokiometrik olarak elde edilmesi için gereklidir. Bundan dolayı C/B₂O₃ mol oranı, B₄C sentezinde proses parametrelerinin belirlenmesinde önemli bir role sahiptir. Polimerik başlangıç malzemesine bağlı olarak kalsinasyon sıcaklığına ve süresine göre stokiometrik oran ayarlanabilir [1-17], [222].

PVBO'nun dekompozisyonu 400 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda başlamaktadır [16]. Yapmış olduğumuz TG analizlerinde de PVBO'nun benzer bir termal davranışına sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmada kalsinasyon işlemi 500, 600 and 700 °C'de 1, 2 ve 3 sa. olarak yapılmıştır. Yapılan kalsinasyon işlemleri sonucunda her bir kompozisyona ait numuneler için C/B₂O₃ mol oranı tayin edilmiştir (Tablo 7.9). Daha önceki çalışmalarda B₂O₃'ün gaz fazında olan bor altoksitlere dönüşmesi ve buna bağlı olarak indirgenme işlemi sırasında bor miktarının azalması nedeniyle stokiometrik C/B₂O₃ mol oranının, 2,9-3,5 [Reaksiyon (7.5)'e göre] olması gerektiği önerilmiştir [1], [10], [16]. Kalsinasyon işlemleri sonucunda C/B₂O₃ mol oranı 2,9-3,5 aralığında olan numunelerin kalsinasyon sıcaklık ve süreleri, proses parametresi olarak belirlenmiştir.



Morfolojik olarak, B₂O₃ partikülleri karbon matris yapısında dağılmıştır. PVA, ağısı yapıya sahiptir, çünkü hidroksil grupları (–OH) zincir benzeri bir bağ oluşturur [1]. Böylece spesifik yüzey alanı artar ve H₃BO₃ moleküllerinin, PVA yapısına kolayca difüze olması sağlanır. Sol-jel prosesi ile dehidrasyon kondenzasyon reaksiyonları sırasında PVA yapısındaki karbon atomları ile B–O atomları bağlanmaktadır. Bor atomları PVA dallantılı zincir yapısına bağlanır ve PVBO sentezlenir. Bu nedenle B₂O₃ partikülleri, karbon matrisinde homojen olarak kolayca dağılmaktadır[15].

Tablo 7.9 PHD numunelerin kalsinasyon sıcaklık ve sürelerine bağlı olarak C/B₂O₃ mol oranları

C/B ₂ O ₃ Mol Oranı									
Sıcaklık (°C)	500			600			700		
Süre (sa)	1	2	3	1	2	3	1	2	3
PHD101	3,98	3,34	3,27	2,94	1,8	1,61	0,66	0,57	0,46
PHD151	4,84	3,77	3,32	2,95	1,98	1,65	1,10	0,63	0,56
PHD201	5,87	5,10	4,36	3,25	2,15	2,02	1,14	1,33	0,92
PHD251	7,61	5,22	5,20	3,92	3,15	2,50	1,38	0,88	0,83
PHD311	7,69	5,45	4,56	3,58	3,20	3,05	2,51	2,34	1,09

7.2.6 Mekanik Aktivasyon Prosesi

Mekanik aktivasyon, kalsinasyon işlemi sonrasında numunelere, 500 RPM’de bilya/kütle=~100/1 oranında olacak şekilde, agat hazneli ve bilyalı planet tipi değirmende 3 sa. süre ile yapılmaktadır. Mekanik aktivasyon işlemiyle reaktant malzemenin tane boyutu azalır, spesifik yüzey alanı artar ve böylelikle redüksiyon esnasında reaktantın aktivitesi artırılarak enerjisi yüksek bir hâle getirilir. Böylelikle mekanik olarak aktiflenmiş (MA) numunelerin reaksiyon hızının artması ve difüzyon mesafelerinin kısılması amaçlanmaktadır.

7.2.7 Kalsinasyon ve Mekanik Aktivasyon İşlemi Uygulanmış Numunelerin Karakterizasyonu

Reaktant ile MA numuneler kristalografik olarak incelenmiştir. Böylelikle mekanik aktivasyon işlemiyle kristal yapısında meydana gelen değişimler tespit edilmiştir. Mekanik aktivasyon işlemi sonucunda kafes yapısında oluşabilecek düzensizliklere bağlı olarak enerji seviyesi yüksek bir yapı oluşması beklenmektedir. Ayrıca düzensizlikler yapının amorflaşmasına sebebiyet verecektir. XRD’nin yanı sıra Raman analizi ile kristografik değişimler incelenmiştir. FESEM analizi yapılarak, morfolojik olarak farklılıklar tespit edilmiştir. Ayrıca tane boyutu analizi yapılarak partiküllerin

mekanik aktivasyon işlemi sonucunda boyutundaki değişimler gözlemlenerek reaktant numune ile karşılaştırılmıştır.

7.2.7.1 Kristal Yapı Analizi

Raman analizi, karbon malzemelerde olabilecek yapısal hataların ve düzensizlerin tespitinde, karbon moleküllerin yapısının karakterizasyonunda kullanılabilir. D bandında ve G bandlarının yoğunluk oranlarına $I_{(D)}/I_{(G)}$ bağlı olarak yapısal bozukluklar ölçülmektedir. Yapıların kristalliklerine ve amorfliklerine bağlı olarak bandların yoğunluk oranları değişmektedir [223].

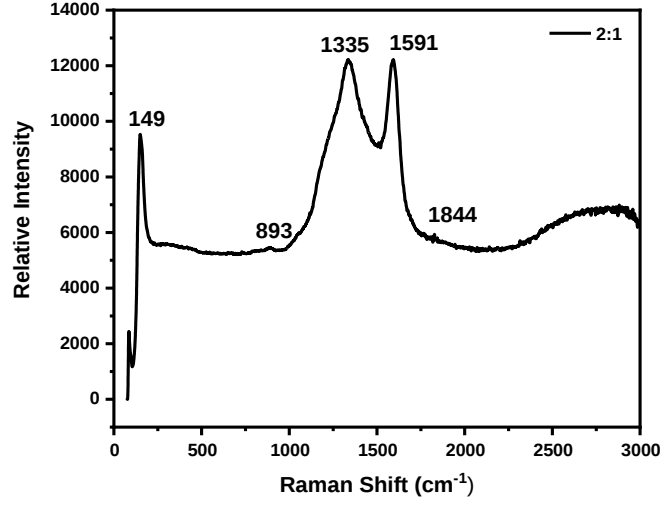
Raman spektral analizinde Lorentzian eğrileri kullanılarak bandlar birbirinden ayrılmaktadır. Bunlar; D*, D, D", G, ve D' bandlarıdır. D bandı, karbon kafes yapısındaki bozukluklara (düzensizlik veya hatalara) bağlı olarak 1300-1350 cm^{-1} aralığında yer almaktadır. G bandı ise 1583 cm^{-1} 'de gözlemlenmektedir. G-bandı sp^2 karbon sistemlerinde Raman analizinde gözlemlenir. Bu band grafit malzemelerde C-C bağının gerilmesine bağlı olarak ortaya çıkmaktadır. Kristalin grafitlerde G ve G' bandı olarak sırasıyla 1580 ve 2700 cm^{-1} pikleri bulunmaktadır. G bandı, fonon-dalga vektörüne $q=0$ göre birinci dereceden Raman-izinli özelliğe sahipken; G' bandı, fonon-dalga vektörüne $q \neq 0$ göre ikinci dereceden özelliğe sahiptir [224]. sp^2 hibridlenmiş karbon sistemlerinde hata oluşumuna bağlı olarak D ve D' bandları gözlemlenmektedir [225]. Dresselhaus vd. [225] tarafından yapılan çalışmada kristalin grafende sadece G bandı tespit edilmiştir. Grafene düşük miktarda iyon bombardımanına ($10^{11} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$) uygulanarak noktasal hatalar oluşturulması sonucunda Raman spektrografisinde D ve D' bandları gözlemlenmiştir. Yüksek miktarda iyon ile bombardımana ($10^{15} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$) uğratıldığında yapıda önemli ölçüde bozulmalar olmaktadır. D ve G bandlarına bağlı keskin piklerin yerini 1000-1800 cm^{-1} bandında geniş bir pik almıştır. Raman analizinde 883–891 cm^{-1} bandı ise B_2O_3 içeriğine bağlı olarak bor bandı olarak adlandırılabilir [226], [227]. 10–200 cm^{-1} aralığında gözlemlenen pikler kristal yapısındaki kafes titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

$I_{(D)}/I_{(G)}$ yoğunluk oranı ve kristalit boyutuna bağlı olarak bandlar arasındaki ilişki şu şekilde ifade edilmiştir; $I_{(D)}/I_{(G)} = A/La$ (A: sabit bir lazer uyarma enerjisi) [224].

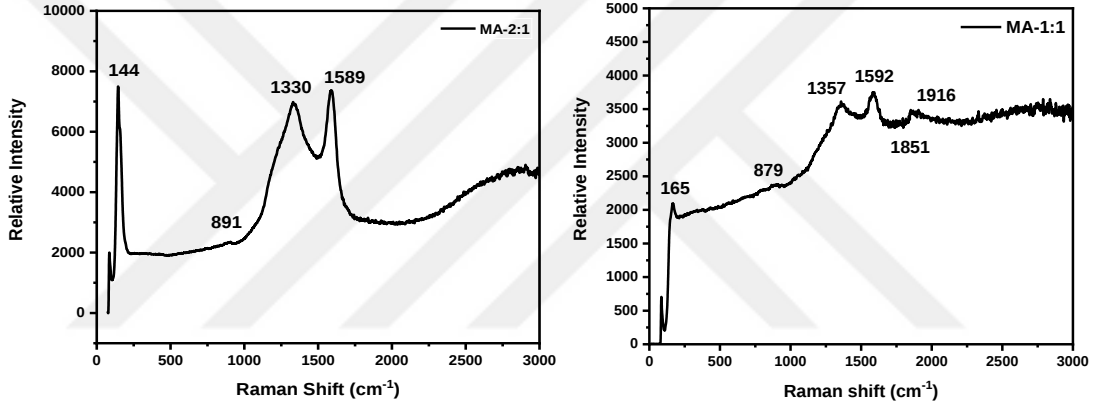
Sol-jel işlemi sonucunda elde edilen polimerik başlangıç malzemesinin kalsinasyonu sonucunda elde edilen reaktant malzemenin Raman analizi (Şekil 7.24 ve Şekil 7.25)

sonucunda, literatürde karbon malzemelerin kafes yapılarında hatalara veya düzensizliklere bağlı olarak gözlemlenen D bandı ve ayrıca düzenliliğe bağlı olarak gözlemlenen G bandı tespit edilmiştir. Reaktant malzemelere mekanik aktivasyon işlemi uygulandığında ise benzer olarak D ve G bandları gözlemlenmiştir. Mekanik aktivasyon işlemi ile kafes yapılarında oluşturulacak düzensizlikler ile yapının enerji seviyesinin artırılması amaçlanmaktadır. Band yoğunlukları karşılaştırıldığında ise görece artış sağlandığı gözlemlenmektedir. Karbon malzemelere uygulanan mekanik aktivasyon işlemiyle yapıda amorflaşma olması durumunda, B_2O_3 ile karbonun düşük sıcaklıklarda redüklenmesi beklenmektedir. Raman analizi sonucunda reaktant malzemede gözlemlenen düzensizlik, düşük sıcaklıkta B_4C dönüşümü için istenilen amorf yapının olduğunu göstermektedir.

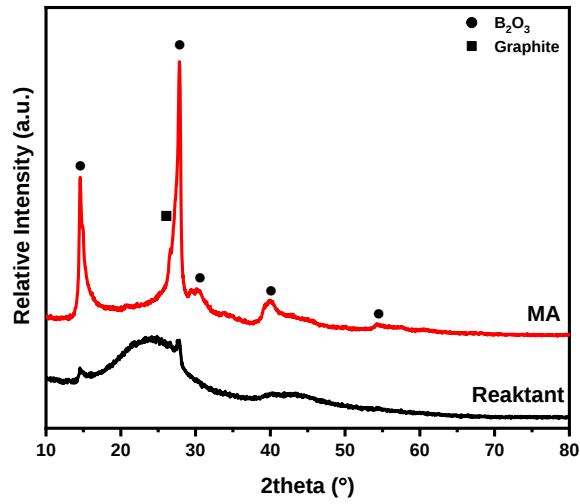
G bandı düzenli kristal yapısına sahip grafit malzemelerde gözlemlenmektedir. D bandında gözlemlenen pik ise yapıdaki düzensizliklere ve hatalara bağlı olarak oluşmaktadır. Polimerik başlangıç malzemesinden elde edilen reaktant malzemenin analizinde G ve D bandında pikler oluşmaktadır. D bandında pikin olması yapıda düzensizliğin olduğunu ifade etmektedir. Benzer şekilde mekanik aktivasyon uygulanmış numunede de bu pikler oluşmaktadır. Literatürde düzensizlik, D/G bandlarının yoğunluk oranlarının karşılaştırılması ile belirlenmektedir [223]. Reaktant malzemenin $I_{(D)}/I_{(G)}$ oranı 1,0 iken, mekanik aktivasyona uğramış malzemenin yoğunluk oranları 0,96 (1:1) ve 0,94 (2:1)'tür. MA numunelerin yapısında düzensizliğin artırılarak tozun enerji seviyesinin artırılması düşünülürken, tam tersi olarak yapıdaki düzensizlik azalmıştır. Benzer şekilde numunelerin XRD analizi (Şekil 7.26) incelendiğinde MA malzemenin, reaktant malzemeye göre daha kristalin bir yapısının olduğu ve piklerin daha belirgin olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 7.24 2:1 oranındaki reaktant numunenin Raman spektrumu



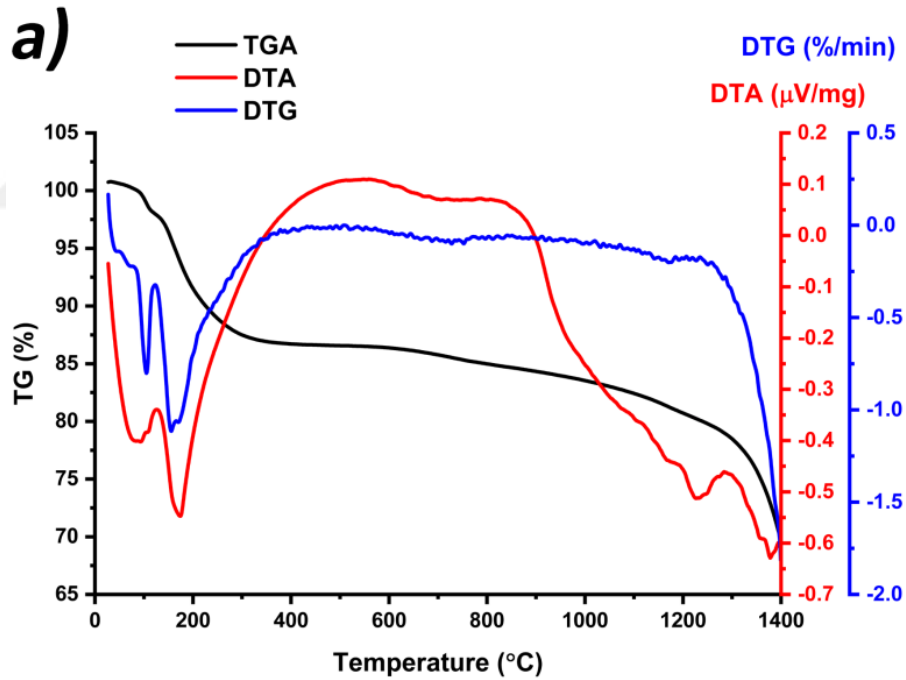
Şekil 7.25 2:1 ve 1:1 mekanik aktivasyon uygulanmış numunelerin Raman spektrumu



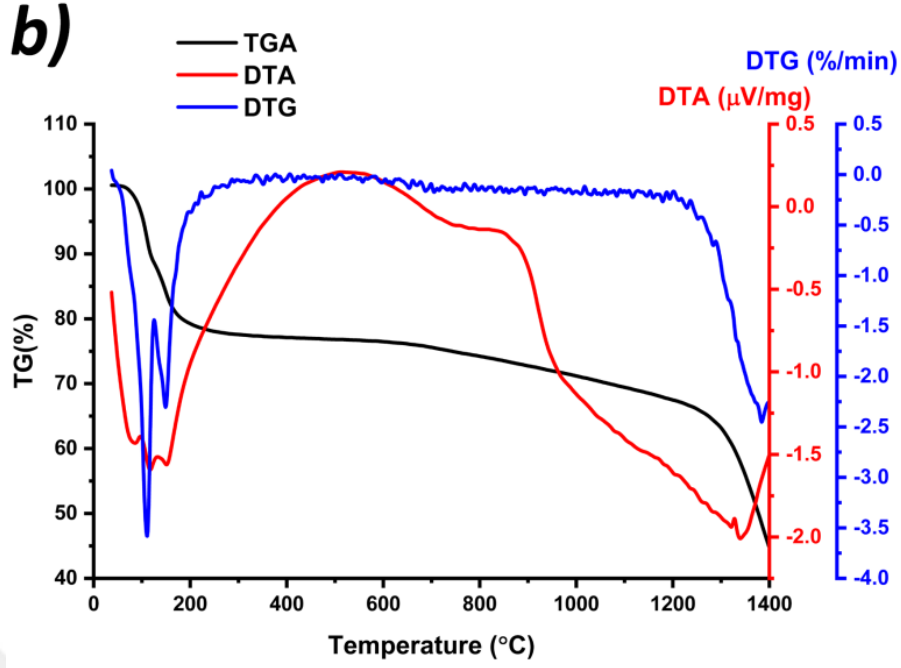
Şekil 7.26 Reaktant ve mekanik aktivasyon uygulanmış numunelerin XRD grafikleri

7.2.7.2 Termal Analiz

Mekanik aktivasyon işleminin yapıdaki etkilerinin termal olarak incelenmesi için TG/DTG/DTA analizi yapılmıştır ve analiz sonuçları, Şekil 7.27’de verilmiştir. DTA eğrisinde 200 °C’den düşük sıcaklıklarda endotermik pikler gözlemlenmektedir. Bu pikler, H_3BO_3 ’ün B_2O_3 ’e (reaktant için iki ve MA numune için üç adımda) dönüşmesinin bir sonucu olabilir. Numuneler kapalı olarak saklansa da bir miktar nem kapmasına bağlı olarak yapıda B_2O_3 ’ün H_3BO_3 ’e dönüşmesi söz konusudur. Reaktant ve MA numuneler için 86 °C ve 93 °C’deki pikler, H_3BO_3 ’ün H_2O kaybına bağlı olarak metaborik asit (HBO_2)’e indirgendiğini ifade edilebilir. Reaktant için 2. pik 174 °C’dedir ve HBO_2 ’ün B_2O_3 dönüşümüne bağlanabilir. MA numuneler için ise 2. pik 117 °C civarındadır. Bu durum HBO_2 ’nin metaborik aside $[(BOH)_3O_3]_n$ ($H_2B_4O_7$) indirgenmesinin bir sonucu olabilir [228]. 3. pik ise yaklaşık 151 °C’de olup burada metaborik asidin B_2O_3 ’e dönüştüğü söylenebilir [131].



Şekil 7.27 (a) 1:1 kompozisyona sahip olan reaktant numunenin ve (b) 1:1 kompozisyona sahip olan mekanik aktivasyon uygulanmış numunenin TG/DTG/DT analizi



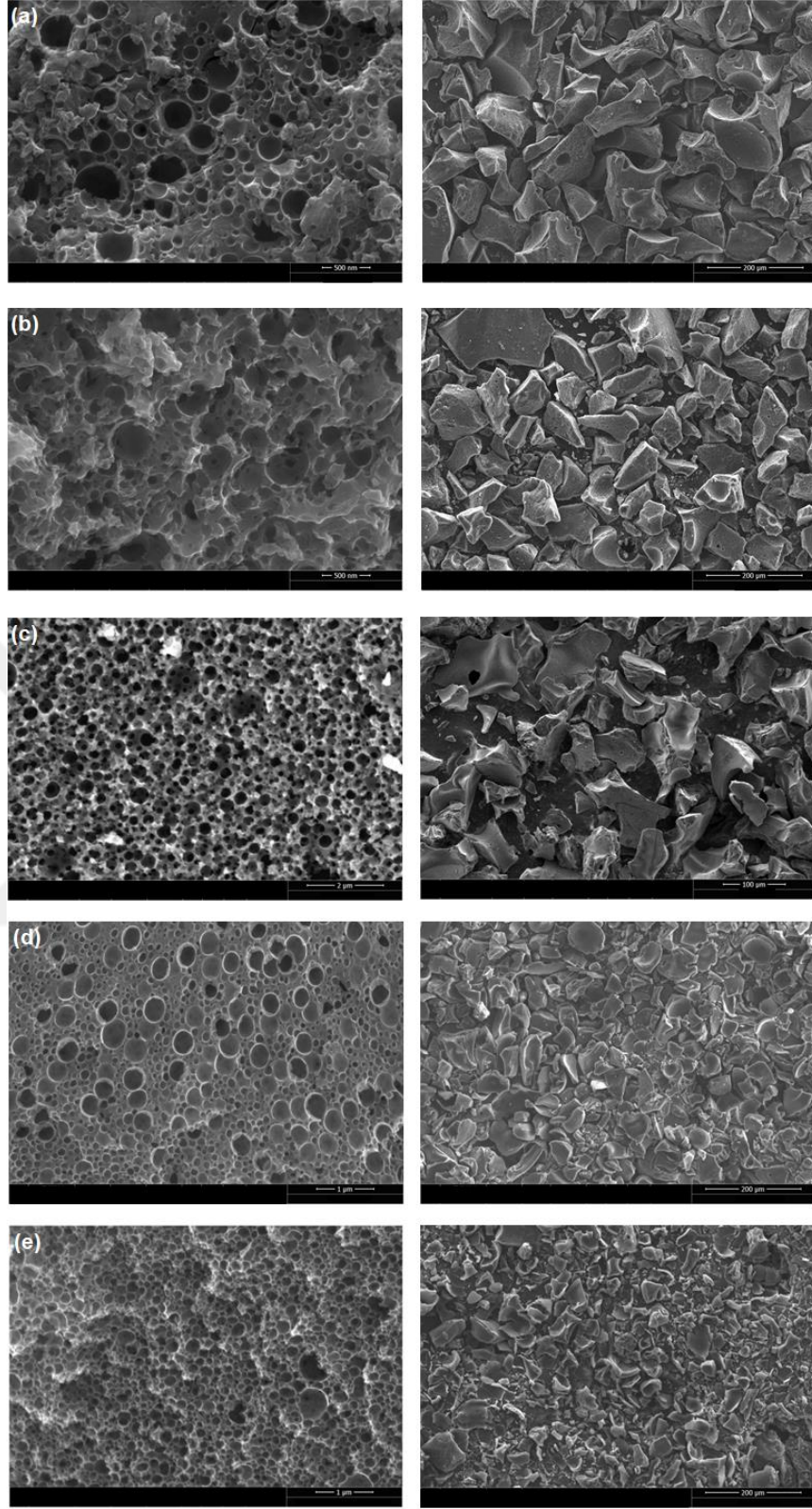
Şekil 7.27 (a) 1:1 kompozisyona sahip olan reaktant numunenin ve (b) 1:1 kompozisyona sahip olan mekanik aktivasyon uygulanmış numunenin TG/DTG/DT analizi (devamı)

DTA grafiğinde belirtilen sıcaklık aralığında (<200 °C), TG eğrisinde azalma gözlemlenmiştir. Endotermik pikler ve ağırlık kaybı, H_3BO_3 'ün B_2O_3 'e dönüştüğünü ifade edilebilir. MA numune için 200-750 °C sıcaklık aralığında geniş ekzotermik pik gözlemlenirken, reaktant için 200-500 °C sıcaklık aralığında bu pik gözlemlenmektedir. Bu pik karbonun, CO ve/veya CO_2 'e dönüşmesine veya kristallenmeye bağlı olabilir. B_2O_3 'ün kristal yapıda bulunan formu olan α - B_2O_3 'ün erime derecesi 450 °C, β - B_2O_3 'ün erime derecesi ise 510 °C'dir [207]. Amorf B_2O_3 'ün tam bir erime noktası yoktur [20], [207]. Amorf B_2O_3 , ~300 °C'de yumuşamaya başlar, 560-630 °C sıcaklık aralığında yumuşak bir duruma gelir, >630 °C'in sıcaklıklarda akışkanlığı artış gösterir ve 700 °C'de tamamen erimektedir [20], [229]. Reaktant numunenin DTA eğrisinde farklılık olmasa da MA numunede 500-700 °C sıcaklık aralığında endotermik bir davranış göstermesi B_2O_3 'ün erimesinden kaynaklı olabilir. 850 °C'de her iki numunenin DTA eğrisinde geniş endotermik piklerin başladığı gözlemlenmektedir. Bu pikler B_2O_3 'ün bor altoksitlere dönüşmesinden kaynaklı olabilir. Ayrıca TG eğrisindeki ağırlık azalmasında ivmelenme bunun sebebi olabilir. Reaktant numunede 1230 °C ve 1377 °C sıcaklıklarda ve MA numunede ise 1320 °C ve 1340 °C'de endotermik pik

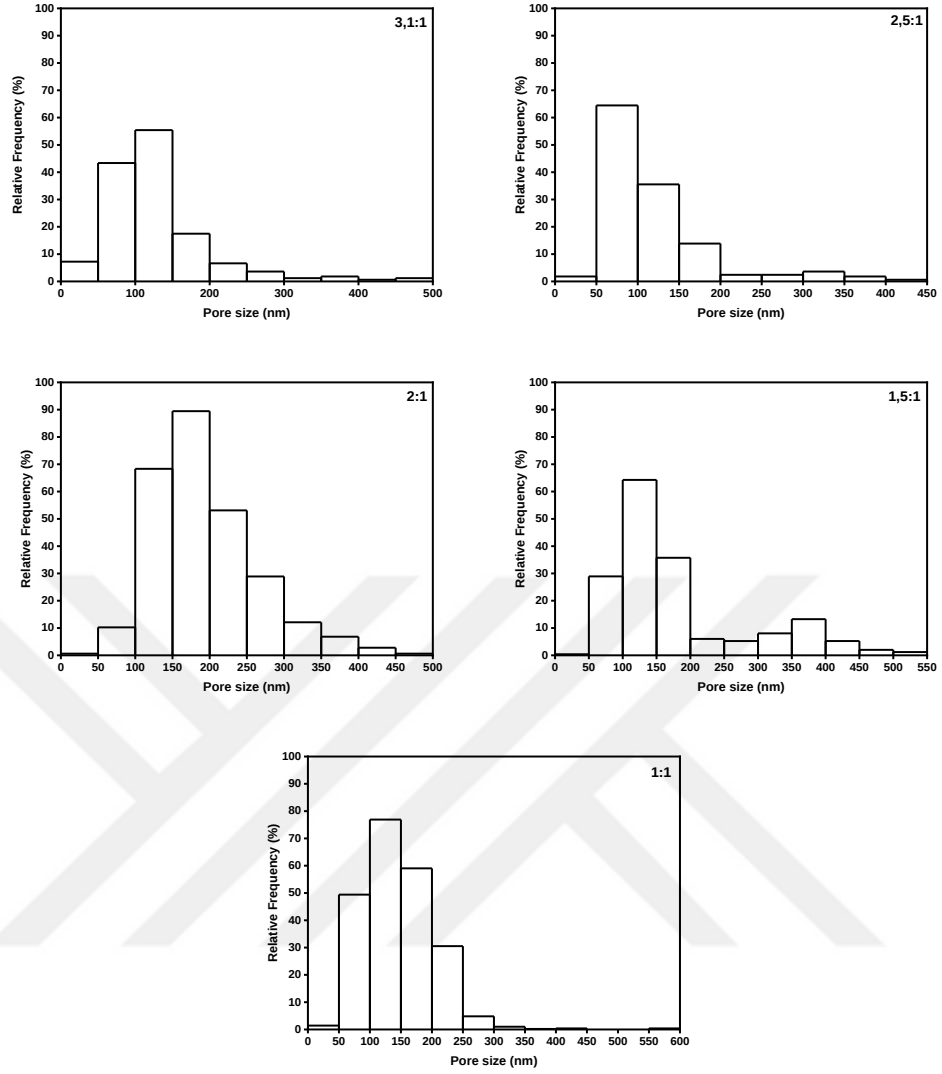
oluşmaktadır. Endotermik pik, B_2O_3 ve karbon arasındaki indirgenme reaksiyonuna bağlı olarak B_4C 'nin sentezlendiğini ifade edebilir.

7.2.7.3 Mikroyapı Analizi

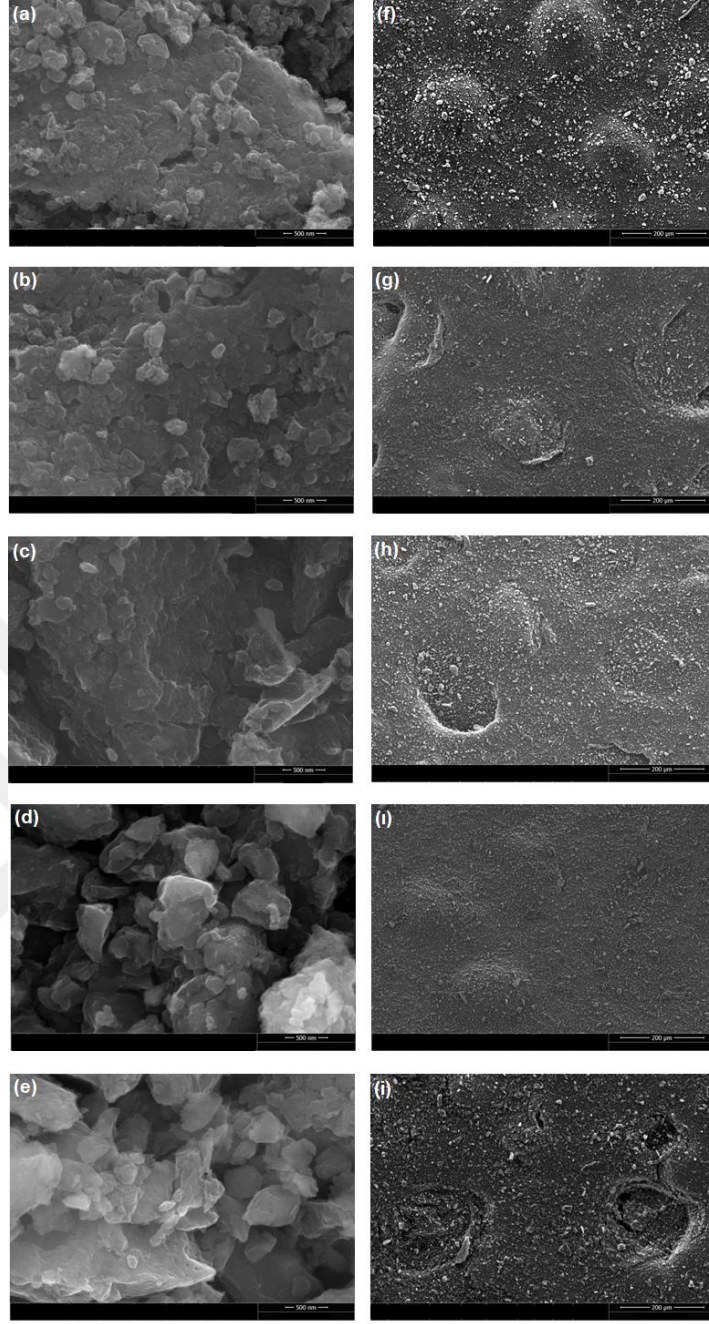
Reaktant yapısındaki B_2O_3 , 80 °C'de suda kolaylıkla çözünmekte ve gözenekli bir yapı oluşturmaktadır. PHD311, PHD251, PHD201, PHD151 ve PHD101 numunelerin Şekil 7.28'deki FESEM görüntülerinde gözenekli yapıları görülmektedir. Gözenekler uniform olmayan şekilde dağılmışlardır. Literatürde olduğu gibi bimodal bir yapı oluşmuştur [13]. Ortalama gözenek boyutu, PDH101 için yaklaşık 150 nm, PHD151 için 180 nm, PHD201 için 193 nm, PHD251 için 120 nm ve PHD311 için 130 nm'dir. Numunelerin kalsinasyon sıcaklığı, süresi ve PVA miktarları farklı olmasına rağmen ortalama gözenek boyutları birbirlerine yakındır. Gözenek boyut dağılımı (Şekil 7.29) geniş bir aralıktadır. Gözenek boyut dağılımı, karbon matristeki B_2O_3 moleküllerinin dağılımını da göstermektedir. Bu durum redüksiyon sonrasında nihai ürün morfolojisini etkilemektedir. Uniform ve homojen gözenek boyut dağılımı veya B_2O_3 dağılımına sahip numunelerden benzer morfolojiye sahip olan nihai ürün eldesi mümkün olabilir.



Şekil 7.28 (a) PHD311, (b) PHD251, (c) PHD201, (d) PHD151 ve (e) PHD101 kompozisyona sahip olan B_2O_3 giderilmiş reaktant numunelerin mikroyapı görüntüleri



Şekil 7.29 PHD311, PHD251, PHD201, PHD151 ve PHD101 kompozisyona sahip olan B_2O_3 giderilmiş reaktant numunelerin mikroyapı görüntülerinden Image programı ile hesaplanan gözenek boyutu dağılımları



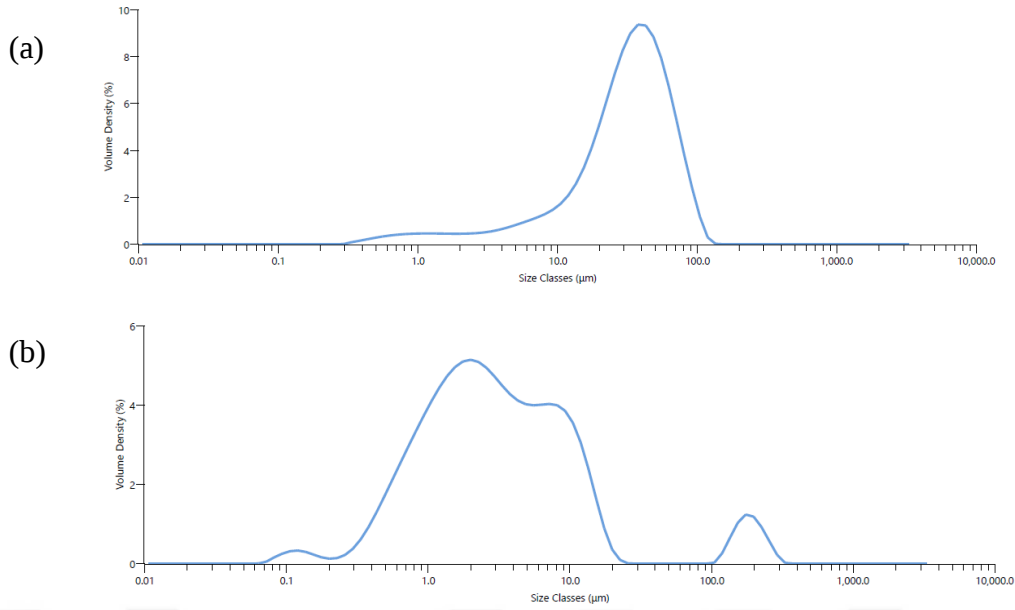
Şekil 7.30 MA numunelerin B_2O_3 giderilmiş mikroyapı görüntüleri sırasıyla 100.000x büyütme (a) PHD311, (b) PHD251, (c) PHD201, (d) PHD151, (e) PHD101 ve 500x büyütme (g) PHD311, (f) PHD251, (h) PHD201, (ı) PHD151, (i) PHD101

Mekanik aktivasyon işlemi reaktantın partikül boyutunun küçülmesi, dağılım oranının artması ve kimyasal olarak kusurlu alanların oluşturulmasını sağlamaktadır. Reaktant yapısı Şekil 7.28'te verilmiştir ve B_2O_3 'ün ayrılmasından sonra bimodal bir yapı oluşmaktadır. Bilyalı değirmende sürekli olarak bilyaların darbe etkisiyle numuneler parçalanır (Şekil 7.30). Böylelikle karbon partiküllerin boyutu küçülür ve bu durumda

partiküllerin temas yüzeyinin artması sağlanır. Bu morfoloji, sol-jel yöntemi ile üretilen gliserin- H_3BO_3 'ten elde edilen polimerik öncünün termal bozunmasına benzemektedir. Kakiage et al. [9], bu yapının geçişli çift sürekli yapı (transitional bicontinuous structure) olduğunu açıklamıştır. Bu morfolojinin bileşikler arasındaki temas alanının artmasını sağladığını belirtmişlerdir. Bu nedenle reaksiyon aktivitesi ve çekirdeklenme noktası artmaktadır [9], [13]. Yapmış olduğumuz çalışmada elde edilen yapı, geçişli çift sürekli yapıya benzemektedir. Böylelikle reaktant yapısı, bimodal yapısından geçişli çift sürekli yapıya dönüşmüştür. Bilyalı öğütme işlemi ile reaktant morfolojisinin mekanik olarak modifikasyona uğradığı gözlemlenmiştir.

7.2.7.4 Partikül Boyut Dağılımı Analizi

Şekil 7.31'de, reaktant ve MA numunelerin (2:1) partikül boyut dağılım grafikleri verilmiştir. Mekanik aktivasyon işleminin etkisini gözlemlemek için numunenin partikül boyut dağılımı incelenmiştir. Reaktant numune, geniş bir partikül boyut dağılımı sergilemiştir. Ancak MA numunenin iki modlu bir dağılımı var. Reaktantın $dv_{(50)}$ 'si 33,0 μm olup MA numunenin $dv_{(50)}$ 'si 2,72 μm 'dir. Öğütme işlemi ile MA numunenin partikül boyutu küçülmüş ve aynı zamanda aglomerasyona uğramıştır. Maksimum reaktant partikül boyutu $\sim 100 \mu m$ 'dir. MA numunenin partikül boyutu 100-500 μm aralığındadır. Mekanik aktivasyon işlemi reaktanta uygulandığında en büyük partikül boyutu, 100 μm 'dan küçük olması gerekmektedir. Bu sonuç, mekanik aktivasyon işlemiyle aglomerasyonun gerçekleştiğini doğrulamaktadır. Ayrıca 1 μm 'nin altında boyuta sahip toz partikülleri de bulunmaktadır. Bu durum MA numunenin uniformluğunu bozmaktadır. Ancak MA numunenin uniformluğu, reaktandan daha yüksektir. MA numune, 10 μm 'nin altında küçük ve geniş partikül boyut dağılımına sahiptir. Bu nedenle, büyük parçacıkların temas alanlarında boşluklar olabilir ve küçük parçacıklar, daha büyük parçacıklardaki boşluğu doldurabilir. MA numunede amorflaşma veya yapıdaki bozukluklar azalmıştır ve partikül boyutu reaktandan daha küçüktür. Partikül boyutunun azalması, numunelerin arayüzeyinin artmasını sağlamaktadır. Bunun sonucu olarak çekirdeklenme hızı artar ve redüksiyon sıcaklığı azalır. Ayrıca küçük partiküller, difüzyonu kolaylaştırarak reaksiyon süresini azaltabilir.



Şekil 7.31 2:1 kompozisyona sahip olan (a) reaktant ve (b) MA numunelerin partikül boyut dağılımı

7.2.8 PVBO Numunelerinin Redüksiyon İşlemi

7.2.8.1 Termodinamik Olarak İncelenmesi

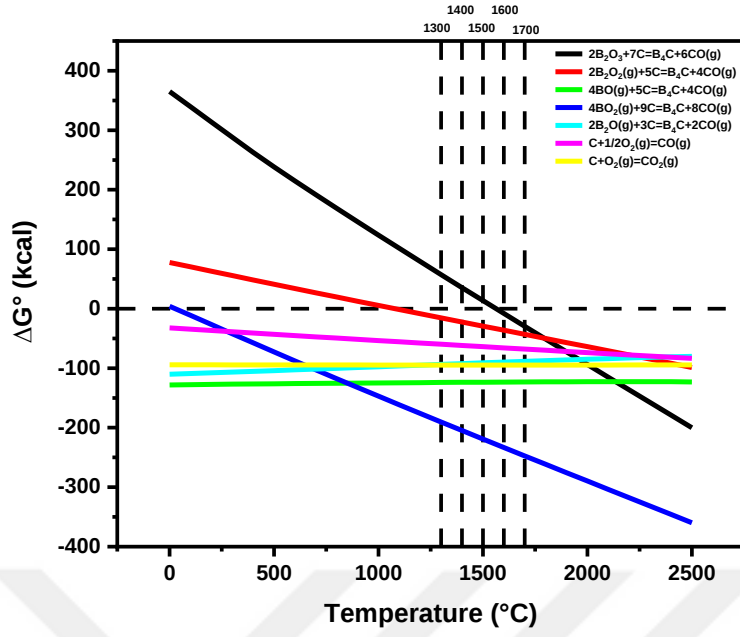
B₄C'nin termodinamik olarak sentezlenmesi için $\Delta G^\circ < 0$ olması gerekmektedir. Ancak $\Delta H^\circ > 0$ olması, reaksiyonların endotermik olarak gerçekleştiğini göstermektedir. B₄C sentezlenmesi sırasında gerçekleşmesi beklenen reaksiyonların atmosfer basıncında ΔG° ve ΔH° değerleri HSC Chemistry 6 programı ile (7.6) nolu denkleme göre hesaplanmıştır ve grafik olarak Şekil 7.32, Şekil 7.33, Şekil 7.34 ve Şekil 7.35'te verilmiştir.

$$\Delta G = \Delta G^\circ - \Delta T \Delta S^\circ + \Delta C_p \left(\Delta T - T \ln \frac{T}{298 K} \right) \quad [230] \quad (7.6)$$

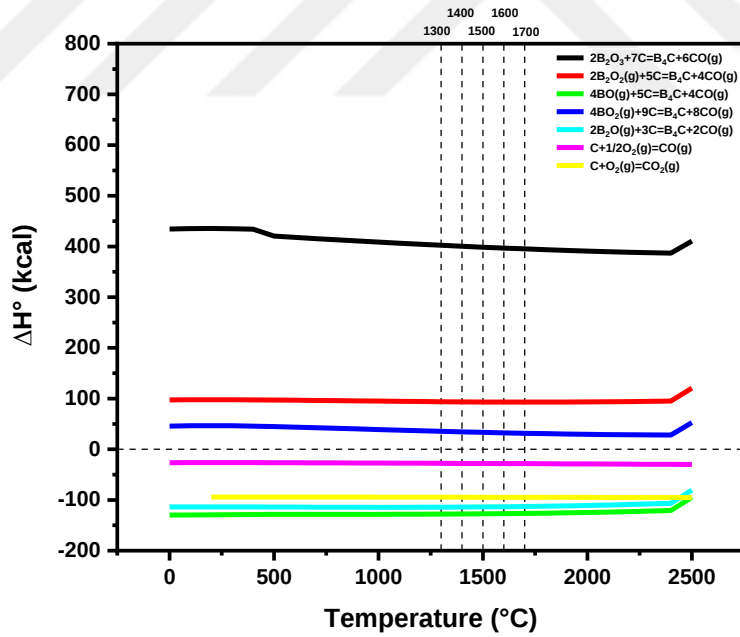
Reaksiyon (7.5)'te B₂O₃'ten B₄C sentezlenmesini ifade eden ana reaksiyon verilmiştir. Bu reaksiyonun serbest enerji değişimi 1550 °C civarında negatif olmaktadır. Bu reaksiyonun termodinamik olarak gerçekleşmesi için sıcaklığın ~1550 °C olması gerekmektedir. Ancak literatürde (7.5) nolu reaksiyon'e göre B₄C'nin 1550 °C'den daha düşük sıcaklıklarda sentezlendiği ifade edilmektedir [96], [200], [208], [231]. Reaksiyonun daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesini sağlayan mekanizmanın B₂O₃'ün gaz fazında bulunan bor altoksitlere dönüşmesi ve karbonun oksijen ile

indirgenmesi sonucunda oluşan CO ve CO₂'in [(7.13), (7.14) ve (7.15) nolu reaksiyonlar] gaz basıncına bağlı olduğu ifade edilmiştir. Gaz fazında bulunan bor altoksitlerin (B₂O₃, BO, BO₂, B₂O) karbon ile görece daha düşük sıcaklıklarda termodinamik olarak indirgenmesi [Reaksiyon (7.7), (7.8), (7.9), (7.10)] (Şekil 7. 32) söz konusudur [232]. Bu durumda reaksiyonlar gaz-katı arayüzeyinde gerçekleşecektir. Ancak sıvı formda bulunan B₂O₃'ün (7.5) nolu reaksiyona göre 1550 °C'den düşük sıcaklıklarda karbon ile indirgenebilmesi; ortamdaki CO'nin kısmi basıncının azalması ile mümkün olmaktadır [231]. Li vd. [231] tarafından çalışmada (7.5) reaksiyonun 0,1 atm basınç altında 1354 °C (1642 K)'de gerçekleşeceği ifade edilmiştir. Foroughi [233] tarafından yapılan çalışmada ise P_{CO} basıncının 10⁻⁹ atm olması durumunda, 1300 °C'den daha düşük sıcaklıklarda redüksiyon gerçekleşmektedir. Ayrıca yüksek argon gazı uygulanması durumunda CO'nin kısmi basıncının düşmesi ve çekirdeklenme hızının artması sağlanacaktır. Sonuç olarak daha uniform morfolojide nihai ürünün elde edileceği ifade edilmiştir [233].

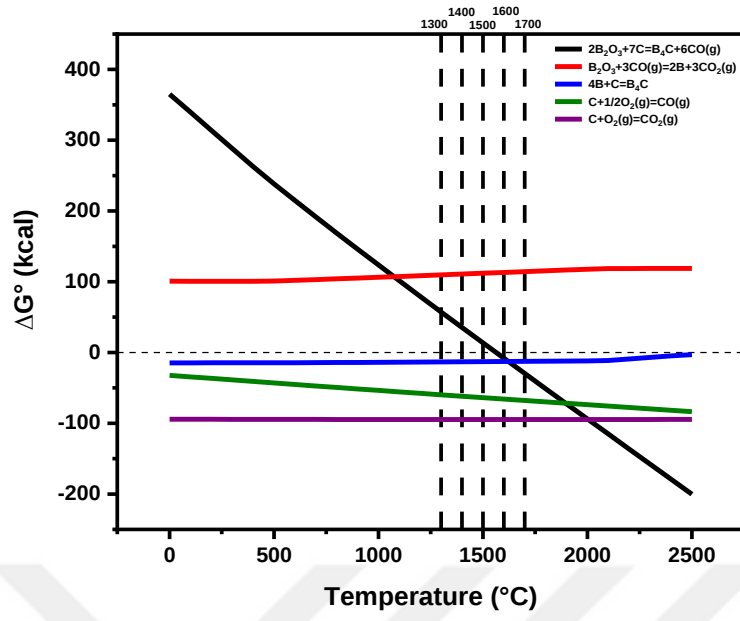




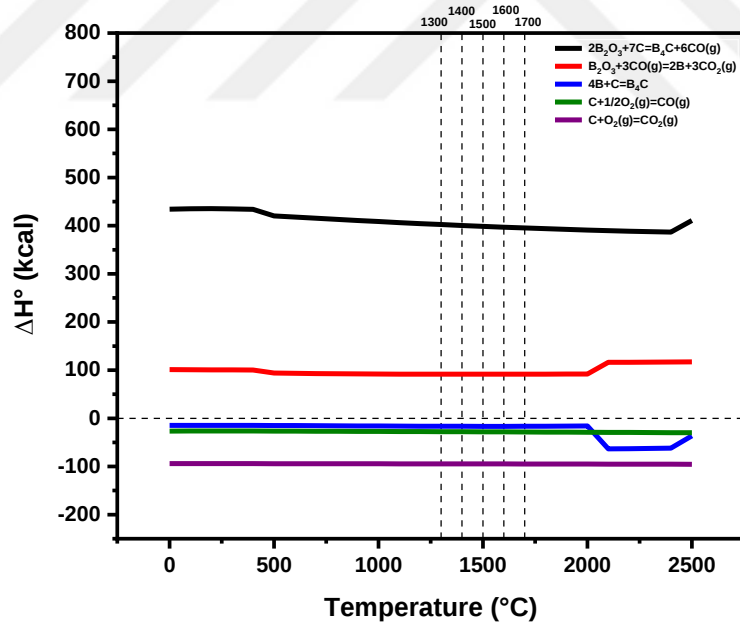
Şekil 7.32 B_4C sentezlenmesi sırasında gerçekleşen reaksiyonların serbest enerji değişimi-sıcaklık grafikleri-1



Şekil 7.33 B_4C sentezlenmesi sırasında gerçekleşen reaksiyonların entalpi-sıcaklık grafikleri-1



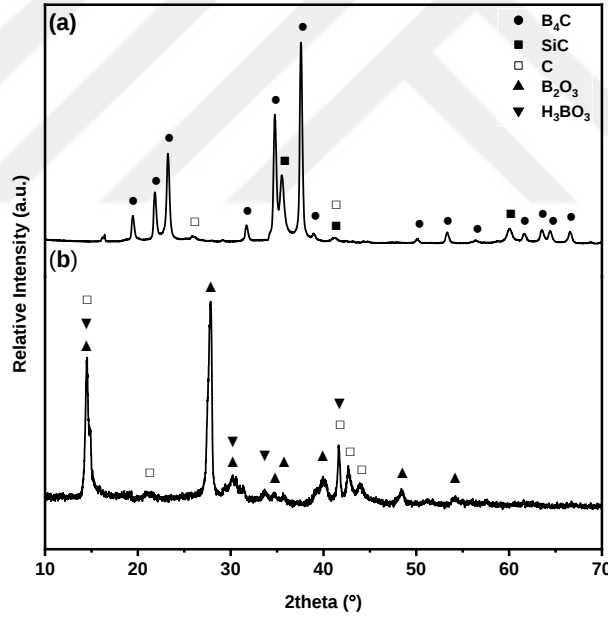
Şekil 7.34 B_4C sentezlenmesi sırasında gerçekleşen reaksiyonların serbest enerji değişimi-sıcaklık grafikleri-2



Şekil 7.35 B_4C sentezlenmesi sırasında gerçekleşen reaksiyonların entalpi-sıcaklık grafikleri-2

7.2.8.2 Ön B₄C Sentezleme Çalışmaları

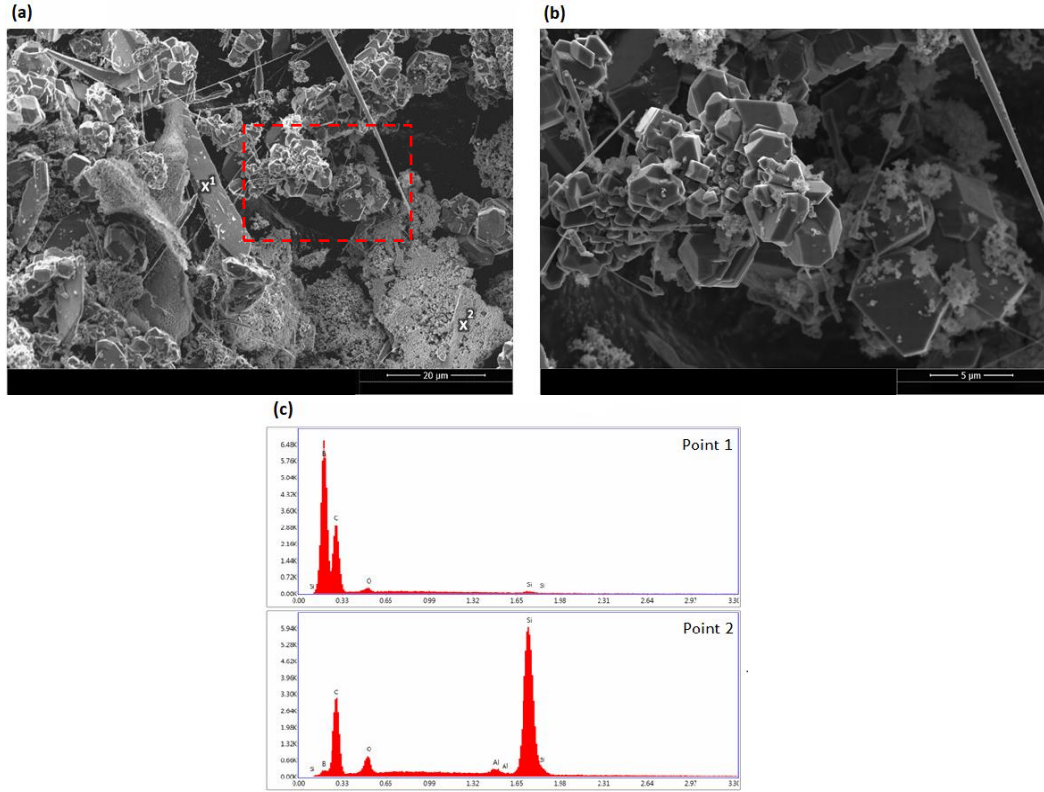
B₄C sentezlenmesi için ön çalışmalar tüp fırında 1400 °C’de 5 sa. süre ile Ar gaz akışı altında (800 ml/dk.) yapılmıştır. Redüksiyon işlemi sonrasında numuneler, Ar gaz akışı altında (800 ml/dk.) soğutulmuştur. Şekil 7.36’da redüksiyon öncesi ve sonrasında PHD101 numunenin XRD analizi verilmiştir. PHD101 numunenin XRD analizinde karbon, B₂O₃ ve H₃BO₃ pikleri tespit edilmiştir. Reaktant yapıdaki H₃BO₃, B₂O₃’ün nem ile teması sonucunda oluşmuş olabilir. Redüksiyon işlemi sonrasında B₂O₃’ün karbon ile redüklenmesi sonucunda B₄C oluşmuştur. XRD analizinde B₂O₃ kaybolmuşken, B₄C fazı ortaya çıkmıştır. Ayrıca karbon ve SiC pikleri gözlemlenmiştir. SiC, bir impürite olarak değerlendirilmiştir. Hammadde kompozisyonunda herhangi bir silisyum kaynağı yoktur. Kalsinasyon işlemi porselen krozede ve öğütme işlemi ise agat hazne ve bilyalar ile yapılmıştır. Bundan dolayı reaktant bünyesine SiO₂ karışmış olabilir. Ancak XRD analizinde tespit edilememiştir.



Şekil 7.36 PHD101 reaktant numunenin 1400 °C’de 5 sa. süre ile redüksiyonu sonrasında elde edilen nihai ürünün (a) ve PHD101 numunesinden elde edilen reaktantın (b) XRD grafikleri

FESEM/EDS analizi Şekil 7.37’de gösterilmektedir. EDS analizi sonucunda yapıda SiC’e bağlı olarak Si gözlemlenmiştir. Si tespit edilen noktada yüzeyde beyaz renkli bir tabaka bulunmaktadır. SiC’ün, (B₄C yapısı üzerinde birikmiş) indirgenme reaksiyonları sırasında yapıya girdiği düşünülmektedir. Ayrıca alüminyum tespit edilmiştir.

Redüksiyon işlemi alümina potada yapılmıştır. Alüminyumun potaya bağlı olarak bir impürite şeklinde yapıya karıştığı düşünülmektedir. B_4C yapısı SEM analizinde açıkça görülebilir ve EDS sonuçları bu kompozisyonu doğrular niteliktedir. Numunenin morfolojisinde poligonal taneler bulunmaktadır (Şekil 7.37 a, b). Bu taneler, aglomere şekilde bulunmaktadır. Tanelerin boyut dağılım aralığı geniştir. Ayrıca iğne ve pul benzeri taneler bulunmaktadır. Farklı morfolojik şekiller, farklı çekirdeklenme mekanizmasının sonuçları olabilir. Polihedral B_4C 'nin, sıvı B_2O_3 ve katı karbon arasındaki indirgenme reaksiyonları sonucunda ortaya çıkması beklenirken, iğne ve pul benzeri B_4C tanelerin, B_2O_3 ve karbon molekülleri arasındaki gaz ve katı arayüzeyinde gerçekleşen reaksiyonlar yoluyla oluşması beklenir [232]. Sonuç olarak, morfolojik olarak homojen olmayan kristalin B_4C , 1400 °C'de 5 sa. süre ile redüksiyon işlemi sonucunda sentezlenmiştir.



Şekil 7.37 1400 °C'de 5 sa. süre ile redüksiyon sonrasında elde edilen nihai ürünün FESEM görüntüsü (a), kırmızı çizgiler ile işaretlenmiş alanın büyütülmüş görüntüsü (b) ve (a)'da belirtilen noktaların EDS analiz sonuçları (c)

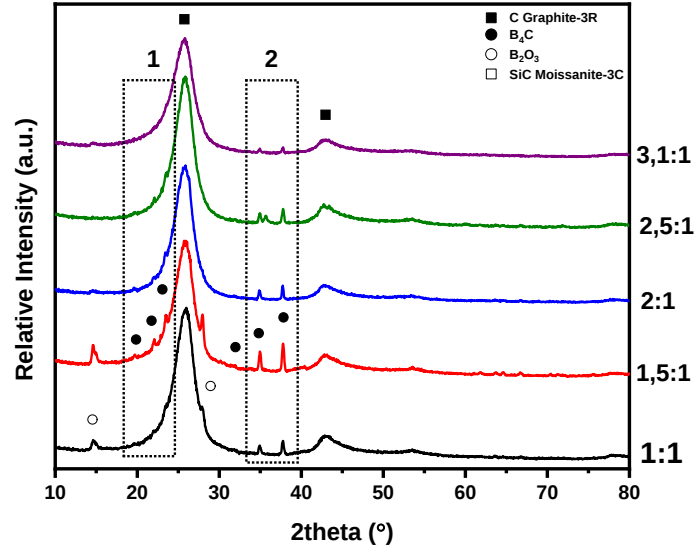
7.2.8.3 Redüksiyon Sıcaklığına Bağlı olarak Faz Yapısında ve Morfolojideki Değişimlerin İncelenmesi

Sol-jel yöntemi ile sentezlenen polimerik başlangıç malzemelerin kalsinasyonu sonucunda reaktantlar elde edilmiştir. Reaktant malzemelere mekanik aktivasyon işlemi uygulanarak mekanik olarak modifiye edilmiştir. Reaktant ve MA numunelere, 1300-1700 °C’de 5 sa. süre ile redüksiyon işlemi uygulanarak, B₄C oluşumu incelenmiş ve mekanik aktivasyon işleminin etkileri tespit edilmiştir.

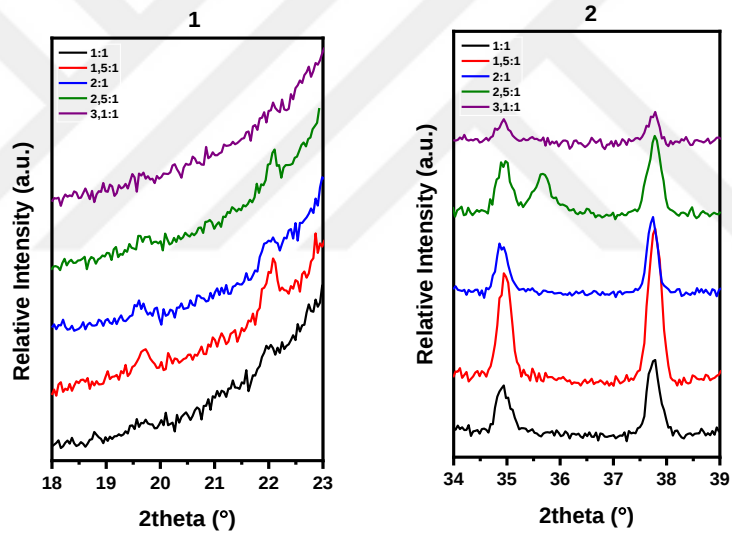
Reaktant ve MA numunelere 1300 °C’de 5 sa. süre ile redüksiyon işlemi uygulanmıştır. Reaktant numunelerin XRD analizde (Şekil 7.38); tüm numunelerde $2\theta = 26^\circ$ ’de yüksek yoğunlukta karbon pikleri gözlemlenmiştir. Bunun sebebi B₂O₃’ün yapıdan ayrılması olabilir. Ayrıca 1,5:1 ve 1:1 numunelerde B₂O₃ pikleri de tespit edilmiştir. Bu durum ise redüksiyon işlemi için yeterli sürenin olmadığını göstermektedir. Karbon pikin geniş olması sebebiyle B₄C pikleri belirgin değildir. Bundan dolayı B₄C piklerinin bulunduğu 2θ alanları büyütülerek Şekil 7.39’da verilmiştir. Buna göre belirgin olarak 1,5:1 numunenin XRD analizinde B₄C pikleri gözlemlenmektedir. $2\theta=18-23^\circ$ aralığındaki pikler tam olarak gözlemlenmezken, $2\theta=34-38^\circ$ aralığında ise B₄C pikleri belirgindir. Elde edilen analiz sonuçlarına göre 1300 °C’de B₄C fazı oluşmuştur. Ancak nihai üründe yüksek miktarda karbonun ve bazı numunelerde B₂O₃’ün kalması redüksiyonun tam olarak gerçekleşmediğini ve reaksiyon hızının yavaş olduğunu göstermektedir. Özellikle 2:1, 2,5:1 ve 3,1:1 numunelerde B₄C oluşum oranı çok düşüktür. Hazırlanan numunelerin C/B₂O₃ mol oranları, birbirlerine yakın değerlere sahiptir (3-3,5). Ancak H₃BO₃ oranı fazla olan 1:1 ve 1,5:1 numunelerin XRD analizinde B₂O₃ görülmesi, yapıda fazla miktarda B₂O₃ olmasından kaynaklı olabilir. Kakiage vd. [1] tarafından yapılan çalışmada PVA:H₃BO₃ oranı arttıkça PVA’nın ağısı yapısına bağlı olarak bor atomlarının daha homojen olarak dağıldığı ve böylelikle reaksiyon alanlarının arttığı ifade edilmiştir. Ayrıca H₃BO₃ oranının artması ile reaktant malzemenin yapısında B₂O₃ yapıların topaklaştığı ve heterojen bir dağılım sergilediği belirtilmiştir [1]. Buna göre fazla miktarda H₃BO₃ içeren kompozisyonların jelleşme sırasında PVA zincir yapısına bağlanması azalacak ve PVA ile reaksiyona giremeyecektir. Bu durumda fazla miktarda H₃BO₃, ya jelin yüzeyine yapışacak ya da çözeltide kalacaktır. Jelleşme işlemi sırasında ise PVA ile etkileşime geçmediği için

heterojen bir yapı olarak kalacaktır. Ancak belirli bir kısım H_3BO_3 , PVA zincir yapısına bağlanacak ve reaksiyonun gerçekleşmesini sağlayacaktır. Bu sebeple reaktant malzemeler filtrelenererek kalan karbon yapısı incelenmekte ve oluşan gözenek yapısına bağlı olarak H_3BO_3 davranışı hakkında bilgi sahibi olunmaktadır. Ayrıca 1:1 ve 1,5:1 numunelerin FTIR analizlerinde (Şekil 7.11), B–O–H bağlarını ifade eden piklerin belirgin ve yüksek olması H_3BO_3 'ün yapıda yoğun olduğunu göstermektedir. 1300 °C'de MA numunelerin sentezlenme çalışmalarında başarısız olunmuştur (Şekil 7.40). B_4C oluşumu gözlemlenmemiştir.

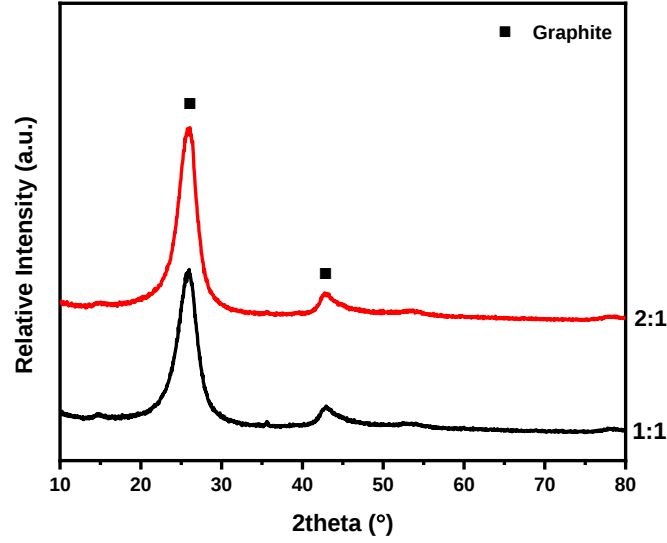
Polimerik başlangıç malzemesinin homojen dağılımı, bileşenler arasındaki temas alanlarının artmasını ve böylelikle serbest karbon oranının azalmasını sağlayacaktır. Bunun sonucunda nihai ürünün partikül boyut dağılımı dar bir aralıkta olacaktır [202]. B_2O_3 'ün nem kaparak H_3BO_3 'e dönüşmesi ile başlangıç malzemesinin homojenliği bozulmaktadır. Bundan dolayı karbon miktarının azalması ve B_4C dönüşümünün artması için başlangıç malzemesinin nemden uzak tutulması gerekmektedir. Numunenin 150 °C gibi sıcaklıklarda kurutulması ile B_2O_3 'e tekrar dönüşmektedir. Ayrıca nem kaparak H_3BO_3 'e dönüşüm olması durumunda nihai ürünün morfolojisi de değişmektedir. Bu durumda büyük ve geniş çubuk (rod) benzeri taneler oluşmaktadır. Numunelerin inert ortamda tutulması durumunda ise uniform ve 1 ve 5 µm altı “euhedral” partiküller oluşmaktadır. Tane boyutundaki farklılık ise B_2O_3 boyutundaki farklılıktan kaynaklı olduğu düşünülmektedir. H_3BO_3 'e dönüşen B_2O_3 'ün, ön işlem ile tekrar B_2O_3 'e dönüşmesi ile büyük tanelerin oluşması B_2O_3 'ün H_3BO_3 'e dönüşümü ile karbon matris içerisinde bor bileşiğinin büyümesine bağlı olduğu düşünülmektedir [131].



Şekil 7.38 1300 °C’de 5 sa. süre ile farklı başlangıç kompozisyonlarına sahip olan reaktant numunelerin redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürünlerin XRD grafikleri



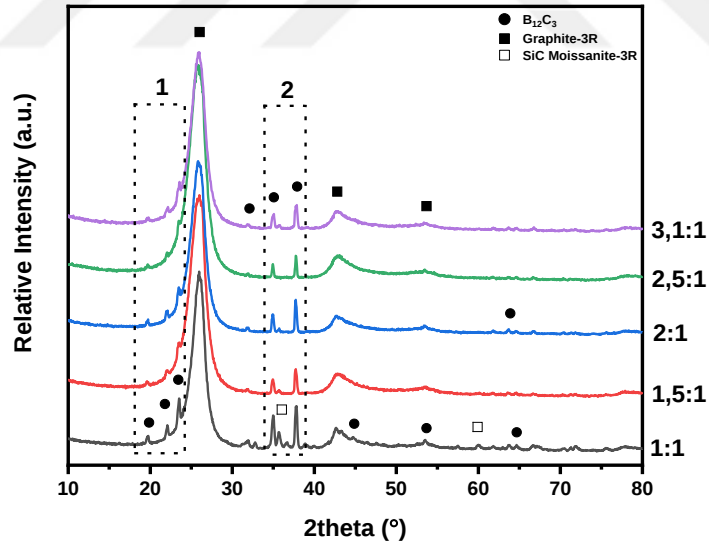
Şekil 7.39 Şekil 7.38’deki XRD grafiklerinde belirtilen (1) ve (2) nolu alanların büyütülmüş görselleri



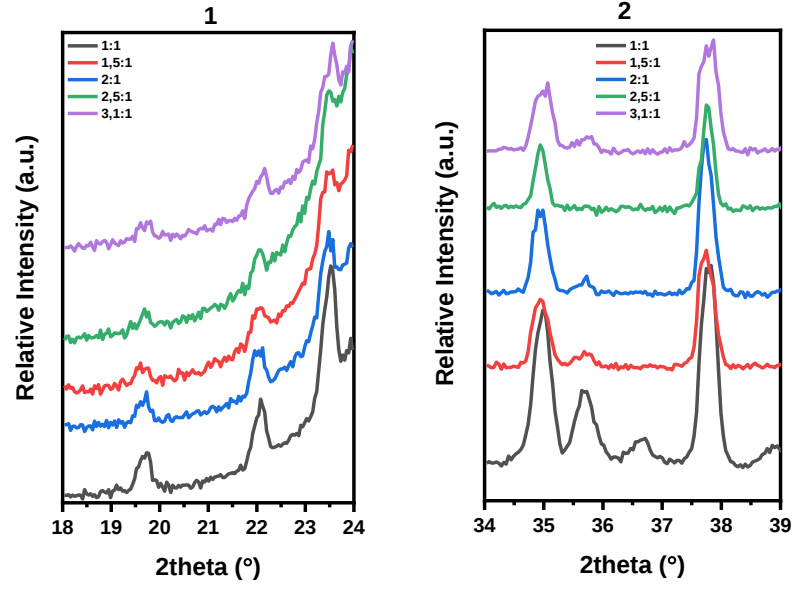
Şekil 7.40 1300 °C’de 5 sa. süre ile farklı başlangıç kompozisyonlarına sahip olan MA numunelerin redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürünlerin XRD grafikleri

1400 °C’de 5 sa. süre ile redüksiyon işlemi sonucunda tüm numunelerde B_4C oluşmuştur (Şekil 7.41 ve Şekil 7.42). Ancak yüksek yoğunlukta karbon pikleri söz konusudur. Ayrıca yapıda SiC pikleri görülmektedir. 1300 °C’de gerçekleştirilen redüksiyon işlemine göre B_4C ’nin belirgin olarak oluştuğu tespit edilmiştir. ~1550 °C’de Gibbs serbest enerji değişimi negatif değere gelmektedir. Bu sıcaklıklarda B_4C oluşumu termodinamik olarak söz konusudur. Ancak 1300 ve 1400 °C’de B_4C pikleri oluşmaya başlamaktadır [208]. SiC pikleri, PVBO’nın kalsinasyonu sırasında porselen krozelerin numune yüzeyine yapışmasından kaynaklı olduğu (SiO_2 karıştığı) düşünülmektedir. Burada en belirgin B_4C pikleri, 1:1 numunesinde gözlemlenmiştir. Yapıda silisyum olması difüzyon artırıcı bir etki yapmaktadır. Ancak SiC oluşumuna neden olması, nihai ürünün saflığını azaltmaktadır. Nispeten diğer numunelerden daha belirgin B_4C oluşması silisyumun varlığından kaynaklı olabilir [234]. Bu numunenin mikroyapısı ve EDS analizi sonucu, Şekil 7.43 ve Şekil 7.44’te gösterilmiştir. B_4C yapılar, morfolojik olarak polihedral, prizma ve çubuk vb. şeklindeki tanelerden oluşmuştur. Çubuk benzeri taneler, <50 μm boyutta iken polihedral şekilli tanelerin boyutları <20 μm ’tür. Farklı morfolojide yapıların oluşması reaktantların yapısından kaynaklı olduğu literatürde ifade edilmiştir. Benzer morfoloji Alizadeh vd. [96] tarafından yapılan çalışmada 1550 °C’de 5 sa. süreyle H_3BO_3 -petrol koku karışımının redüksiyonu sonucunda elde edilmiştir. Bir diğer benzer yapı ise Bigdeloo ve Hadian

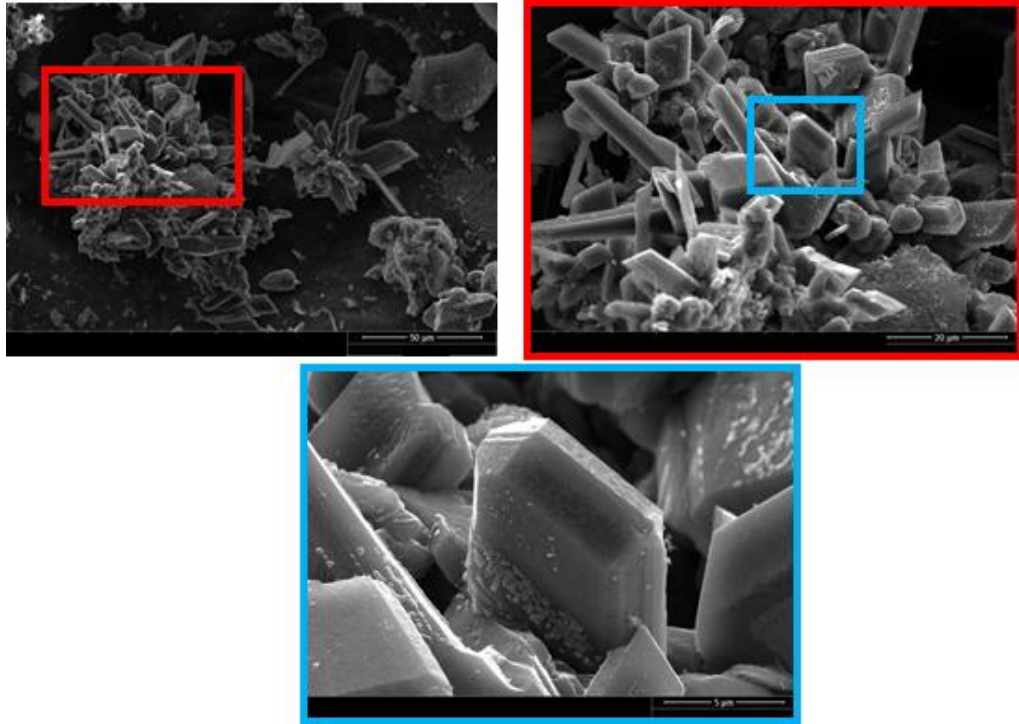
[195] tarafından yapılan çalışmada H_3BO_3 /sitrik asit karışımından elde edilen polimerik başlangıç malzemesinin 600-750 °C’de kalsinasyonu ile elde edilen reaktant malzemenin, 1500 °C’de 2,5 sa. süre ile redüklenmesi sonucunda sentezlenmiştir. Bir başka çalışmada ise Foroughi ve Cheng [200] tarafından H_3BO_3 :Sükroz karışımının kalsinasyonu sonucunda elde edilen reaktantın, 1450 °C’de 2 sa. süreyle redüklenmesiyle elde edilmiştir. Bunun nedeni düşük redüksiyon sıcaklıklarında çekirdeklenme hızının yavaş olmasıdır. Bundan dolayı partiküller tercihi olarak büyüyerek uniform olmayan yapılar oluşmaktadır [200]. Rafi-ud-din vd. [12] tarafından yapılan çalışmada ise H_3BO_3 :Sitrik asit:Gliserin içeren karışımlarda elde edilen polimerik başlangıç malzemesinin kalsinasyon sonrasında reaktant malzemelerin 1350 °C’de 4 sa. süreyle redüklenmesi sonucunda polihedral, oktohedral, çubuk ve iğne şeklinde B_4C yapılar oluşmuştur. Bu yapıların, C/ B_2O_3 mol oranındaki farklılığa bağlı olarak B_2O_3 ’ün buharlaşmasından kaynaklı olduğu belirtilmiştir. B_2O_3 ’ün buharlaşmasıyla B_4C oluşumu gaz-sıvı-katı arayüzeyinde gerçekleşerek iğne şeklinde yapıların oluştuğu ifade edilmiştir. Ayrıca C/ B_2O_3 mol oranının azalmasıyla veya B_2O_3 miktarının artışıyla polihedral şekilli yapılar yerini iğne şeklindeki yapılara bırakmıştır.



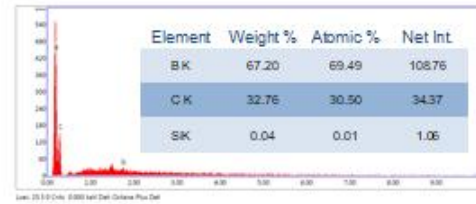
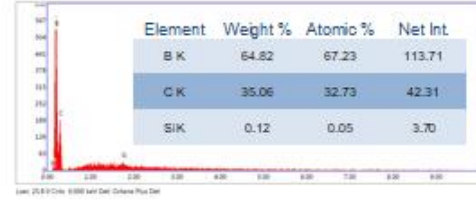
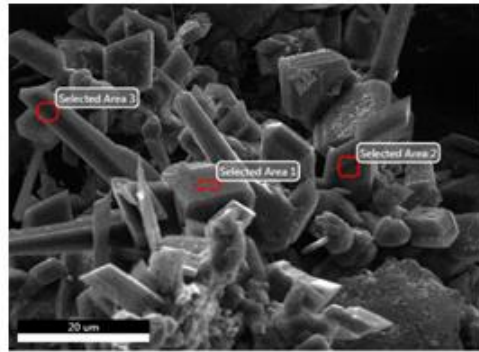
Şekil 7.41 1400 °C’de 5 sa. süre ile farklı başlangıç kompozisyonlarına sahip olan reaktant numunelerin redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürünlerin XRD grafikleri



Şekil 7.42 Şekil 7.41’deki XRD grafiklerinde belirtilen (1) ve (2) nolu alanların büyütülmüş görselleri

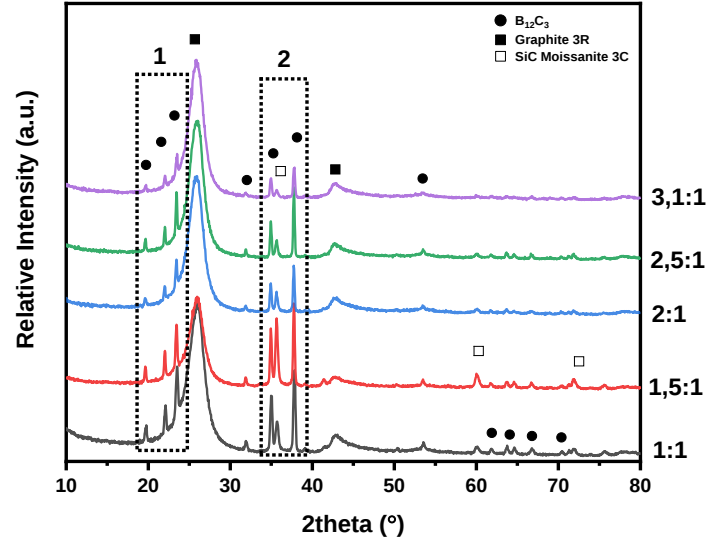


Şekil 7.43 1:1 başlangıç karışım oranına sahip olan reaktant numunenin 1400 °C’de 5 sa. süre ile redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürününe ait FESEM görüntüleri

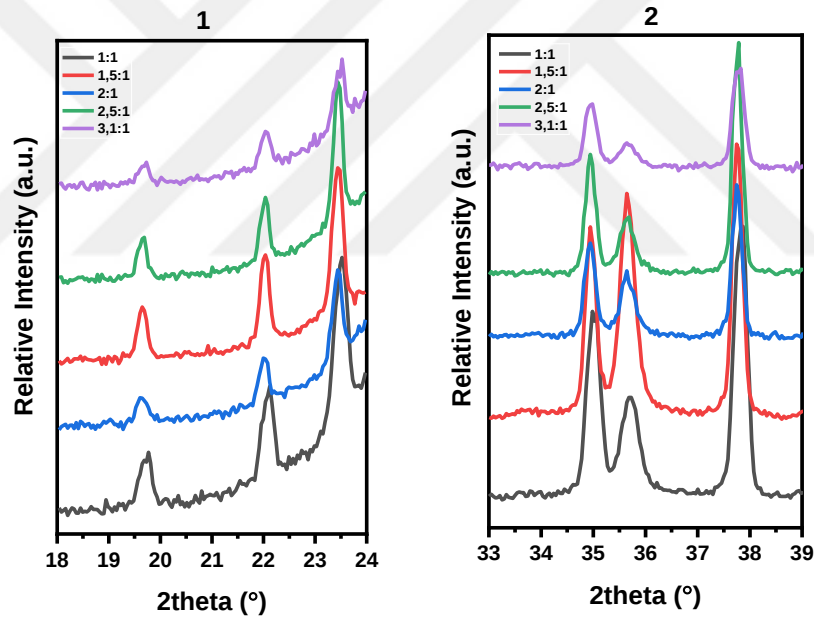


Şekil 7.44 1:1 başlangıç karışım oranına sahip olan reaktant numunenin 1400 °C’de 5 sa. süre ile redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürününe ait FESEM görüntüsü ve EDS analiz sonuçları

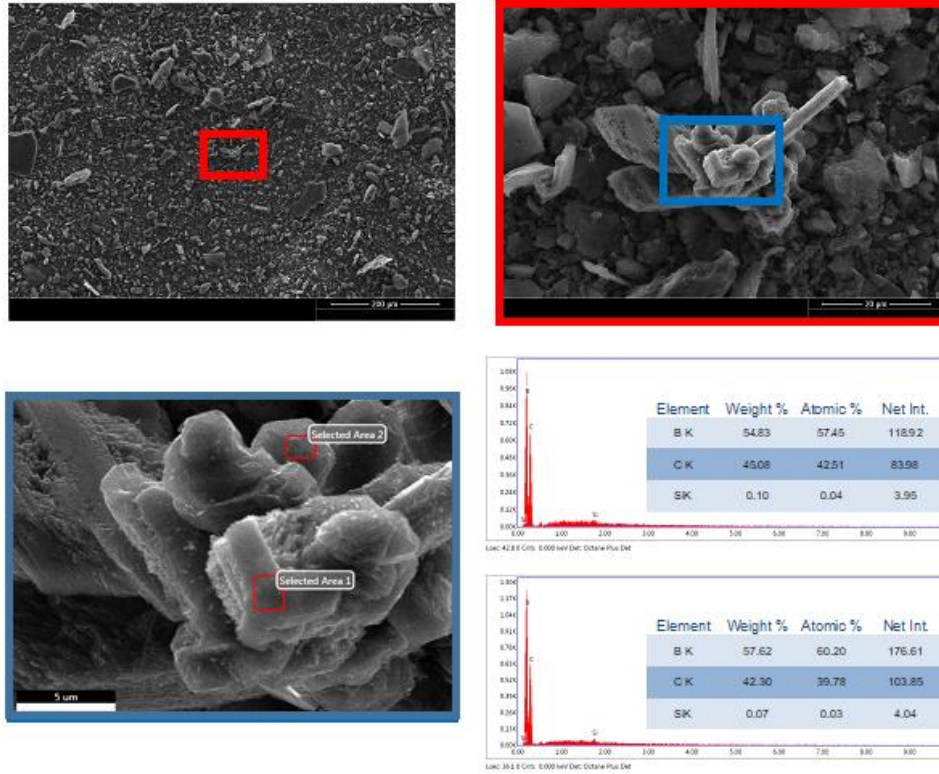
1400 °C’de MA numunelerde karbon pikleri, reaktant numunelerde olduğu gibi yüksek yoğunluktadır (Şekil 7.45 ve Şekil 7.46). Ancak MA numunelerde B₄C piklerinin daha belirgin olduğu gözlemlenmektedir. Bunun sebebi mekanik aktivasyon işlemi ile numunenin yapısının Kakiage et al. [9] tarafından belirtildiği gibi geçişli çift sürekli yapı (transitional bicontinuous structure) olmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Bu reaktant morfolojinin bileşikler arasındaki temas alanlarını, reaksiyon aktivitesini ve çekirdeklenme noktasını artırdığı ifade edilmiştir [9]. Böylelikle göreceli olarak redüksiyon için düşük sıcaklıklarda, B₄C oluşum hızı artacaktır. Bu sebeple B₄C pikleri daha net oluşmuş olabilir. Ayrıca MA numunelerin partikül boyutunun daha küçük olduğu (Şekil 7.47) tespit edilmiştir.



Şekil 7.45 1400 °C’de 5 sa. süre ile farklı başlangıç kompozisyonlarına sahip olan MA numunelerin redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürünlerin XRD grafikleri

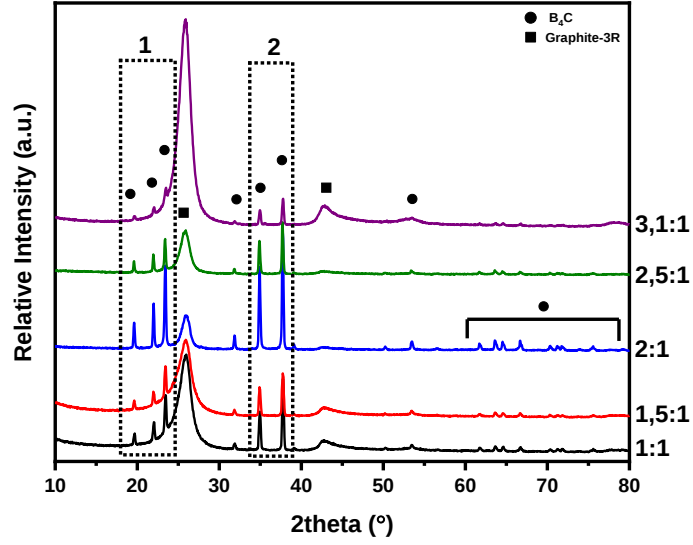


Şekil 7.46 Şekil 7.45’deki XRD grafiklerinde belirtilen (1) ve (2) nolu alanların büyütülmüş görselleri

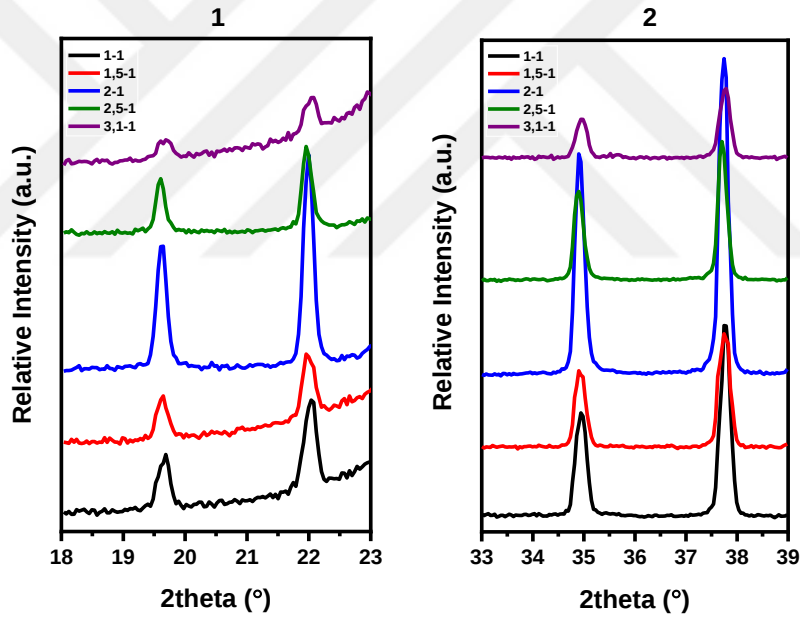


Şekil 7.47 1:1 başlangıç karışım oranına sahip olan MA numunenin 1400 °C’de 5 sa. süre ile redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürününe ait FESEM görüntüsü ve EDS analiz sonuçları

1500 °C’de reaktant numunelerin B₄C pik yoğunlukları, 1400 °C’den daha belirgindir. Özellikle 2:1 ve 2,5:1 numunelerin karbon pik yoğunlukları azalmıştır ve B₄C pik yoğunlukları artmıştır. Bu durum reaktantların redüklenmesi için termodinamik olarak gerekli olan yeterli enerjinin sağlanmasının bir sonucu olabilir. Ayrıca reaksiyonların gerçekleştiği arayüzeyler sıcaklığının etkisiyle farklılık göstermektedir. Buna göre B₂O₃’ün redüksiyona etkisi şu şekildedir. B₂O₃, ~1270 °C’nin üzerindeki sıcaklıklarda gaz formda bulunan B₂O₂’ye indirgenerek ortamdan CO gibi gazların varlığında sistemden uzaklaşmaktadır. Ancak 1487 °C’den yüksek sıcaklıklarda, B₂O₃’ün B₂O₂’ye veya diğer bor altoksitlere dönüşmesinin yanı sıra B₂O₃ de buharlaşmaya başlar ve redüksiyon işlemi doğrudan B₂O₃’ün buharlaşmasına bağlı olarak devam eder. Bundan dolayı 1500 °C’de B₂O₃ ve karbon arasında sıvı-katı arayüzeyinde sentezleme gerçekleşirken ayrıca gaz-katı arayüzeyinde sentezlenmenin gerçekleşmesi beklenmektedir. Sıvı-katı arayüzeyinde küçük ve uniform taneler oluşurken, gaz-katı arayüzeyinde iğne benzeri morfolojiye sahip yapılar oluşmaktadır [209], [235].



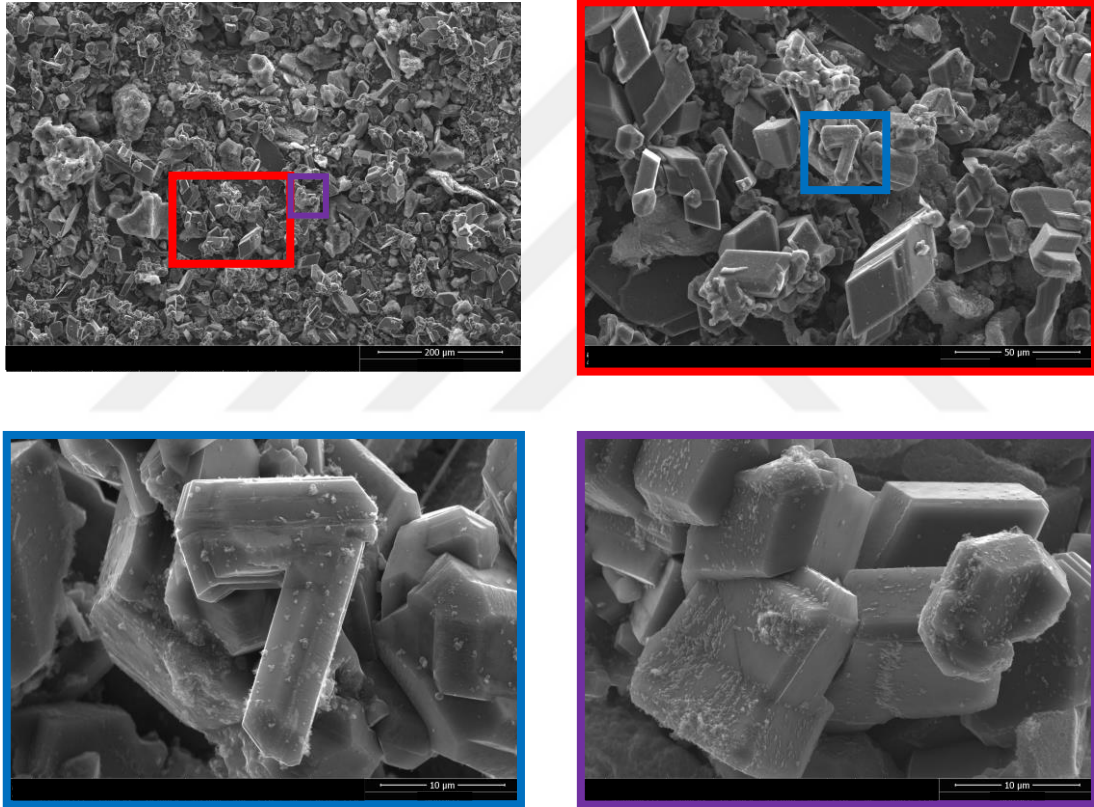
Şekil 7.48 1500 °C’de 5 sa. süre ile farklı başlangıç kompozisyonlarına sahip olan reaktant numunelerin redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürünlerin XRD grafikleri



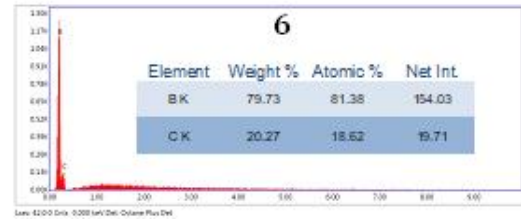
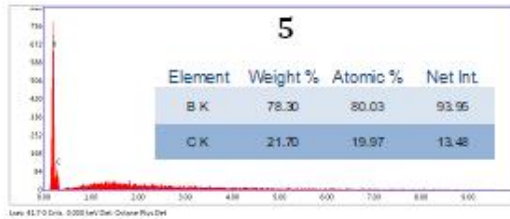
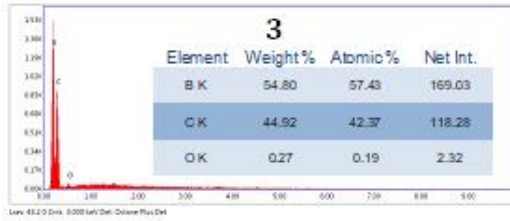
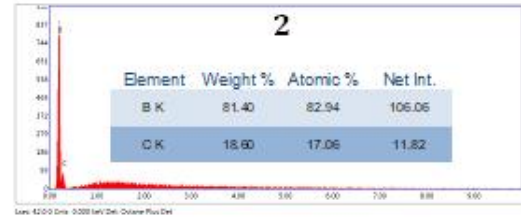
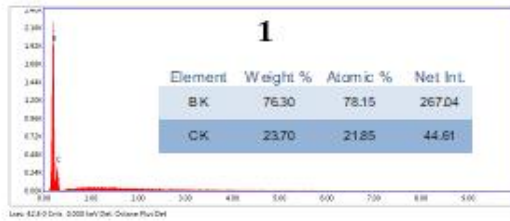
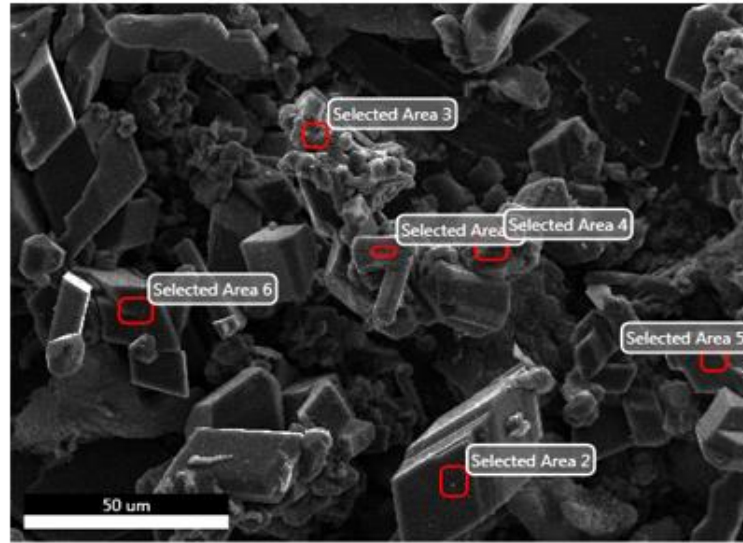
Şekil 7.49 Şekil 7.48’deki XRD grafiklerinde belirtilen (1) ve (2) nolu alanların büyütülmüş görselleri

2:1 (Şekil 7.50) ve 2,5:1 (Şekil 7.52) oranındaki numunelerin morfolojisi incelendiğinde polihedral (prizma vb.) şekilli farklı formlarda <20 µm’den taneler tespit edilmiştir. 2,5:1 numunelerde <3 µm boyutta taneler de oluşmuştur (Şekil 7.53). 2:1 numunenin EDS analizi yapıldığında polihedral şekilli tanelerin kompozisyon olarak B₄C içeriğine yakın olduğu tespit edilmiştir (Şekil 7.51). 2,5:1 numunede ise dikdörtgen prizması

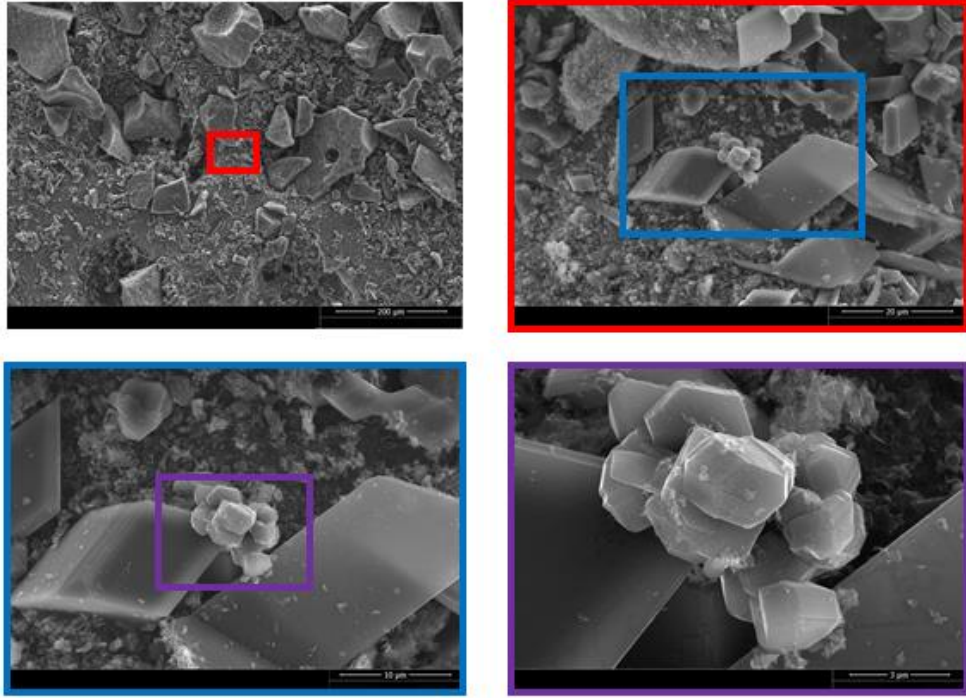
şeklindeki tanelerde B_4C içeriğini aşan oranda karbon bulunmaktadır (Şekil 7.53-2. alan). Bunun sebebi, B_4C 'nin tam olarak dönüşmemesi ve yapıda karbon kalması veya tanelerin yüzeyinde karbon tabakasının oluşması olabilir. Ancak diğer polihedral ve prizma şeklindeki tanelerin içeriği B_4C kompozisyonuna yakındır (Şekil 7.53-1. ve 3. alanlar). Farklı başlangıç kompozisyonuna sahip olmalarına rağmen kalsinasyon aşamasında birbirine yakın C/B_2O_3 mol oranına sahip olan numunelerde benzer tane yapıları elde edilmiştir. Böylelikle farklı başlangıç kompozisyonuna sahip numunelerin kalsinasyon işlemi ile korelasyonu sağlanabilir. Morfolojik olarak bütün numunelerde C ve B_2O_3 dağılımının uniform olmaması, nihai ürünün morfolojisinin heterojen olmasının nedeni olabilir.



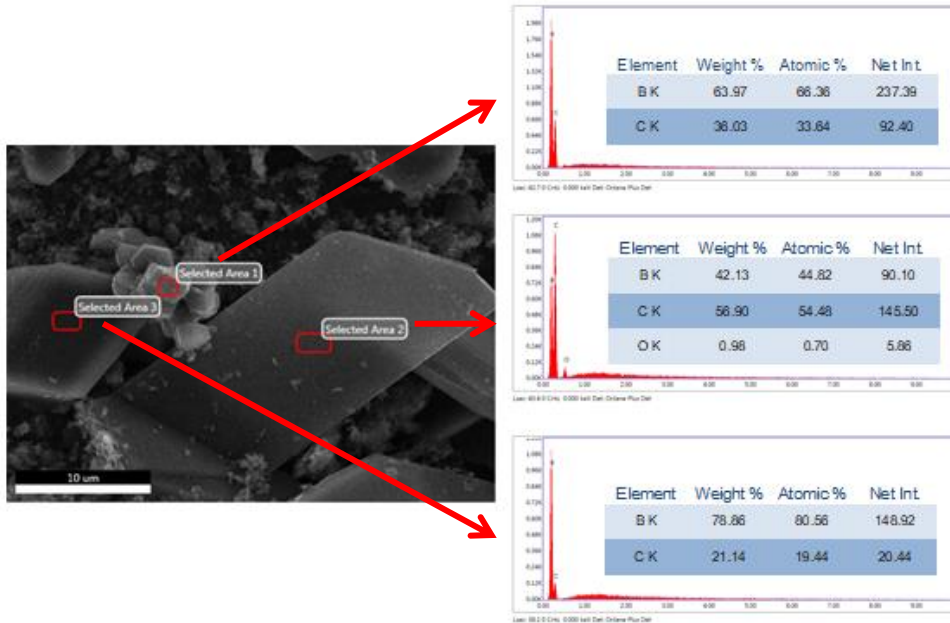
Şekil 7.50 2:1 başlangıç karışım oranına sahip olan reaktant numunenin 1500 °C’de 5 sa. süre ile redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürününe ait FESEM görüntüleri



Şekil 7.51 2:1 başlangıç karışım oranına sahip olan reaktant numunenin 1500 °C’de 5 sa. süre ile redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürününe ait FESEM görüntüsü ve EDS analiz sonuçları



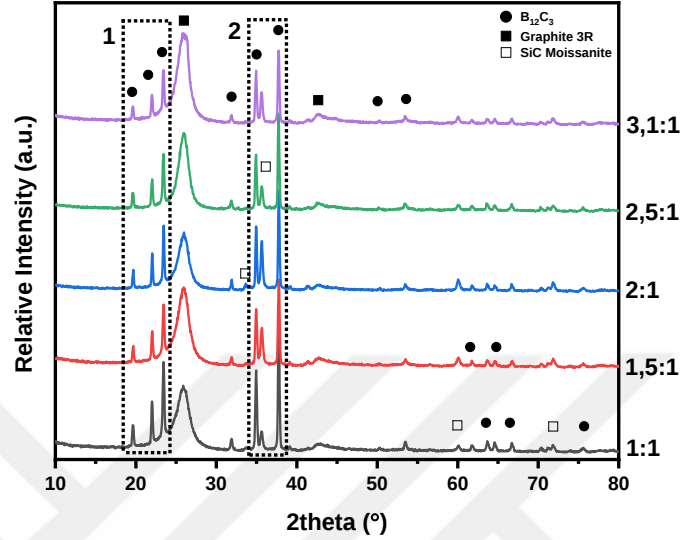
Şekil 7.52 2,5:1 başlangıç karışım oranına sahip olan reaktant numunenin 1500 °C'de 5 sa. süre ile redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürününe ait FESEM görüntüleri



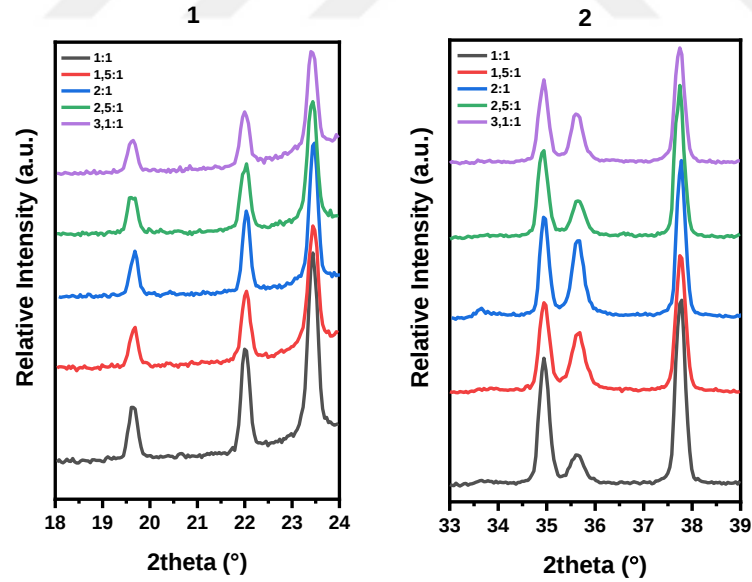
Şekil 7.53 2,5:1 başlangıç karışım oranına sahip olan reaktant numunenin 1500 °C'de 5 sa. süre ile redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürününe ait FESEM görüntüsü ve EDS analiz sonuçları

1500 °C'de mekanik aktivasyon işlemi ile B₄C fazı daha belirgin hâle gelmiştir (Şekil 7.54 ve Şekil 7.55). Nihai üründeki SiC fazı, mekanik aktivasyon işlemi ile yapıya

karışan SiO_2 ile karbonun indirgenmesi sonucunda oluşmuştur. SiC fazının varlığı, karbon fazının azalmasına neden olabilir. Reaktant morfolojisinin değişmesi ile reaksiyon aktivitesi ve çekirdeklenme noktaları artmakta ve böylelikle daha yoğun B_4C oluşumu gerçekleşmektedir.



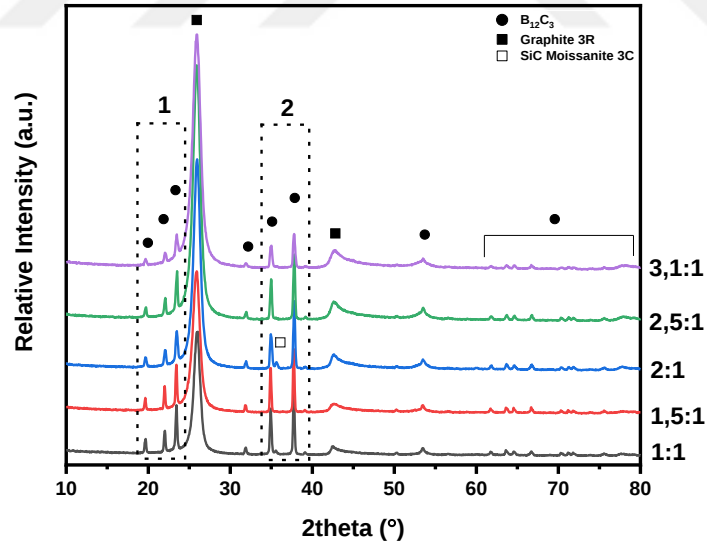
Şekil 7.54 1500 °C’de 5 sa. süre ile farklı başlangıç kompozisyonlarına sahip olan MA numunelerin redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürünlerin XRD grafikleri



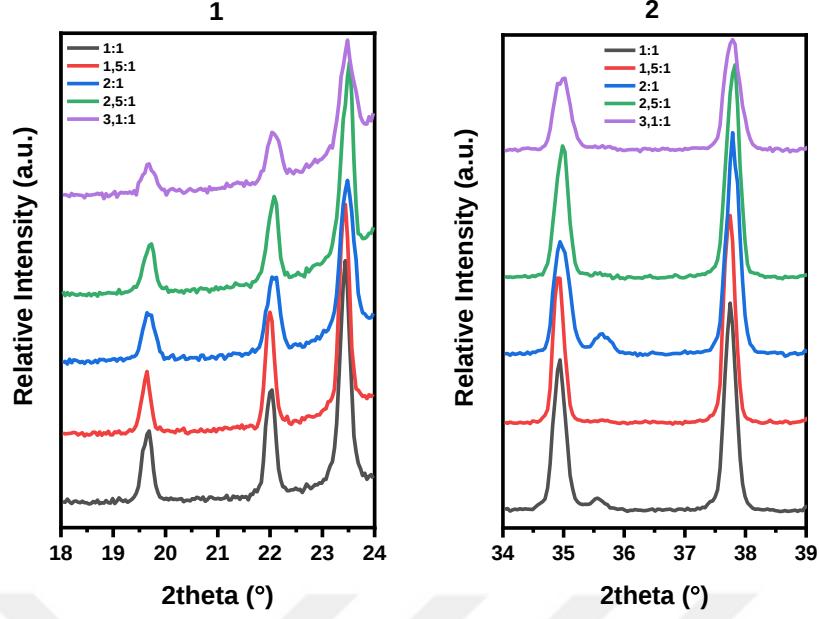
Şekil 7.55 Şekil 7.54’deki XRD grafiklerinde belirtilen (1) ve (2) nolu alanların büyütülmüş görselleri

1600 °C’de reaktant (Şekil 7.56 ve Şekil 7.57) ve MA numunelerde (Şekil 7.60 ve Şekil 7.61) yüksek yoğunluklu karbon pikleri bulunmaktadır. Bu durum reaksiyon alanında

B_2O_3 kaybının hızlanmasına bağlı olabilir. Sinha vd. [11] tarafından yapılan çalışmada B_2O_3 'ün kısmi basıncı 1127 °C'de $2,34 \times 10^{-1}$ Pa iken, 1527 °C'de ise $4,01 \times 10^2$ Pa olarak ölçülmüştür. Benzer şekilde redüksiyon sırasında oluşan bor altoksitlerin kısmi basınçları da sıcaklığın etkisiyle artmaktadır (P_{BO} için $9,59 \times 10^{-2}$ Pa (1127 °C'de), $1,35 \times 10^2$ Pa (1527 °C'de); P_{B_2O} için $4,85 \times 10^{-1}$ Pa (1127 °C'de), $4,40 \times 10^2$ Pa (1527 °C'de)'dir [11]}. Reaksiyon sonucunda ortaya çıkan CO gazının (P_{CO} için $3,61 \times 10^2$ Pa (1127 °C'de), $7,40 \times 10^4$ Pa (1527 °C'de) [11]) basıncının artış göstermesi, B_2O_3 'ün altoksit forma dönüşmesi durumunda süpürücü etki yapmaktadır. Fırın çalışma koşulları her bir redüksiyon prosesi için aynıdır. Diğer sıcaklıklarda olduğu gibi 1600 °C ve 1700 °C'lerde fırın ısıtma hızı 15 °C/dk'dır. Bu durum her bir redüksiyon işlemi sırasında ısıtma hızına bağlı olarak son ürün üzerinde ortaya çıkacak olumlu ve olumsuz sonucu değerlendirmeyi engellemektedir. Ancak B_2O_3 'ün davranışının son ürüne etkileri gözlemlenebilmektedir. 1600 °C'de MA numunelerde B_4C pik yoğunluğu göreceli olarak daha yüksek olmasına rağmen, numunelerin (B_2O_3 'ün sıcaklık ile ilişkisine bağlı olarak) B_4C oranının 1500 °C'de sentezlenen nihai ürünlere göre daha düşük olduğu söylenebilir.

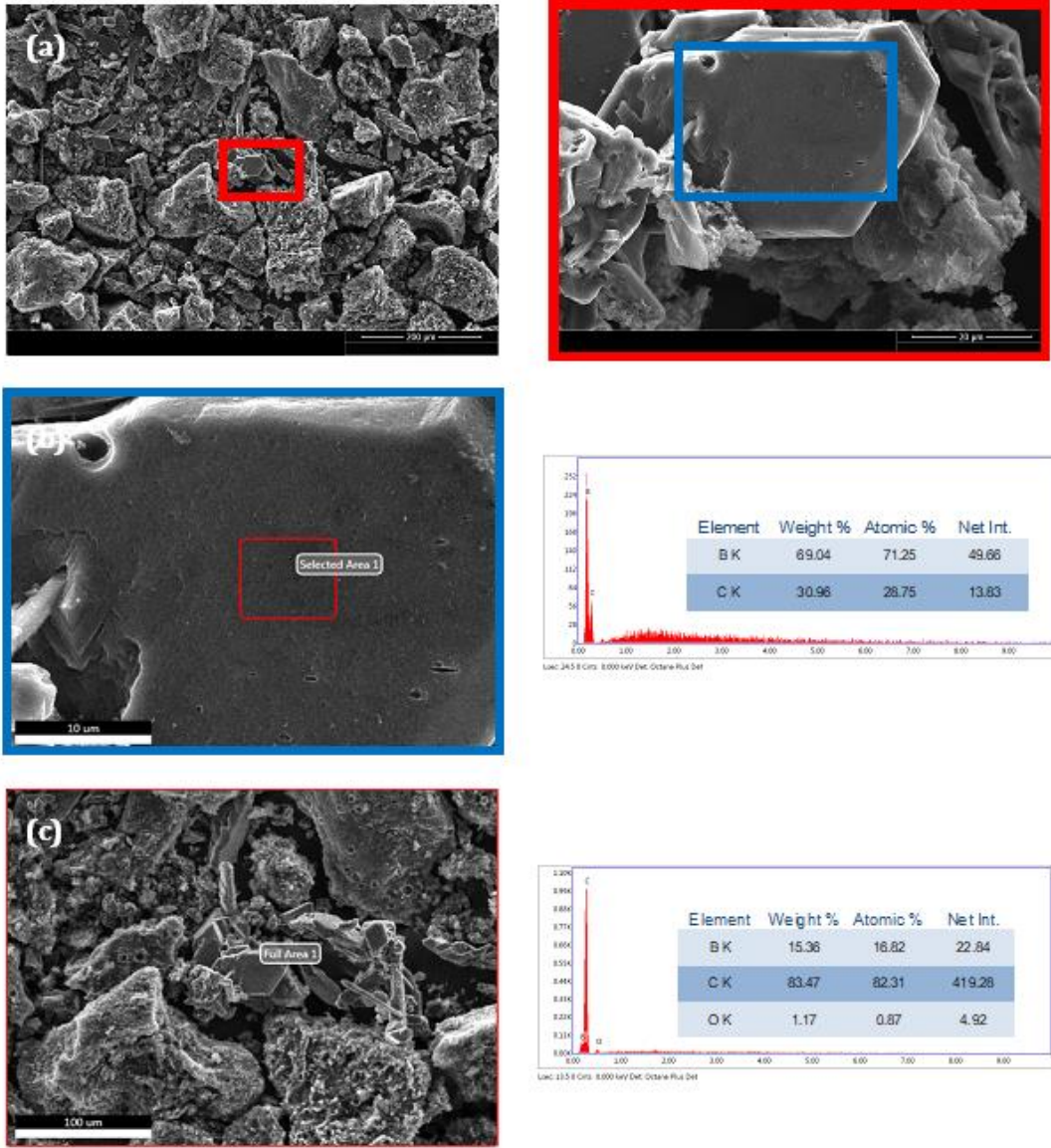


Şekil 7.56 1600 °C'de 5 sa. süre ile farklı başlangıç kompozisyonlarına sahip olan reaktant numunelerin redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürünlerin XRD grafikleri

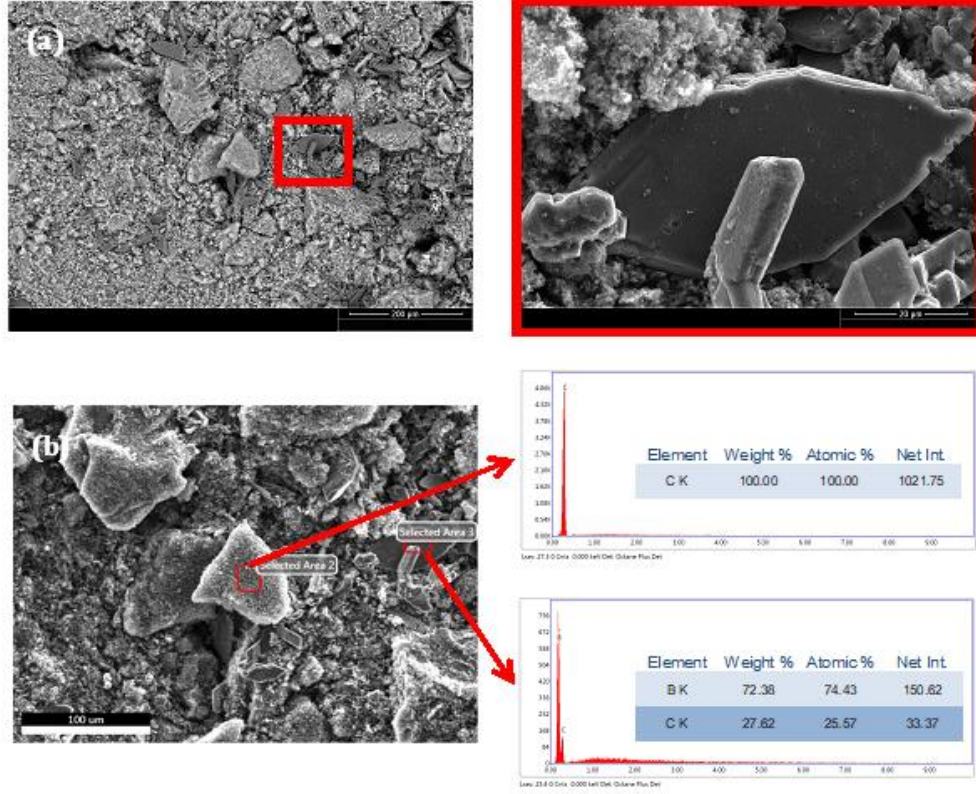


Şekil 7.57 Şekil 7.56'daki XRD grafiklerinde belirtilen (1) ve (2) nolu alanların büyütülmüş görselleri

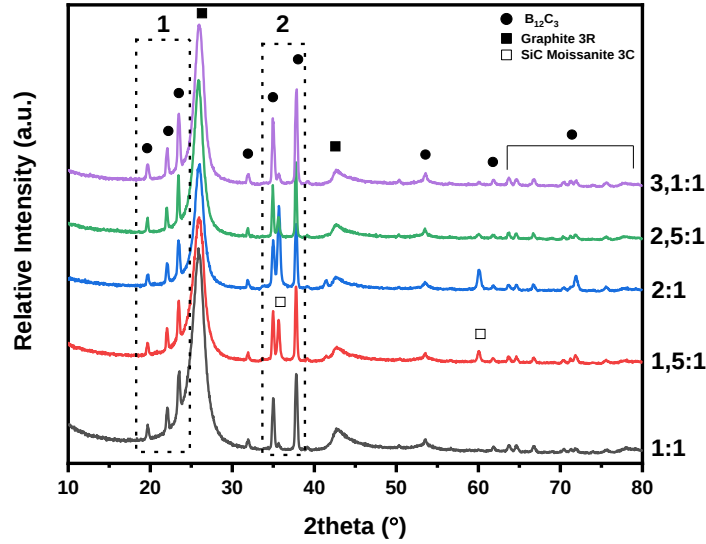
1600 °C'de 2:1 (Şekil 7.58) ve 2,5:1 (Şekil 7.59) oranlarına sahip numunelerin FESEM görüntüleri incelenmiş ve belirli noktalara EDS analizi yapılmıştır. 2:1 oranındaki numunede <50 µm boyutta kaba polihedral taneler oluşmuştur. EDS analizi sonucuna göre bu numunelerin B₄C olduğu söylenebilir. Ancak bu numunelerde serbest karbon da bulunmaktadır. Şekil 7.58 (c)'deki belirtilen mikroyapıdaki alana EDS analizi yapıldığında %15,36 oranında bor ve %83,47 oranında karbon tespit edilmiştir. XRD analizinde de yüksek oranda karbon içermesi redüksiyon sonucunda B₄C dönüşümünün düşük seviyede olduğunun göstergesidir (Bir kısım karbon içeriği, EDS analizi sırasında kullanılan karbon banttıan gelebilir). 2,5:1 oranındaki numunede <50 µm boyutta kaba polihedral taneler oluşmuştur. Şekil 7.59 (b)'de belirtilen EDS sonucunda B₄C fazının oluştuğu görülmektedir. Ayrıca B₄C'ye dönüşmeyen karbon da tespit edilmiştir.



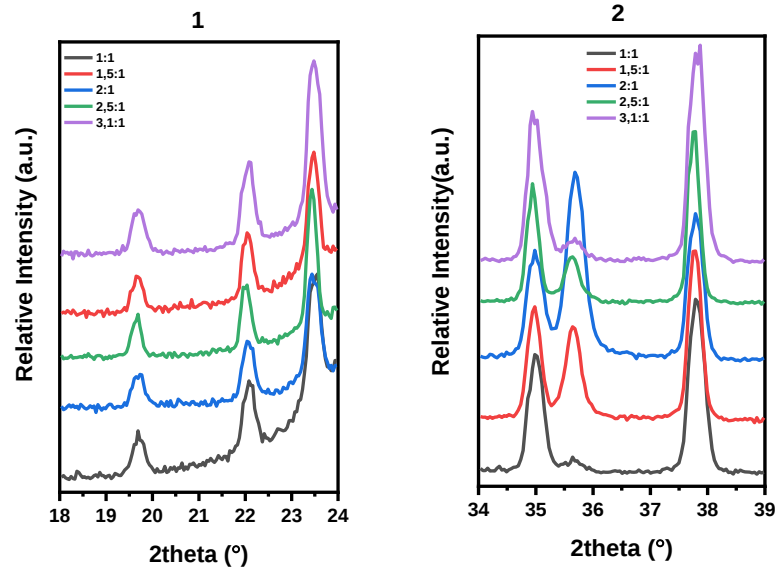
Şekil 7.58 2:1 başlangıç karışım oranına sahip olan reaktant numunenin 1600 °C’de 5 sa. süre ile redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürününe ait (a) FESEM görüntüsü (b) ve (c) FESEM görüntüleri ve EDS analizleri (alan ve bölge)



Şekil 7.59 2,5:1 başlangıç karışım oranına sahip olan reaktant numunenin 1600 °C'de 5 sa. süre ile redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürününe ait (a) FESEM görüntüsü ve (b) FESEM görüntüsü ve EDS analizleri (alan)



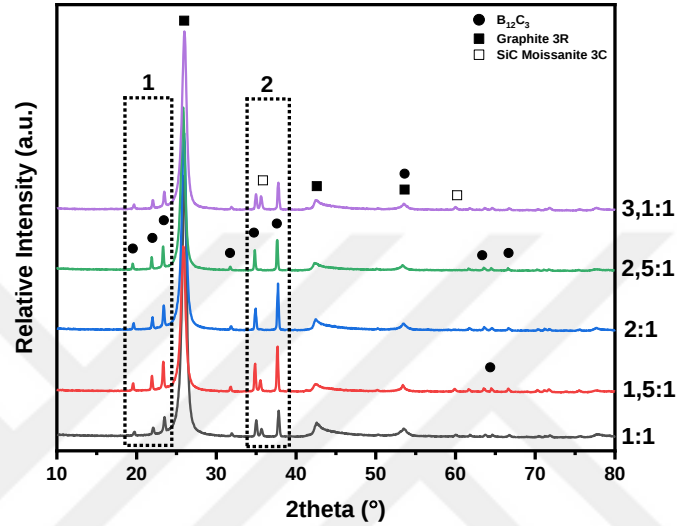
Şekil 7.60 1600 °C'de 5 sa. süre ile farklı başlangıç kompozisyonlarına sahip olan MA numunelerin redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürünlerin XRD grafikleri



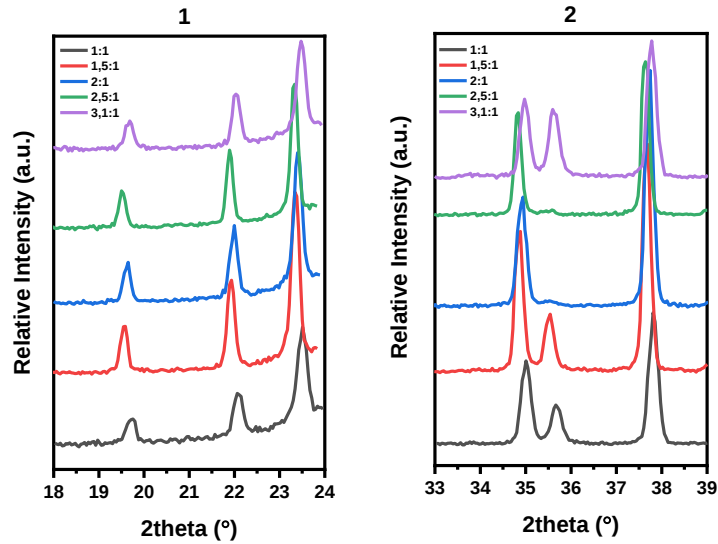
Şekil 7.61 Şekil 7.60'daki XRD grafiklerinde belirtilen (1) ve (2) nolu alanların büyütülmüş görselleri

1700 °C'de redüksiyon işlemleri sonucunda B₄C pikleri gözlemlenmiştir (Şekil 7.62 ve Şekil 7.63). Reaktant numunenin B₄C pikleri MA numuneden daha belirgindir (7.66 ve Şekil 7.67). Ancak yüksek yoğunlukta karbon piki her iki numune grubunda da bulunmaktadır. Bunun sebebi kompozisyonlarda yeterli miktarda bor olmamasından kaynaklanmaktadır. XRD analizi sonucunda yüksek yoğunlukta karbon pikinin olmasından dolayı B₄C piklerinin daha anlaşılır şekilde görülmesi amacıyla ayrıca belirtilmiştir (Şekil 7.63). Bu grafiklerde 1,5:1 ve 2:1 oranındaki kompozisyonlarda B₄C piklerinin yoğunluğunun görece daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. XRD analizinde gözlemlenen diğer faz ise SiC'dir. SiC, impürite olarak yapıda bulunmaktadır. PVBO numune kalsinasyon işlemi sırasında erir ve porselen krozeyle yapışır. Bundan dolayı SiO₂, reaktant malzemenin yapısına karışmaktadır. SiO₂'nin B₂O₃'e göre karbon ile daha düşük sıcaklıklarda indirgenmesi sonucunda SiC oluşmaktadır. Ancak SiC, malzemenin safsızlığını azaltmaktadır. Bu sebeple morfolojik olarak 2:1 oranındaki kompozisyon incelenmiştir (Şekil 7.64). EDS analizinde nihai ürünün, karbon ve B₄C yapısından oluştuğu gözlemlenmiştir (Şekil 7.65). B₄C yapılar, polihedral ve plaka şeklindedir. Polihedral şekillerin sıvı-katı arayüzeyinde oluşan reaksiyonlar sonucunda oluştuğu öngörülmektedir. Polihedral şekilli B₄C yapıların tane boyutunun <20 µm olması bunun bir göstergesidir. Ayrıca ~50 µm boyutunda kaba taneler de bulunmaktadır. Mikroyapıda farklı boyutlarda ve formlarda tanelerin olması, B₄C

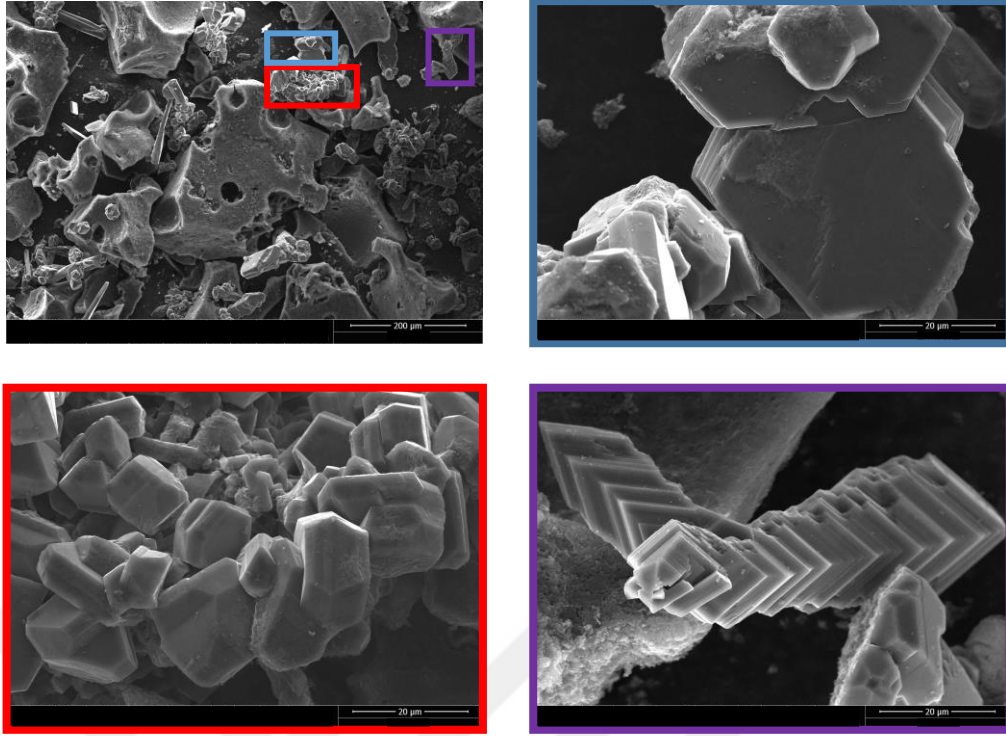
oluşum mekanizmalarından kaynaklıdır. Reaktant numunelerin redüksiyonu sonrasında tanelerin genellikle aglomere şeklinde olduğu, tanelerin kabalaşması durumunda ise aglomerasyonun olmadığı gözlemlenmiştir. 1700 °C’deki MA numunede ise >50 µm taneler olsa da genellikle <10 µm aglomere olmamış tanelerden oluştuğu tespit edilmiştir (Şekil 7.68). EDS analizine göre kaba ve küçük tanelerin B₄C fazı olduğu ifade edilebilir. Ancak belirli bir oranda serbest karbon da bulunmaktadır.



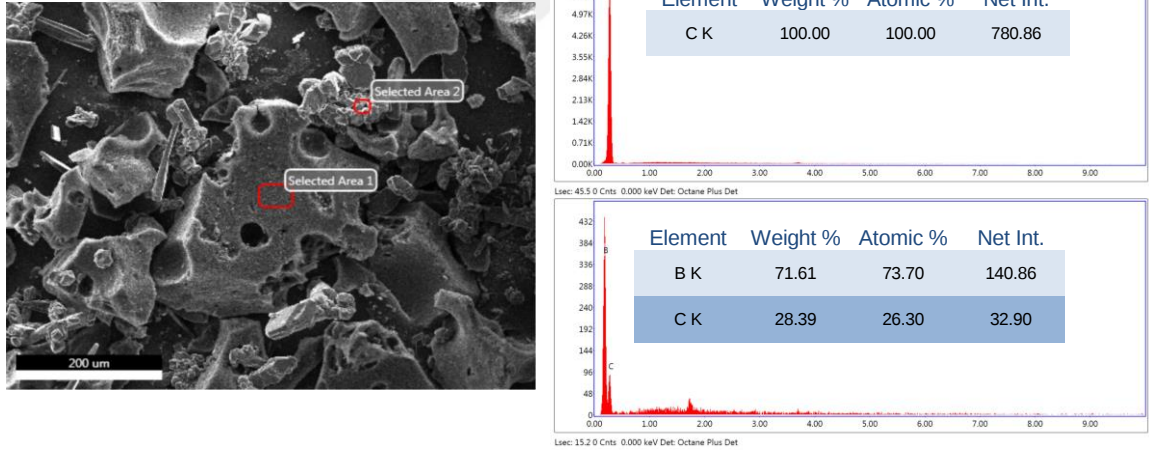
Şekil 7.62 1700 °C’de 5 sa. süre ile farklı başlangıç kompozisyonlarına sahip olan reaktant numunelerin redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürünlerin XRD grafikleri



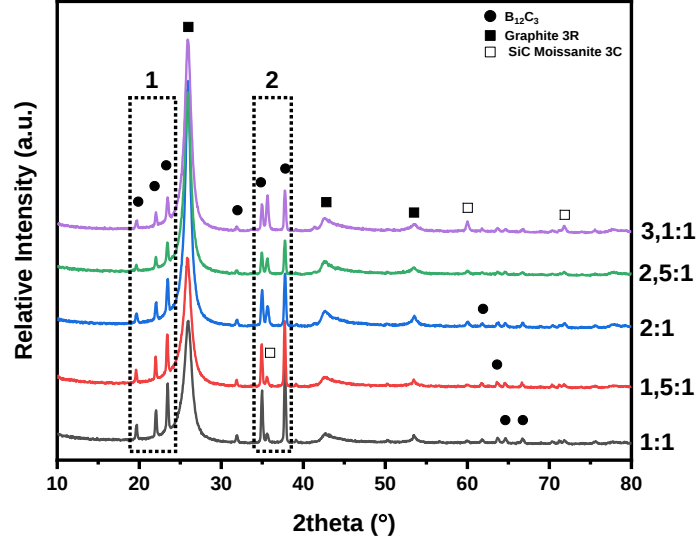
Şekil 7.63 Şekil 7.62’deki XRD grafiklerinde belirtilen (1) ve (2) nolu alanların büyütülmüş görselleri



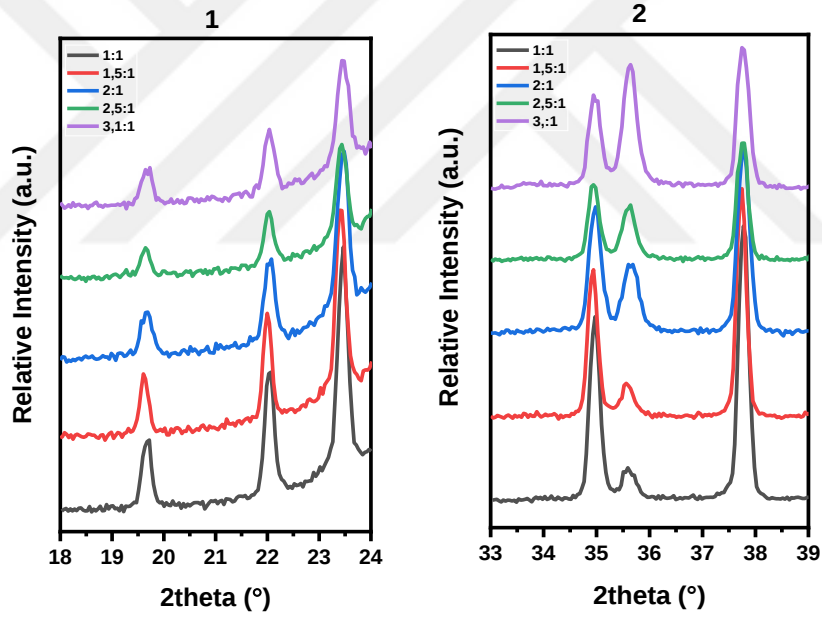
Şekil 7.64 2:1 başlangıç karışım oranına sahip olan reaktant numunenin 1700 °C’de 5 sa. süre ile redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürününe ait FESEM görüntüleri



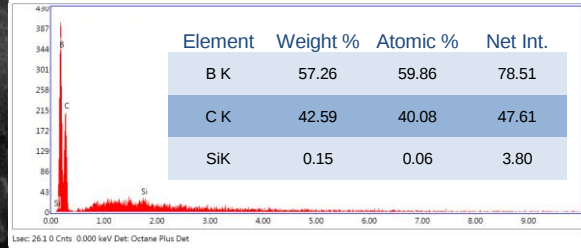
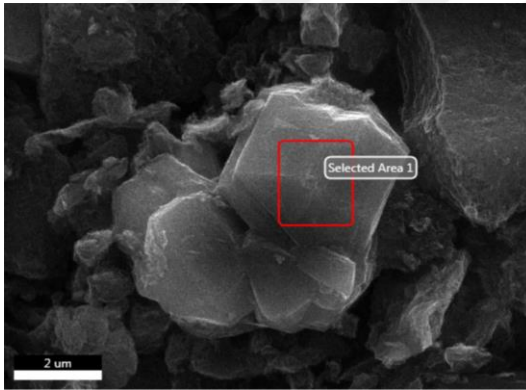
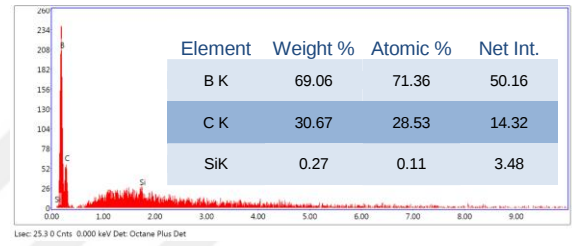
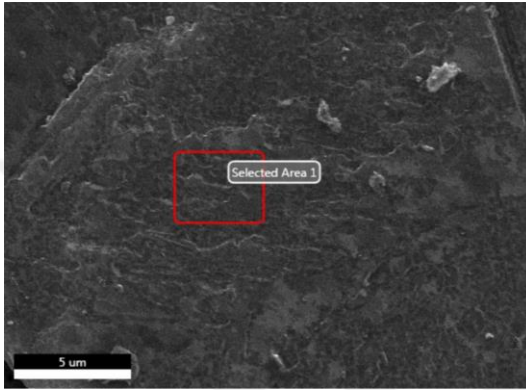
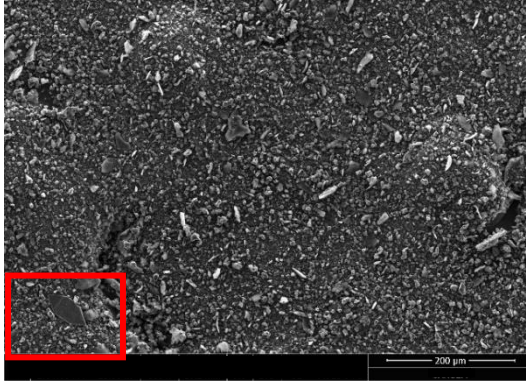
Şekil 7.65 2:1 başlangıç karışım oranına sahip olan reaktant numunenin 1700 °C’de 5 sa. süre ile redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürününe ait FESEM görüntüsü ve EDS analiz sonuçları



Şekil 7.66 1700 °C’de 5 sa. süre ile farklı başlangıç kompozisyonlarına sahip olan MA numunelerin redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürünlerin XRD grafikleri



Şekil 7.67 Şekil 7.66’deki XRD grafiklerinde belirtilen (1) ve (2) nolu alanların büyütülmüş görselleri

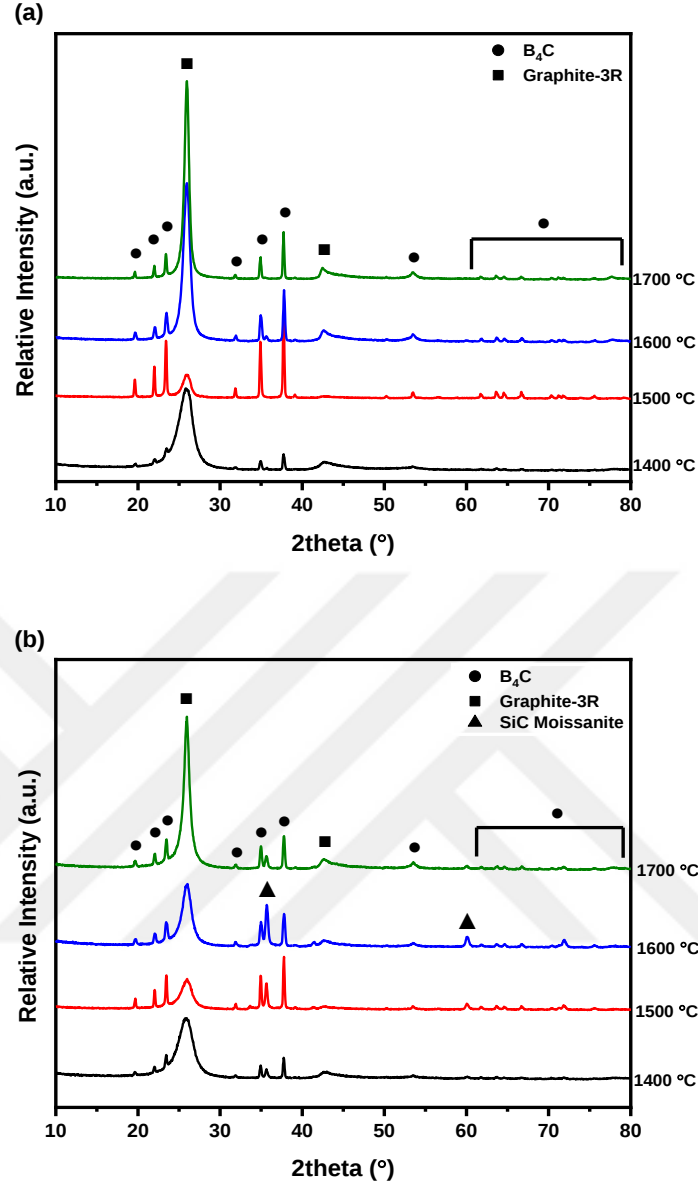


Şekil 7.68 1:1 başlangıç karışım oranına sahip olan MA numunenin 1700 °C’de 5 sa. süre ile redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürününe ait FESEM görüntüsü ve EDS analiz sonuçları

7.2.9 Kompozisyonlara Göre Redüksiyon Çalışmalarının Karşılaştırılması

7.2.9.1 2:1 Numunelerin Farklı Sıcaklıklarda Redüksiyonu

1400-1700 °C sıcaklık aralığında reaktant ve MA numunelerden B₄C sentezlenmiştir. Ancak her iki numune grubunda da yüksek yoğunlukta karbon piki vardır (Şekil 7.69). Bu durum hammadde karışımındaki B₂O₃ miktarının yetersiz olmasına bağlı olabilir. Karbon pik yoğunluklarının özellikle 1500 °C'den yüksek sıcaklıklarda belirginleşmesi, B₂O₃'ün reaksiyon bölgesinden bor altoksit forma dönüşümünün hızlanmasından kaynaklı olabilir. Buna göre 1500 °C'de göreceli olarak karbon piklerinin yoğunluğu en düşük seviyedir. Bunun sebebi B₂O₃'ün dönüşüm hızının, 1600 ve 1700 °C'ye göre daha yavaş olması olabilir. 1500 °C'de B₂O₃'ün dönüşüm hızının yavaş olması genellikle karbon ve B₂O₃ partikülleri arasında reaksiyonların katı-sıvı arayüzeyinde gerçekleşmesini sağlayabilir. 1500 ve 1600 °C'de elde edilen nihai ürünlerin ortalama tane boyutları birbirine yakındır (1500 °C'de 15,4 µm; 1600 °C'de 14,3 µm). Ancak tanelerin boyutsal olarak homojen dağılmadığı gözlemlenmiştir. Bu durum da tanelerin katı-sıvı arayüzeyinde gerçekleştiğinin bir diğer göstergesidir. Tane yapıları polihedral, prizma ve çubuk şeklindedir. EDS analizi yapıldığında (Şekil 7.51 ve Fig 7.58), bu yapıların B₄C olduğu ifade edilebilir. Ancak 1600 °C'de sentezlenen nihai ürünün yapısındaki B₄C taneler, yoğun karbon tabaka arasındadır ve bundan dolayı yeterli B₄C dönüşümünün olmadığı söylenebilir. Ayrıca mekanik aktivasyon olan numunelerde SiC piklerine de rastlanılmıştır. Bunun nedeni mekanik aktivasyon işleminin agat değirmen ve bilyada uygulanmasıdır. Bilya ağırlıklarında azalma ve hazne yüzeyinde görece küçük aşınma gözlemlenmiştir. Agat yapıdan geçen SiO₂, karbon ile redüklenerek SiC'ye dönüşmüştür.

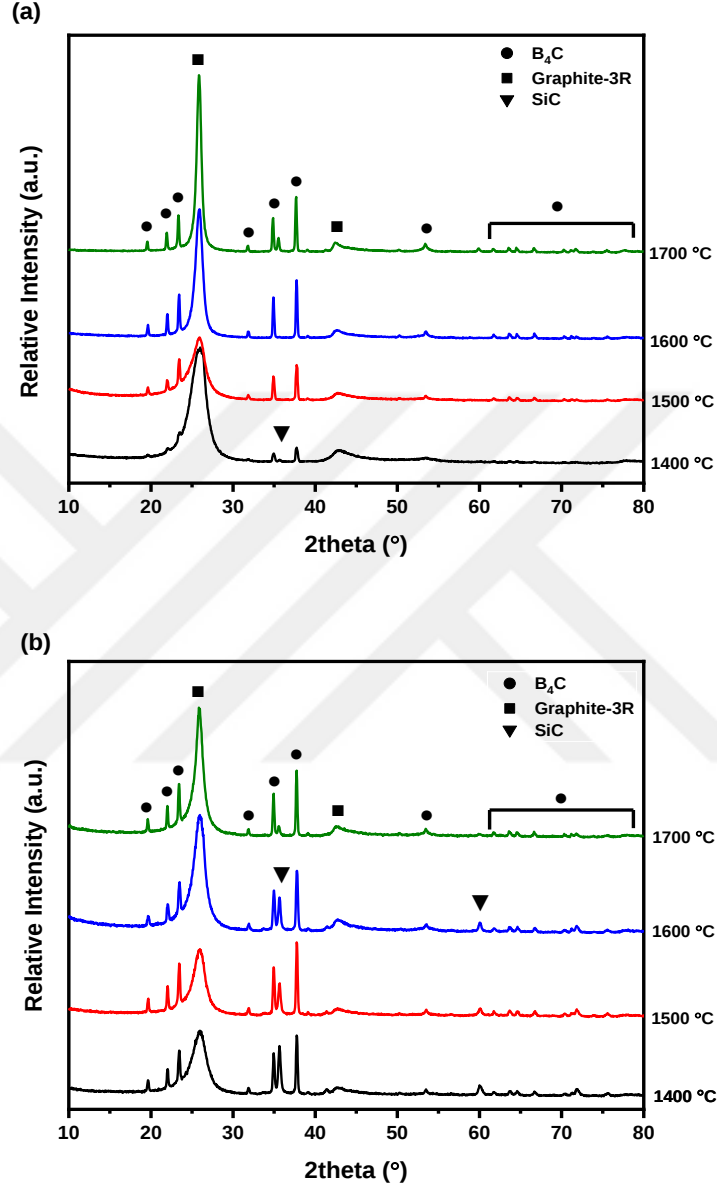


Şekil 7.69 2:1 başlangıç karışım oranına sahip olan numunelerin 1400-1700 °C’de 5 sa. süre ile redüklenmesi sonucunda elde edilen nihai ürünlerine ait XRD grafikleri (a) reaktant ve (b) MA

7.2.9.2 1,5:1 Numunelerin Farklı Sıcaklıklarda Redüksiyonu

1,5:1 kompozisyonuna sahip reaktant ve MA numunelerin 1400-1700 °C’de redüksiyonu sonucundaki elde edilen nihai ürünlerin XRD grafiği incelendiğinde, MA numunelerden elde edilen nihai ürünlerde B₄C piklerin daha belirgin olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 7.70). Bunun sebebi, mekanik aktivasyon işlemi ile reaktantlar arasında temas alanlarının artması olabilir. Ayrıca yapıda gözlemlenen SiC piklerinin

sebebi olan silisyumun, yapı içerisinde reaksiyonu hızlandırıcı etkisi olabilir. SiO_2 ile karbonun redüksiyonu ile karbon miktarının bir kısmı SiC 'ye dönüşmektedir ve yapıdaki serbest karbon miktarı azalmaktadır.

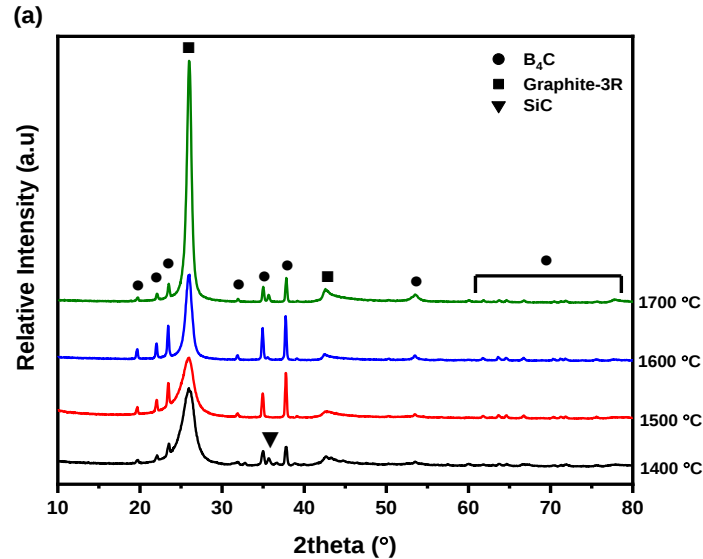


Şekil 7.70 1,5:1 başlangıç karışım oranına sahip olan numunelerin 1400-1700 °C'de 5 sa. süreyle redüklenmesi sonucunda elde edilen nihai ürünlerine ait XRD grafikleri (a) reaktant ve (b) MA

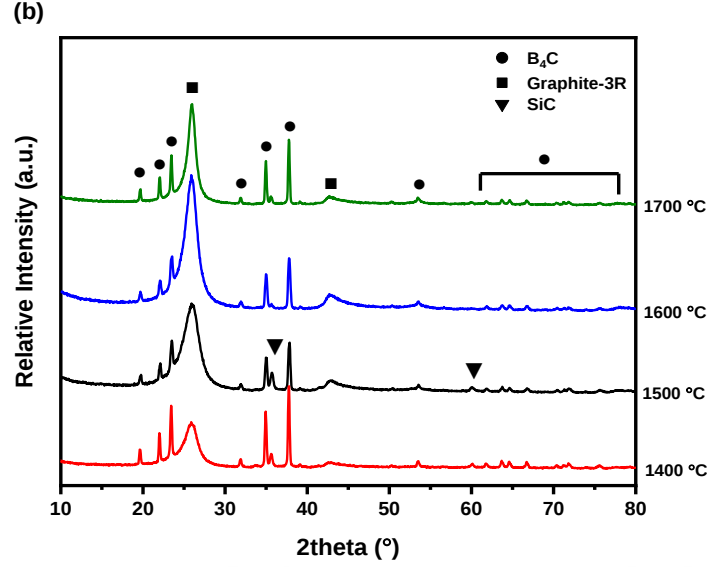
7.2.9.3 1:1 Numunelerin Farklı Sıcaklıklarda Redüksiyonu

1:1 kompozisyonuna sahip numunelerin 1400-1700 °C'de redüksiyonu sonucunda, MA numunelerden elde edilen nihai ürünlerin XRD grafiğinde B_4C piklerinin daha belirgin

olduğu tespit edilmiştir (Şekil 7.71). 1,5:1 ve 2:1 kompozisyonuna sahip numunelerde olduğu gibi karbon piklerinin yoğunluğu sıcaklığın artışı ile artmıştır. 1400 °C’de reaktant numunelerin mikroyapıları incelendiğinde polihedral, prizma ve çubuk şeklinde yapılar oluşmuştur ve ortalama tane boyutları 7 µm civarındadır. Aynı sıcaklıkta MA numunenin mikroyapısı incelendiğinde ise; benzer yapıların olduğu ve ortalama tane boyutunun 4 µm olduğu tespit edilmiştir. Bu yapıların EDS analiz sonucuna göre B₄C olduğu ifade edilebilir. Ayrıca yapıya karışan SiC miktarının düşük miktarda olduğu gözlemlenmiştir. EDS analizinde MA numunelerin yapısında önemli miktarda karbon bulunmuştur. 1700 °C’de MA numunenin FESEM analizi incelendiğinde, görece daha uniform bir yapı gözlemekte olup polihedral ve çubuk şeklinde yapılar oluşmuştur. Ortalama tane boyutu 5 µm civarında olmasına rağmen çok büyük boyutlu B₄C tanelerin olduğu gözlemlenmiştir. Yapılan EDS analizinde bu yapıların B₄C olduğu tespit edilmiştir. Bu yapıların oluşmasının sebebi; karbon-B₂O₃ arayüzeyinde büyümenin gerçekleşmesi olabilir. Weimer vd. [201] tarafından yapılan çalışmada 1700 °C’de çekirdeklenme-büyüme hızı katsayısının artışına bağlı olarak B₄C tanelerinin boyutunun küçüldüğü belirtilmiştir. Benzer olarak Kobahashi vd. [209] sentezleme sıcaklığının artması ile tane boyutunun azaldığını tespit etmiştir. Yapmış olduğumuz çalışmada da tane boyutu sıcaklığın artışı ile azalmıştır.



Şekil 7.71 1:1 başlangıç karışım oranına sahip olan numunelerin 1400-1700 °C’de 5 sa. süreyle redüklenmesi sonucunda elde edilen nihai ürünlerine ait XRD grafikleri (a) reaktant ve (b) MA



Şekil 7.71 1:1 başlangıç karışım oranına sahip olan numunelerin 1400-1700 °C’de 5 sa. süreyle redüklenmesi sonucunda elde edilen nihai ürünlerine ait XRD grafikleri (a) reaktant ve (b) MA (devamı)

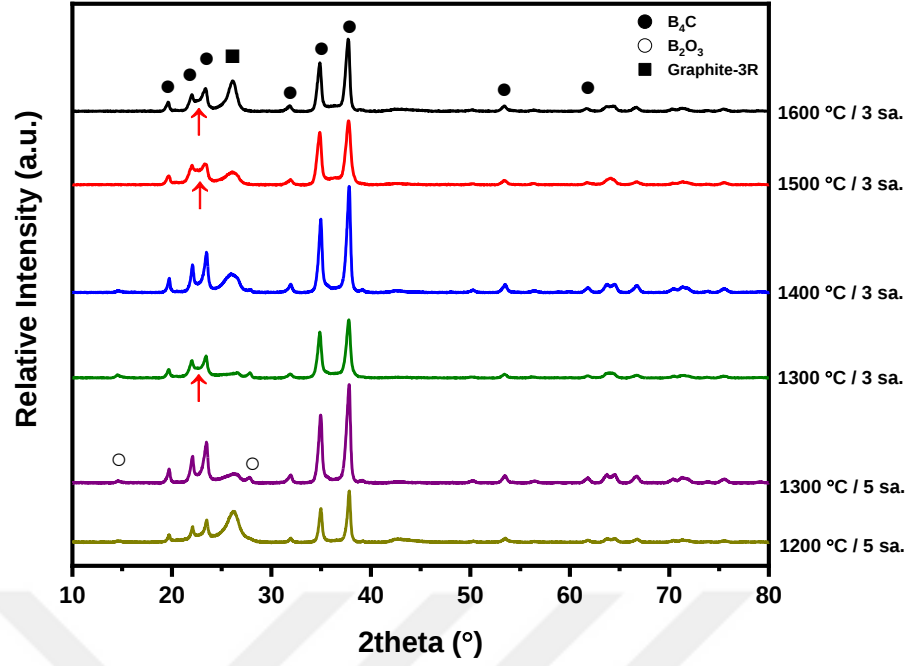
7.3 Elementel Bordan Bor Karbür Sentezlenmesi

Elementel bor ile karbon, ekzotermik reaksiyonlar ile termodinamik olarak her sıcaklıkta B_4C ’ye dönüşebilmektedir. Ancak termodinamik olarak gerçekleşmesi mümkün olsa bile, reaksiyon kinetiği sebebiyle yüksek sıcaklık ve basınç altında sentezleme çalışmaları yapılmaktadır. Literatürde elementel bor ve amorf borun herhangi bir karbon kaynağı ile sıcaklık ve basınç etkisi altında B_4C ’a dönüşmesi üzerine çalışmalar bulunmaktadır [146], [147], [151]. Elementel borun yüksek saflıkta olması ve bileşik formda olmaması polimerik başlangıç malzemesinden B_4C sentezlenmesi yönteminde reaksiyon hızını ve gerçekleştirme oranını artırıcı yönde rol alabileceği öngörülmüştür. Bu sebeple öncelikle elementel bor ve karbonun, basınç olmadan karbotermik yöntem ile düşük sıcaklıkta redüksiyonu incelenmiştir. Elementel kaynaklardan B_4C sentezlenmesinde hammaddeler arasında difüzyonun yetersiz kalması, redüksiyonun gerçekleşmesini engellemektedir. Deneysel çalışmalarda, difüzyon hızının artırılması ve polimerik hammadde kaynaklarından elde edilen reaktant bileşenlerin nano boyutta dağılım (nano boyutlarda reaktant gözenekler) göstermesi sebebiyle nano boyutta aktif karbon kullanılmıştır.

Öncelikle hammaddeler, B/C=4/1 mol oranlarında olacak şekilde hazırlanmıştır. Bu yöntemde sitokiyometrik oranda elementel bor ($< 1 \mu\text{m}$, d_{50}) ve aktif karbon ($<100 \text{ nm}$) kullanılmıştır. Hammadde karışım işlemi, 15 dk. süre ile bilya/kütle= $\sim 25/1$ (ağ.) oranında planet tipi bilyalı değirmende yapılmıştır. Ardından soğuk pres ile kompakt hâle getirilmiştir. Redüksiyon işlemi, 1200-1600 °C’de 3 sa. süreyle ve 1200 ve 1300 °C’de 5 sa. süreyle 15 °C/dk. ısıtma hızına sahip olan atmosfer kontrollü fırında, 3 lt/dk. argon altında yapılmıştır.

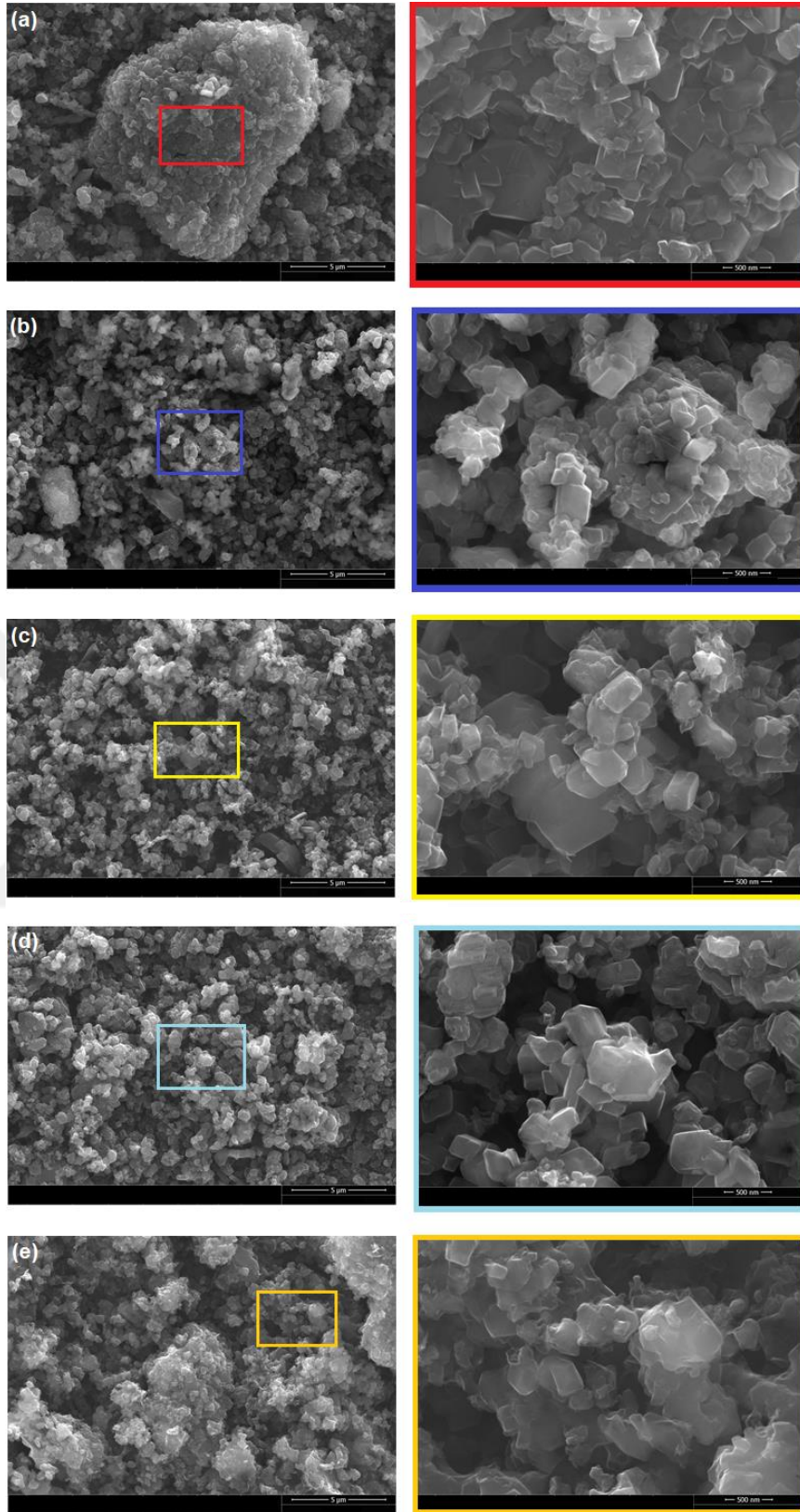
7.3.1 Faz Analizi

Yapmış olduğumuz redüksiyon çalışmaları sonucunda bütün sıcaklıklarda B_4C fazı oluşmuştur (Şekil 7.72). 1300-1600 °C sıcaklık aralığında 3 sa. süre ile yapılan redüksiyon işlemleri sonucunda sıcaklık artarken, karbon oranı da artış göstermiştir. 1300 °C ve 1400 °C’de 3 sa. sürede B_2O_3 fazı gözlemlenmiştir. B_2O_3 fazının pik yoğunluğu 1300 °C’de daha fazladır. 1300 °C’de 5 sa. süre ile redüksiyon işlemleri yapıldığında da B_2O_3 fazının yapıda kaldığı görülmüştür. 1200 °C’de ise geniş bir karbon piki bulunmaktadır. Bu sıcaklıkta redüksiyon kinetiğine bağlı olarak reaksiyon hızının yavaş olması ve bor kaybına bağlı olarak redüksiyon bölgesinde yeterli bor olmaması sebebiyle B_4C dönüşümü tamamlanamaz ve yapıda karbon kalır. Ancak B_4C pikleri belirgin olarak oluşmuştur. 1600, 1500 ve 1300 °C sıcaklıklarda XRD grafiğinde literatürde “halo” (kırmızı ok ile gösterilmiştir) olarak adlandırılan yapılar oluşmuştur. Bunun sebebinin kafes yapısındaki düzensizlik olduğu söylenebilir [144]. En yüksek B_4C pik yoğunluğu 1400 °C’deki redüksiyon işleminden elde edilmiştir. Redüksiyon sıcaklığının artışı ile B_4C pik yoğunluğu azalmıştır. Bunun sebebi redüksiyon sırasında B_2O_3 ’ün altoksitlere dönüşmesi ve sıcaklığın etkisiyle kısmi basıncı artan gaz fazın reaksiyon bölgesinden ayrılması olarak ifade edilebilir.

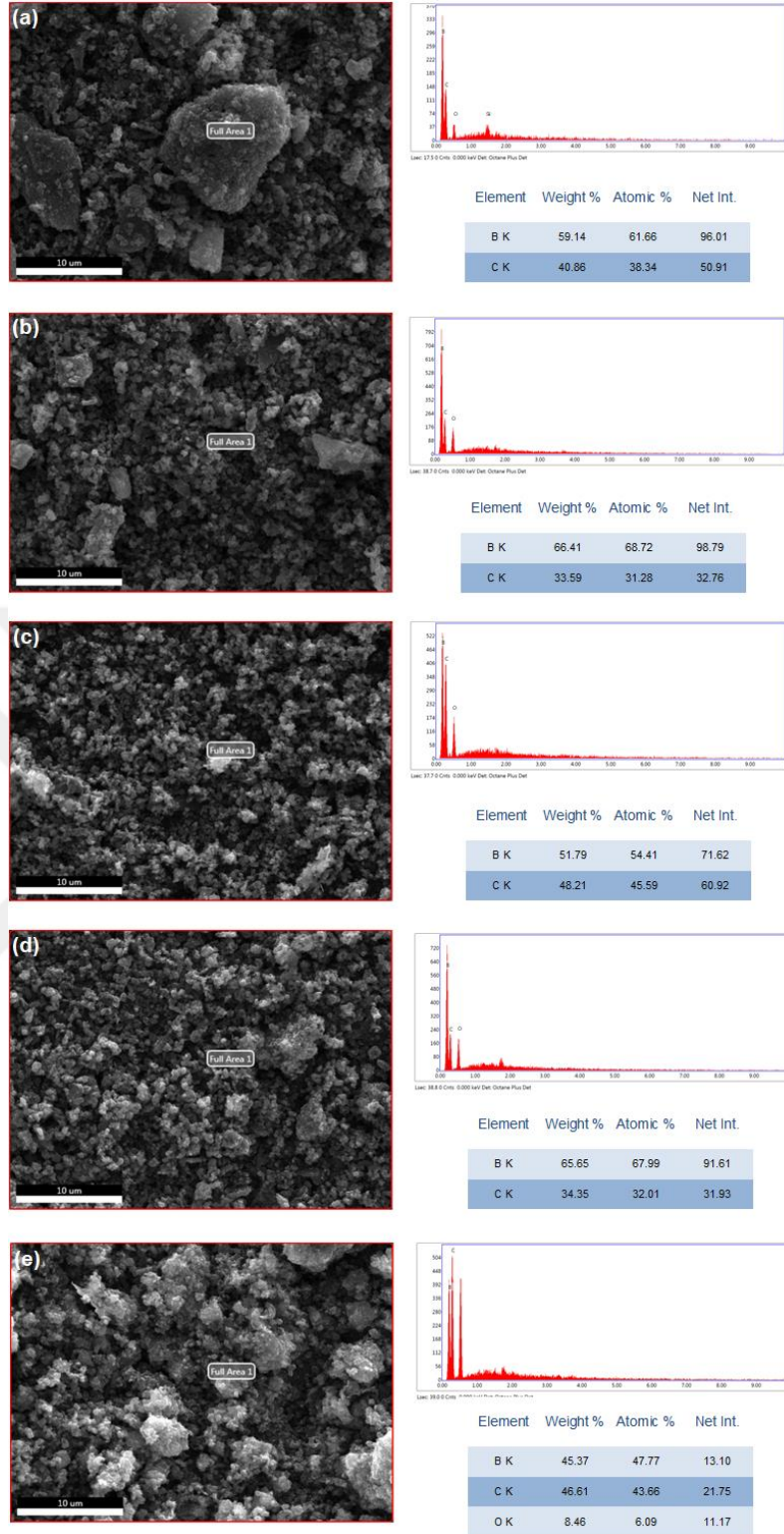


Şekil 7.72 Elementel bor ve aktif karbondan oluşan karışımların farklı sıcaklık ve sürelerde redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürünlerinin XRD grafikleri

Numunelerin morfolojileri incelendiğinde; <500 nm boyutta, aglomere şeklinde polihedral B_4C tanelerin olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 7.73). EDS analiz sonuçları oluşan tanelerin B_4C olduğunu destekler niteliktedir (Şekil 7.74). Tane boyutları ortalama olarak 214 nm (1500 °C), 309 nm (1400 °C), 346 nm (1300 °C) ve 419 nm (1200 °C)'dir. Redüksiyon sıcaklığına bağlı olarak tane boyutu azalmıştır. Literatürde çekirdeklenme hızının artışı ile küçük ve uniform morfolojiye sahip taneler sentezlenebilmektedir [200]. Buna göre redüksiyon sıcaklığının artışı tanelerin çekirdeklenme hızını artırır ve küçük taneler oluşmasını sağlar. Tüm sıcaklık ve sürelerde birbirine benzer nihai ürün morfolojisi elde edilmiştir. Sıcaklık yükseldikçe tanelerin sınırları daha net olarak gözlemlenmektedir.



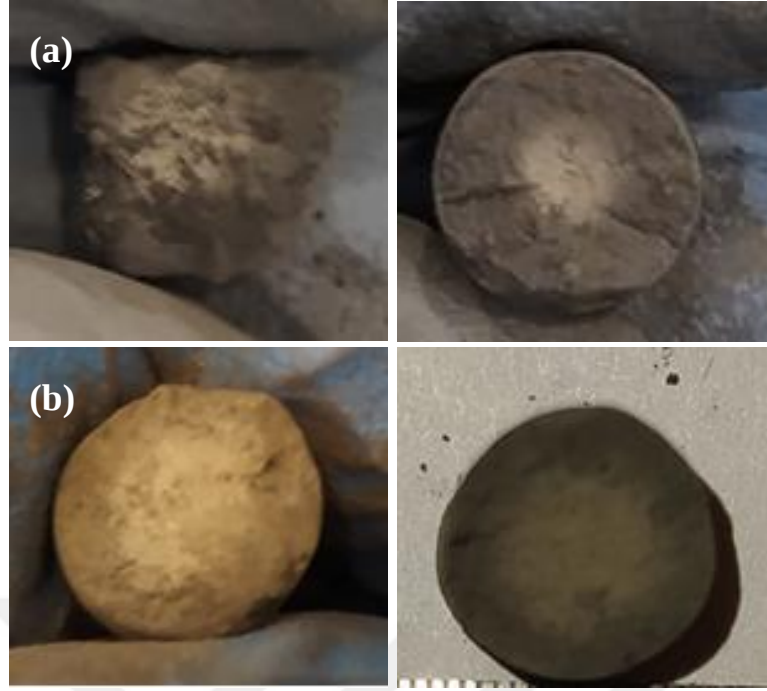
Şekil 7.73 Elementel bor ve aktif karbon karışımlarının (a) 1600 °C’de 3 sa., (b) 1500 °C’de 3 sa., (c) 1400 °C’de 3 sa., (d) 1300 °C’de 5 sa. ve (e) 1200 °C’de 5 sa. süre ile redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürünlerine ait FESEM görüntüleri



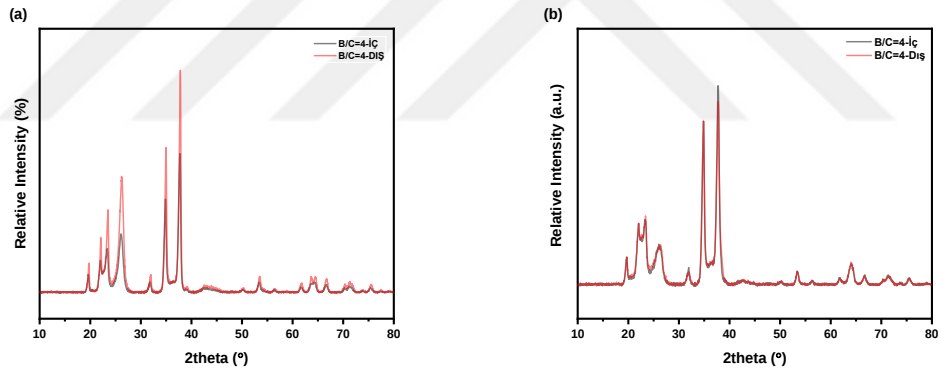
Şekil 7.74 Elementel bor ve aktif karbon karışımlarının (a) 1600 °C’de 3 sa., (b) 1500 °C’de 3 sa., (c) 1400 °C’de 3 sa., (d) 1300 °C’de 5 sa. ve (e) 1200 °C’de 5 sa. süre ile redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürünlerine ait FESEM görüntüleri ve EDS analiz sonuçları

7.3.1.1 Elementel Bordan Bor Karbür Sentezlenmesi Numune Yapısı

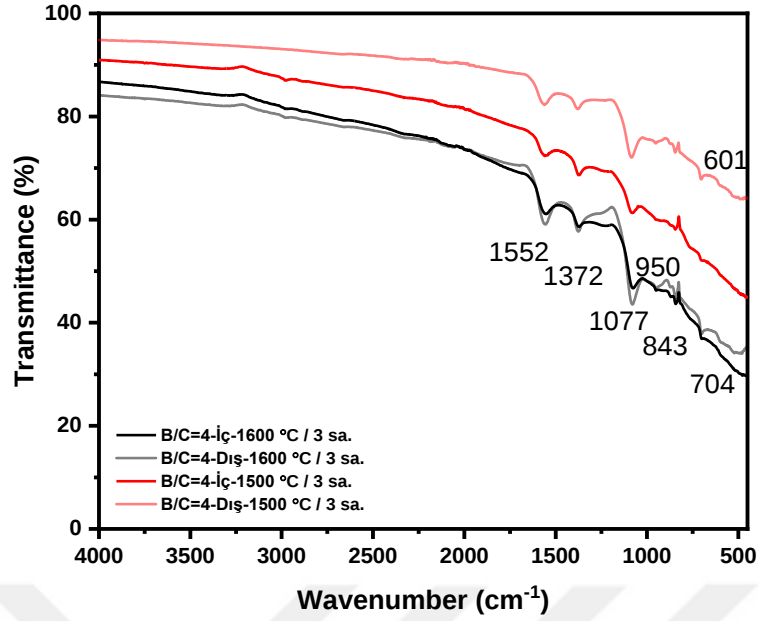
Bu çalışmada redüksiyon sonucunda elde edilen nihai bulk ürünlerin merkezi ile dış kısmı arasında renk farklılığı tespit edilmiştir. Bu durum yapının farklı kompozisyonlar içerdiği izlenimini doğurmuştur. Bu sebeple numunenin parçalanması sırasında dış kısımda kalan bölüm sıyrılarak alınmıştır. Numunelerin makro resimleri Şekil 7.75'te verilmiştir. Yapılan sıyırma işlemi sonrasında numunelere XRD analizi yapılmıştır (Şekil 7.76). 1500 °C'de redüklenen numunenin iç ve dış kısmından alınan tozların XRD analiz sonuçları hemen hemen birbirinin aynısıdır. 1600 °C'deki numunenin dış kısımda kalan bölümden alınan tozların pik yoğunluklarında ise farklılık bulunmaktadır. Rietveld analizi ile fazların oranı hesaplandığında dış kısımda %79,2 B₄C ve %20,8 C varken, iç kısımda %82,6 B₄C ve %17,4 C vardır. Rietveld analiz sonuçları birbirine yakın olması tam olarak değerlendirme yapmayı zorlaştırmaktadır. Ancak numunede renk farkının olması fazların oranlarına bağlı olabilir. Bu kapsamda numunenin merkezinden dış kısmına göre karbon fazının artışı, bor kaybının fazla olmasına bağlanabilir. Yüzeye yakın bölgeden daha fazla B₂O₃ kaybının olduğu düşünülmektedir. Numunelerin FTIR analizleri (Şekil 7.77) incelendiğinde iç ve dış kısım arasında benzerlik söz konusudur. 1552, 1077, 950, 843, 704 ve 601 cm⁻¹'deki pikler, B₄C fazına bağlıdır. Literatürde 1579 cm⁻¹, 837 cm⁻¹, 705 cm⁻¹ ve 603 cm⁻¹ piklerin B₄C vibrasyonuna bağlı olduğu, 1087 cm⁻¹ piki ise ikozahedral yapının vibrasyonuna ile ilgili olduğu ifade edilmiştir. 1384 cm⁻¹ piki ise B₄C yüzeyinde oluşabilecek B₂O₃'e bağlı olarak B–O bağların vibrasyonuna atfedilebilir [236], [237]. 1600 °C'de redüklenen numunenin 1552 ve 1077 cm⁻¹ piklerindeki yoğunluk farkı, kristal yapısındaki farklılardan kaynaklı olabilir.



Şekil 7.75 (a) 1600 °C ve (b) 1500 °C’de 3 sa. süre ile redüksiyon işlemi uygulanan numunelerin makro görüntüleri



Şekil 7.76 (a) 1600 °C ve (b) 1500 °C’de 3 sa. süre ile redüksiyon işlemi sonucunda elde edilen nihai ürünlerin dış ve iç kısımlarındaki partiküllerin XRD grafikleri



Şekil 7.77 1600 °C ve 1500 °C’de 3 sa. süre ile redüksiyon işlemi sonucunda elde edilen nihai ürünlerin dış ile iç kısımlarındaki partiküllerin FTIR analizleri

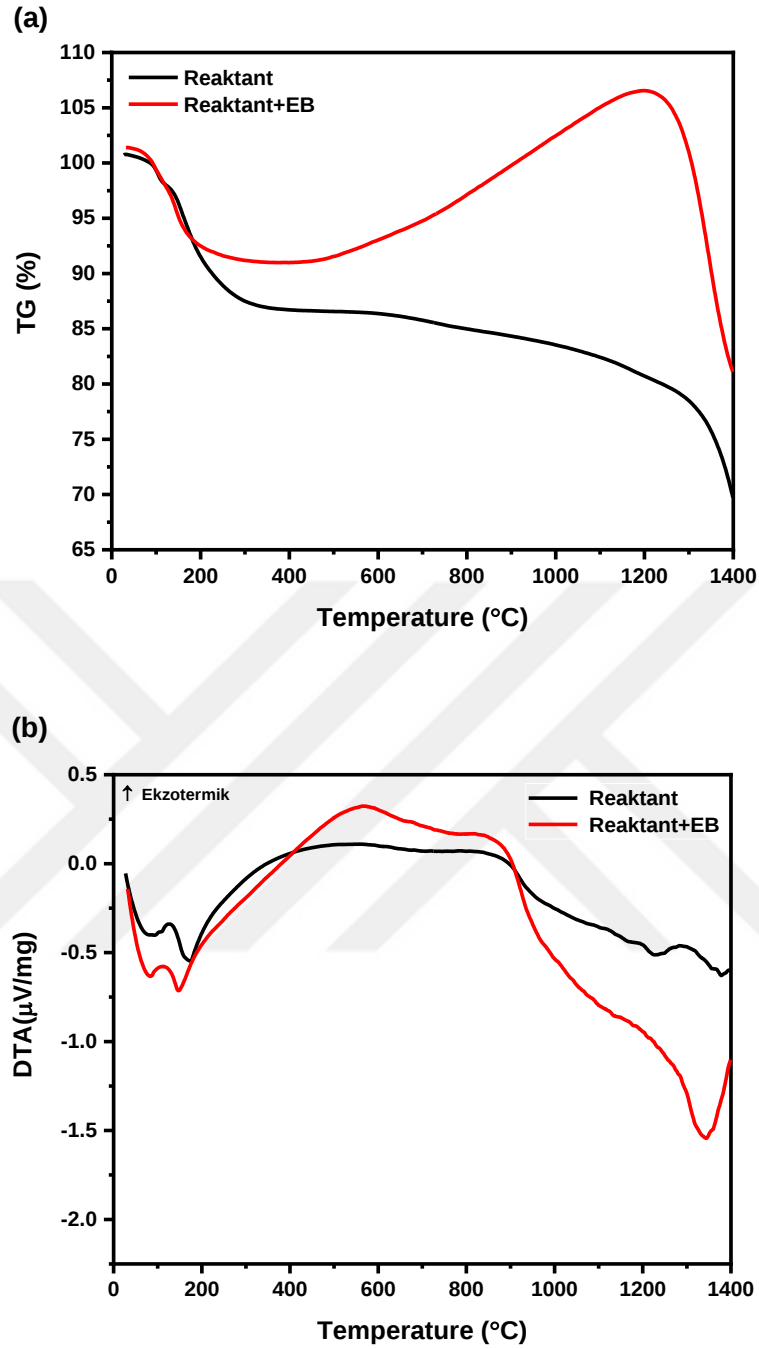
7.4 Polimerik Başlangıç Malzemesinden B₄C Sentezlenmesine Elementel Bor Etkisinin İncelenmesi

Sol-jel yöntemi ile sentezlenen PVBO hammaddelerin kalsinasyonu ile elde edilen reaktant malzemelere elementel bor ilavesi yapılarak B₄C sentezlenmesine etkisi incelenmiştir. Bu çalışmalarda C/B₂O₃ mol oranı 3-3,5 olan reaktant numuneler kullanılmıştır. Ancak redüksiyon çalışmaları sonucunda yüksek karbon içeren nihai ürün elde edilmiştir. Bu kapsamda reaksiyon alanında yeterli bor olmamasından dolayı yüksek miktarda karbon içerdiği tespit edilmiştir. Bu nedenle hem elementel borun etkisi hem de kompozisyondaki bor oranının artırılması için C/B₂O₃ mol oranı 1 olarak belirlenmiştir. Reaktant ve elementel bor tozlarının karışımı 250 RPM’de 15 dk. süre ile bilya/kütle=~25 (ağ.) olacak şekilde karıştırma işlemi yapılmıştır. Redüksiyon işlemi, 1300-1600 °C’de 3 sa. süre ile 15 °C/dk. ısıtma hızına sahip atmosfer kontrollü fırında gerçekleştirilmiş olup 3 lt/dk. argon altında redüksiyon çalışmaları yapılmıştır.

7.4.1 Termal Analiz

Öncelikle reaktant ve elementel bor ilaveli numunelerin termal davranışı incelenmiştir. 1:1 oranındaki reaktant numune ile elementel bor ilaveli numunelerin termal analizleri

karşılaştırıldığında; 1100 °C'ye kadar benzer DTA eğrilerine sahiptirler (Şekil 7.78). Buna göre; 200 °C'den düşük sıcaklıklarda iki ayrı endotermik pik bulunmaktadır. Bu piklerin numunenin kapmış olduğu nemden ve H_3BO_3 'ün B_2O_3 'e indirgenmesinden kaynaklı olduğu düşünülmektedir. 600-800 °C sıcaklık aralığında hafif ve geniş bir endotermik pik vardır. Bu pik, B_2O_3 'ün erimesinden kaynaklı olabilir. 900-1100 °C sıcaklık aralığında endotermik pik başlamaktadır. Reaktant numunede endotermik pikin azalması sırasında 1166 °C'de bir kırınımı vardır ve 1226 °C'de tepe noktasına ulaşır. Ardından 1357 °C'de bir kırınımı daha vardır ve 1378 °C'de ikinci endotermik pik bulunmaktadır. EB ilaveli numunede ise endotermik pik, 1130 °C civarında yavaşlar ve 1343 °C'de endotermik pik tepe noktasına ulaşır. Reaktant numunede 1226 ve 1378 °C'de iki endotermik pik, B_4C 'nin sentezlenmesine bağlı olabilir. EB ilaveli numunede ise 1343 °C sıcaklıklardaki pik, B_4C 'nin sentezlenmesine bağlı endotermik reaksiyonlara ait olduğu söylenebilir. TG analizinde ise 200 °C'nin altında ağırlık kaybı her iki numune için söz konusudur. 25-400 °C sıcaklık aralığında reaktant numunede ağırlık kaybı %14; EB ilaveli numunede ise %10,40'dır. Reaktant numunede 400-1200 °C sıcaklık aralığında ~%13 ağırlık kaybı varken, %14 EB ilaveli numunede ise ~%15 ağırlık artışı bulunmaktadır. Reaktant numunede geniş ekzotermik pik ve ağırlık artışında çok belirli bir değişim olmaması kristallenmeyi ifade edebilir. EB ilaveli numunede 564 °C'de ekzotermik bir pik bulunmaktadır. Analiz 10 K/dk. ısıtma hızında, alümina krozede ve argon atmosferi altında yapılmıştır. Analiz ortamında karbon, B_2O_3 ve bor elementleri bulunmaktadır. Ortamda bulunan hammaddelerin birbirleri ile reaksiyonu sonucunda ağırlık kaybı beklenmektedir. Ancak ağırlık artışının sebebi analiz sırasında ortama oksijen girmesine bağlı olarak borun oksitlenmesi olabilir veya kroze ile reaksiyona girmiş olabilir. Ekzotermik pik bu durumları desteklemektedir. 1200-1400 °C sıcaklık aralığında %25,6 ağırlık kaybı bulunmaktadır. Reaktant numunede ise %11,28 ağırlık kaybı söz konusudur. Burada reaktant numuneye elementel bor ilave edilerek tek bir adımda redüksiyonun gerçekleşmesi sağlanmıştır.

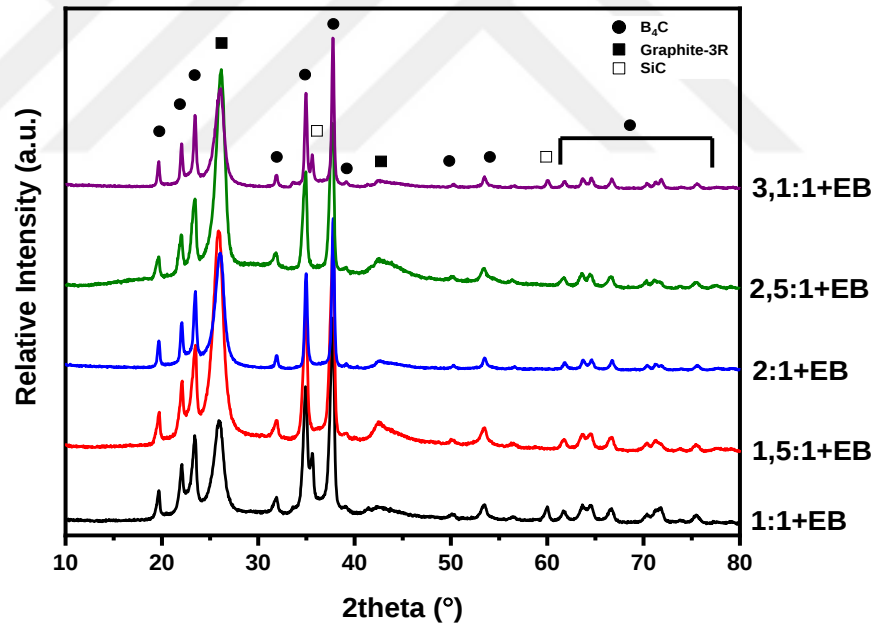


Şekil 7.78 Reaktant ve elementel bor ilaveli numunelerin (a) TG ve (b) DT analizi

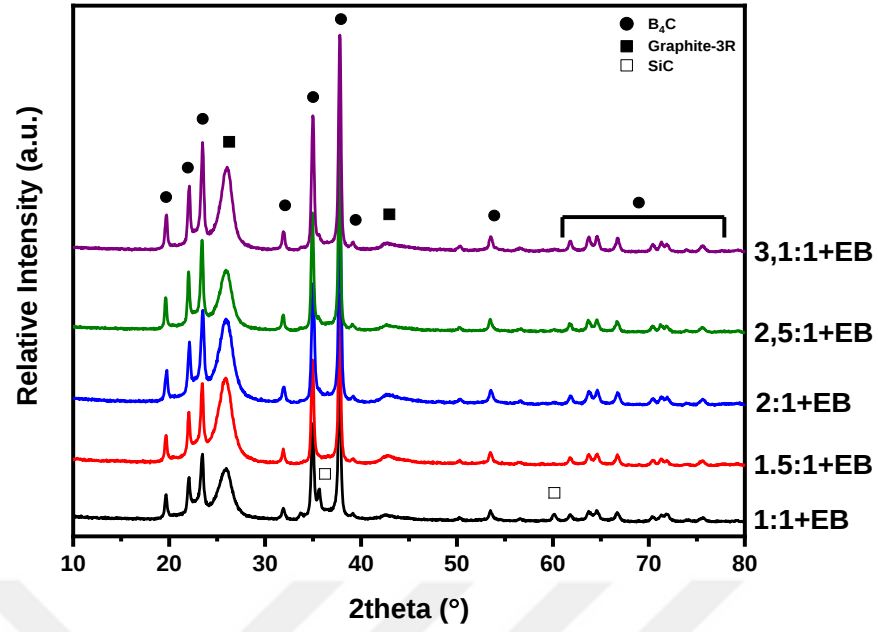
7.4.2 Faz ve Mikroyapı İncelemesi

Redüksiyon sırasında bor kaybının önlenmesi ve reaktivitenin hızlanması için elementel bor kullanılmıştır. $C/B_2O_3=1$ mol oranına sahip numuneler hazırlanmıştır. Reaktant numunelerin C/B_2O_3 mol oranı=3-3,5 aralığındadır. B_4C sentezleme çalışmaları 1600,

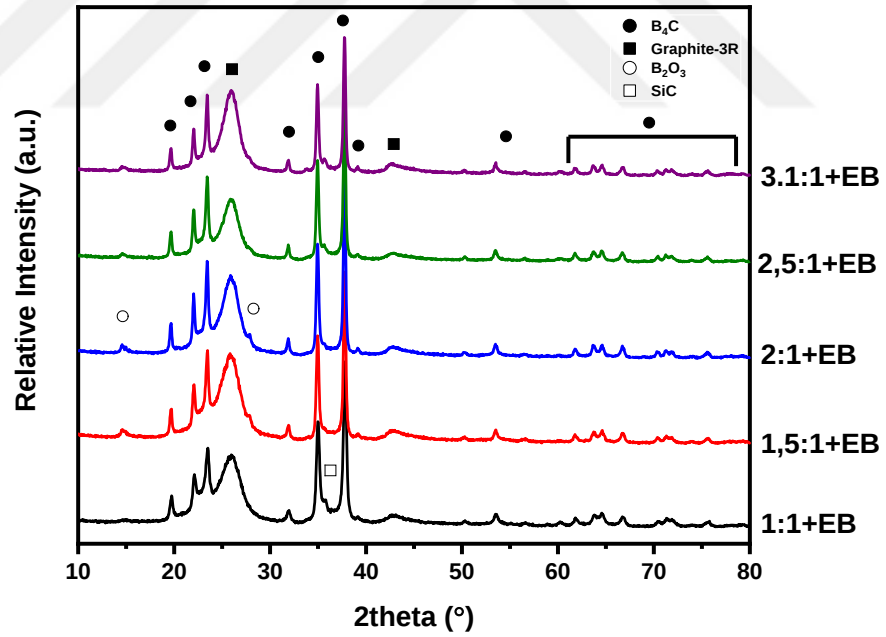
1500, 1400 ve 1300 °C’de 3 sa. süre ile yapılmıştır. Bu çalışmalara ait XRD sonuçları Şekil 7.79-7.82’de verilmiştir. 1600 °C’de yapılan çalışmalarda bütün kompozisyonlarda yüksek yoğunlukta karbon piki vardır ve ayrıca bazı numunelerde SiC gözlemlenmiştir. SiC fazının oluşum sebebi, PVBO’dan B₄C sentezleme kısmında belirtildiği gibi porselen kroze veya agat öğütücünden kaynaklı olabilir. Elementel bor ilavesi ile karbon piklerinin yoğunlukları azalmaktadır. Özellikle 1400 °C’de belirgin B₄C pikleri oluşmuştur ve karbon piklerinin yoğunlukları, önceki çalışmalara göre çok daha düşüktür. Bunun sebebi elementel bor ilavesinin reaksiyon ortamındaki bor oranını artırmasına bağlı olarak B₄C oluşumun oranını artırmasıdır. Ancak yine de yeterli katkı sağlayamamıştır. 1300 °C’de ise yoğun karbon pikleri bulunmaktadır. 2θ=34,9° ve 2θ=37,8°’deki pikler belirgindir. 2θ=19,7°, 2θ=22,07° ve 2θ=23,5°’deki karakteristik B₄C pikleri, geniş grafit pikinin yanında belli belirsiz olarak gözlemlendiği için ayrı olarak Şekil 7.83’te verilmiştir.



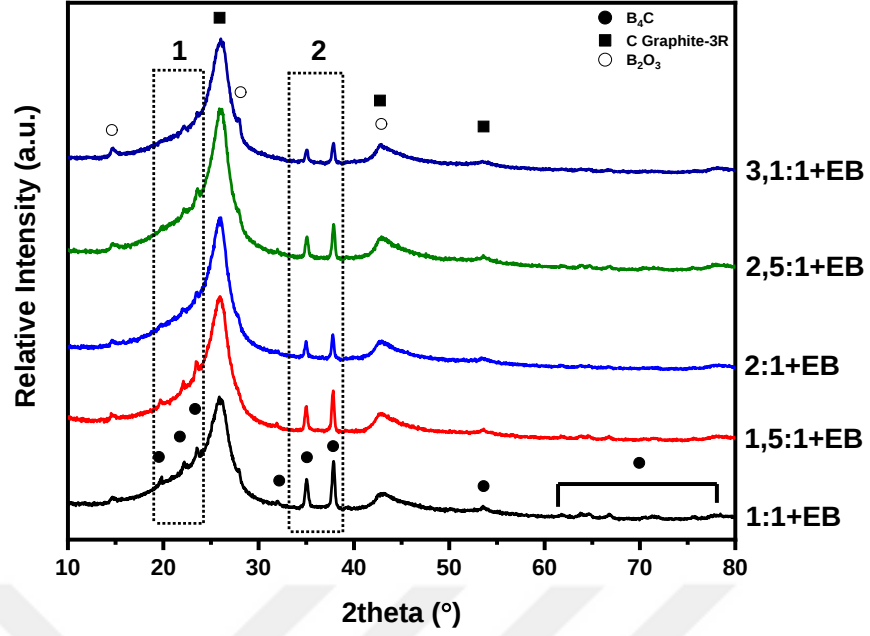
Şekil 7.79 Elementel bor ilaveli farklı başlangıç kompozisyonlarına sahip olan reaktant numunelerin 1600 °C’de 3 sa. süre ile redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürünlerinin XRD grafikleri



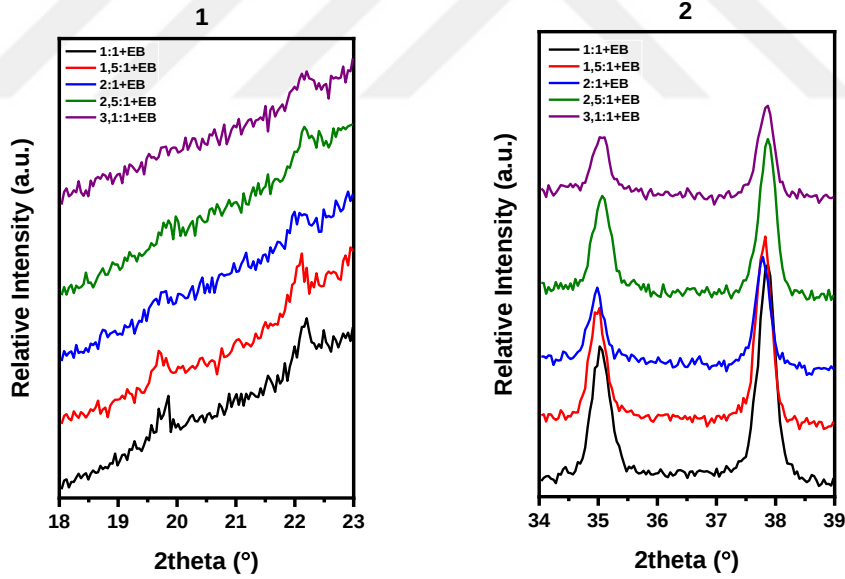
Şekil 7.80 Elementel bor ilaveli farklı başlangıç kompozisyonlarına sahip olan reaktant numunelerin 1500 °C’de 3 sa. süre ile redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürünlerinin XRD grafikleri



Şekil 7.81 Elementel bor ilaveli farklı başlangıç kompozisyonlarına sahip olan reaktant numunelerin 1400 °C’de 3 sa. süre ile redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürünlerinin XRD grafikleri



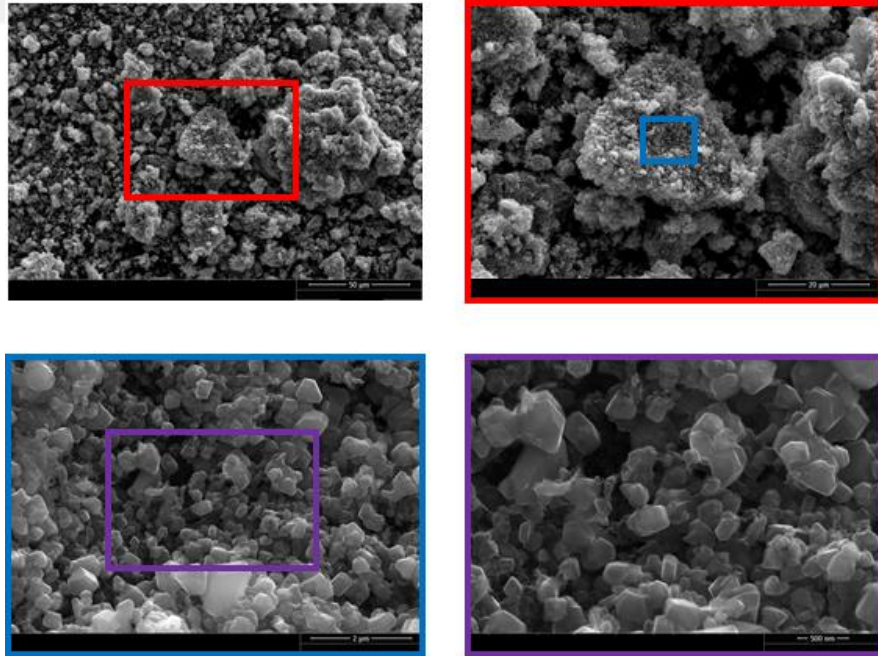
Şekil 7.82 Elementel bor ilaveli farklı başlangıç kompozisyonlarına sahip olan reaktant numunelerin 1300 °C’de 3 sa. süre ile redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürünlerinin XRD grafikleri



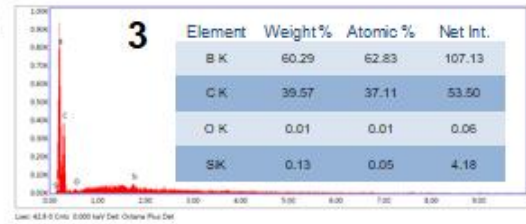
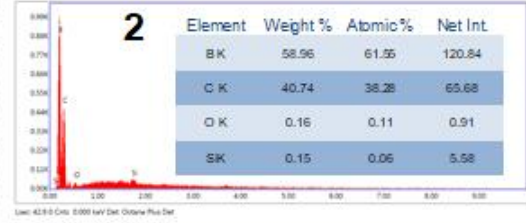
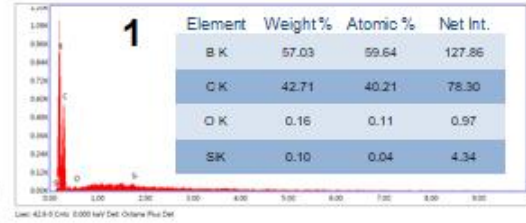
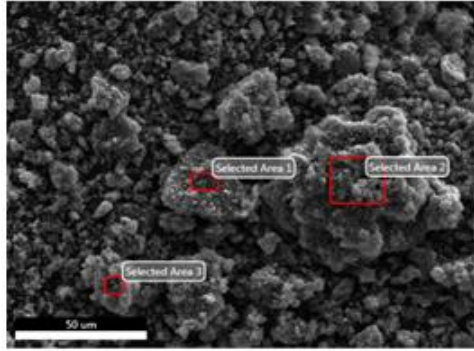
Şekil 7.83 Şekil 7.82’deki XRD grafiklerinde belirtilen (1) ve (2) alanların büyütülmüş görselleri

1600, 1500 ve 1400 °C’de elde edilen nihai ürünlerden, elementel bor ilavesi ile polihedral şekilli sırasıyla ortalama olarak 338 nm, 625 nm ve 469 nm boyutunda taneler elde edilmiştir. Önceki çalışmalar ile kıyaslandığında, tane boyutu 10 µm’dan

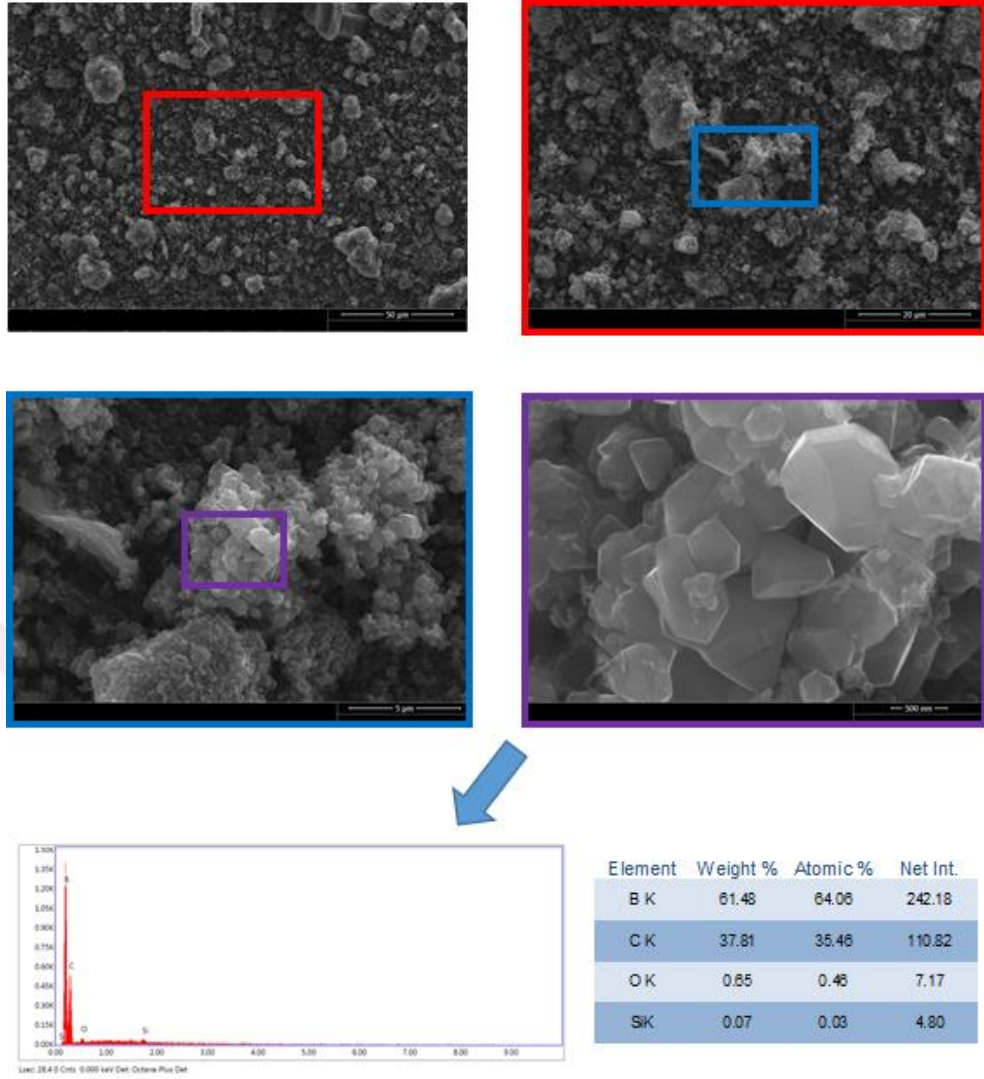
<1 μm 'nin altına inmiştir (Şekil 7.84-7.87). Bu durum elementel borun, <1 μm tane boyutuna sahip olmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Tane boyutunun azalması, elementel bor ile karbon arayüzeyinin artmasını sağlamıştır. Karbonun, doğrudan bor ile reaksiyona girmesi bir başka etkidir. EDS analizlerine göre nano yapıların B_4C olduğu söylenebilir (Şekil 7.85-7.87). Aglomere olmuş bu yapılar, yüksek oranda karbon içermektedir. XRD analizinde tespit edilen karbon pikleri, reaksiyona girmemiş karbon olarak ifade edilebilir. Partikül yapısı, düzensiz (irregular) ve küçük taneler şeklindedir. Kobayashi vd. [209] tarafından yapılan çalışmada, elementel bor-karbon karası ve B_2O_3 -karbon karası karışımlarına 1550 $^{\circ}\text{C}$ 'de redüksiyon işlemi uygulanmıştır. Sonuç olarak elementel bor-karbon karası karışımı ile yapılan sentezleme çalışmalarında daha küçük tane boyutlu B_4C elde edilmiştir [209]. Bu durumun sebebinin sentezleme sıcaklığında sıvı formda bulunan B_2O_3 'ün bir flaks gibi davranması ve sonucunda kristal boyutunun büyümesi şeklinde ifade edilmiştir. Ayrıca B_2O_3 bakımından zengin kompozisyonlarda partikül boyutunun artacağı ifade edilmektedir [209]. Benzer bir durum yapmış olduğumuz ön çalışmada da söz konusudur (Şekil 7.73). Elementel bor ilavesi ile küçük tane boyutuna sahip nihai ürün elde edilmiştir.



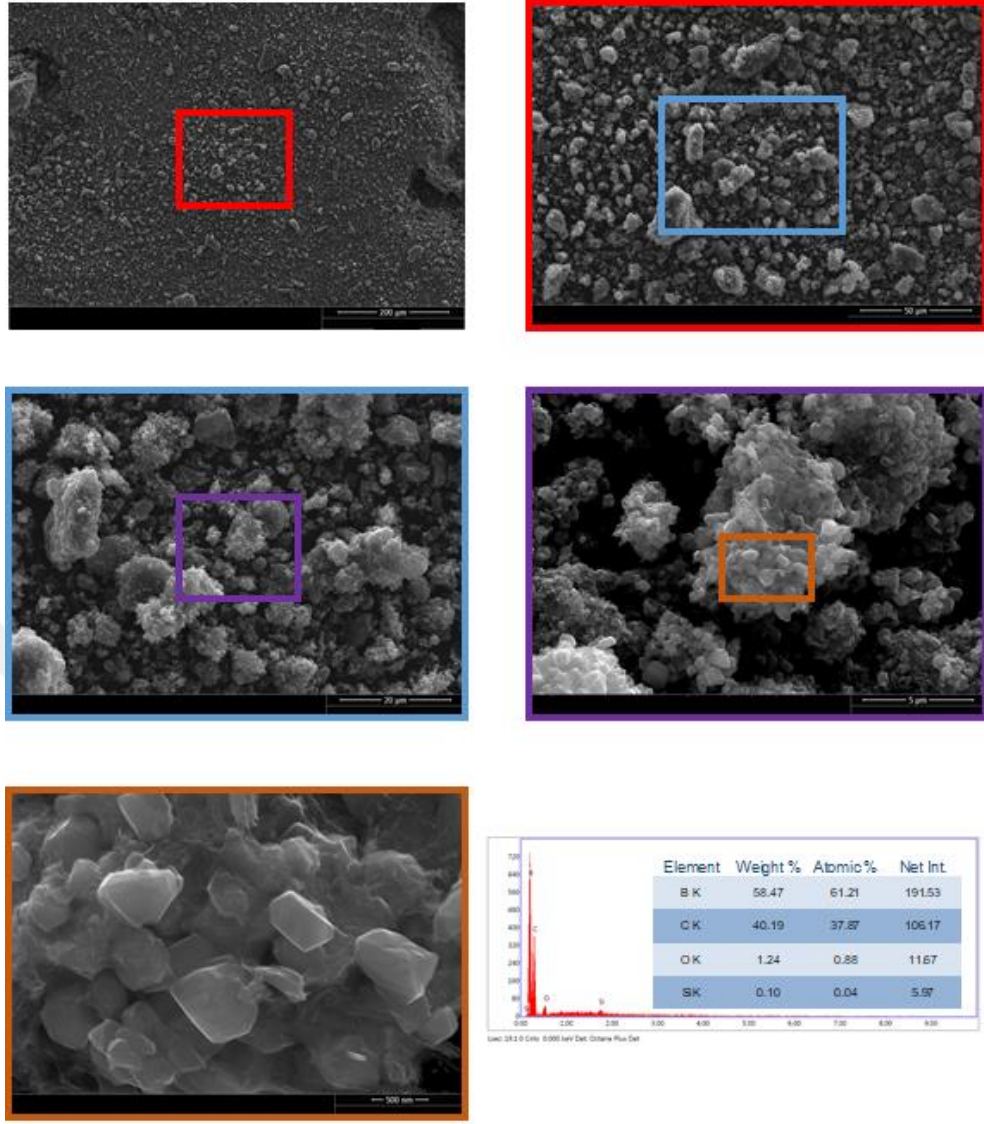
Şekil 7.84 2:1 oranında başlangıç kompozisyonuna sahip olan elementel bor ilaveli reaktant numunenin 1600 $^{\circ}\text{C}$ 'de 3 sa. süre ile redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürüne ait FESEM görüntüleri



Şekil 7.85 2:1 oranında başlangıç kompozisyonuna sahip olan elementel bor ilaveli reaktant numunenin 1600 °C’de 3 sa. süre ile redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürününe ait FESEM görüntüsü ve EDS analiz sonuçları



Şekil 7.86 2,5:1 oranında başlangıç kompozisyonuna sahip olan elementel bor ilaveli reaktant numunenin 1500 °C’de 3 sa. süre ile redüklenmesi sonucunda elde edilen nihai ürününe ait FESEM görüntüsü ve EDS analiz sonuçları



Şekil 7.87 2:1 oranında başlangıç kompozisyonuna sahip olan elementel bor ilaveli reaktant numunenin 1400 °C’de 3 sa. süre ile redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürününe ait FESEM görüntüsü ve EDS analiz sonuçları

7.5 Katı Hal Yöntemi ile B₄C Sentezlenmesi

Katı hal yönteminde amaç; PVA ile H₃BO₃ arasında PVA’nın erime derecesinden düşük sıcaklıklarda (200 °C), kademeli olarak katı hal reaksiyonları ile PVA karbon zincir yapısına bor atomlarının bağlanması ile PVBO sentezlenmesidir.

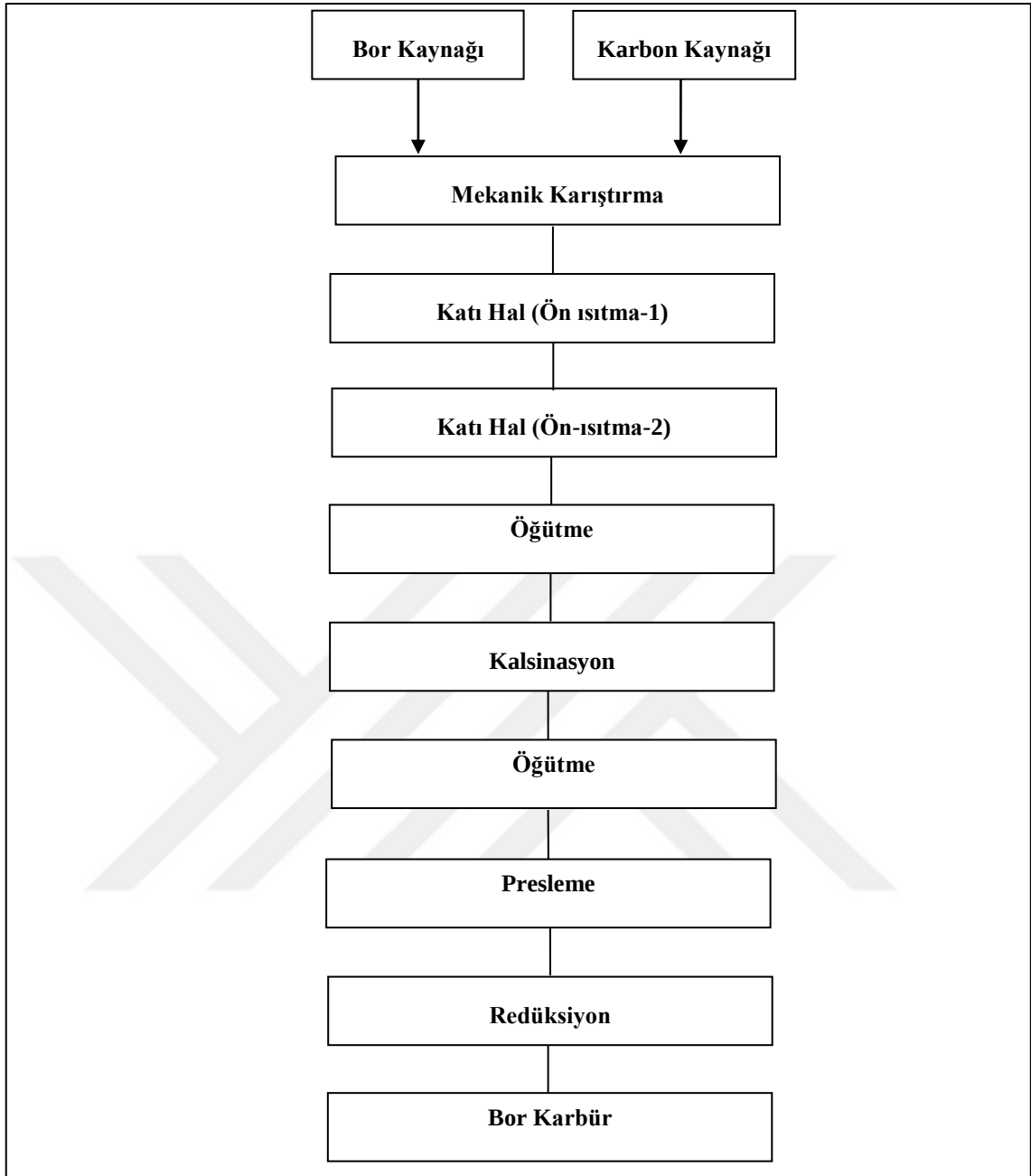
Katı hal yöntemi ile yoğunlaştırma işlemi, yarı kristalin formda olan polimerik malzemenin amorf fazındaki zincirlerin uç kısımlarında gerçekleşen reaksiyonlar sonucunda gerçekleşmektedir [238]. Katı hal yöntemi, polimer malzemenin cam geçiş sıcaklığı ile erime sıcaklığı arasında uygulanmaktadır. Bu yöntemde polimerik malzeme

termal olarak parçalanmamakta ve yan reaksiyonlar gerçekleşmemektedir. Ancak reaksiyona giren ürün hareketliliğinin az olması ve yan ürünlerin difüzyonunun yavaş olması sebebiyle reaksiyonun oluşum oranı düşüktür. Bu sebeple uzun süreler gerekmektedir [239]. Yöntem, basit ve düşük sıcaklıklarda gerçekleşen solvent kullanılmadığı için çevreci bir yöntemdir. Proses sırasında sıcaklığa bağlı olarak monomerlerde zincir büyümesi sağlanır ve zincirin uç gruplarının bağlanma yüzeyi artar. Proses sıcaklığı, polimerin erime derecesine bağlı olarak belirlenmektedir. Sıcaklık arttıkça reaksiyonların hızı, zincir yapısında bulunan uç grupların hareketliliği ve difüzyon hızı artacağı için polimerizasyon hızı artacaktır. Bu sebeple erime derecesine yakın sıcaklıklarda katı hal yöntemi uygulanmaktadır. Proses sırasında polimerin zincir yapısındaki uç gruplar, bor atomları ile reaksiyona girerler ve konsantrasyonları ve dağılımları farklılık göstermeye başlar. Belirli bir süre sonra bölgesel olarak uç grupların hareketliliği ve difüzyonu sınırlanır [240]. Bunun sonucunda reaksiyon hızı azalır. Bu sebeple polimerik malzemenin eritilmesi ile uç grupların aktive olması sağlanır. Böylelikle polimerik malzeme yeniden homojen olarak dağılır ve uç grupların difüzyonu kolaylaşır [238], [241]. Sonuç olarak polimerizasyon artar. Bundan dolayı katı hal yöntemi, öncelikle PVA'nın erime derecesinden düşük sıcaklıklarda 190 °C'de ve PVA'nın erime derecesinden yüksek sıcaklıklarda 270 °C'de ısıtma işlemi uygulanarak yapılmaktadır.

7.5.1 Yöntem

Literatürde katı hal yöntemiyle PVBO sentezlenmesi üzerine çok az sayıda kaynak bulunmaktadır. Deneysel çalışmalar Shawgi vd. [17], [242] tarafından yapılan çalışmalar baz alınarak, kullanılan hammaddelere ve ekipman özelliklerine göre geliştirilmiştir. Bor hammadde kaynağı olarak toz formda H_3BO_3 kullanılmıştır. Karbon kaynağı granül formda hidroliz derecesi %87-89 olan Polivinil alkol (PVA) kullanılmıştır. PVA: H_3BO_3 hammadde karışım oranı 2:1 (P:H=2:1) ve H_3BO_3 :PVA hammadde karışım oranı 2:1 (H:P=2:1) olacak şekilde belirlenmiştir. Katı hal reaksiyonları ile polimerik başlangıç malzemesinden B_4C sentezleme yönteminin prosesi Şekil 7.88'de verilmiştir. Başlangıç hammadde karışımları 10 sa. süre ile roller değirmende mekanik olarak karıştırılarak öğütme ve homojenizasyon işlemi yapılır. Mekanik karıştırma işlemi sonrasında hammadde karışımına ısıtma işlemi uygulanır. 5 °C/dk. ısıtma hızına sahip fırın 190 °C'ye getirilir ve bu sıcaklıkta 2 sa. süre ile ısıt

işlem (Ön ısıtma-1) uygulanır. Ardından fırın sıcaklığı, 5 °C/dk ısıtma hızıyla 270 °C'ye getirilir. Bu sıcaklıkta 2 sa. süreyle ısıtma işlemi (Ön ısıtma-2) uygulanarak katı hal sentezlenmesi sonucunda polimerik bir başlangıç malzemesinin eldesi sağlanmaktadır. Öncelikle ön ısıtma-1 ısıtma işlemi uygulanmaktadır. Bu işlemin uygulandığı sıcaklık, hidrolize PVA'nın erime derecesine göre belirlenmektedir. PVA'nın erimeye başlamadan yumuşama evresi, ön ısıtma-1 sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Bu sıcaklık aralığında H_3BO_3 'ün B_2O_3 'e dönüşümü neredeyse tamamlanmaktadır. Böylelikle PVA ile bor kaynağı arasında arayüzey oluşması sağlanır. Sıcaklık artırılarak PVA'nın erime derecesinin üzerindeki sıcaklıkta (PVA'nın parçalanmaya başladığı sıcaklıktan önce) ısıtma işlemi (Ön ısıtma-2) uygulanır. Bu ısıtma işlemi ile PVA zincir yapısı içerisinde bor atomlarının tutunması sağlanır. Katı hal yöntemi sonucunda elde edilen kahverengi malzemeye, öncelikle parçalama ve ardından öğütme işlemi uygulanır. Öğütme işlemi 500 RPM'de bilyalı değirmende bilya/kütle=4/1 oranı gözetilerek 2 sa. süreyle yapılır ve <200 µm boyutta toz elde edilmektedir. Öğütme işleminin ardından polimerik başlangıç malzemenin termal olarak bozunmasının tamamlandığını sıcaklıklarda (450-500 °C), kalsinasyon işlemi uygulanarak yapıdaki organik bileşiklerin ayrılması sağlanmaktadır. Bununla beraber karbon yapı içerisinde B_2O_3 moleküllerinin dağıldığı bir yapı elde edilmektedir. Kalsinasyon işlemi 600 °C'de 1, 2 ve 3 sa. olarak uygulanır. Kalsinasyon işlemi sonucunda elde edilen siyah renkli reaktant malzeme parçalanır. Bu işlem sonucunda numuneler, 5 dk. süreyle öğütülür. Öğütme işlemi sonucunda toz haldeki malzeme preslenerek kompakt hâle getirilir. Ardından reaktant malzemeler 1400 °C, 1500 °C ve 1600 °C'de 5 sa. süre ile 3 lt/dk. Ar altında atmosfer kontrollü fırında redüklenmektedir.

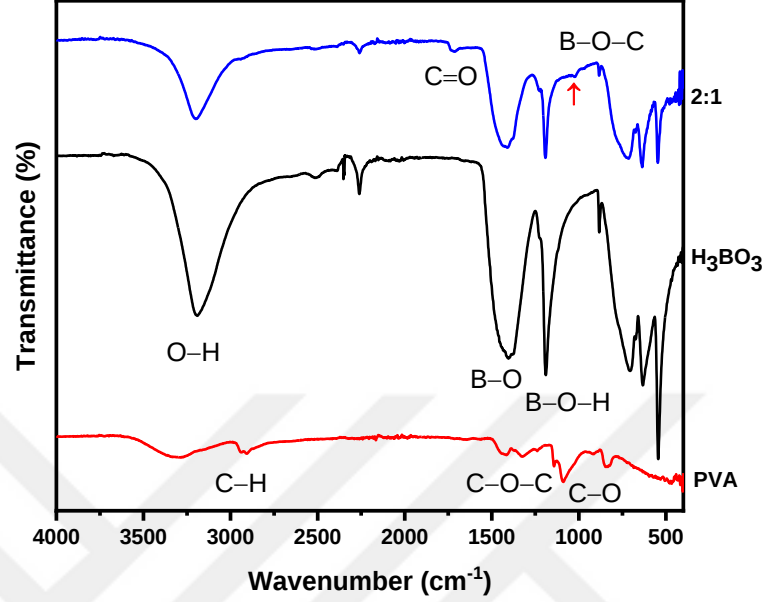


Şekil 7.88 Katı hal yöntemi ile elde edilen polimer başlangıç malzemesinden bor karbür sentezleme yönteminin proses aşamaları

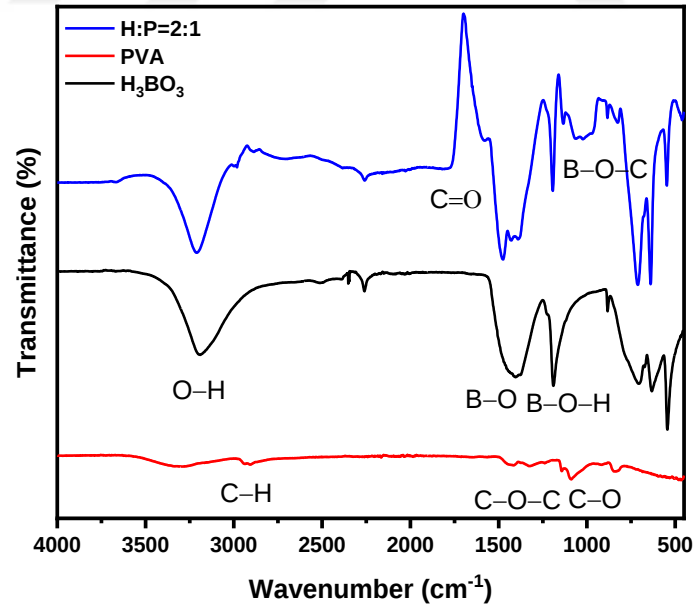
7.5.2 Bağ Yapısının İncelenmesi

Belirlenen kompozisyonlara katı hal sentezlenme prosedürü uygulanmasının ardından kimyasal bağ yapıları FTIR ATR yöntemi ile analiz edilmiştir. FTIR analiz sonuçları Şekil 7.89 ve Şekil 7.90’da verilmiştir. Bu analizlerin sonucuna göre her iki kompozisyonda da B–O–C bağları tespit edilmiştir. B–O–C bağ yapısı, PVA ile H_3BO_3 arasında reaksiyonun gerçekleştiği anlamına gelmektedir. Ayrıca O–H, B–O–H ve C–O

bağları da tespit edilmiştir. Bu bağların yapıda olması tam olarak PVBO malzemenin sentezlenmediği anlamına gelir. Numunelere termal analiz yapılarak bağ yapılarındaki değişimin etkileri incelenmiştir.



Şekil 7.89 Katı hal yöntemi ile elde edilen P:H=2:1 kompozisyon oranına sahip numunenin, PVA ve H_3BO_3 'ün FTIR analizi

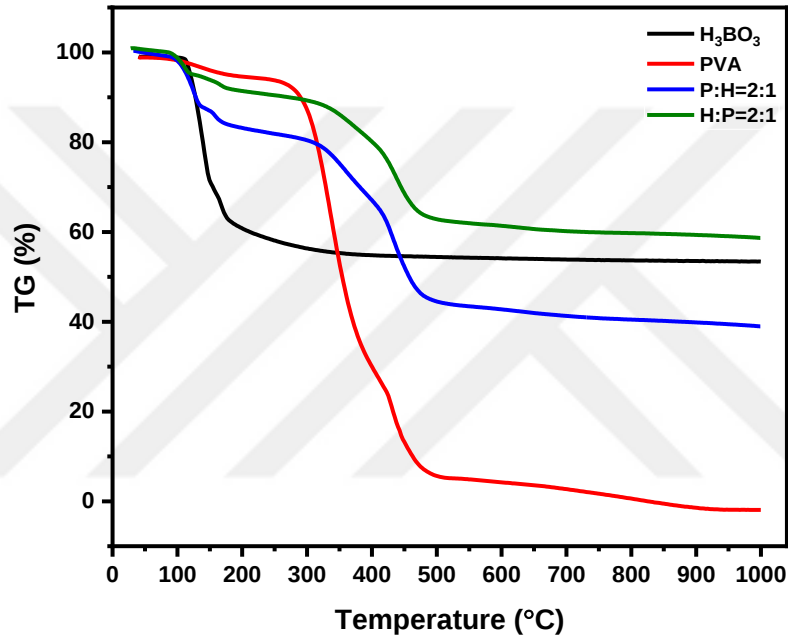


Şekil 7.90 Katı hal yöntemi ile elde edilen H:P=2:1 kompozisyon oranına sahip numunenin, PVA ve H_3BO_3 'ün FTIR analizi

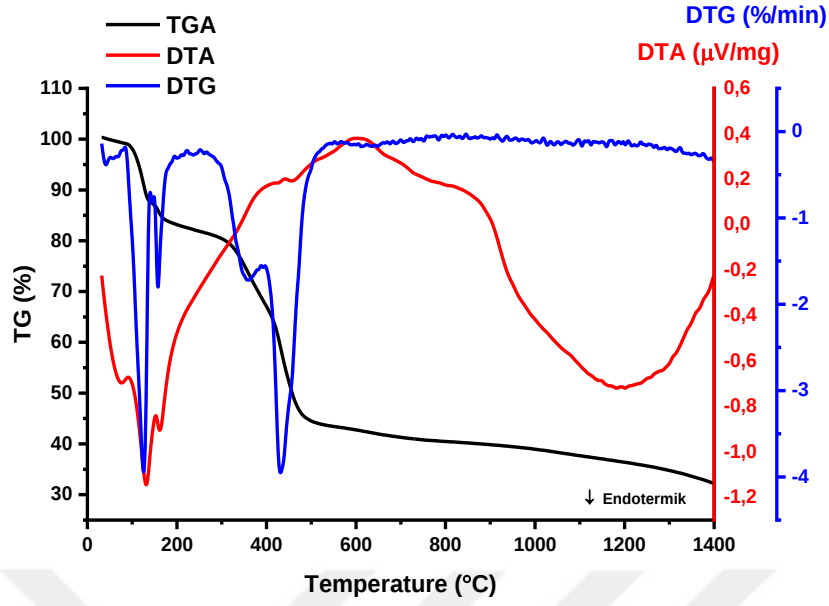
7.5.3 Termal Analiz

Her iki numune benzer termal bozunma davranışına sahiptir. ~ 80 °C’de iki numunede de ağırlık kaybı başlar ve ~ 120 °C’de tamamlanır. Bu kaybın numunelerdeki neme bağlı olduğunu düşünülmektedir. Ardından numunelerde, PVA’da olduğu gibi ~ 120 °C’de ağırlık kaybı başlar ve 183 °C’ye kadar devam eder. $110-180$ °C sıcaklık aralığında H_3BO_3 , termal olarak bozunma gösterir. Bu davranış H_3BO_3 ’ün B_2O_3 ’e dönüşümü olarak ifade edilebilir. PVA’nın ağırlık kaybı ise yapıdaki kristal suyun ayrılmasına bağlı olabilir. Numunelerin termal davranışının benzer olması tam olarak ağırlık kaybının neden olduğunun belirlenmesini zorlaştırmaktadır. Bu sebeple numunelerin TG/DTG ve DT analizlerine ait grafikleri Şekil 7.91, Şekil 7.92 ve Şekil 7.93’te verilmiştir. Her iki numune için de $110-180$ °C sıcaklık aralığındaki iki endotermik pik bulunmaktadır. Bu pikler, H_3BO_3 ’ün sıcaklığın etkisiyle hidrolizi sonucunda B_2O_3 ’e indirgenmesine bağlı olabilir. H_3BO_3 , sıcaklığın artışı ile termal olarak stabilitesini korumaktadır. PVA ise ~ 240 °C’de bozunmaya başlamaktadır. Bu durum yapıdaki organik bileşiklerin ayrılmasına bağlıdır. Her iki numunede termal bozunma gerçekleşmektedir. $295-300$ °C’de bozunma başlamaktadır ve ~ 490 °C’de ağırlık kaybı durur ve stabilite sağlanır. DTA eğrilerine göre geniş ekzotermik pik oluşmaktadır. Bu davranış numunelerdeki yanmanın bir göstergesidir ve organik bileşikler yapıdan ayrılır. DTG grafiğinde yaklaşık ~ 360 °C ve ~ 435 °C iki ayrı sıcaklıkta ağırlık kaybı vardır. Bu pikler yanmanın iki aşamada gerçekleştiğini ve tam parçalanmanın olduğunu ifade etmektedir. Parçalanma sırasında karbonun, oksijen ile reaksiyonu devam eder ve belirli bir süre sonra ağırlık kaybı azalır. Numunelerin termal bozunma sıcaklığı PVA’ya göre daha yüksektir. Bir başka deyişle termal stabiliteleri artar. Bu sonuca göre PVBO’nun sentezlendiği ifade edilebilir. 600 °C ve 634 °C her iki numune için ekzotermik pik noktasıdır. H:P=2:1 numunesi için $750-850$ °C sıcaklık aralığında düz bir eğri vardır. 850 °C’den sonra geniş endotermik pik başlar ve bu pik, 1170 °C’de tepe noktasına ulaşır. P:H=2:1 numunesinde ise 830 °C’de endotermik pik başlar ve tepe noktasına 1187 °C’de ulaşır. Bu sıcaklık aralığında B_2O_3 , bor altoksit forma dönüşmektedir. Polimerik başlangıç malzemelerin termal analizleri sonucunda 1200 °C’den yüksek sıcaklıklarda belirgin bir endotermik pik söz konusu değildir. Numunelerin yanma sonrasında homojenitesinin bozulması bunun sebebi olabilir. 600

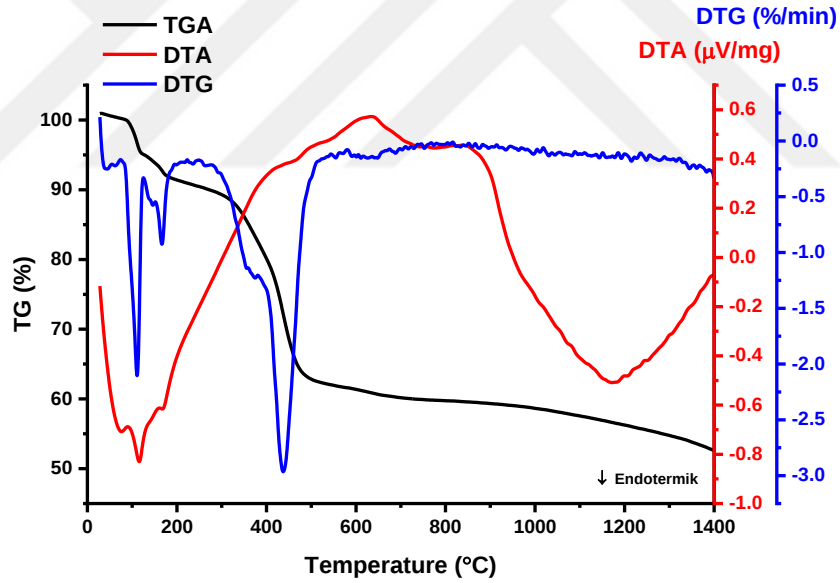
°C öncesinde, P:H=2:1 numunesi için B_2O_3 dönüşümü ile %18,7, yanma işlemi sonrasında ise %38,84 kaybı olmakla beraber toplam %57,53 ağırlık kaybı vardır. H:P=2:1 numunesi için ise B_2O_3 dönüşümü ile %10,46, yanma işlemi sonrasında ise %29,07 kaybı olmakla beraber toplam %39,53 ağırlık kaybı vardır. Bunun nedeni polimerik başlangıç malzemenin oranının artışına bağlı olarak organik içeriğin artması olabilir. B_2O_3 'ün altoksitlere dönüşümü sırasında H:P=2:1 numunesinde ~%4 ağırlık kaybı, P:H=2:1 numunesinde ise ~%5 ağırlık kaybı olmaktadır. 1200-1400 sıcaklık aralığında ağırlık kaybı H:P=2:1 için ~%3 iken, P:H=2:1 için ise ~%3,4'tür.



Şekil 7.91 P:H=2:1 ve H:P=2:1 numunelerin PVA ve H_3BO_3 hammaddelerine göre karşılaştırmalı TGA grafikleri



Şekil 7.92 Katı hal yöntemi ile elde edilen P:H=2:1 numunenin TG/DTG/DT analizi

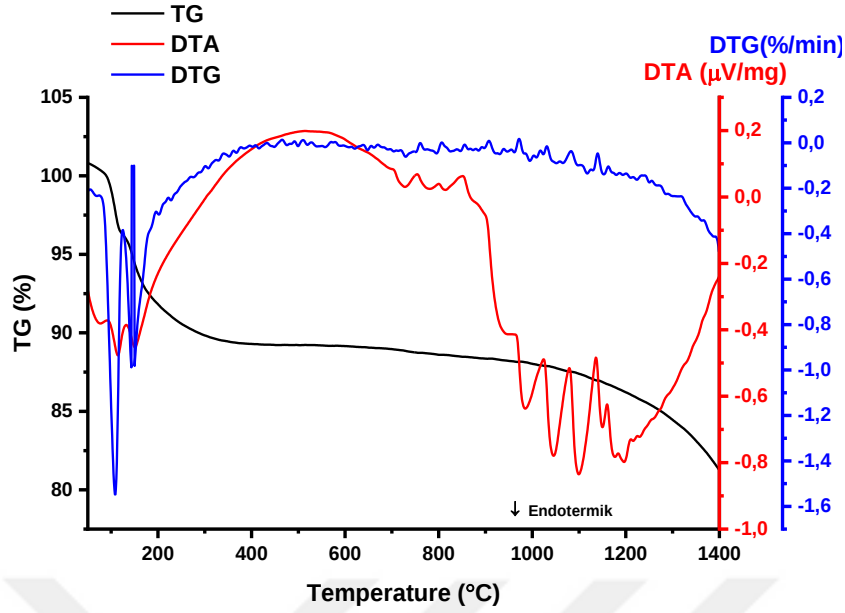


Şekil 7.93 Katı hal yöntemi ile elde edilen H:P =2:1 numunenin TG/DTG/DT analizi

7.5.4 Kalsinasyon

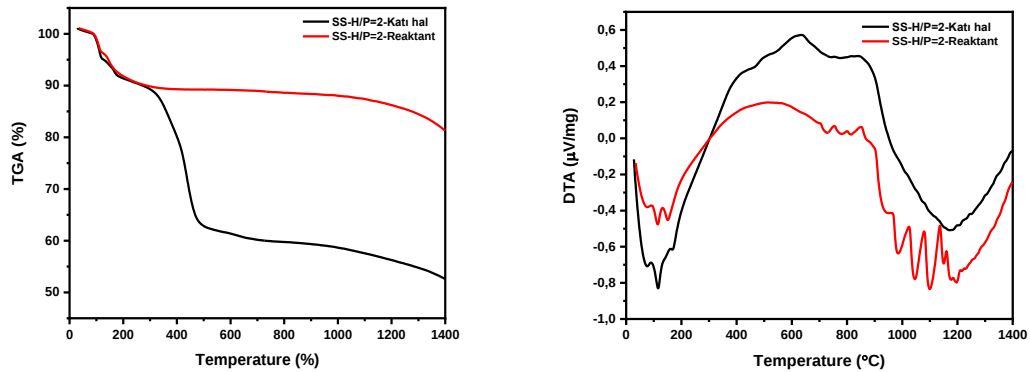
Kalsinasyon işlemi sonrasında elde edilen reaktant malzemenin termal analizi yapılarak redüksiyon sıcaklığındaki davranışı incelenmiştir. Katı hal reaksiyonu sonucunda elde edilen malzemenin doğrudan termal davranışı incelendiğinde H_3BO_3 dönüşümü ve organik malzemelerin yanarak ayrıldığı tespit edilmiştir. Kalsinasyon işlemi sonrasında

yapıda karbon ve B_2O_3 'ten oluşan, karbon matris içerisinde B_2O_3 içeren ikili kompozit yapısı oluşmuştur. H:P=2:1 numuneden elde edilen reaktantın, termal davranışı incelendiğinde; 114 ve 150 °C'de endotermik pikler ve ağırlık azalması, yapıdaki B_2O_3 'ün ortamda H_3BO_3 'e dönüştüğü ve termal analiz sırasında tekrar B_2O_3 'e dönüşmesi şeklinde ifade edilebilir (Şekil 7.94 ve Şekil 7.95). 30 °C ile 400 °C sıcaklık aralığında %11,77 ağırlık kaybı vardır. 400-700 °C sıcaklık aralığında %0,2 ağırlık kaybı vardır. Bunun sebebi kristallenme olabilir. Amorf B_2O_3 'ün belirli bir erime noktası yoktur. Ancak tam erime noktası olmadığı için endotermik pik oluşmamış olabilir ve ağırlık kaybında eser miktarda değişiklik olduğu için eridiği söylenebilir. 985, 1045, 1099, 1151, 1174 ve 1196 °C'deki piklerin B_2O_3 'ün bor altoksitlere dönüşmesine bağlı olabilir ve 800-1200 °C sıcaklık aralığında %2,40 ağırlık kaybı vardır. 1200-1400 °C'de ağırlık kaybı artmaktadır ve bu kayıp, ~%5'dir. Sıcaklığın artışı ile B_2O_3 dönüşüm hızı artar. 1200 °C'den yüksek sıcaklıklarda küçük endotermik pikler olsa bile B_4C sentezlenmesine ait olup olmadığı belli değildir. H:P=2:1 kompozisyonuna sahip polimerik başlangıç malzemesi ile reaktant numunelerin termal analizleri karşılaştırıldığında benzer olarak H_3BO_3 - B_2O_3 ve B_2O_3 -bor altoksit dönüşümleri belirgin olarak gözlemlenmektedir. Ancak her durum için de B_4C dönüşümü ile ilgili belirgin bir pik söz konusu değildir. Termal analiz işlemleri argon altında yapılmıştır. Bundan dolayı bileşenlerin oksijen ile teması kesilmektedir. Bu sebeple kontrollü bir atmosfer söz konusudur. 1200-1400 °C sıcaklık aralığında herhangi bir endotermik pik gözlemlenmediği için TG eğrisinde tespit edilen ağırlık kaybı, redüksiyon sırasındaki B_2O_3 kaybına bağlı olabilir.



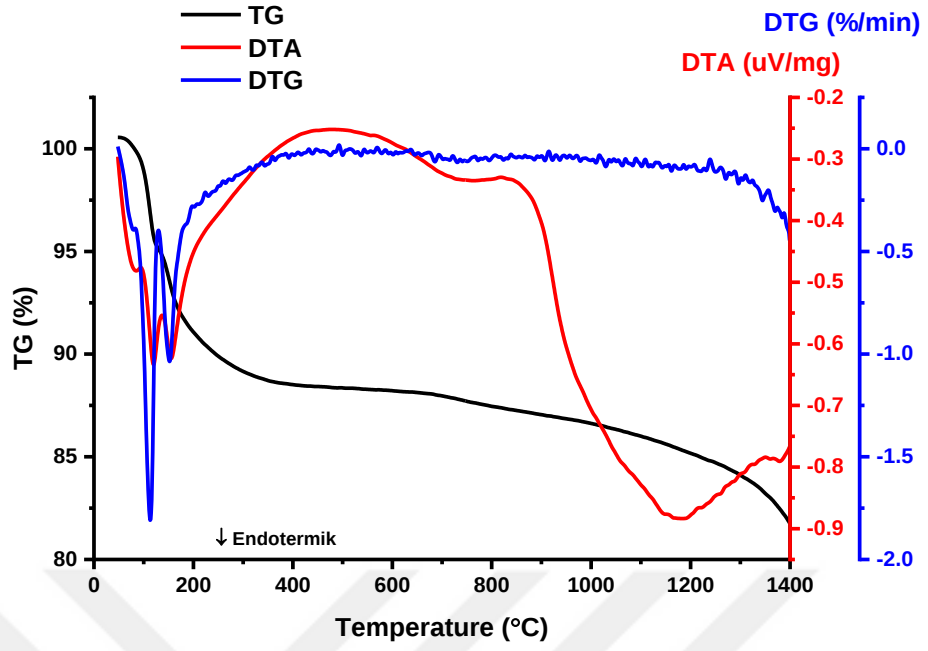
Şekil 7.94 Kalsinasyon işlemi sonrasında H:P = 2:1 numunenin TG/DTG/DT analizi

P:H=2:1 numunesinin sıcaklık aralıklarına göre ağırlık kaybı şu şekildedir; 30-400 °C %12,06; 400-800 °C %1,2; 800-1200 °C %2,2 ve 1200-1400 °C %3,2'dir (Şekil 7.96). Termal analiz sonucunda 1200 °C civarında geniş bir endotermik pik bulunmaktadır. Bu pik, B_2O_3 'ün altoksitlere dönüşümü ile ilgili olduğu ifade edilebilir. 1380 °C civarında ikinci bir endotermik pik bulunmaktadır. Bu pik B_4C 'nin sentezlenmesi sırasında gerçekleşen endotermik reaksiyonun bir sonucu olabilir. Çünkü reaktant numunenin 1400 °C'de redüksiyonu sonucunda nihai ürünün XRD analizinde B_4C fazına ait pikler bulunmaktadır. Bu sebeple bu endotermik pik B_4C sentezlenmesine bağlanabilir.

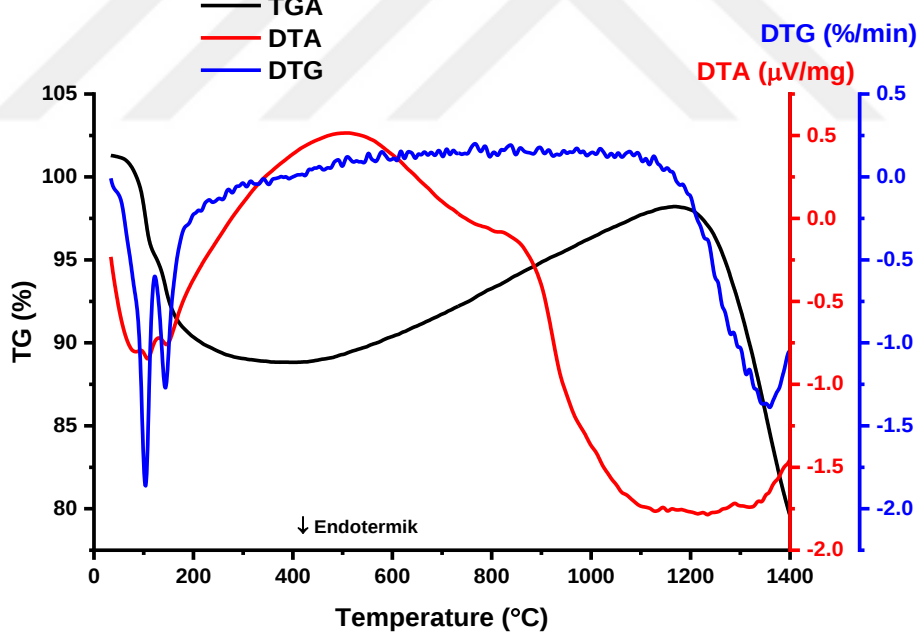


Şekil 7.95 H:P = 2:1 numunenin katı hal sentezi ve kalsinasyon işlemleri sonrası (reaktant) termal davranışlarının karşılaştırılması

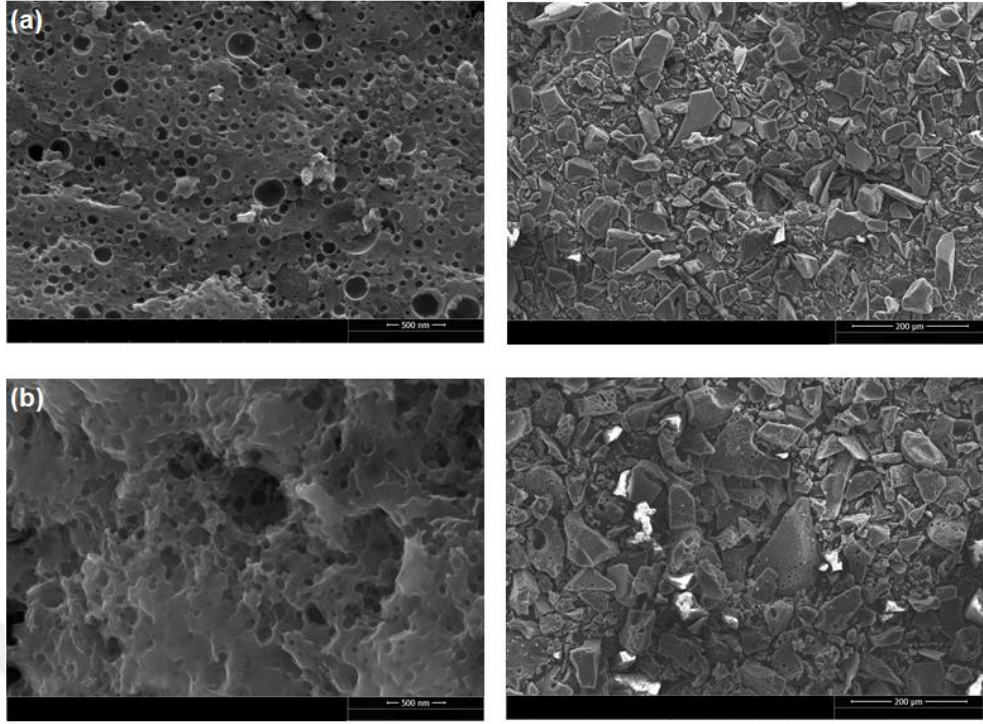
Elementel bor ilave edilen P:H=2:1 numunelerinin DTA grafiğinde 108 ve 146 °C’de iki endotermik pik bulunmaktadır (Şekil 7.97). 30-400 °C sıcaklık aralığındaki ağırlık kaybı %12,47’dir. 200-800 °C’de tepe noktası 510 °C olan geniş bir ekzotermik pik oluşmaktadır. Ekzotermik pik kristallenmeye bağlı olabilir. Bu sıcaklık aralığında ağırlık artmaya başlamaktadır. 400-1180 °C sıcaklık aralığında %9,37 ağırlık artışı söz konusudur. 1180-1400 °C sıcaklık aralığında ise %18,61 ağırlık kaybı olmaktadır. Ağırlık artışının olduğu sıcaklık aralığında elementel bor ilavesi olmayan numuneler ile benzer DTA eğrisi elde edilmiştir. Burada 800-1146 °C sıcaklık aralığında endotermik bir pik oluşmaktadır. 1146 ile 1323 °C arasında küçük endotermik piklerin olduğu bir eğri vardır ve ardından 1323-1400 °C aralığında ise ekzotermik bir pik başlangıcı vardır. 1180 °C’ye kadar ağırlık artışının olması elementel bora bağlıdır. Bor reaktif bir elementir ve karbon ile her sıcaklıkta yeterli aktivasyon enerjisine sahip olması durumunda reaksiyona girebilir. Bor ile karbon, 400 °C gibi sıcaklıkta indirgenmeye başlamaktadır. Ekzotermik reaksiyonları ile indirgenme devam eder. Ancak numunenin bu davranışı analiz ortamında oksijen olmasından kaynaklı da olabilir. 400 °C’den yüksek sıcaklıklarda borun, hava ile teması ile indirgenmesi sonucunda yüzeyinde B₂O₃ film oluşabilir [229]. Ayrıca ağırlık artışının bir diğer nedeni alümina pota ile reaksiyona girmesi olabilir. Oksidasyon ve alümina ile reaksiyonlar ekzotermik olarak gerçekleşir. DTA grafiğindeki ekzotermik pik, oksidasyona veya indirgenme reaksiyonlarına bağlı olabilir.



Şekil 7.96 P:H=2:1 reaktant malzemenin TG/DTG/DT analizi



Şekil 7.97 Elementel bor ilaveli P:H=2:1 reaktant malzemenin TG/DTG/DT analizi

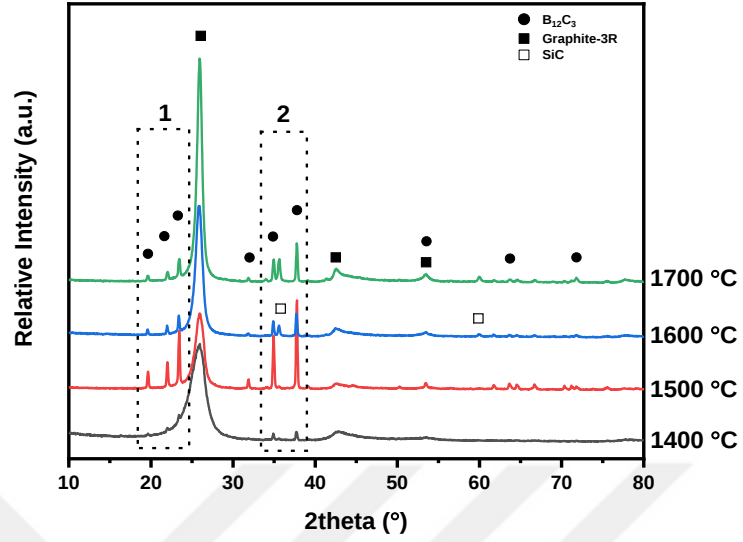


Şekil 7.98 (a) P:H=2:1 ve (a) H:P=2:1 reaktant numunelerin yapısında bulunan B_2O_3 'ün çözündürülmesi ile elde edilen malzemenin mikroyapı görüntüleri

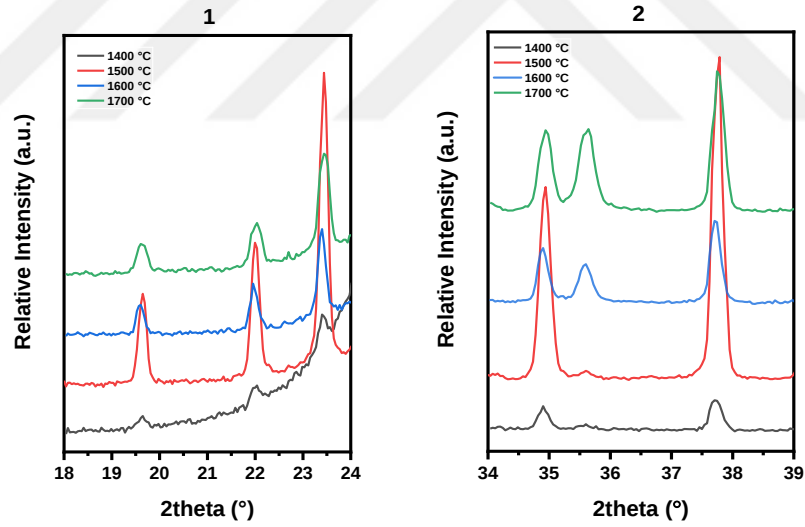
7.5.5 Redüksiyon Çalışmaları

P:H=2:1 numunelere öncelikle 500-700 °C sıcaklık aralığında kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. 600 °C sıcaklık ve 3 sa. süre, kalsinasyon parametresi olarak belirlenmiştir. Kalsinasyon işlemi sonrasında elde edilen reaktantın yapısından B_2O_3 'ün çözünmesi ile gözenekli bir yapı elde edilmiştir (Şekil 7.98 a). 1400-1700 °C'de 3 sa. süre ile redüksiyon işlemi uygulanmıştır. 1500 °C'de 3 sa. süre ile en yüksek B_4C pik yoğunluğu elde edilmiştir. P:H=2:1 numunelere 600 °C'de 3 sa. süre ile kalsinasyon işlemi uygulanmasıyla elde edilen reaktant malzemelere, elementel bor ilavesi yapılarak C/ B_2O_3 mol oranı 1'e getirilmiştir. Hazırlanan kompozisyonlara 1400-1600 °C 3 sa. süre ile redüksiyon işlemi uygulanmıştır. XRD analizlerine göre elde edilen nihai ürünlerin karbon pik yoğunlukları azalmıştır (Şekil 7.99 ve Şekil 7.100). 1400 °C'de en düşük karbon pik yoğunluğu gözlemlenmiştir. Ancak yapıda B_2O_3 piki de tespit edilmiştir. Bunun sebebi borun yapıda kalarak oksitlenmesi olabilir. 1500 ve 1600 °C'de de elementel bor ilavesiyle karbon pik oranları, önemli ölçüde azalmıştır (Şekil 7.101). Bu durum elementel borun, karbon ile redüklenebilirliğinin termodinamik olarak daha yüksek olması ve aynı zamanda reaksiyon alanında bor kaybının önlenerek

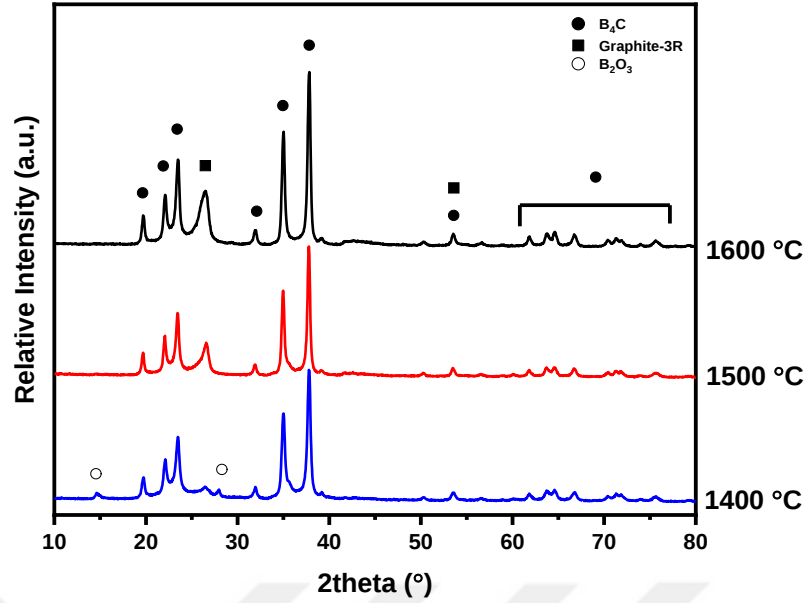
redüksiyonun gerçekleşmesi sırasında yeterli bor kaynağının olmasıdır. Yeterli miktarda bor kaynağı, karbon ile reaksiyona girmekte ve karbonun tükenmesini sağlamaktadır.



Şekil 7.99 P:H=2:1 reaktant numunenin farklı sıcaklıklarda redüklenmesiyle elde edilen nihai ürünlerine ait XRD grafikleri

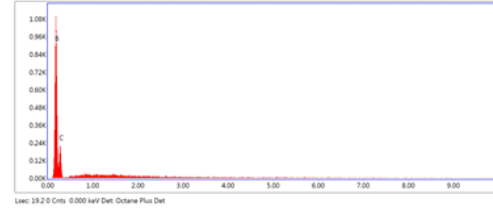
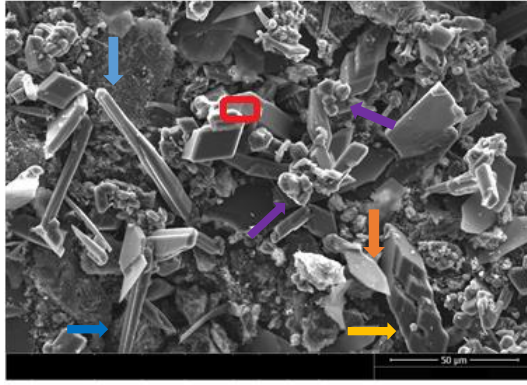


Şekil 7.100 Şekil 7.99'daki XRD grafiklerinde belirtilen (1) ve (2) nolu alanların büyütülmüş görselleri



Şekil 7.101 P:H=2:1 reaktant numunelerin elementel bor ilavesi ile 1400-1600 °C’de 3 sa. süre ile redüklenmesi sonucunda elde edilen nihai ürünlerine ait XRD grafikleri

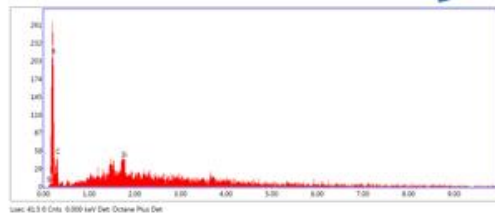
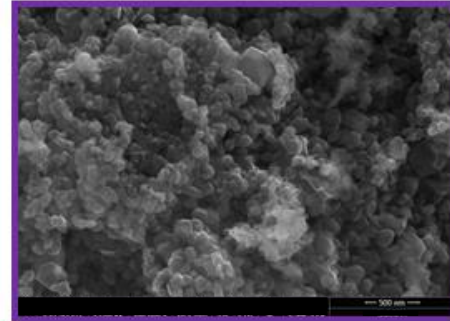
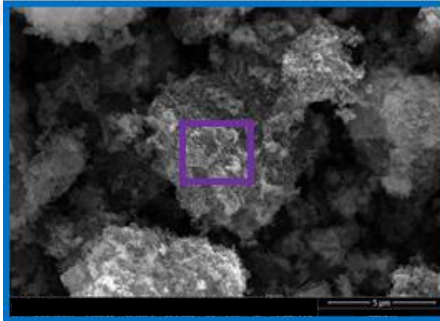
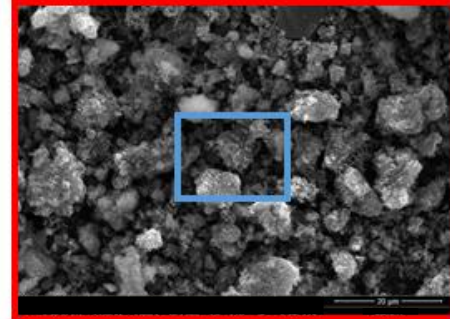
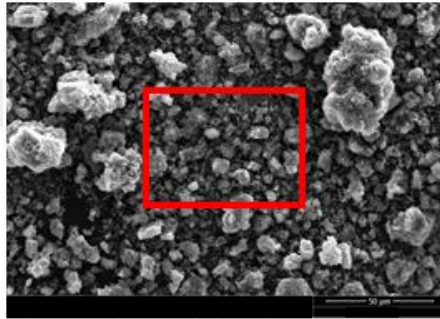
Şekil 7.102’de P:H=2:1 numunesinin 1500 °C’de redüklenmesi sonucunda elde edilen nihai ürününe ait mikroyapı görüntüsü ve EDS analizi verilmiştir. Morfolojik olarak çubuk (mavi ok), plaka (turuncu ok), prizma (sarı ok), polihedral (mor ok) tanelerden oluştuğu gözlemlenmiştir. Çubuk şeklindeki tanelerin ~50 µm olduğu, prizma şeklinde tanelerin büyük ve <40 µm olduğu, polihedral tanelerin ise aglomere şekilde ve <20 µm olduğu tespit edilmiştir. EDS analiz sonucuna göre prizmatik ve polihedral tanelerin B₄C olduğu söylenebilir. Elementel bor ilavesi ile <200 nm boyutta polihedral ve aglomera olmuş B₄C taneleri oluşmuştur (Şekil 7.103). Tanelerin boyutlarının birbirine yakın olduğu gözlemlenmiştir. Elementel bor ilavesi ile morfoloji olarak düzensiz ve kaba tanelerden oluşan B₄C malzeme, aglomere şekilde görece uniform ve nano boyutta tanelerden oluşmuş bir yapıya dönüşmüştür. Bu durum elementel borun tane boyutunun küçük olmasına bağlı olarak bor-karbon arayüzeyinde temas ve çekirdeklenme alanlarının artması sonucunda meydana gelmiştir.



Element	Weight %	Atomic %	Net Int.
---------	----------	----------	----------

B K	71.91	73.98	284.62
C K	28.09	26.02	65.15

Şekil 7.102 P:H=2:1 reaktant numunenin 1500 °C’de 3 sa. süre ile redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürününe ait FESEM görüntüleri ve EDS analiz sonucu

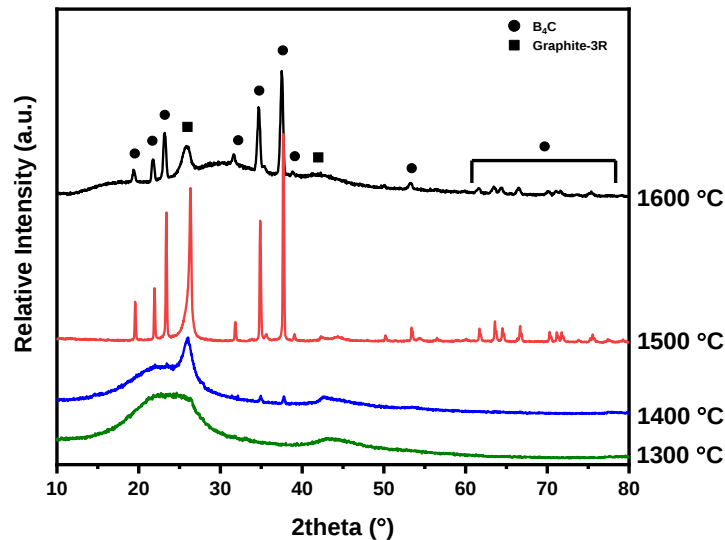


Element	Weight %	Atomic %	Net Int.
---------	----------	----------	----------

B K	74.92	77.11	32.58
C K	24.44	22.64	6.39
Si K	0.65	0.25	5.20

Şekil 7.103 P:H=2:1 reaktant numunenin elementel bor ilavesi ile 1500 °C’de 3 sa. süre ile redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürününe ait FESEM görüntüsü ve EDS analiz sonucu

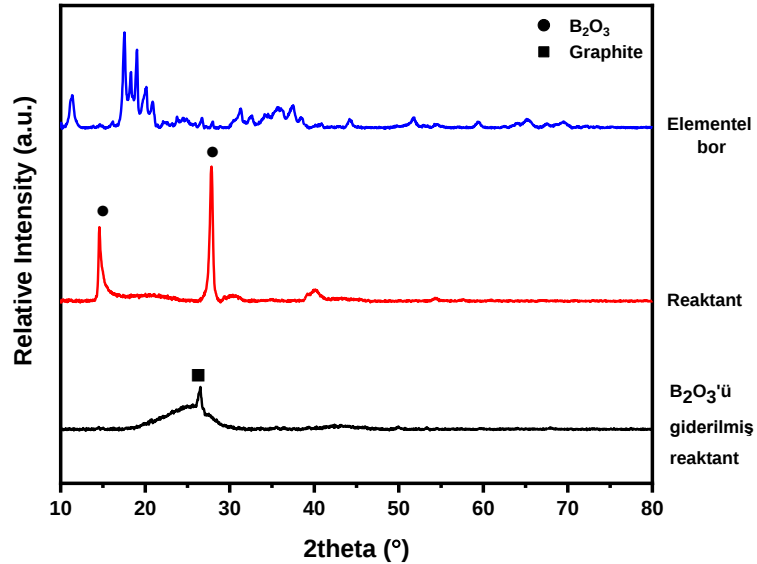
H:P=2:1 numuneleri ile 600 °C’de 1, 2 ve 3 sa. süre ile kalsinasyon çalışmaları yapılmıştır. Burada C/B₂O₃=0,8 mol oranı, 600 °C’de 3 sa. süre sonucunda elde edilmiştir ve kalsinasyon parametresi olarak belirlenmiştir. Yüksek sıcaklıklarda kalsinasyon yapıldığında ürün miktarı azalmaktadır. 600 °C’de 1 ve 2 sa. sürede ise mol oranı artmaktadır. Yüksek miktarda H₃BO₃ ilavesi ile numunede B₂O₃ oranının fazla olması amaçlandığı için en düşük C/B₂O₃ mol oranının elde edildiği sıcaklık ve süre, kalsinasyon parametresi olarak seçilmiştir. Kalsinasyon işlemi sonrasında elde edilen reaktant bünyesindeki B₂O₃’ün suda çözündürülmesi ile gözenekli bir yapı elde edilmiştir (Şekil 7.98 b). 1300-1600 °C sıcaklık aralığında 3 sa. süre ile redüksiyon işlemi yapılmıştır ve nihai ürünlere ait XRD grafikleri Şekil 7.104’te verilmiştir. En düşük karbon pik yoğunluğu 1600 °C’de elde edilmiştir. 1300 °C’de sentezleme gerçekleşmemiştir. 1400 °C’de ise B₄C oluşumu söz konusudur. B₄C’nin XRD paterninde bulunan 2θ=34,9° ve 2θ=37,8°’deki pikler görülebilmektedir. Ancak yüksek yoğunluklu geniş bir karbon piki vardır. 1500 °C’de ise B₄C sentezlenmiş olup yüksek yoğunluğa sahip karbon piki bulunmaktadır. C/B₂O₃ mol oranının düşük olması bir başka deyişle reaktant içeriğinde yüksek oranda B₂O₃ olması, nihai üründe yüksek miktarda karbon olmasına engel olamamıştır. Bunun sebebi karbon ve B₂O₃ arasında arayüzeyin yeterli olmaması ve reaksiyonun yavaş gerçekleşmesinden dolayı B₂O₃’ün bor altoksit forma dönüşerek reaksiyon alanından ayrılmasıdır.



Şekil 7.104 H:P=2:1 reaktant numunenin 1300-1600 °C’de 3 sa. süre ile redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürünlere ait XRD grafikleri

7.6 H:P=2:1 Numunelere Elementel Bor İlavesinin B₄C Sentezlenmesine Etkisi

Bu çalışmada H₃BO₃:PVA=2:1 (ağ.) oranında hazırlanan hammaddelerden katı hal yöntemi ile elde edilen PVBO malzemenin kalsinasyonu sonucunda oluşan reaktant malzemeye elementel bor ilave edilmiş ve oluşturulan elementel bor ilaveli numunelere, 1200-1600 °C sıcaklık aralığında farklı sürelerde (3 ve 5 sa.) redüksiyon işlemi uygulanmıştır. Redüksiyon işlemi ile B₄C sentezleme parametreleri, elde edilen nihai ürünün faz yapısı ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. Öncelikle kullanılan hammaddelerin XRD analiz sonuçları Şekil 7.105'te verilmiştir. Burada reaktant olarak kullanılan malzemenin karbon ve B₂O₃'ten oluştuğu gözlemlenmektedir. Bu reaktant malzeme ana ürün olarak kullanılmaktadır ve reaktant içerisindeki B₂O₃'ün suda çözündürülmesi ile C/B₂O₃ mol oranı belirlenmektedir. Belirlenen mol oranlarına göre; reaktant malzemeye, C/B₂O₃ mol oranı 0,5, 0,25, 0,16, 0,125 ve 0,1 olacak şekilde elementel bor ilave edilerek yeni kompozisyonlar oluşturulmuştur. Reaktant malzeme ve elementel bor karışımı, planet tipi bir değirmende 15 dk. süre ile 250 RPM'de agat hazne ve bilya kullanılarak (bilya/kütle≈30 ağ.) hazırlanmıştır. Toz karışımları tek yönlü manuel bir pres ile sıkıştırılarak kompakt hâle getirilmiştir. Ardından grafit potada, 3 lt/dk. argon gazı altında atmosfer kontrollü bir fırında redüksiyon çalışmaları yapılmıştır.



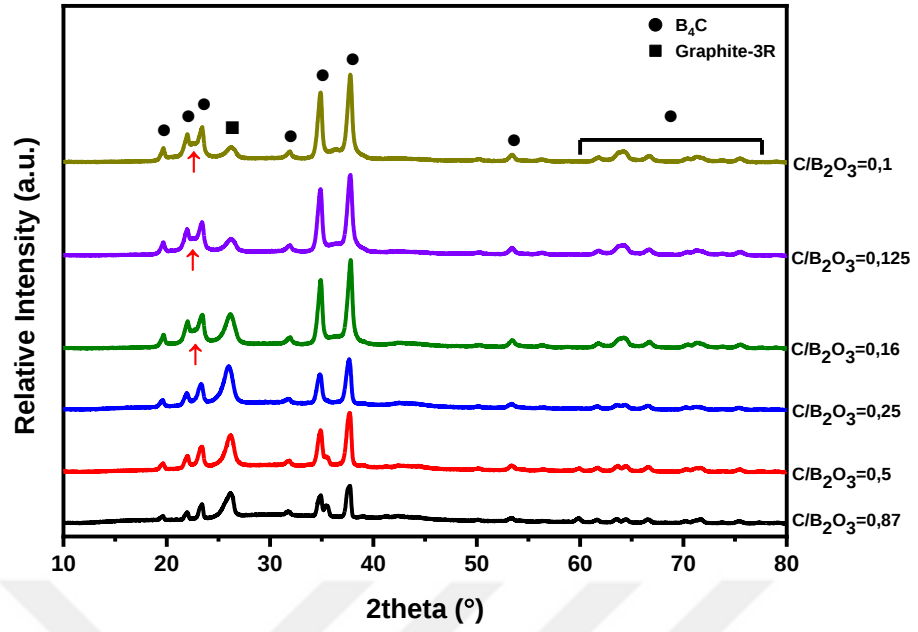
Şekil 7.105 H:P=2:1 numunelerinin 600 °C'de 3 sa. süre ile kalsine edilmesi ile elde edilen reaktantın, B₂O₃'ü giderilmiş reaktantın ve elementel borun XRD grafikleri

Öncelikle 1600 °C’de 3 sa. süre ile redüksiyon işlemi yapılmıştır. XRD grafikleri incelendiğinde reaktant malzemeden elde edilen nihai ürün yapısında, daha önceki çalışmalarda da gözlemlendiği gibi B₄C tespit edilmiştir (Şekil 7.106). Ancak karbon fazının pik yoğunluğu oldukça yüksektir. Ayrıca SiC fazı da tespit edilmiştir. SiC fazı, PVBO’nun kalsinasyonu sırasında erimesi sonucunda porselen krozeyle yapışması veya agat potada karıştırılması sebebiyle kompozisyona karışan SiO₂ kontaminasyonuna bağlı olduğu düşünülmektedir. Bor, sert bir malzeme olmasından dolayı agat haznede karıştırılması esnasında kontaminasyona sebebiyet verebilir. Bu duruma engel olabilmek için kompozisyonların miktarları azaltılmış ve daha kısa sürede karıştırma işlemi yapılmıştır. Benzer olarak C/B₂O₃=0,5 kompozisyonunda da SiC fazı (görece çok düşük de olsa) tespit edilmiştir. Fakat diğer kompozisyonlarda bu faz bulunmamaktadır. Bu sebeple kontaminasyon, porselen kroze kaynaklı olabilir. C/B₂O₃ mol oranı azaldıkça veya elementel bor oranı kompozisyonda arttıkça karbon fazının yoğunluk şiddeti azalmıştır. Bu durum redüksiyon sıcaklığında B₂O₃’ün bor altoksit formlara dönüşerek gaz fazına geçmesi sebebiyle sistemden (redüksiyon bölgesinden) ayrılan bor kaynağının, fazla miktarda elementel bor ilavesi ile telafi edilmesine bağlıdır. Yüksek miktarda bor ilavesi olmasına rağmen yine de karbon fazının yapıda kaldığı gözlemlenmektedir.

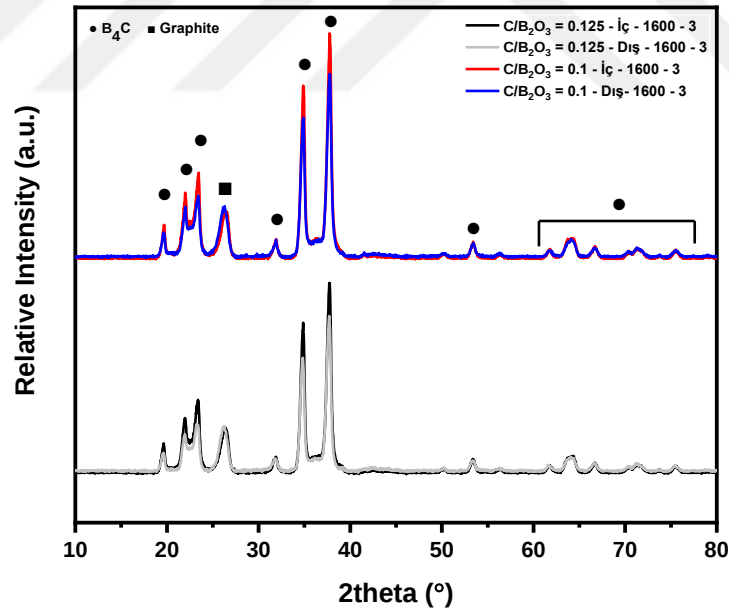
Yapmış olduğumuz redüksiyon çalışmaları sonucunda, yüksek miktarda elementel bor ilaveli kompozisyonlara sahip numunelerin (C/B₂O₃=0,166, 0,125 ve 0,1) dış yüzeyinden içi kısımlarına doğru ilerledikçe bir renk farklılığı olduğu tespit edilmiştir. Bu durum elementel bordan B₄C sentezlenmesi çalışmalarında da gözlemlenmiştir. Bu renk farklılığı ürünün yapısal olarak farklı fazlardan oluştuğu izlenimini vermiştir. Bunun araştırılması için numunenin dış kısmı ile renk değişiminin olduğu bölge dikkatlice kazınarak sıyrılmıştır. Ancak her numune için sıyırma işlemi yapılamamıştır (numune parçalanmaktadır). Kabaca yapılan bu işlem sonucunda 0,1 ve 0,125 mol oranına sahip numunelerin iç ve dış kısımlarından alınan nihai ürünlere XRD analizi yapılmıştır (Şekil 7.107). Analiz sonuçlarına göre dış kısımdan sıyrılarak alınan nihai ürünün yapısındaki B₄C fazının pik yoğunluğu, iç kısımdaki B₄C fazının pik yoğunluğundan daha düşüktür. Redüksiyon çalışmalarında kamara tipi bir fırın kullanılması sebebiyle pota, fırının iki duvarında bulunan resistanslar (MoSi₂) aracılığıyla ısıtılmaktadır. Potanın duvarından geçen ısı numuneye aktarılmaktadır. Bu

sistemde, numunenin dış yüzeyinden merkeze doğru bir ısının aktarımı söz konusudur. Bu sebeple öncelikle numunenin dış kısmı, ardından numunenin merkezi ısınmaktadır. Redüksiyon sırasında merkezden yüzeye doğru B_4C oluşumu, redüksiyon için gerekli olan enerjinin sağlandığını ifade etmektedir. Ancak iç kısım ile dış kısım arasında B_4C fazındaki farklılık, kompozisyonda bulunan karbon, B_2O_3 ve elementel borun sıcaklık etkisi altındaki davranışına bağlıdır. Karbonun çıkışı atmosfer kontrollü sistemde reaksiyonlar sonucunda gerçekleşmektedir. Ancak B_2O_3 'ün bor altoksitlere dönüşerek gaz forma geçmesi, redüksiyon ortamından ayrılmasına neden olmaktadır. Bundan dolayı numunenin dış yüzeyinin ısınması sırasında yüzeyde bulunan B_2O_3 'ün bor altoksitlere dönüşerek sistemden ayrılması söz konusudur. Bunun durumda numunenin dış kısmında karbon konsantrasyonu artacaktır. İç kısımda ise B_2O_3 , gaz formdaki bor altoksitlere dönüşmeye başlayacaktır. Bu sırada dış ve iç kısımlar arasında sıcaklık gradyenti oluşacak ve numuneden çıkmaya çalışan gaz formdaki bor altoksitler, dış kısımdaki yüksek karbonlu olan bölgeye (bor kaybına bağlı olarak) doğru ilerleyecektir. Böylelikle dış kısımdaki karbon ile bor altoksitler temas edeceklerdir. Bu durumda gaz formdaki bor kaynağı ile karbon reaksiyona girebilir. Buna göre merkezden dış kısma doğru bor kaybı olmasına rağmen, iç yüzeyden dışarıya doğru çıkmaya çalışan bor altoksitlerin karbon ile redüklenmesiyle B_4C oluşabilir.

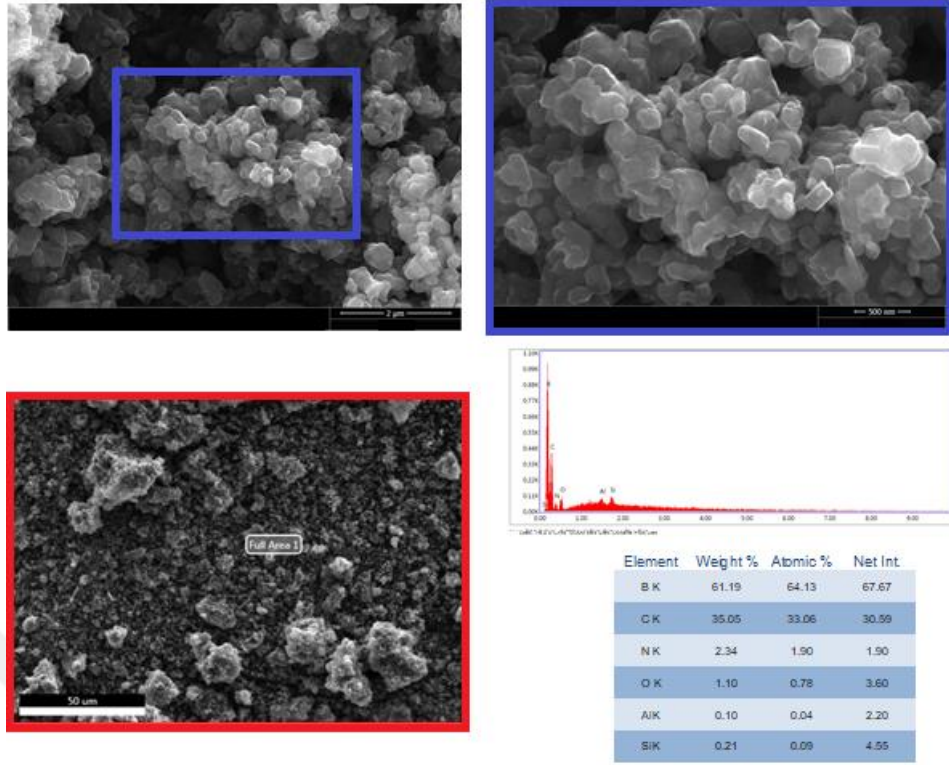
İlave elementel bor miktarının artışına bağlı olarak, elementel bordan B_4C sentezlenme çalışmasında gözlemlendiği gibi nihai ürünlerin XRD grafiklerinde “halo” (Şekil 7.106’de kırmızı ok ile gösterilmiştir) tespit edilmiştir. B_4C fazının kristal yapısındaki düzensizliklerden kaynaklı olabileceği ifade edilebilir.



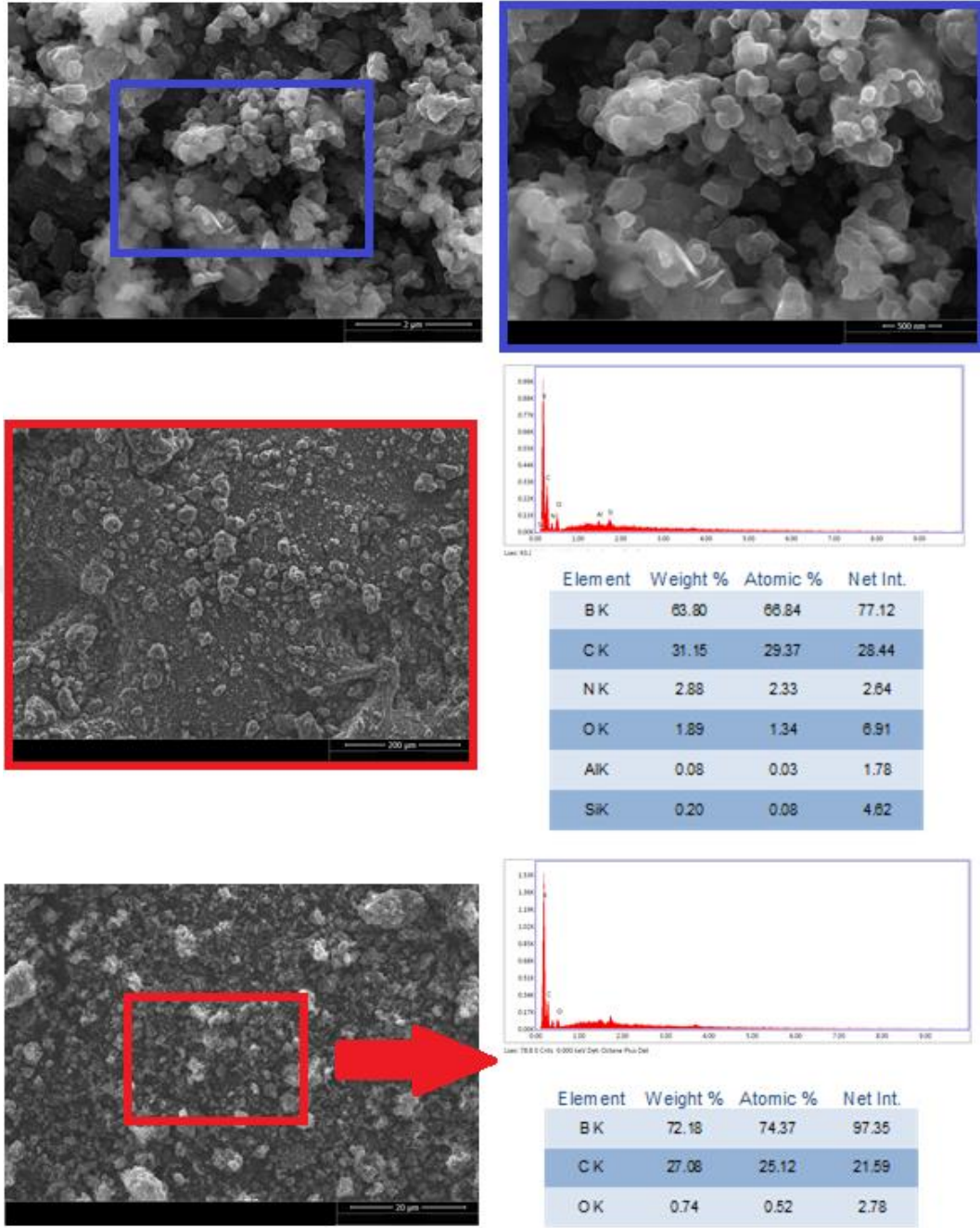
Şekil 7.106 Elementel bor ilaveli farklı C/B₂O₃ mol oranına sahip olan karışımların 1600 °C’de 3 sa. süre ile redüklenmesi sonucunda elde edilen nihai ürünlerine ait XRD grafikleri



Şekil 7.107 C/B₂O₃= 0,1 ve 0,125 mol oranına sahip numunelerden elde edilen nihai ürünlerin iç ve dış kısımlarındaki partiküllerine ait XRD grafikleri



Şekil 7.108 Elementel bor ilaveli $C/B_2O_3=0,16$ mol oranına sahip olan karışımının 1600 °C’de 3 sa. süre ile redüklenmesi sonucunda elde edilen nihai ürüne ait FESEM görüntüleri ve EDS analiz sonucu

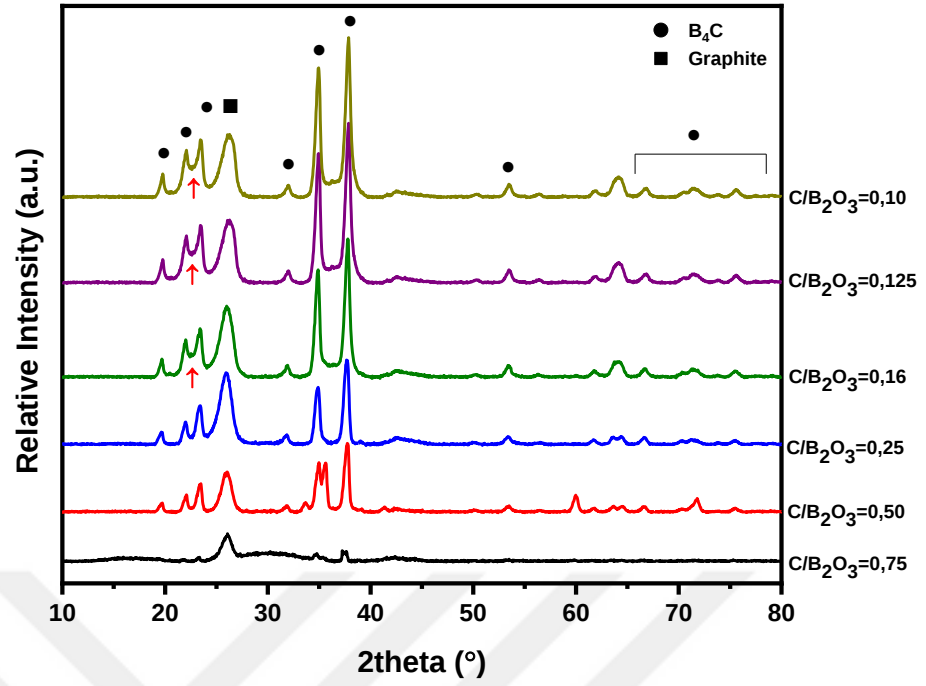


Şekil 7.109 Elementel bor ilaveli $C/B_2O_3=0,125$ mol oranına sahip olan karışımın 1600 °C’de 3 sa. süre ile redüklenmesi sonucunda elde edilen nihai ürününe ait FESEM görüntüleri ve EDS analiz sonuçları

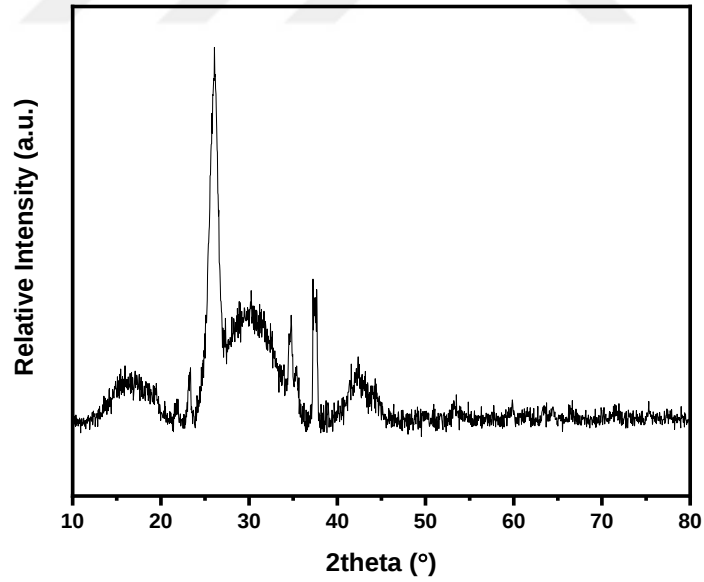
0,16 ve 0,125 mol oranına sahip numunelerin FESEM görüntüleri ve EDS analiz sonuçları Şekil 7.108 ve Şekil 7.109’da verilmiştir. Mikroyapılarda B_4C tanelerin tespiti, EDS sonuçlarına göre yapılmıştır. Her iki numunede de ortalama 200 nm tane boyutunda, polihedral şekle sahip olan aglomere olmuş B_4C taneleri gözlemlenmiştir. EDS analizi belirli bir alanın taranması ile yapılmıştır. Her iki numunede de başlangıç

kompozisyonunun dışında azota (N) ve oksijene (O) rastlanılmıştır. Her bir kompozisyon aynı anda redüksiyon işlemine tabii tutulmuştur. 0,125 mol oranına sahip numune tamamen BN kaplı grafit potada redüklenmiştir. Azotun nihai ürüne bu şekilde karıştığı düşünülmektedir. 0,16 mol oranlı numunede ise 0,125 mol oranına sahip numune ile aynı ortamda redüksiyon işlemi uygulanmıştır. Bu nedenle BN yapıya karışmış olabilir. Oksijenin ise yapıda kalan B_2O_3 'ten geldiği düşünülmektedir (XRD analizinde tespit edilememiştir).

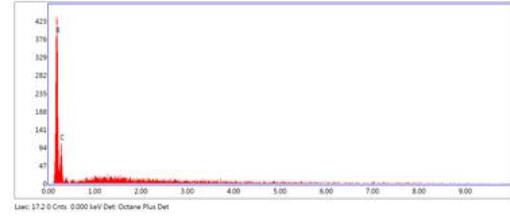
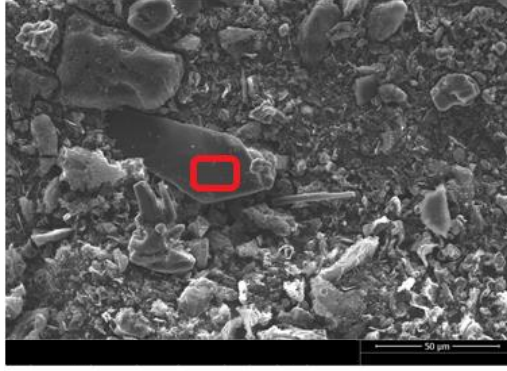
1500 °C'de 3 sa. süre ile redüksiyon işleminde ise tüm numunelerde yüksek yoğunlukta karbon piki gözlemlenmiştir (Şekil 7.110). 1600 °C ve 1400 °C'deki sonuçlara göre karbon pik yoğunluğu daha fazladır. Reaktant malzemedeki B_4C fazının pikleri karşılaştırmalı grafikte belirli değildir. Şekil 7.111'de reaktant malzemenin XRD paterninde bulunan $2\theta=34-38^\circ$ 'deki B_4C pikleri gösterilmiştir. Amorf piklerin varlığı tam dönüşümün sağlanmadığını göstermektedir. Elementel bor ilaveli numunelerde B_4C yapısı oluşmuştur. Ancak 0,5 mol oranına sahip numunede SiC fazı bulunmaktadır. Şekil 7.112'de FESEM ve EDS analizinde B_4C yapısı tespit edilmiştir. Elementel bor oranındaki artışa bağlı olarak karbon oranı göreceli şekilde azalmıştır. Ancak birbirine yakın değerler söz konusudur. Bor oranı arttıkça “halo” oluşması söz konusudur. FESEM ve EDS analizleri incelendiğinde 1600 °C'de olduğu gibi 0,16 ve 0,125 mol oranına sahip numunelerde de <200 nm tane boyutunda B_4C tespit edilmiştir (Şekil 113 ve Şekil 114). 0,125 mol oranlı numunenin taneleri, belirgin ve farklı boyutlarda polihedral şekle sahiptir. 0,16 mol oranlı numunede ise aglomere taneler, kabalaşma eğilimi göstermektedir. EDS analizine göre 1600 °C'deki numunelere benzer olarak azot ve oksijen tespit edilmiştir.



Şekil 7.110 Elementel bor ilaveli farklı C/B₂O₃ mol oranına sahip olan karışımların 1500 °C’de 3 sa. süre ile redüklenmesi sonucunda elde edilen nihai ürünlerine ait XRD grafikleri



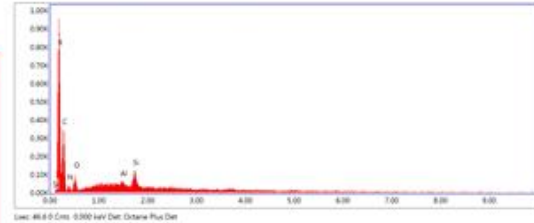
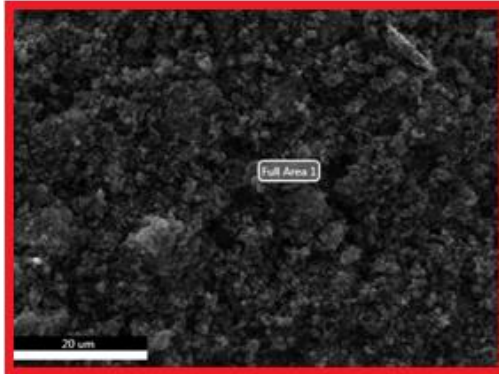
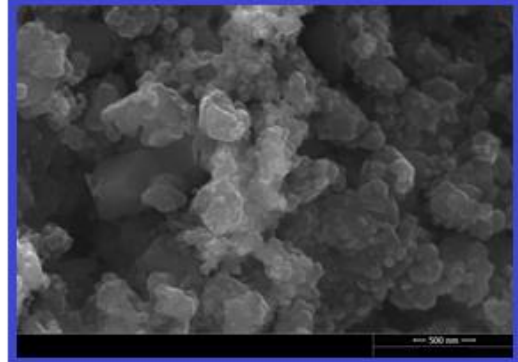
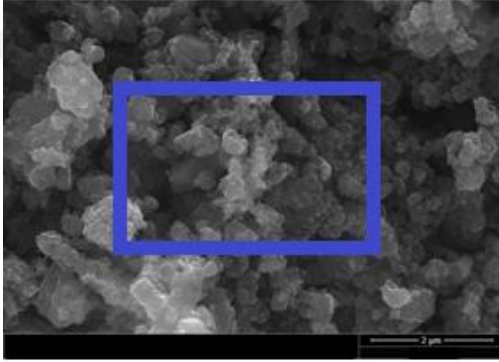
Şekil 7.111 Reaktant malzemenin 1500 °C’de 3 sa. süre ile redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürünün XRD grafiği



Element Weight % Atomic % Net Int.

B K	70.97	73.09	134.14
C K	29.03	26.91	32.78

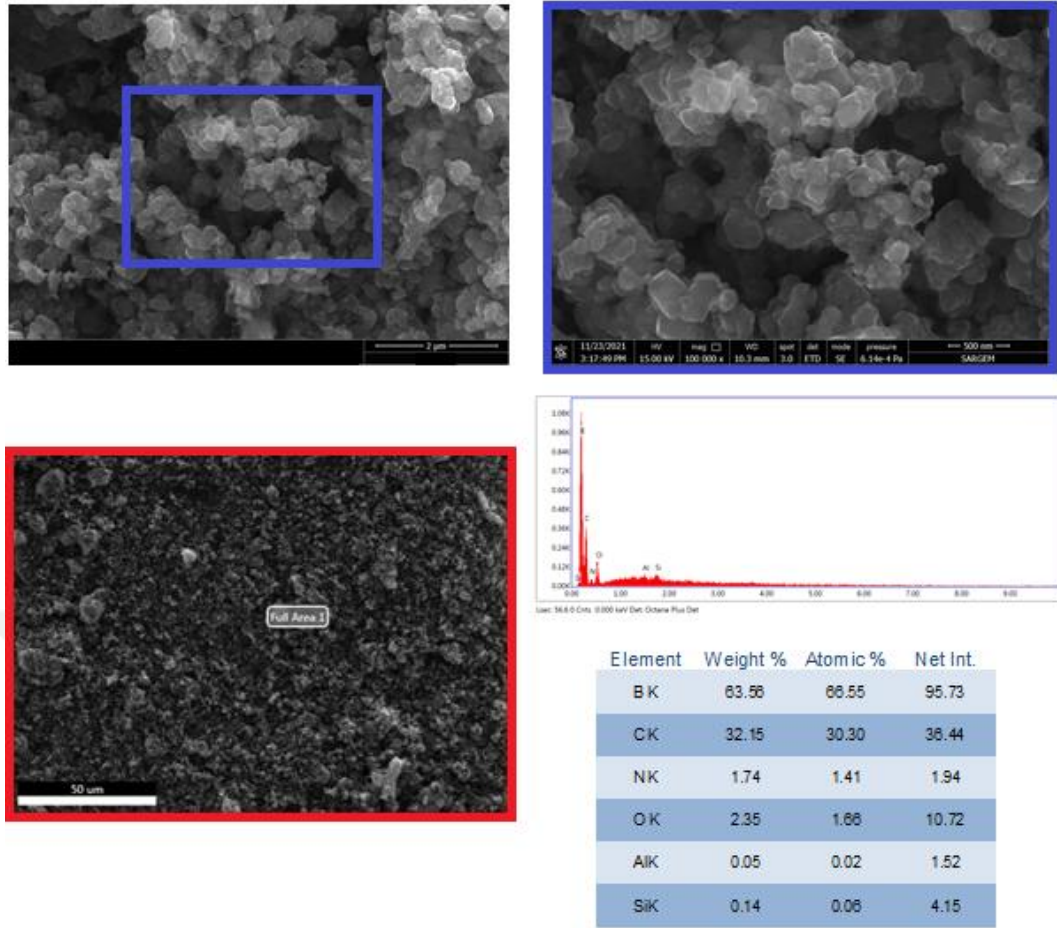
Şekil 7.112 Elementel bor ilaveli $C/B_2O_3=0,75$ mol oranına sahip olan karışımın 1500 °C'de 3 sa. süre ile redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürününe ait FESEM görüntüsü ve EDS analiz sonucu



Element Weight % Atomic % Net Int.

B K	62.80	65.81	98.54
C K	33.37	31.47	41.17
N K	1.76	1.42	2.10
O K	1.49	1.06	7.24
Al K	0.15	0.06	4.78
Si K	0.42	0.17	13.22

Şekil 7.113 Elementel bor ilaveli $C/B_2O_3=0,16$ mol oranına sahip olan karışımın 1500 °C'de 3 sa. süre ile redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürününe ait FESEM görüntüleri ve EDS analiz sonucu



Şekil 7.114 Elementel bor ilaveli $C/B_2O_3=0,125$ mol oranına sahip olan karışımın $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 3 sa. süre ile redüklenmesi sonucunda elde edilen nihai ürününe ait FESEM görüntüleri ve EDS analiz sonuçları

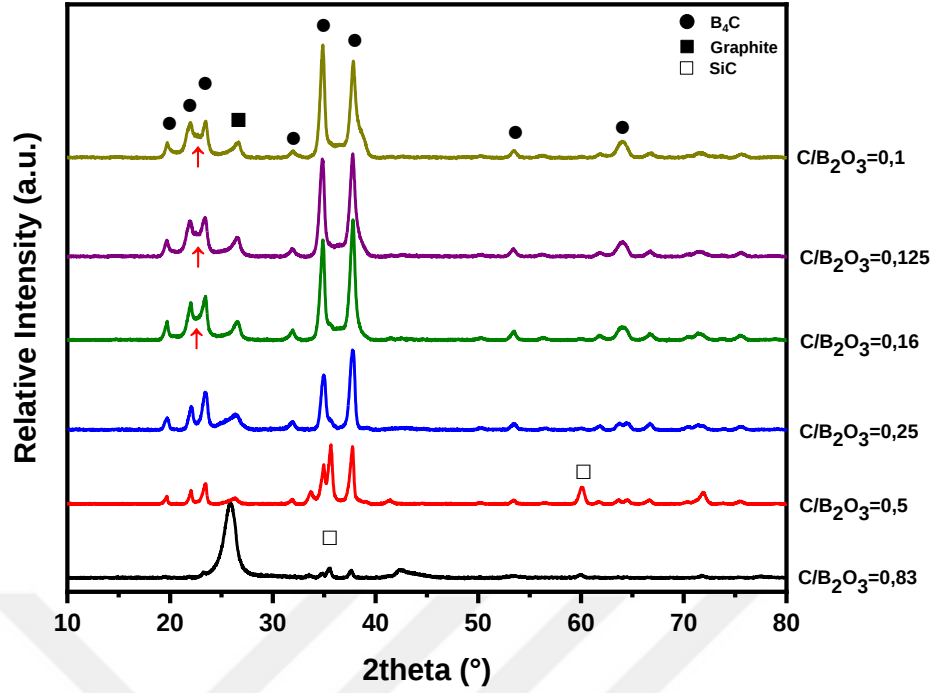
$1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 3 sa. süre ile yapılan çalışmalarda 0,25, 0,16, 0,125 ve 0,1 mol oranına sahip numunelerin karbon fazının pik yoğunluğu görece düşüktür ve birbirlerine yakın seviyededir (Şekil 7.115). Ancak B_4C fazının XRD paterninde bulunan (003) ($2\theta=22^{\circ}$), (104) ($2\theta=34,7^{\circ}$) ve (303) ($2\theta=61,6^{\circ}$) düzlemlerine ait olan piklerin yoğunluğu, numunelerdeki elementel bor oranının artmasına bağlı olarak artmıştır. Bu düzlemlerdeki pik yoğunluklarının artışı, B_4C fazının XRD grafiğinde aykırılık oluşturmaktadır. Ancak XRD analizleri sonucunda B_4C ve karbon fazları dışında herhangi bir faz bulunamamıştır. Bundan dolayı elementel borun, $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de bor altoksit forma dönüşmeden yapıda kalarak kristal yapıdaki düzensizlere sebep olduğu düşünülmektedir.

Literatürde SPS yöntemi kullanılarak elementel malzemelerden B_4C sentezleme çalışmalarında, $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de yapılan çalışmada (104) düzlemindeki $2\theta=34,7^{\circ}$ pikinde bir

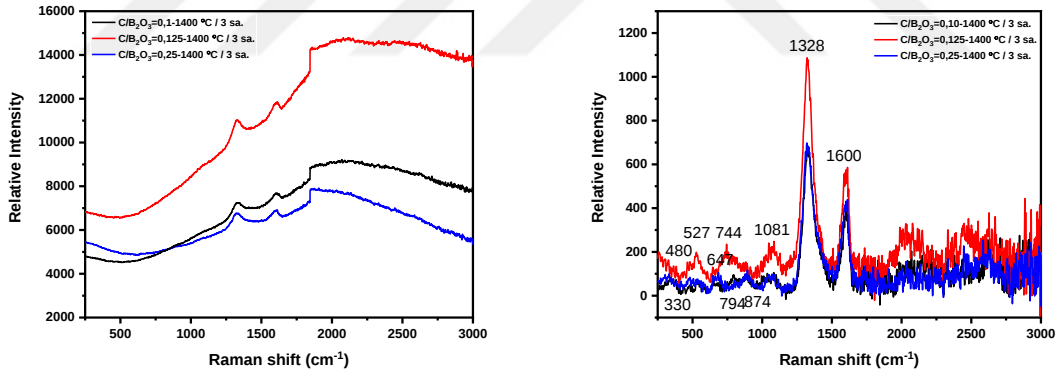
artış olduğu, piklerin genişlediği ve “halo” olduğu fakat 1500-2100 °C sıcaklık aralığında, sıcaklığın artışı ile belirli piklerin yoğunluğunun azaldığı tespit edilmiştir [144]. Yapmış olduğumuz çalışmada 1500 ve 1600 °C’de belirtilen piklerin ($2\theta=22^\circ$, $2\theta=34,7^\circ$ ve $2\theta=61,6^\circ$) yoğunluklarında artış olmamıştır. Ancak 1400 °C’de pik yoğunluklarında artış söz konusudur. “halo”, 1500 ve 1600 °C’deki numunelerde de vardır. XRD analizindeki bu durum, Anselmi-Tamburini vd. [144] tarafından kristalografik olarak yapıdaki düzensizlik olarak yorumlanmıştır. Yüksek sıcaklıklarda (örneğin $>1600^\circ\text{C}$) kütle transferinin hızlı olması sebebiyle iç enerjinin azalması ve bunun sonucu olarak kristalografik düzensizliğin azaldığı veya daha düzenli bir yapının olduğu ifade edilmiştir. Yapıdaki istiflenme hatası ve ikizlenmeler gibi düzensizlikler, XRD grafiğinde çizgilerin genişlemesi, yoğunluk şiddetinin azalması, background yoğunluğun artması vb. durumlara neden olabilir [144], [147]. Anselmi-Tamburini vd. [144] tarafından yapılan Geçirimli elektron Mikroskobu (TEM) analizi sonucunda 1300 °C’deki numunelerde küçük tane boyutuna sahip taneler ve ikizlenmeler tespit edilmiştir. 2100 °C’de ise tane boyutunun arttığı ve ikizlenme yoğunluğunun azaldığı ifade edilmiştir. İkizlenmelerin XRD piklerinde genişlemeye ve yoğunluklarında azalmaya sebep olmasına rağmen relatif pik yoğunluklarına etkisinin olmadığı ifade edilmiştir. Bundan dolayı aynı ikizlenme olasılığı ve farklı tane boyutuna (10 nm ve sonsuz) sahip numunelerin XRD analizi simüle edildiğinde, tane boyutu küçük olan (10 nm) numunenin (104) ve (021) düzlemlerindeki $2\theta=34,7^\circ$ ve $2\theta=37,8^\circ$ pik yoğunlukları birbirine çok yakinken, sonsuz tane boyutuna sahip numunenin $2\theta=37,8^\circ$ pik yoğunluğu daha fazladır. Yapmış oldukları TEM analizlerinin sonuçları sıcaklık-tane boyutu-XRD pik yoğunluğu ilişkisini desteklemiştir [144]. Ancak tanelerin boyutunun homojen olmaması başka bir etken olabilir. Yapmış olduğumuz çalışmalarda farklı sıcaklıklarda numunelere aynı uygulama söz konusudur. FESEM analizi ile numunelerin tane boyutu incelenmiştir ve birbirlerine yakın tane boyutuna sahip oldukları gözlemlenmiştir. Bu sebeple numunelerin kristal yapısında olabilecek bir farklılıktan dolayı kristalografik düzensizliğin tespiti için Raman analizi yapılmıştır. Şekil 7.116 (a)’da numunelerin ham dataları verilmiştir. Verilen datalarda 1330 cm^{-1} ve 1600 cm^{-1} civarındaki karbona bağlı pikler bulunmaktadır fakat B_4C ’ye bağlı pikler gözükmemektedir. Mishra vd. [243] tarafından yapılan çalışmada grafit karbon tabakasının B_4C toz partiküllerini maskeleyiği ve B_4C toz partiküllerine liç işlemi uygulanarak karbonun uzaklaştırılması

ile B₄C'deki bağ yapısına bağlı piklerin ortaya çıktığı ifade edilmiştir. Mishra vd. [243] tarafından elde edilen nihai ürünlerin XRD analizi, yapmış olduğumuz çalışmaya benzer olarak B₄C ve karbon içermektedir. Şekil 7.116 (b)'de Raman analiz sonuçlarından background alınarak oluşturulan grafikler verilmiştir. Literatürde, 274, 324, 482, 540, 728, 827 ve 1099 cm⁻¹ bandlar B₄C numunelerin Raman analizinde görülmektedir. 274, 324, 834,4 ve 1078,9 cm⁻¹ vibrasyon modunda B₄C'nin üçlü atomik zincirlerin (CBC ve CBB sırasıyla) A_{1g} simetrik gerilmesine karşılık gelir. 482, 540 ve 728 cm⁻¹'deki bandlar, dönen zincir ve gerilen ikoza ve B₁₂ ikozahedronlar nedeniyle oluşmaktadır. Bu bandların pik değerleri B₄C'nin sitokiyometrisine bağ olarak değişim göstermektedir [243], [244], [245]. 480 ve 527 cm⁻¹ pikler, kristallerdeki yönelmeyi ve taneler arasındaki farklılıkları göstermektedir [244]. Miro vd. [244] tarafından yapılan çalışmada >%98 saflıkta olan ve d₉₀≤4 µm tane boyutuna sahip ticari B₄C'nin ex-situ Raman analizi incelendiğinde, 1010 ve 1099 cm⁻¹'de iki ayrı band tespit edilmiştir. Modellemeler sonucunda birinci band nokta hatasına, ikinci band ise amorflaşmaya bağlanmıştır. TEM analizi yaptıklarında ise yüzeyden 400 nm derinlikte amorf bölgenin olduğunu ve yüzeyden merkeze doğru kristalin yapıya sahip olduğunu tespit etmişlerdir [244].

Yapmış olduğumuz çalışmada 274, 330, 480, 527, 647, 744, 794, 874, ve 1081 cm⁻¹'de pikler tespit edilmiştir. Bu piklere göre B₄C'nin varlığı söz konusudur. 480 ve 527 cm⁻¹ piklerin görülmesi, kristallerde yönelmenin olabileceğini göstermiştir. Ayrıca numunenin tane boyutunda farklılık söz konusudur (Şekil 7.117 ve Şekil 7.118). Bu sebeplerden dolayı XRD paterninde bulunan B₄C fazına ait piklerin yoğunluklarında farklılık olabilir.



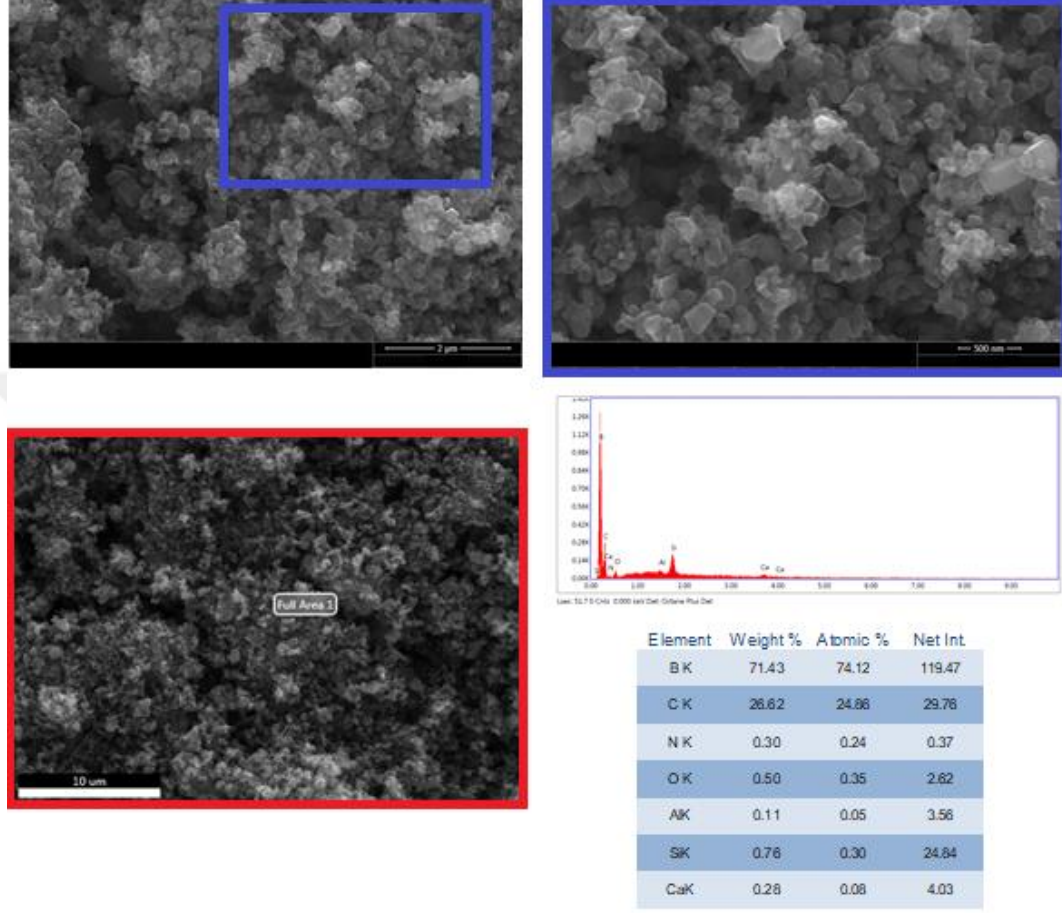
Şekil 7.115 Elementel bor ilaveli farklı C/B₂O₃ mol oranına sahip olan karışımların 1400 °C’de 3 sa. süre ile redüklenmesi sonucunda elde edilen nihai ürünlerine ait XRD grafikleri



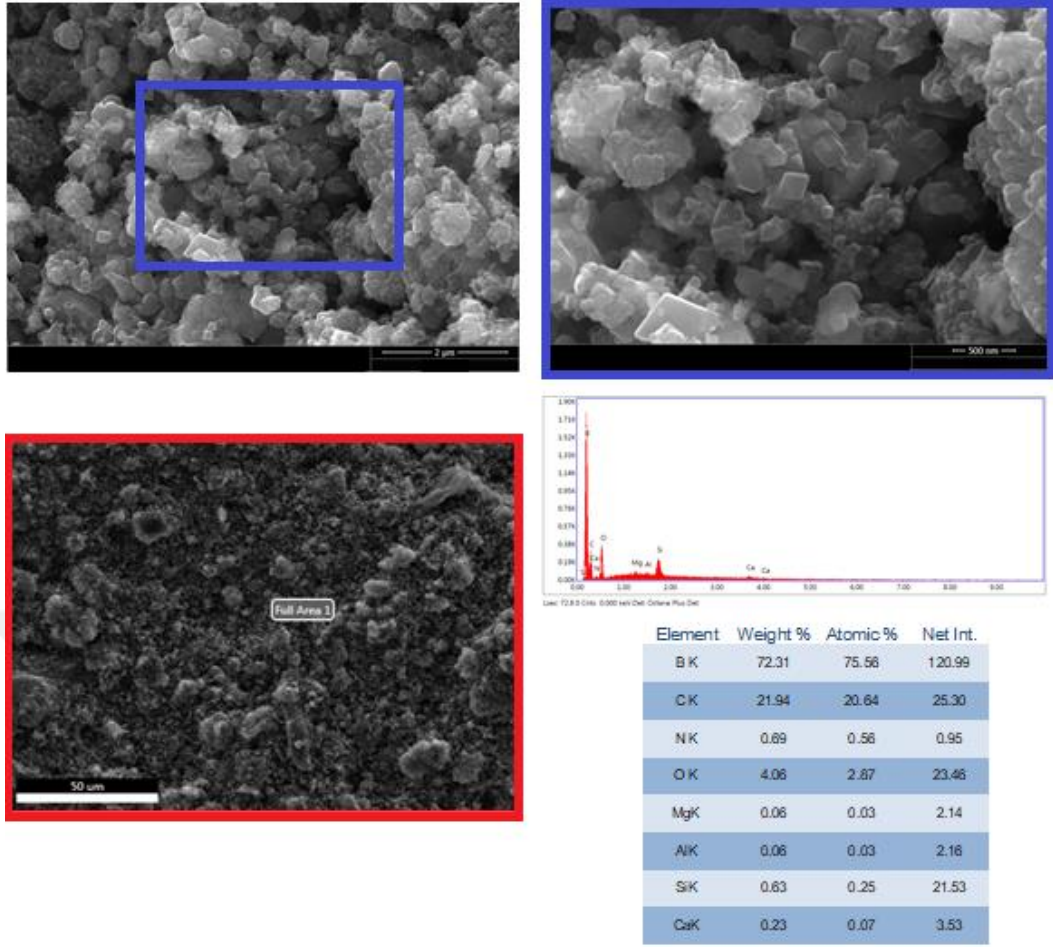
Şekil 7.116 C/B₂O₃= 0,1, 0,125 ve 0,25 mol oranına sahip numunelerin 1400 °C’de 3 sa. süre ile redüklenmesiyle elde edilen nihai ürünlerine ait Raman spektrumları

1400 °C’de 3 sa. süre ile yapılan çalışmalarda 0,25 ve 0,125 mol oranına sahip numunelerin FESEM ve EDS analizleri incelendiğinde; tane boyutlarının <200 nm ve polihedral olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 7.117 ve Şekil 7.118). 0,25 mol oranına sahip numunenin EDS analizinde düşük miktarda azot ve oksijen bulunmaktadır ve XRD analizinde fazların piklerinde herhangi bir farklılık yoktur. 0,16 mol oranına sahip numunede ise azot miktarı birbirine yakın olsada oksijen miktarı ağırlıkça %0,50’den

%4,06'ya çıkmıştır. Numunelerde B_2O_3 fazına rastlanmamıştır. Bundan dolayı, XRD analizindeki pik yoğunluklarında farklılıkların sebebi oksijen olabilir. Oksijenin, bor ile reaksiyona girerek bir bileşik oluşturması veya B_4C kafes yapısı içerisinde kalması düzensizliklerin sebebi olabilir.

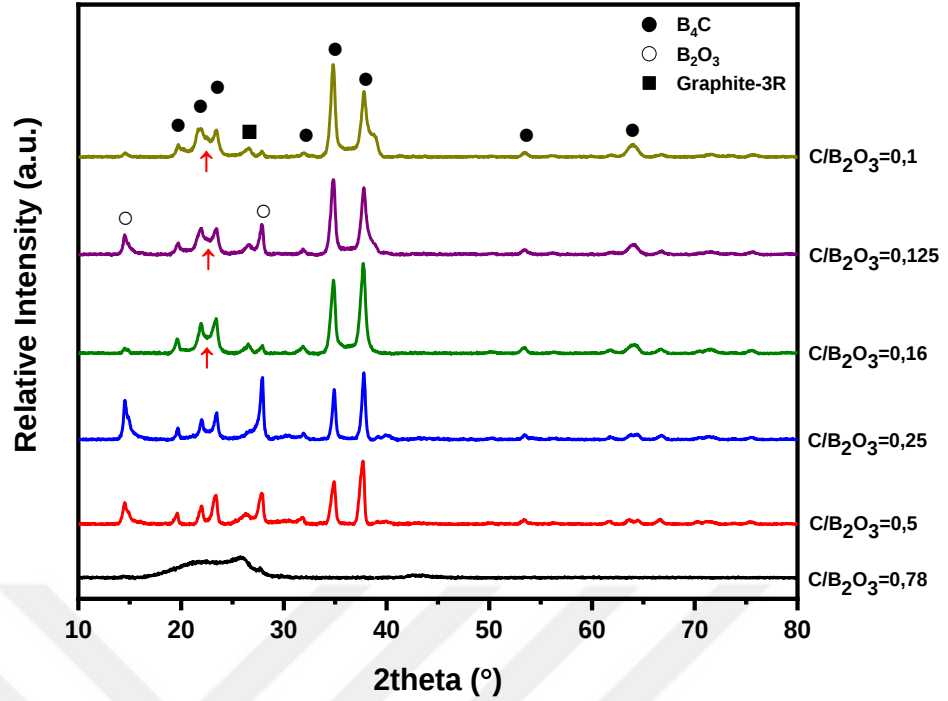


Şekil 7.117 Elementel bor ilaveli $C/B_2O_3=0,25$ mol oranına sahip olan karışımın 1400 °C'de 3 sa. süre ile redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürününe ait FESEM görüntüleri ve EDS analiz sonucu



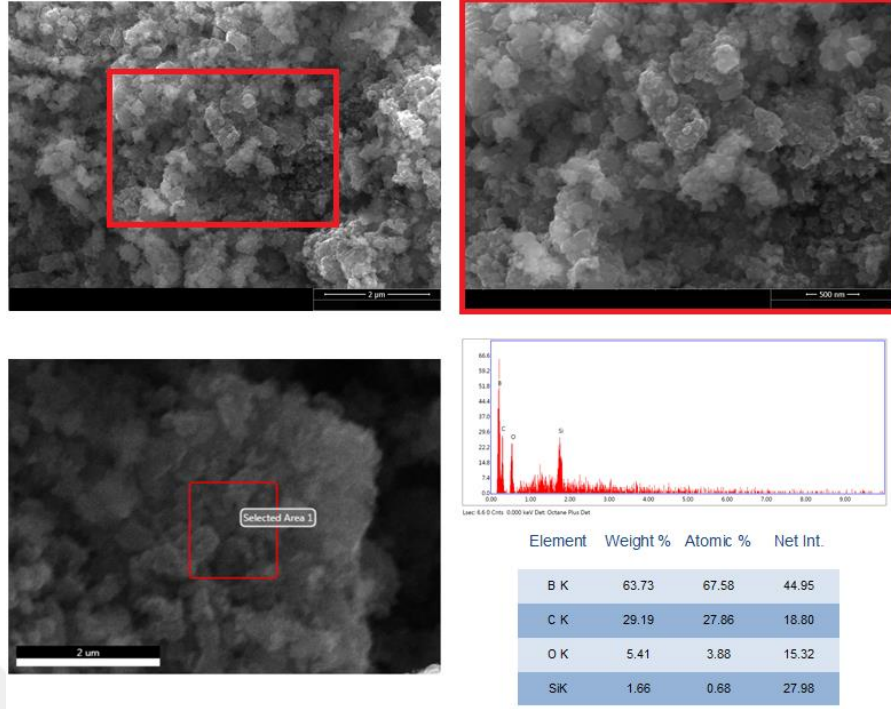
Şekil 7.118 Elementel bor ilaveli $C/B_2O_3=0,125$ mol oranına sahip olan karışımın 1400 °C’de 3 sa. süre ile redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürününe ait FESEM görüntüleri ve EDS analiz sonucu

1300 °C’de 3 sa. süre ile yapılan çalışmalarda bor ilaveli numunelerde B_4C oluşmuştur (Şekil 7.119). Ayrıca yapıda B_2O_3 fazı tespit edilmiştir. B_2O_3 ’ün varlığı dönüşümün tam gerçekleşmediğini ifade etmektedir. Özellikle 0,5 ve 0,25 mol oranına sahip numunelerde belirgin B_2O_3 pikleri bulunmaktadır. Benzer şekilde 1300 °C’de 5 sa. süre ile yapılan redüksiyon işlemi sonucunda da belirtilen mol oranına sahip numunede B_2O_3 fazının yoğunluğu yüksektir (Şekil 7.122). Buna göre redüksiyon işlemi için 1300 °C’de 3 sa. sürenin yeterli olabileceği söylenebilir. Ancak bor oranı arttıkça (0,125 mol oranlı numune hariç), B_2O_3 azalmıştır ve (003) ($2\theta=22^\circ$), (104) ($2\theta=34,7^\circ$) ve (303) ($2\theta=61,6^\circ$) düzlemlerinde bulunan piklerin yoğunlukları artmıştır. 1300 °C’de 5 sa. için de bu durum (0,125 mol oranlı numune dahil) geçerlidir. 1400 °C’de 3 sa. ile karşılaştırdığımızda ise yüksek oranda bor olan numunede de bu piklerin yoğunluklarının arttığı gözlemlenmiştir.

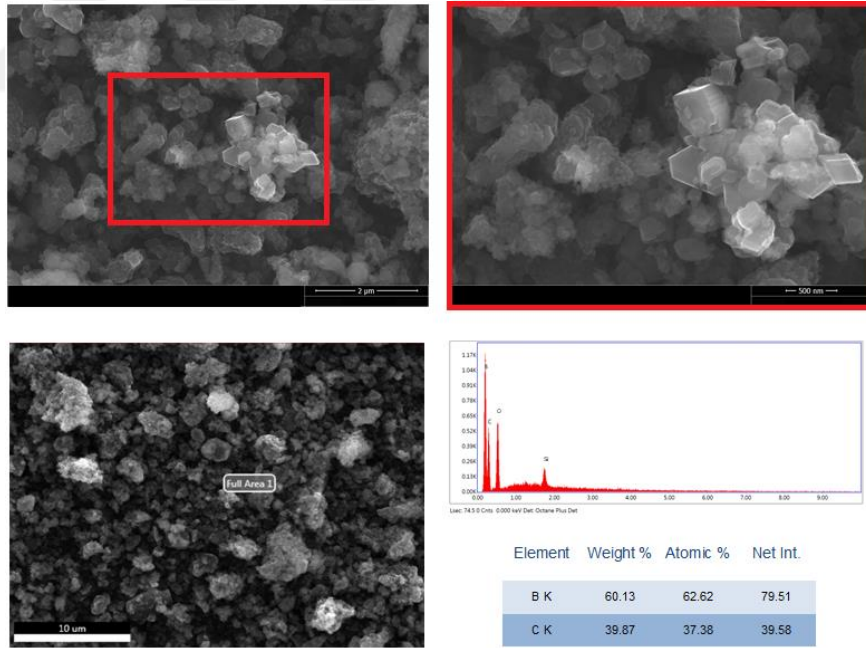


Şekil 7.119 Elementel bor ilaveli farklı C/B₂O₃ mol oranına sahip olan karışımların 1300 °C’de 3 sa. süre ile redüklenmesi sonucunda elde edilen nihai ürünlerine ait XRD grafikleri

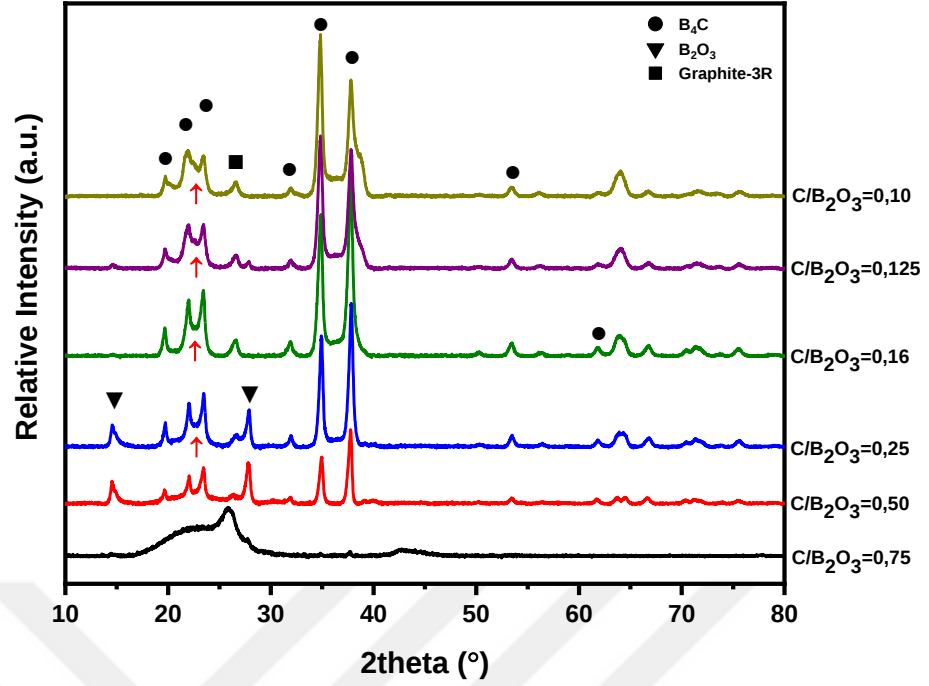
EDS analizlerine göre 1500 ve 1600 °C’de yapılan redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen nihai ürünlerin yapısındaki oksijen oranı (<%2,35) azalmıştır. Ancak XRD analizlerinde (003) ($2\theta=22^\circ$), (104) ($2\theta=34,7^\circ$) ve (303) ($2\theta=61,6^\circ$) düzlemlerine ait olan piklerin yoğunluklarında belirgin bir fark gözlemlenmemiştir. Ancak 1400 ve 1300 °C’deki EDS analizleri (Şekil 7.121) sonucuna göre oksijen oranı >%5’tür ve belirtilen pik yoğunlarında artış vardır. Bu sebeple yapıda bir bor oksit fazının varlığı söz konusu olabilir. 1300 °C’de 3 sa. sürede elde edilen nihai ürünlerin morfolojileri incelendiğinde ise polihedral tanelerin olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 7.120). 0,1 mol ve 0,16 mol oranındaki numunelerde aglomere şekilde <200 nm boyutta polihedral B₄C tanelerin varlığı söz konusudur.



Şekil 7.120 Elementel bor ilaveli $C/B_2O_3=0,16$ mol oranına sahip olan karışımın $1300^\circ C$ 'de 3 sa. süre ile redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürününe ait FESEM görüntüleri ve EDS analiz sonucu

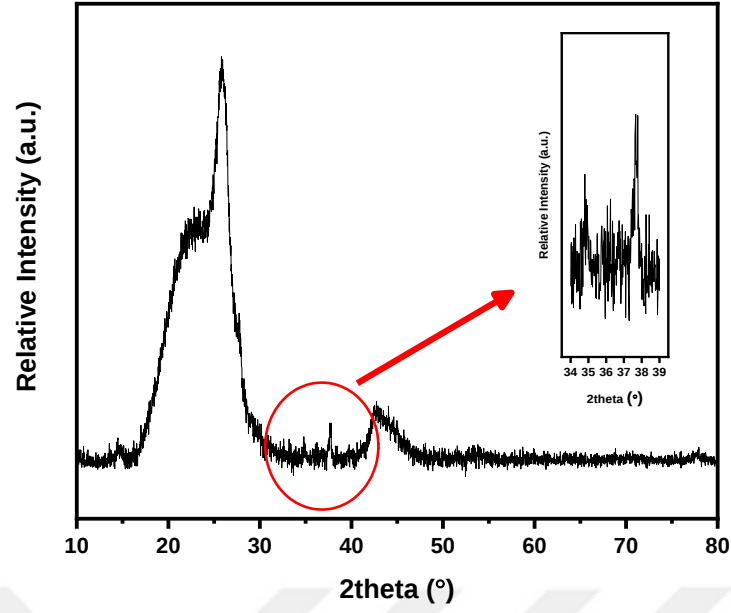


Şekil 7.121 Elementel bor ilaveli $C/B_2O_3=0,1$ mol oranına sahip olan karışımın $1300^\circ C$ 'de 3 sa. süre ile redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürününe ait FESEM görüntüleri ve EDS analiz sonucu



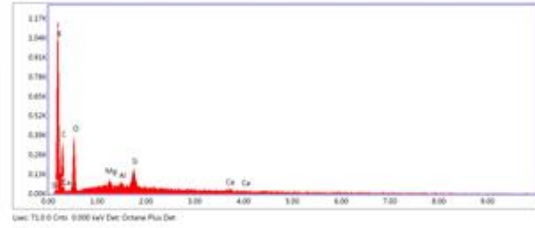
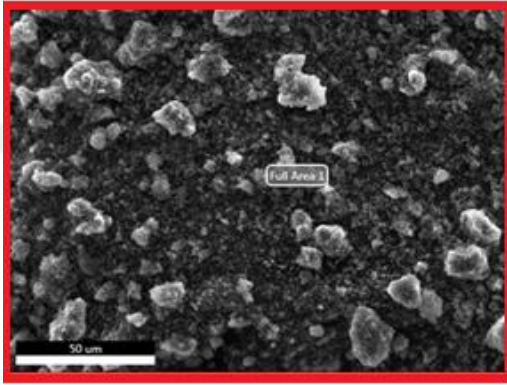
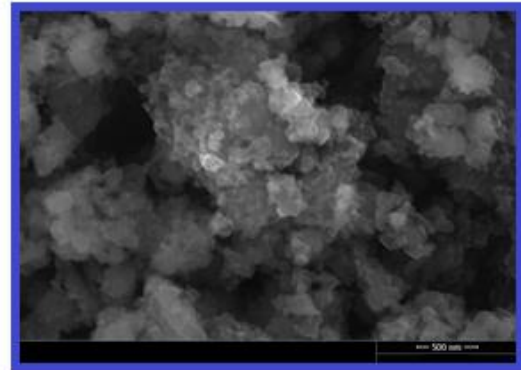
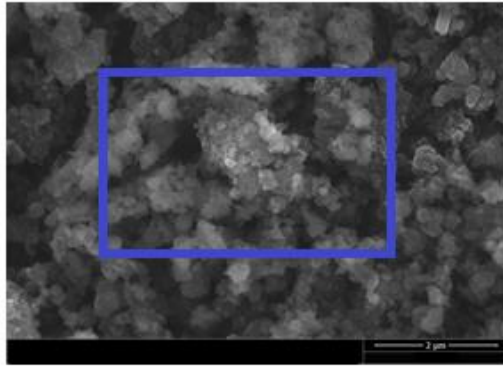
Şekil 7.122 Elementel bor ilaveli farklı C/B₂O₃ mol oranına sahip olan karışımların 1300 °C’de 5 sa. süre ile redüklenmesi sonucunda elde edilen nihai ürünlerine ait XRD grafikleri

1300 °C’de 5 sa. süre ile yapılan redüksiyon çalışması sonucunda elde edilen nihai ürünlere ait XRD grafikleri Şekil 7.122’de verilmiştir. Şekil 7.123’te reaktant malzemenin XRD grafiğinde B₄C’ye ait olan $2\theta=34,7^\circ$ ve $2\theta=37,8^\circ$ pikleri belirtilmiştir. Burada B₄C oluşumu başlamıştır ancak tam olarak dönüşüm gerçekleşmemiştir. 0,50 ve 0,25 mol oranına sahip olan numunelerde karbon piklerinin yoğunluğu azalmıştır. Ancak B₂O₃ pikleri de bulunmaktadır. 0,125 mol oranına sahip olan numunede ise karbon ve B₂O₃ piklerinin varlığı tespit edilmiştir. Ayrıca bor oranına bağlı olarak bazı düzlemleri [(003) ($2\theta=22^\circ$), (104) ($2\theta=34,7^\circ$) ve (303) ($2\theta=61,6^\circ$)] ifade eden B₄C piklerin yoğunluğu artmaktadır. Burada B₂O₃’ün varlığı redüksiyon sırasında tam dönüşümün gerçekleşmediği olarak ifade edilebilir. Ancak kompozisyondaki bor oranındaki artışa rağmen daha az oranda bor içeren numunelerde B₂O₃ fazı bulunmaktadır. Bunun nedeni bor oranındaki artışa bağlı olarak B₄C pik yoğunluklarındaki değişimdir. Bor oranındaki artış, farklı bir B₄C fazının oluşmasına neden olmakta veya B₄C kafes yapısı içerisinde belirli düzlemlerde birikerek düzensizlik oluşturmaktadır.



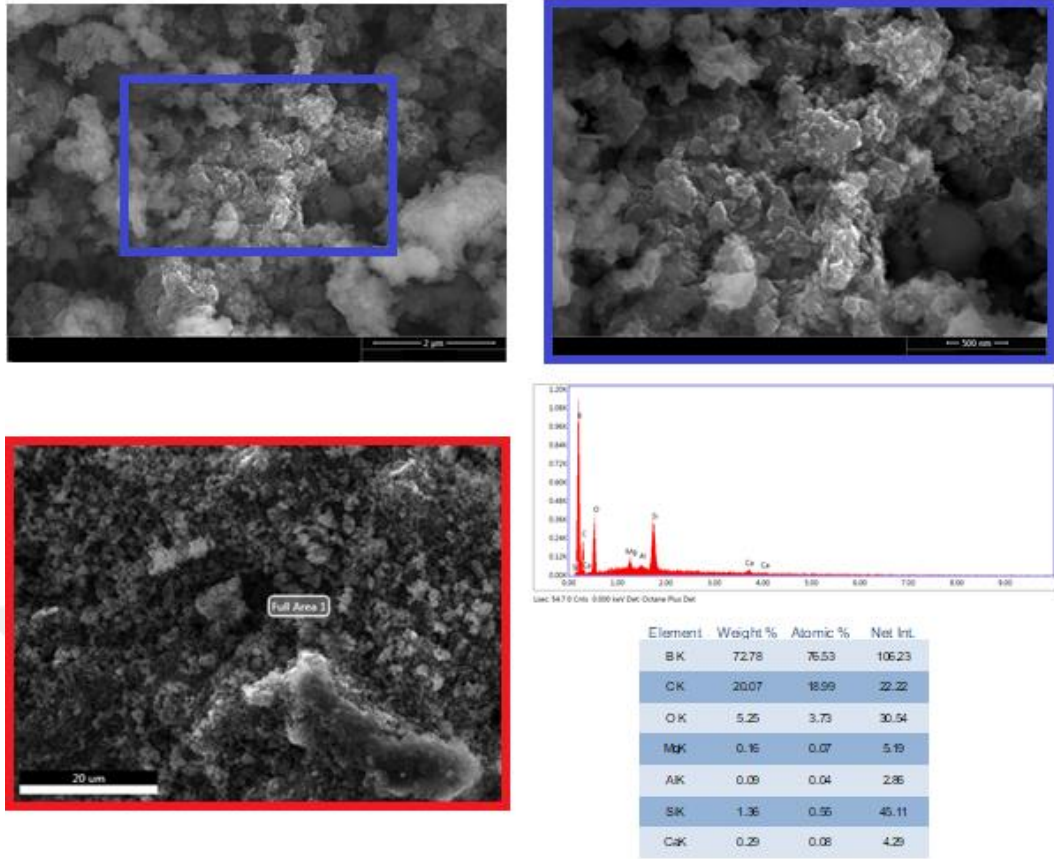
Şekil 7.123 Reaktant numunenin 1300 °C’de 5 sa. süre ile redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürününe ait XRD grafiği

FESEM ve EDS analizleri incelendiğinde 0,16 ve 0,125 mol oranlı numunelerde; B_4C taneleri <200 nm boyutta ve aglomere şekilde bulunmaktadır (Şekil 7.124 ve Şekil 7.125). Görece küçük tanelerin redüklenmemiş karbon yapısına gömülü olduğu gözlemlenmiştir. EDS analizlerinde oksijen oranları birbirine yakındır. 0,125 mol oranlı numunenin XRD analizinde B_2O_3 bulunmaktadır. Bundan dolayı EDS analizinde tespit edilen oksijenin kaynağı B_2O_3 olabilir.

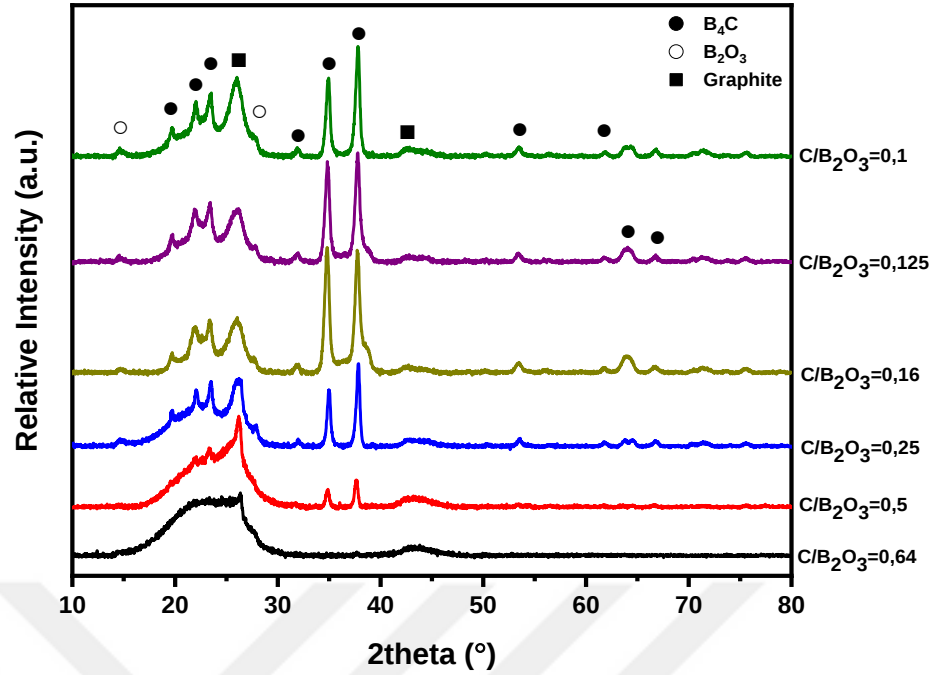


Element	Weight %	Atomic %	Net Int.
B K	65.84	69.33	84.18
C K	28.04	26.58	27.99
O K	5.32	3.78	23.81
Mg K	0.06	0.03	1.66
Al K	0.06	0.03	1.58
Si K	0.49	0.20	12.96
Ca K	0.19	0.06	2.31

Şekil 7.124 Elementel bor ilaveli $C/B_2O_3=0,16$ mol oranına sahip olan karışımın 1300 °C’de 5 sa. süre ile redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürününe ait FESEM görüntüleri ve EDS analiz sonucu

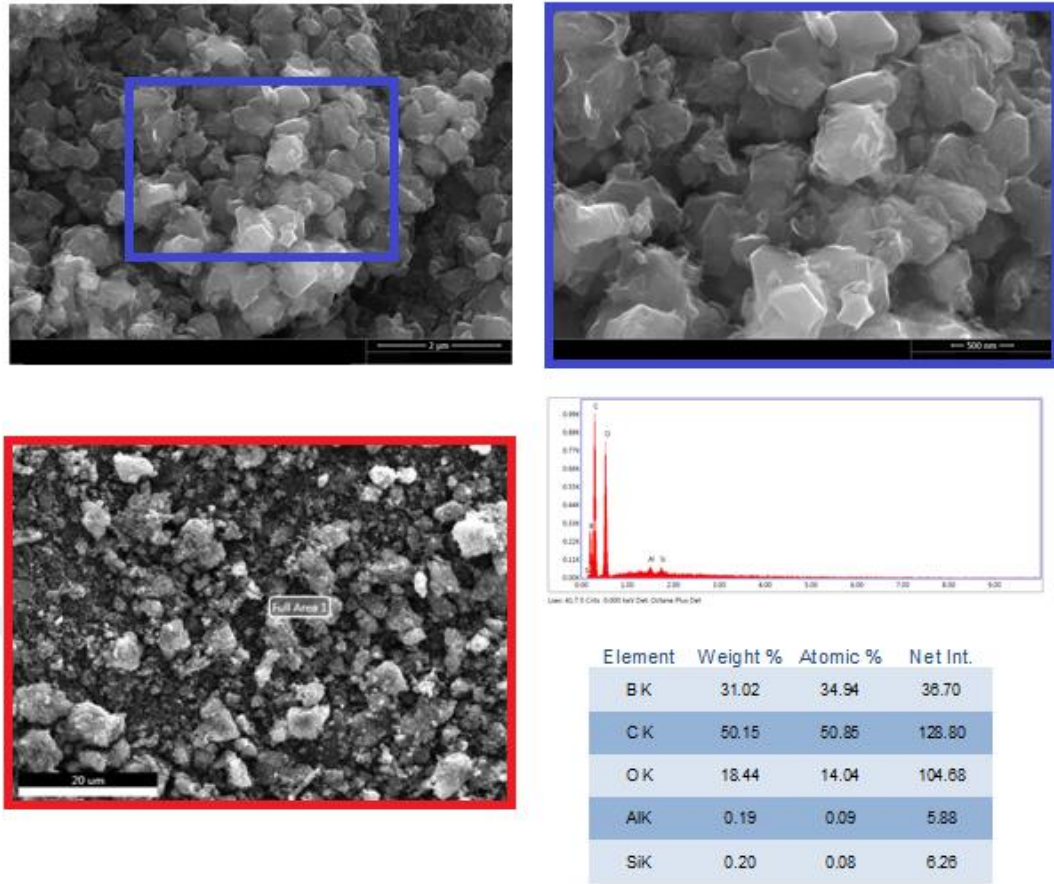


Şekil 7.125 Elementel bor ilaveli $C/B_2O_3=0,125$ mol oranına sahip olan karışımın $1300^\circ C$ 'de 5 sa. süre ile redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürününe ait FESEM görüntüleri ve EDS analiz sonucu

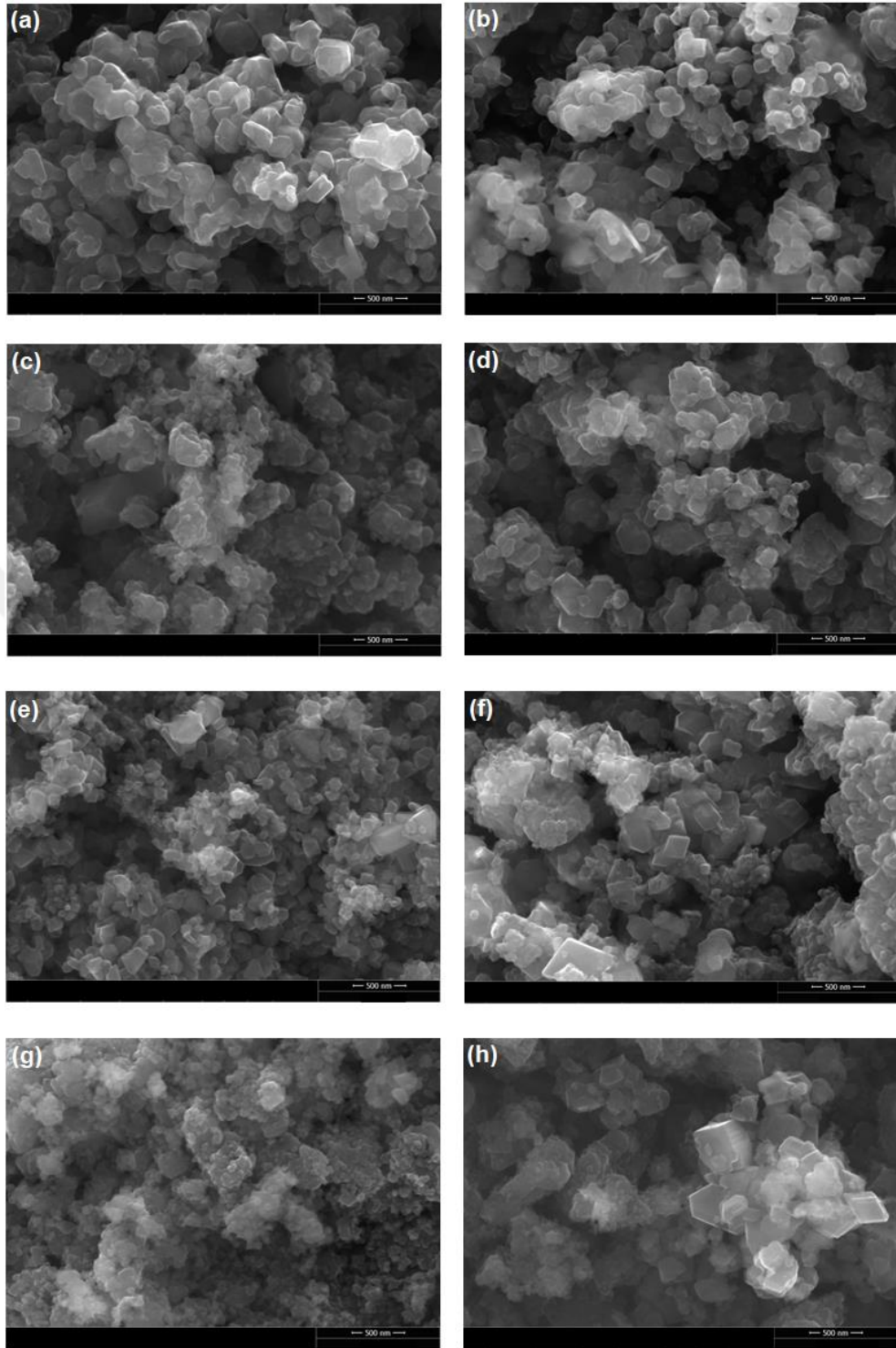


Şekil 7.126 Elementel bor ilaveli farklı C/B₂O₃ mol oranına sahip olan karışımların 1200 °C’de 5 sa. süre ile redüklenmesi sonucunda elde edilen nihai ürünlerine ait XRD grafikleri

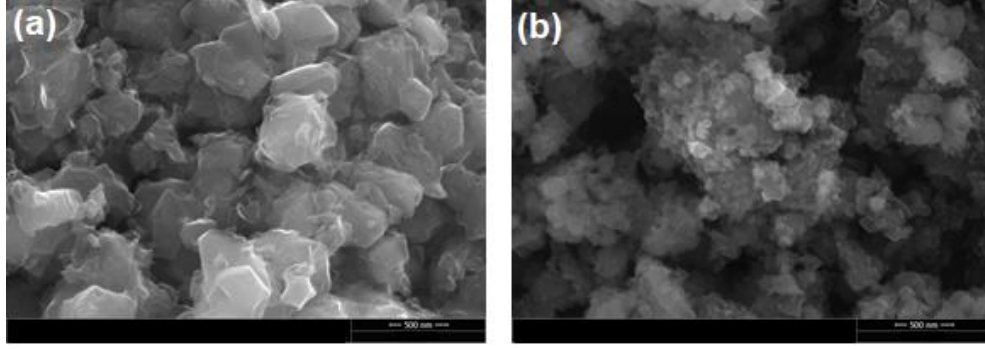
Katı hal yöntemi ile elde edilmiş PVBO’dan elde edilen reaktant malzemeye elementel bor ilavesi ile oluşturulan karışımların 1200 °C’de 5 sa. süre ile redüklenmesi sonucunda B₄C sentezlenmiştir (Şekil 7.126). Burada B₄C fazının yanı sıra karbon ve B₂O₃ piklerinin gözlemlenmesi redüksiyonun tamamlanmadığını ifade etmektedir. Ancak B₄C pikleri reaktant malzemede yoktur. 0,5 ve 0,25 mol oranına sahip numunelerde ise B₄C pikleri, amorf olan karbonun geniş pikinin üzerinde gözlemlenmektedir. Elementel bor oranı arttıkça B₄C pikleri daha belirgin ve numuneler daha kristalin olmaktadır. 0,16 mol oranlı numunenin FESEM ve EDS analizi (Şekil 7.127) incelendiğinde, polihedral ve <500 nm boyutta B₄C taneleri tespit edilmiştir. Tanelerin, yüksek sıcaklıklardaki çalışmalara kıyasla kabalaştığı ancak daha homojen boyut dağılımına sahip olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 7.127 Elementel bor ilaveli $C/B_2O_3=0,16$ mol oranına sahip olan karışımın $1200^\circ C$ 'de 5 sa. süre ile redüksiyonu sonucunda elde edilen nihai ürününe ait FESEM görüntüleri ve EDS analiz sonucu



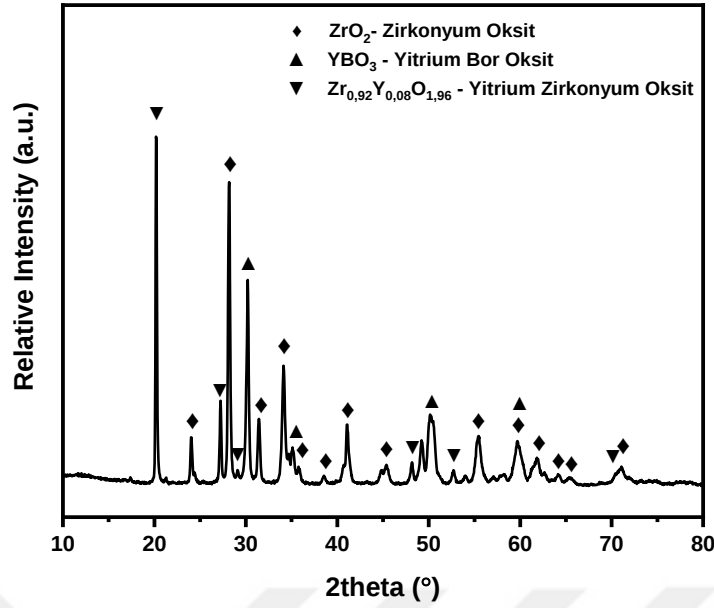
Şekil 7.128 H:P=2:1 oranına sahip numunelerin elementel bor ilavesi ile farklı mol oranlarında ve sıcaklıklarda 3 sa. süre ile redüklenmesi sonucunda oluşan nihai ürünlerinin FESEM görüntüleri. Redüksiyon sıcaklıklarına ve mol oranlarına göre; 1600 °C’de (a) 0,16 ve (b) 0,125; 1500 °C’de (c) 0,16 ve (d) 0,125; 1400 °C’de (e) 0,25 ve (f) 0,125; 1300 °C’de (g) 0,16 ve (h) 0,1



Şekil 7.129 H:P=2:1 reaktant numunesinin elementel bor ilavesi ile mol oranı $C/B_2O_3=0,16$ olan karışımlarının FESEM görüntüleri; (a) 1200 °C’de 5 sa. ve (b) 1300 °C’de 5 sa.

7.7 Pota Etkisi

Deneyssel çalışmalarda kullanılan potaların redüksiyon çalışmaları üzerinde belirleyici bir etkisi bulunmaktadır. Ön çalışmalarda öncelikle kapaklı alümina (Al_2O_3) pota kullanılmıştır. Redüksiyon denemeleri sonucunda herhangi bir toz partikül sentezlenememiştir. Pota tabanında parlak bir tabaka oluşmuştur ve potalar kırılmıştır. Burada Al_2O_3 ile B_2O_3 ’ün reaksiyona girmesi sonucunda pota tabanında bir alüminyum borat fazı oluşmuştur. $Al_{18}B_4O_{33}$ fazı, 1100 °C’den yüksek sıcaklıklarda Al_2O_3 ile B_2O_3 ’ün indirgenmesi sonucunda sentezlenebilmektedir [246]. Alümina potadan başarısız sonuçlar elde edilmesinden dolayı grafit pota kullanılmıştır. Yüksek sıcaklıklarda uygulanan redüksiyon işlemi sonucunda elde edilen nihai ürünlerin yapısında karbon fazı bulunmuştur. Ayrıca kompozisyonlarında yüksek miktarda bor hammaddesi içeren numunelerde dahi karbon fazı tespit edilmiştir. Grafit pota yapıda karbon kalmasının bir sebebi olarak değerlendirilmiştir. Bundan dolayı 2250 °C gibi yüksek sıcaklıklara dayanabilen %14 Y_2O_3 ile güçlendirilmiş ZrO_2 kapaklı potalar ile denemeler yapılmıştır. Denemeler sonucunda ZrO_2 kapaklı potalar alt taban kısmından kırılmıştır ve pota tabanında az miktarda beyaz renkli toz partikülleri tespit edilmiştir. Pota tabanının XRD analizi yapılarak olası numune ile pota arasındaki etkileşimi incelenmiştir (Şekil 7.130). Sonuç olarak yitrium borat (YBO_3) fazı tespit edilmiştir. Pota ile birlikte B_2O_3 reaksiyona girmiştir. Bundan dolayı B_4C sentezlenememiştir ve pota ile numune reaksiyona girdiği için pota kırılmıştır. Al_2O_3 ve ZrO_2 potaların numune ile reaksiyona girmesi sebebiyle grafit pota ile deneyssel çalışmalara devam edilmiştir.



Şekil 7.130 1500 °C’de 3 sa süre ile redüksiyon işleminde kullanılan $ZrO_2+Y_2O_3$ potanın tabanına ve taban üzerinde biriken toza ait XRD grafiği

7.8 Bor Kaynağı Etkisi

Polimerik başlangıç malzemesinin sentezlenmesinde bor kaynağı olarak H_3BO_3 kullanılmıştır. Kalsinasyon işlemi ile polimerik yapı C/B_2O_3 yapısına dönüşmüştür. Karbon matris içerisinde B_2O_3 ’ün $<1 \mu m$ boyutlarda olduğu tespit edilmiştir. Redüksiyon sonrasında farklı sıcaklıklarda $<20 \mu m$ tane boyutuna sahip farklı morfolojide B_4C sentezlenmiştir. Elde edilen ürünlerde yüksek miktarda serbest karbon olması sebebiyle son ürünün B_4C oranını artırmak için kompozisyonlara elementel bor ilave edilmiştir. Elementel bor ilavesi ile aglomere şekilde $<500 nm$ boyutlarda polihedral şekilli B_4C taneleri oluşmuştur. Sol-jel ve katı hal yöntemi ile elde edilen reaktant malzemelerde nano boyutta ve polihedral morfolojiye sahip taneler elde edilmiştir. Bu durum elementel borun, $<1 \mu m$ tane boyutuna sahip olmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Tane boyutunun azalması, elementel bor ile karbon arayüzeyinin artması ile sağlanmaktadır. Ayrıca reaktif bir element olan bor, doğrudan karbon taneleri ile indirgenmektedir. B_2O_3 ile karbon arasındaki reaksiyonlar, sıvı-katı arayüzeyinde gerçekleşmekte ve B_2O_3 ’ün karbon ile redüklenmesi için yüksek sıcaklık ve aktivasyon enerjisi gerekmektedir. B_2O_3 ’ün flaks etkisi tane boyutunun kabalaşmasının nedenleri arasında yer alabilir. Polimerik başlangıç malzemesi ve katı

hal yöntemi ile B_4C sentezlenmesi çalışmalarında reaksiyonun yavaş ilerlemesi ise tane kabalaşmasının bir diğer nedenidir.

Yüksek sıcaklık ve ısıtma hızı, çekirdeklenme alanlarının artmasının ve küçük boyutlu kristallerin oluşmasının sebepleri arasında gösterilmektedir [201]. Yapmış olduğumuz çalışmalarda aynı ısıtma hızı ($15\text{ }^{\circ}\text{C/dk.}$) kullanılmıştır. Literatürde polimerik başlangıç malzemesinin nem içermesine bağlı olarak homojen olmayan reaktant malzemenin indirgenmesi sonucunda büyük boyutlarda B_4C çubukları elde edilmiştir. Nem içermeyen numunelerde ise homojen boyut dağılımına sahip olan B_4C sentezlenmiştir [131]. Deneysel çalışmalarımızda numuneler kapalı kaplarda desikatörde saklanmıştır. Ancak tamamen hava ile teması kesilememiştir. Yapılan termal analizlerde başlangıçta nem ve H_3BO_3 dönüşümü gözlemlenmiştir. Literatürde, başlangıç karışımında yüksek miktarda H_3BO_3 olması, nihai ürünün tane boyutunun artmasına sebebiyet verdiği ifade edilmiştir [247], [248]. Aşırı miktarda H_3BO_3 , reaktant malzemedeki geniş alanları kaplayacağı için karbon ile temas alanının azalmasına ve reaksiyonun yavaşlamasına neden olmaktadır. Yapmış olduğumuz çalışmalarda farklı kompozisyonlardan elde edilen numunelerin kalsinasyonu sonucunda elde edilen reaktant malzemenin B_2O_3 giderimi sonrasındaki SEM analizi incelendiğinde ve porozite boyutları hesaplandığında, birbirlerine yakın değerler elde edilmiştir. Ancak heterojen boyut dağılımı söz konusudur. Bor ilavesi ile B_4C tanelerin boyutunun küçülmesi, reaktantın heterojen yapısından dolayı oluşan temas alanlarının kısılması ve reaktivitenin yüksek olmasından dolayı reaksiyonun hızlı bir şekilde gerçekleşmesi sonucunda mümkün olmuştur.

7.9 B_4C Sentezlenme Yöntemlerinin Karşılaştırılması

Geleneksel karbotermik yöntem ile sol-jel yöntemi ile üretilen polimerik başlangıç malzemesinden B_4C sentezlenme yöntemleri karşılaştırıldığında, sitokiyometrik olarak karbon ve B_2O_3 kullanıldığında nihai üründe yüksek miktarda serbest karbon kalmaktadır. Her iki yöntemde de bor kaynağı artırıldığında B_4C oluşum oranının arttığı gözlemlenmiştir. Geleneksel karbotermik yöntemde %100 B_2O_3 ilavesi ile sol-jel yönteminde ise elementel bor ilavesi ile bor oranı artırılmıştır. Morfolojik olarak incelendiğinde geleneksel karbotermik yöntemde $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de %100 B_2O_3 ilaveli kompozisyonların aktif karbon ile redüklenmesi sonucunda $<10\text{ }\mu\text{m}$, %100 B_2O_3

ilaveli kompozisyonların karbon karası ile redüklenmesi sonucunda $<20\ \mu\text{m}$ boyutlarda polihedral B_4C taneleri elde edilmiştir. Sol-jel yöntemiyle üretilen polimerik başlangıç malzemesinden B_4C sentezleme yönteminde ise 1400 ve $1500\ ^\circ\text{C}$ 'de $<20\ \mu\text{m}$ ve $1600\ ^\circ\text{C}$ 'de ise $<50\ \mu\text{m}$ boyutlarda B_4C taneleri oluşmuştur. Polimerik başlangıç malzemesinden B_4C sentezleme çalışmalarında tanelerin genellikle aglomere olduğu ancak tanelerin kabalaşması ile ayrı taneler şekilde oluştukları gözlemlenmiştir. Karbotermik yöntemde aglomere olmuş taneler olsa bile genellikle ayrı ayrı bulunmaktadır. Elementel bor ilavesi ile B_4C pik yoğunluklarının arttığı ancak yapıda karbon kaldığı gözlemlenmiştir. Elementel bor ilavesi B_4C oluşumunu artırmıştır. Ayrıca $\text{C}/\text{B}_2\text{O}_3$ mol oranının 1 olarak belirlenmesi ile bor kaybından kaynaklı serbest karbon oluşumu azaltılmıştır. Morfolojik olarak ise polihedral tanelerin $<500\ \text{nm}$ boyutta ve aglomere şekilde bulunduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca tanelerin boyutlarının birbirine yakın olduğu ifade edilebilir. Aglomere taneler ise öbek şeklinde bulunmaktadır. Elementel bor ve aktif karbon ile yapılan çalışmalar ile benzer morfolojik yapılar ve tane boyutları tespit edilmiştir. Katı hal yöntemi ile elde edilen reaktantın redüksiyonu sonucunda ($\text{P}:\text{H}=2:1$) ise B_4C sentezlenmesine rağmen yüksek oranda serbest karbon bulunmaktadır. Morfolojik olarak ise farklı tane boyutunda ve şekillerde B_4C yapıları tespit edilmiştir. $1500\ ^\circ\text{C}$ 'de çubuk ($\sim 50\ \mu\text{m}$), plaka, prizma ($<40\ \mu\text{m}$), polihedral ($<20\ \mu\text{m}$) taneler oluşmuştur. Elementel bor ilavesi ile B_4C oluşum oranı artmış ve karbon miktarı azalmıştır. Morfolojik olarak ise $<200\ \text{nm}$ polihedral, aglomera olmuş B_4C taneler oluşmuştur. Tanelerin boyutlarının birbirine yakın olduğu gözlemlenmiştir. Elementel bor ilavesi ile düzensiz ve kaba B_4C tanelerinden oluşan katı hal yöntemi ile elde edilen reaktant malzemenin redüksiyonu sonucunda oluşan nihai ürün yerine aglomere şekilde nano boyutlu B_4C tanelerin oluşması sağlanmıştır. $\text{H}:\text{P}=2:1$ numuneleri ile farklı mol oranlarında yapılan çalışmalarda benzer sonuçlar elde edilmiştir. Katı hal yöntemi ile elde edilen PVBO'nun kalsinasyonu sonucunda oluşan reaktant malzemeye elementel bor ilave edilerek, $\text{C}/\text{B}_2\text{O}_3=0,5-0,1$ mol oranlarında hazırlanan kompozisyonların 1200 ve $1300\ ^\circ\text{C}$ 'de redüksiyonu sonucunda B_4C sentezlenmiştir. $1200\ ^\circ\text{C}$ 'de $0,16$ mol oranlı numuneden polihedral ve $<500\ \text{nm}$ tane boyutunda B_4C sentezlenmiştir.

7.10 Verim

Geleneksel karbotermik redüksiyon yöntemi ile elde edilen nihai ürünlerin verimi, Rietveld analiz ile belirlenen B_4C oranına göre hesaplanmıştır. 1400 °C’de verim <%10 iken, sıcaklık artışı ile %13 civarında olmuştur. %100 B_2O_3 ilavesi ile verim artmıştır (Tablo 7.10). Ancak nihai ürün içerisindeki B_4C oranının artmasına rağmen, yüksek miktarda bor ve karbon redüksiyon alanından ayrılmıştır. Bundan dolayı verim, hammadde miktarına göre oldukça düşüktür.

Tablo 7.10 Geleneksel karbotermik yöntem ile B_4C sentezlenmesinde verim

Numune	Sıcaklık (°C)	Süre (sa.)	C/ B_2O_3 mol oranı	Redüksiyon		B_4C (%)	B_4C ağırlık (g)	Verim (%)
				Giren (g)	Çıkan (g)			
AC- B_2O_3	1400	3	3:1	0,79	0,29	20,3	0,058	7,451
AC- B_2O_3	1500	3	3:1	0,64	0,2	51,7	0,103	16,156
AC- B_2O_3	1600	3	3:1	0,68	0,22	30,5	0,067	9,867
AC-100 B_2O_3	1400	3	1,5:1	1,32	0,19	68,4	0,129	9,845
AC-100 B_2O_3	1500	3	1,5:1	1,29	0,18	91,0	0,163	12,697
AC-100 B_2O_3	1600	3	1,5:1	1,48	0,2	94,2	0,188	12,729
CB-1400	1400	3	3:1	0,8	0,27	22,7	0,061	7,661
CB-1500	1500	3	3:1	0,72	0,22	41,4	0,091	12,65
CB-1600	1600	3	3:1	0,81	0,25	38,2	0,095	11,790
CB-100 B_2O_3	1500	3	1,5:1	1,34	0,21	84,5	0,177	13,242
CB-100 B_2O_3	1600	3	1,5:1	1,36	0,2	90,5	0,181	13,308

Sol-jel yöntem ile elde edilen polimerik başlangıç malzemesinden B_4C üretim prosesi sürecinde numunelerin her bir işlem basamağında ağırlıkları tartılmıştır. Son olarak redüksiyon işlemi sonucunda elde edilen nihai ürünlerin XRD analiz sonuçlarına göre Rietveld analizi yapılarak B_4C oranı belirlenmiş ve verim hesaplanmıştır. Her bir proses adımı sonucunda elde edilen ürünün ağırlığı, başlangıç hammaddelerinin toplam ağırlığına orantılanmıştır. Bu oran yüzdeye çevrilerek verim hesaplanmıştır.

Tablo 7.11 Polimerik başlangıç malzemesinden B₄C sentezleme çalışmalarında sol-jel ve kurutma işlemi sonrası verim

Uygulama	Redüksiyon Parametreleri		PVA / H ₃ BO ₃ Oranı	Girenler		Jel Ağırlık (g)	Jelleşme sonrası kalan ağırlık (g)	Verim (%)	Kuru ağırlık (g)	Verim (%)
	Sıcaklık (°C)	Süre (sa)		PVA (g)	H ₃ BO ₃ (g)					
PVBO	1700	5	1:1	2	2	6,39	0,941	76,462	1,88	61,468
PVBO	1700	5	1,5:1	2	1,33	7,40	0,89	73,273	1,85	75,819
PVBO	1700	5	2:1	2	1	6,25	0,208	93,036	1,88	62,666
PVBO	1600	5	1:1	2	2	5,44	0,941	76,462	2,10	68,661
PVBO	1600	5	1,5:1	2	1,33	1,90	0,52	84,384	1,90	67,615
PVBO	1600	5	2:1	2	1	6,54	0,208	93,036	1,90	63,333
PVBO	1500	5	1:1	2	2	5,88	0,941	76,462	2,16	70,622
PVBO	1500	5	1,5:1	2	1,33	5,75	0,517	83,65	2,01	71,456
PVBO	1500	5	2:1	2	1	4,35	0,208	93,036	2,12	70,666
PVBO	1400	5	2:1	2	1	5,77	0,208	93,036	1,87	62,333
MA	1700	5	1:1	2	2	6,59	1,09	72,75	1,89	64,948
MA	1700	5	1,5:1	2	1,33	7,19	0,61	81,681	1,83	67,279
MA	1700	5	2:1	2	1	7,17	0,35	88,333	1,87	62,333
MA	1600	5	1:1	2	2	6,23	1,01	74,75	2,08	69,565
MA	1600	5	1,5:1	2	1,33	7,25	0,517	84,471	1,87	66,479
MA	1600	5	2:1	2	1	5,54	0,208	93,036	2,00	66,666
MA	1500	5	1:1	2	2	5,68	0,941	76,462	2,19	71,603
MA	1500	5	1,5:1	2	1,33	5,42	0,517	83,65	1,93	68,612
MA	1500	5	2:1	2	1	5,00	0,290	90,333	1,86	62,000
MA	1400	5	1:1	2	2	5,49	0,941	76,462	2,00	65,391
MA	1400	5	1,5:1	2	1,33	6,31	0,517	83,65	1,83	65,057

Tablo 7.11’de jelleşme işlemi ve jelin kurutulması sonucundaki verim değerleri verilmiştir. PVBO malzemenin sentezlenmesi ve kurutma işlemi sonucunda %60-70 arasında verim vardır. Tablo 7.12’de farklı sıcaklıklarda kalsinasyon işlemleri sonucundaki verim değerleri verilmiştir. Verim, %8-19 arasında değişim göstermektedir. Kalsinasyon öncesi ağırlığa göre verim ise, %13-28 aralığındadır. Tablo 7.13’te redüksiyon işlemi sonrasındaki nihai ürün (çıkan ürün) içindeki B₄C miktarı, Rietveld yöntemi ile belirlenen yüzde B₄C oranına göre hesaplanmıştır. B₄C miktarı ile başlangıç hammadde ağırlığı orantılanarak verim belirlenmiştir. Buna göre %0,4-2 aralığında bir verim söz konusudur. Sıcaklık bazında değerlendirildiğinde 1500 °C’de verim artışı söz konusudur. Mekanik aktivasyon uygulanmamış numunelerin veriminin daha yüksek olduğu görülmektedir. Yüzde B₄C oranı kümülatif olarak daha yüksek

olmasına rağmen nihai ürünün ağırlık miktarının az olması oransal olarak verimin azalmasına sebebiyet vermektedir. Tablo 7.14’te her bir proses aşamasındaki verim değerleri verilmiştir.

Tablo 7.12 Polimerik başlangıç malzemesinden B₄C sentezleme çalışmalarında kalsinasyon sonrası verim

Uygulama	PVA/H ₃ B O ₃ oranı	Kalsinasyon öncesi ağırlık (g)	Kalsinasyon Parametreleri		Kalsinasyon sonrası ağırlık (g)	Kalsinasyon öncesi ağırlığa göre verim (%)	Verim (%)
			Sıcaklık (°C)	Süre (sa.)			
PVBO	1:1	1,67	500	2	0,29	17,365	9,481
PVBO	1,5:1	1,49	500	3	0,28	18,791	11,475
PVBO	2:1	1,77	600	1	0,35	19,774	12,539
PVBO	1:1	1,9	500	2	0,34	17,894	11,116
PVBO	1,5:1	1,69	500	3	0,36	21,301	12,811
PVBO	2:1	1,8	600	1	0,34	18,888	12,181
PVBO	1:1	2	500	2	0,53	26,500	17,328
PVBO	1,5:1	1,9	500	3	0,52	27,368	18,486
PVBO	2:1	2	600	1	0,27	13,500	9,673
PVBO	2:1	1,68	600	1	0,35	20,833	12,539
MA	1:1	1,77	500	2	0,30	16,949	10,309
MA	1,5:1	1,67	500	3	0,30	17,964	11,029
MA	2:1	1,85	600	1	0,36	19,459	13,584
MA	1:1	1,8	500	2	0,31	17,222	10,367
MA	1,5:1	1,72	500	3	0,34	19,767	12,087
MA	2:1	1,75	600	1	0,35	20,000	12,539
MA	1:1	2,00	500	2	0,32	16,000	10,462
MA	1,5:1	1,6	500	3	0,32	20,000	11,376
MA	2:1	1,55	600	1	0,35	22,580	8,007
MA	1:1	1,7	500	2	0,36	21,176	11,770
MA	1,5:1	1,73	500	3	0,36	20,809	12,798

Tablo 7.13 Polimerik başlangıç malzemesinden B₄C sentezleme çalışmalarında redüksiyon işlemi sonrası verim

Uygulama	Sıcaklık (°C)	PVA/H ₃ BO ₃ oranı	Redüksiyon		B ₄ C (%)	B ₄ C (ağ.)	B ₄ C Verim (%)	Reaktant a göre B ₄ C verimi (%)
			Giren ağırlık (g)	Çıkan ağırlık (g)				
PVBO	1700	1:1	0,24	0,1	15,9	0,015	0,513	6,541
PVBO	1700	1,5:1	0,26	0,1	36	0,032	1,348	12,653
PVBO	1700	2:1	0,3	0,1	20,3	0,020	0,748	6,966
PVBO	1600	1:1	0,3	0,05	26,2	0,013	0,425	4,333
PVBO	1600	1,5:1	0,3	0,11	29,4	0,032	1,150	10,708
PVBO	1600	2:1	0,3	0,08	26,0	0,020	0,745	6,933
PVBO	1500	1:1	0,51	0,13	41,0	0,053	1,742	10,450
PVBO	1500	1,5:1	0,47	0,12	48,9	0,058	2,086	12,485
PVBO	1500	2:1	0,3	0,05	82,4	0,041	1,476	13,733
PVBO	1400	2:1	0,3	0,106	29,1	0,030	1,105	10,282
MA	1700	1:1	0,23	0,05	34,8	0,017	0,597	7,565
MA	1700	1,5:1	0,22	0,06	30,1	0,018	0,663	8,209
MA	1700	2:1	0,22	0,05	30,4	0,015	0,573	6,909
MA	1600	1:1	0,2	0,05	27,0	0,013	0,451	6,750
MA	1600	1,5:1	0,23	0,06	41,6	0,024	0,887	10,852
MA	1600	2:1	0,24	0,04	33,7	0,013	0,472	5,500
MA	1500	1:1	0,18	0,03	70,3	0,021	0,689	11,716
MA	1500	1,5:1	0,26	0,04	43,5	0,017	0,618	6,692
MA	1500	2:1	0,23	0,04	53,9	0,021	0,795	9,373
MA	1400	1:1	0,21	0,06	26,4	0,015	0,517	7,542
MA	1400	1,5:1	0,19	0,05	44,0	0,022	0,782	11,578

Tablo 7.15'te redüksiyon sıcaklıklarına göre PVBO'ya elementel bor ilave yapılarak uygulanan bor karbür sentezleme denemelerinde elde edilen verim değerleri verilmiştir. Burada C/B₂O₃ mol oranına göre elementel bor ilave edildiği için başlangıç hammaddelerine ilave edilen bor miktarı da eklenerek prosese giren hammaddelerin ağırlığı hesaplanmıştır. Buna göre; verim, 1600 °C, 1500 °C ve 1400 °C'de %2-5,5 aralığındadır. Mol oranı azaldıkça verim artmaktadır. 3,1:1 (PVA:H₃BO₃) başlangıç hammadde oranı ile sentezlenen PVBO malzemenin 600 °C'de 3 sa süre ile kalsine edilmesinin ardından elementel bor ilave edilerek 1 mol oranına getirilmiş olan bu numunenin 1500 °C'de 3 sa. süre ile redüklenmesi sonucunda %11,43 verim elde edilmiştir. Bu veriler dahilinde elementel bor ilavesi ile mekanik aktivasyona göre daha yüksek oranda verim elde edilmiştir.

Tablo 7.14 Polimerik başlangıç malzemesinden B₄C sentezleme çalışmalarında her bir proses adımındaki verim

Uygulama	Sıcaklık (°C)	PVA/H ₃ BO ₃ oranı	Başlangıç Hammadde Miktarına Göre Verim (%)				Reaktant a göre B ₄ C verimi (%)
			Sol-jel sonrası	Kurutma sonrası	Kalsinasyon sonrası	B ₄ C redüksiyonu sonrası	
PVBO	1700	1:1	76,462	61,468	9,481	0,513	6,541
PVBO	1700	1,5:1	73,273	75,819	11,475	1,348	12,653
PVBO	1700	2:1	93,036	62,666	12,539	0,748	6,966
PVBO	1600	1:1	76,462	68,661	11,116	0,425	4,333
PVBO	1600	1,5:1	84,384	67,615	12,811	1,150	10,780
PVBO	1600	2:1	93,036	63,333	12,181	0,745	6,933
PVBO	1500	1:1	76,462	70,622	17,328	1,742	10,450
PVBO	1500	1,5:1	83,60	71,456	18,486	2,086	12,485
PVBO	1500	2:1	93,036	70,666	9,673	1,476	13,733
PVBO	1400	2:1	93,0366	62,333	12,539	1,105	10,282
MA	1700	1:1	72,750	64,948	10,309	0,597	7,565
MA	1700	1,5:1	81,681	67,279	11,029	0,663	8,209
MA	1700	2:1	88,333	62,333	13,584	0,573	6,909
MA	1600	1:1	74,750	69,565	10,367	0,451	6,750
MA	1600	1,5:1	84,471	66,479	12,087	0,887	10,852
MA	1600	2:1	93,036	66,666	12,539	0,472	5,500
MA	1500	1:1	76,462	71,603	10,462	0,689	11,716
MA	1500	1,5:1	83,650	68,612	11,376	0,618	6,692
MA	1500	2:1	90,333	62,000	8,007	0,795	9,373
MA	1400	1:1	76,462	65,391	11,770	0,517	7,542
MA	1400	1,5:1	83,650	65,057	12,798	0,782	11,578

Katı hal yöntemi ile B₄C sentezleme çalışmalarında öncelikle PVBO sentezleme ve kalsinasyon işlemi sonrasındaki verim hesaplanmıştır (Tablo 7.16). Burada H₃BO₃ içeriği fazla olan numunelerin verimi daha fazladır (%34,22). Çünkü termal parçalanma esnasında polimerik yapıdaki organiklerin ayrılması sebebiyle yüksek PVA içeren numunelerin verimi azalmaktadır (%24,93). Katı hal yöntemi ile sentezlenen polimerik başlangıç malzemesinin kalsinasyonu sonucunda oluşan reaktant malzemeye, elementel bor ilavesi ile sentezlenen nihai ürünlerdeki B₄C oranı, Rietveld yöntemi ile belirlenmiştir (Tablo 7.17). P:H=2:1 kompozisyonuna sahip numunelerden elde edilen reaktanta elementel bor ilavesi ile C/B₂O₃=1 mol oranı olacak şekilde oluşturulan numunelerin redüksiyonu sonucunda yüksek verim (%34,6-43,26) elde edilmiştir.

H:P=2:1 kompozisyonuna sahip numunelere elementel bor ilavesi ile yapılan redüksiyon çalışmalarında maksimum %42 verim elde edilmiştir. C/B₂O₃ mol oranının

artışına bağlı olarak verim artmıştır. 1500, 1400 ve 1300 °C’de yapılan redüksiyon işlemlerinde bor ilave oranı arttıkça verim artmıştır (Tablo 7.17) Düşük sıcaklıklarda, B₄C’nin XRD analizinde piklerdeki düzensizliklerden dolayı görece az oranda bor ilave edilen numunelere analiz yapılmıştır. Bor oranının ve sıcaklığın artışı verimi artırmaktadır. 1600 °C’de bu durum net olarak gözlemlenebilmektedir.

Tablo 7.15 Polimerik başlangıç malzemesinden B₄C sentezleme yönteminde elementel bor ilavesinin etkisinin incelendiği çalışmalarda 1600, 1500 ve 1400 °C’de redüksiyon sonrası verim

Sıcaklık (°C)	PVA / H ₃ BO ₃ oranı	Reaktant ağırlık (g)	İlave bor ağırlık (g)	Redüksiyon		Rietveld	B ₄ C (ağ.)	Proses e giren hammaddelere göre B ₄ C verimi (%)	Reaksiyona girenlere göre B ₄ C verimi (%)
				Giren ağırlık* (g)	Çıkan ağırlık (g)				
1600	1:1	0,46	0,21	0,65	0,27	80,3	0,216	5,150	33,355
1600	1,5:1	0,37	0,17	0,54	0,24	67,0	0,160	4,596	29,777
1600	2:1	0,31	0,13	0,45	0,18	68,8	0,123	3,954	27,520
1600	2,5:1	0,24	0,11	0,32	0,09	62,9	0,056	1,948	17,690
1600	3,1:1	0,2	0,09	0,27	0,1	70,4	0,070	2,552	26,074
1500	1:1	0,35	0,16	0,4	0,18	79,2	0,142	3,427	35,640
1500	1,5:1	0,33	0,15	0,45	0,21	70,2	0,147	4,235	32,760
1500	2:1	0,33	0,11	0,3	0,15	74,1	0,111	3,573	37,050
1500	2,5:1	0,22	0,09	0,21	0,08	78,6	0,062	2,170	29,942
1500	3,1:1	0,24	0,10	0,20	0,08	73,3	0,058	2,112	29,320
1400	1:1	0,42	0,19	0,55	0,27	81,1	0,218	5,224	39,812
1400	1,5:1	0,34	0,15	0,48	0,20	64,8	0,129	3,719	27,000
1400	2:1	0,27	0,11	0,33	0,15	75,8	0,113	3,650	34,454
1400	2,5:1	0,23	0,10	0,22	0,10	72,6	0,072	2,502	33,000
1400	3,1:1	0,28	0,12	0,32	0,14	86,3	0,120	4,336	37,756

*:Giren ağırlık miktarı, hammaddelerin karıştırılması ve presleme esnasında hazneye, bilyaya ve kalıba yapışması sebebiyle reaktant ve bor ağırlığının toplamından daha az olabilir.

Tablo 7.16 P:H=2:1 ve H:P=2:1 oranı ile hazırlanan numunelerin katı hal yöntemi ve kalsinasyon işlemi sonrası verim

Numune	Katı Hal Prosesi			Kalsinasyon Prosesi			Hammaddelere göre verim (%)
	Giren (g)	Çıkan (g)	Verim (%)	Giren (g)	Çıkan (g)	Verim (%)	
P:H=2:1	16,00	7,8	50,6	7,8	2,15	29,81	24,93
H:P=2:1	15,00	10,28	68,5	10,28	5,13	49,99	34,22

Tablo 7.17 P:H=2:1 ve H:P=2:1 oranı ile hazırlanan numunelerin katı hal yöntem ile B₄C sentezleme yönteminde elementel bor etkisi çalışmalarında redüksiyon işlemi sonrası verim

Sıcaklık (°C)/süre (sa.)	C/B ₂ O ₃ mol oranı	Reakta nt ağırlık (g)	İlave bor ağırlık (g)	Redüksiyon		B ₄ C (%)	B ₄ C ağırlık (g)	Verim (%)
				Giren (g)*	Çıkan (g)			
P:H=2-1-EB- 1600 °C/3sa.	1	0,40	0,21	0,50	0,20	86,5	0,173	34,6
P:H=2-1-EB- 1500 °C/3sa.	1	1,00	0,63	1,61	0,70	90,8	0,635	39,44
P:H=2-1-EB- 1400 °C/3sa.	1	0,40	0,21	0,46	0,21	94,99	0,199	43,26
H:P=2-1-1600 °C/3sa.	0,78	0,80	0	0,80	0,01	58,6	0,005	0,732
H:P=2-1-1600 °C/3sa.	0,5	0,5	0,08	0,5	0,06	80,5	0,048	9,660
H:P=2-1-1600 °C/3sa.	0,25	0,5	0,29	0,77	0,23	84,2	0,193	25,150
H:P=2-1-1600 °C/3sa.	0,16	0,25	0,26	0,46	0,21	88,3	0,185	40,310
H:P=2-1-1500 °C/3sa.	0,5	0,5	0,08	0,58	0,06	73,0	0,043	7,551
H:P=2-1-1500 °C/3sa.	0,25	0,25	0,14	0,39	0,11	71,6	0,078	20,194
H:P=2-1-1400 °C/3sa.	0,5	0,25	0,07	0,51	0,07	84,2	0,058	11,556
H:P=2-1-1400 °C/3sa.	0,16	0,25	0,25	0,48	0,21	96,0	0,201	42,000
H:P=2-1-1300 °C/5sa.	0,5	0,5	0,09	0,55	0,15	84,2	0,126	22,963

*:Giren ağırlık miktarı, hammaddelerin karıştırılması ve presleme esnasında hazneye, bilyaya ve kalıba yapışması sebebiyle reaktant ve bor ağırlığının toplamından daha az olabilir.

Geleneksel karbotermik yöntem ile polimerik başlangıç malzemesinden B₄C üretim yöntemlerinin verim değerleri reaktanta göre karşılaştırıldığında birbirlerine yakındır. PVA ve H₃BO₃ miktarları temel alındığında ise polimerik başlangıç malzemesinden B₄C üretim yönteminde verim <%2'tür. Verim, reaktant malzemeye göre hesaplandığında %10 civarındayken geleneksel karbotermik yöntem ile B₄C üretim yönteminde yaklaşık %12'dir. Elementel bor ilavesi ile polimerik başlangıç malzemesinden B₄C üretim yönteminin verimliliği, önemli ölçüde artarak %30 bandına çıkmıştır.

Polivinilborat kullanımı ile düşük sıcaklık bor karbür (B_4C) üretimi tez konusu kapsamında yapılan deneysel ve karakterizasyon çalışmalarının sonuçları ve öneriler aşağıda maddeler halinde açıklanmıştır.

- Geleneksel karbotermik redüksiyon yöntemi ile yapılan çalışmalarda B_2O_3 kullanılarak aktif karbon ve karbon karası ile redüksiyon işlemi uygulanarak B_4C sentezlenmiştir. C/B_2O_3 mol oranı 3 olan karışımlarda, yüksek miktarda serbest karbon nihai ürün yapısında kalmıştır. Bu kompozisyonlara %100 B_2O_3 ilavesi yapıldığında ise serbest karbon oranı azalmakta ve Rietveld analizine göre maks. %94 B_4C ($C/B_2O_3=3$ numunelerde maks. %51 B_4C sentezlenmiştir) elde edilmiştir. Aktif karbon içeren numunelerin mikroyapıları incelendiğinde $<10 \mu m$ polihedral taneler, karbon karasından ise $<20 \mu m$ taneler oluşmuştur. Aktif karbonun yüzey alanının daha fazla olması tanelerin daha kısa sürede ve küçük tanelerden oluşmasını sağlamıştır.
- Bu bağlamda reaksiyon alanında yeterli B_2O_3 olmadığı zaman, B_4C oluşum oranının azaldığı gözlemlenmiştir. Kompozisyondaki B_2O_3 oranının artışına bağlı olarak serbest karbonun miktarının azaldığı ve B_4C miktarının arttığı tespit edilmiştir. Bor hammaddesinin reaksiyon alanından ayrıldığı deneysel olarak gözlemlenmiştir. Karbonun yüzey alanının artışı, nihai ürünün tane boyutunun azalmasını sağlamıştır.
- $1400 \text{ }^\circ C$ 'de B_4C sentezlenebilmekte ancak yüksek miktarda serbest karbon yapıda kalmaktadır. 1500 ve $1600 \text{ }^\circ C$ 'de yeterli miktarda B_2O_3 olan numunelerde serbest karbon minimize edilmiştir. Buna göre $1400 \text{ }^\circ C$ 'de redüksiyonun tam olarak gerçekleşmesi için yeterli sıcaklığın olmadığı tespit edilmiştir.
- Sol-jel yöntemi ile PVA ve H_3BO_3 çözeltilerinin proses parametreleri optimize edilmiştir. PVA-su çözeltisinin sıcaklık, süre, viskozite ve pH değerleri arasındaki ilişki deneysel olarak incelenmiştir. 7,3 P'lik viskozite ve 6,25 pH

değerinin ölçüldüğü 80 °C’de çözeltinin hazırlanmasına karar verilmiş olup H₃BO₃-su çözeltisi için ise 60 °C’de çalışmalar yapılmıştır.

- Sol-jel yöntemi ile polimerik başlangıç malzemesinden B₄C sentezleme çalışmalarında FTIR analizlerine göre sentezlenen polimerik malzemelerin bağ yapıları incelenmiştir. 1287 cm⁻¹ ve 1080 cm⁻¹ absorpsiyon pik noktalarında bulunan PVBO oluşumunun temel kanıtı olan B–O–C bağ yapıları tespit edilmiştir. Termal davranışı incelendiğinde PVBO malzemelerin PVA’ya göre ~100 °C daha sonra parçalanmaya başladığı bir başka deyişle termal stabilitesinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre PVBO’nun sentezlendiği kanıtlanmıştır.
- PVBO’nun kalsinasyonu ile karbon matris içerisinde heterojen dağılımlı reaktant elde edilmiştir. Reaktant malzemenin yapısında bulunan B₂O₃’ün suda çözündürülmesi ile bu yapı gözlemlenmiştir. B₂O₃’ün heterojen dağıldığı ve uniform olmayan boyutlarda 120-193 nm aralığında olduğu tespit edilmiştir.
- Reaktant malzemenin mekanik aktivasyonu sonucunda tane boyutu azalmış (dv₍₅₀₎=2,72 µm), kristallitesi görece artmıştır. Literatürdeki çalışmalar ile karşılaştırıldığında, reaktant malzemenin bimodal şeklindeki yapısı geçişli çift sürekli yapıya dönüştüğü tespit edilmiştir. Bu sonuçlar ile bilyalı öğütme işlemi ile reaktant malzemenin aktivasyondan ziyade mekanik olarak modifikasyona uğradığı gözlemlenmiştir.
- Reaktant ve mekanik aktivasyon uygulanmış numunelere yapılan 1300-1700 °C’deki redüksiyon çalışmaları sonucunda 1300 °C’de reaktant numuneden B₄C oluşmuştur. Mekanik aktivasyon uygulanmış numunelerde ise B₄C oluşmamıştır. 1400-1700 °C sıcaklık aralığında B₄C sentezlendiği tespit edilmiştir. 1400 °C’de polihedral, prizma ve çubuk şeklinde farklı morfolojide ve boyutlarda taneler (<20 µm) oluşmuştur. 1500 °C’de prizma şeklinde tanelerin (<50 µm) yanı sıra küçük taneler de oluşmuştur. 1600 °C’de sıcaklığının artışı ile taneler (<50 µm) kabalaşma eğilimi göstermiştir. Ancak çok küçük boyutlu (<3 µm) taneler de tespit edilmiştir. 1700 °C’de ise polihedral taneler <20 µm olmakla beraber kaba taneler de gözlemlenmiştir. Reaktant numunelerden elde edilen nihai ürünlerde B₄C tanelerin genellikle aglomere olduğu, tanelerin boyutları büyüdükçe aglomerasyonun olmadığı

gözlemlenmiştir. 1700 °C’de mekanik aktivasyon işlemi uygulanmış numunede ise <10 µm aglomere olmayan polihedral şeklinde taneler oluşmuştur.

- Sol-jel yöntemi ile sentezlenen polimerik başlangıç malzemesinin kalsinasyonu ile elde edilen reaktanta elementel bor ilavesi ile C/B₂O₃ mol oranı 1 olacak şekilde karışımlar hazırlanmıştır. 1300-1600 °C’de yapılan redüksiyon çalışmaları sonucunda B₄C oluşum oranı artmıştır. Ayrıca morfolojik olarak kaba tanelerden oluşan mikroyapı, <500 nm ve aglomere şeklinde bulunan tanelere dönüşmüştür. Aglomere yapılar bir öbek şeklinde olduğu gözlemlenmiştir. Burada hem bor kaybının önüne geçilmiş hem de elementel bor gibi reaktif bir malzeme ile B₄C oluşum oranı artırılmıştır. Elementel borun geniş yüzey alanı ile çekirdeklenme alanı ve hızı artmakta, ve küçük boyutlu tanelerin oluşması sağlanmaktadır.
- Katı hal yöntemi ile 190 °C ve 270 °C’de uygulanan ısıt işlemler sonucunda bağ yapılarının ve termal davranışının incelenmesi sonucunda polimerik başlangıç malzemesinin sentezlendiği tespit edilmiştir. Sentezlenen polimerik yapının kalsine edilmesi sonucunda elde edilen reaktant yapısındaki B₂O₃’ün çözündürülmesi ile gözenekli bir yapı oluşmuştur. Bu yapı, sol-jel yöntemiyle elde edilen polimerik malzemenin kalsinasyonu sonucunda elde edilen reaktant yapısı ile benzerdir.
- Katı hal sentezleme işlemi ile elde edilen reaktantın redüksiyonu sonucunda nihai ürün kompozisyonunda B₄C’nin yanı sıra yüksek oranda serbest karbon bulunmaktadır. Morfolojik olarak ise 1500 °C’de çubuk (~50 µm), plaka, prizma (<40 µm), polihedral (<20 µm) şekilde B₄C taneler sentezlenmiştir.
- Karbon ve B₂O₃ mol oranına bağlı olarak faz analizindeki değişimleri incelemek için katı hal yöntemi ile sentezlenen polimerik başlangıç malzemesinin kalsinasyonu sonucunda elde edilen reaktanta, elementel bor ilave edilmiştir. C/B₂O₃=0,5-0,1 mol oranlarında olacak şekilde karışımlar hazırlanmıştır. 1200-1600 °C’de 3 sa. sürede B₄C sentezlenmiştir ve <500 nm, aglomere şekilde polihedral taneler oluşmuştur.
- 1200, 1300 ve 1400 °C’de 3 sa. süre ile yapılan redüksiyon çalışmalarda B₄C fazının XRD paterninde bulunan (003), (104) ve (303) düzlemlerine ait olan piklerin yoğunluğunun elementel bor oranındaki artışa bağlı olarak arttığı

gözlemlenmiştir. Ayrıca tüm sıcaklıklarda piklerin arasında literatürde “halo” olarak adlandırılan bölgeler oluşmuştur. Bu bölgeler kristalografik olarak yapıda düzensizlik olarak yorumlanmıştır. XRD analizi sonucunda B_4C fazı dışında herhangi bir faz bulunamamıştır. Pik yapılarındaki bu değişimlerin elementel bora bağlı olarak B_4C kafes yapısındaki düzensizliklerden (ikizlenme, istiflenme gibi kristalografik hatalardan) kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

- Elementel bor ilavesi ile 1200 °C’de $C/B_2O_3=0,16$ mol oranına sahip olan kompozisyonlardan B_4C sentezlenmiştir. Böylelikle katı hal yöntemi ile elde edilen polimerik malzemeye element bor ilavesi ile <500 nm tane boyutunda polihedral kristalin B_4C sentezlenmiştir.
- Katı hal sentezleme yöntemi ile sentezlenen polimerik malzemelerden üretilen reaktant malzemelere, elementel bor ilavesi yapılarak elementel bor ilavesi ile karbon oranı azalmıştır. Elementel bor ilavesi ile <200 nm polihedral, aglomera olmuş taneler elde edilmiştir. Elementel bor ilavesi ile düzensiz ve kaba tanelerden oluşan nihai ürün yerine aglomere şekilde bulunan görece uniform, nano boyutta B_4C tanelerin oluşması sağlanmıştır.
- Geleneksel karbotermik yöntem ile elde edilen nihai ürün özellikleri, polimerik başlangıç malzemesinden B_4C sentezleme çalışmaları sonucunda elde edilmiştir. Yapılan denemelerde karbotermik yöntemin maksimize edebilmek için aktif karbon ve karbon karası kullanılmıştır. Polimerik başlangıç malzemeye elementel bor ilavesi ile ürün özellikleri ve oluşum oranları geliştirilerek verim arttırılmıştır.
- Sonuç olarak; endüstriyel hammaddeler kullanılarak PVBO kullanımı ile düşük sıcaklıklarda (1200-1600 °C) B_4C üretimi gerçekleştirilmiştir.
- Polimerik başlangıç malzemesinden B_4C üretimi çalışmaları kapsamında hammadde kaynakları olarak endüstriyel kalitede malzemeler kullanılmıştır. Bu sayede literatürde genellikle yüksek kalitedeki hammaddeler ile yapılan çalışmalara farklı bir bakış açısı sunma fırsatı doğmuştur. Yaptığımız çalışmalarda karbon kaynağı olarak 88/17 PVA kullanılmıştır. Alternatif olarak farklı hidroliz derecelerine ve molekül ağırlıklarına sahip olan PVA kullanılarak sentezlenecek polimerik başlangıç malzemesine ve redüksiyon sonucundaki elde edilecek nihai ürüne etkileri incelenebilir. Polyol karaktere sahip olan

sakkaritler, çeşitli selüloz esaslı doğal atıklar, gliserin gibi kimyasallar karbon kaynağı olarak kullanılabilir. Sol-jel yönteminde verimliliği artırmak için etilen glikol gibi solventlerin etkileri incelenebilir. Ayrıca bu prosesin ilk aşaması olan PVBO sentezlemek için yüksek verimlilikte ve karbon-bor dizilimi optimize edilmiş PVBO sentezlenebilir. Böylelikle uniform ve homojen dağılımlı reaktant malzeme elde edilebilir ve yüksek saflıkta B_4C eldesi mümkün olabilir. Redüksiyon çalışmalarda bor kaybı, verimliliğin düşük olmasının sebeplerinin başında gelmektedir. Bor kaybını en aza indirilmesi için özel sentezleme prosesleri tasarlanabilir.



- [1] M. Kakiage, N. Tahara, R. Watanabe, I. Yanase ve H. Kobayashi, “Microstructure in precursor formed by controlling composition of condensed boric acid-poly(vinyl alcohol) product for low-temperature synthesis of boron carbide powder,” *Journal of the Ceramic Society of Japan*, cilt 121, no. 1, s. 40–44, 2013.
- [2] A. K. Suri, C. Subramanian, J. K. Sonber ve T. S. R. Ch. Murthy, “Synthesis and consolidation of boron carbide: A review, *International Materials Reviews*, cilt 1, no. 55, s. 4–40, 2010.
- [3] G. Goller, C. Toy, A. Tekin ve C.K. Gupta, “The production of boron carbide by carbothermic reduction,” *High Temperature Materials and Processes*, cilt 15, no. 1-2, s. 117–122, 1996.
- [4] B. Çiçek, O. Karaahmet, *Bor karbür ve düşük sıcaklık bor karbür sentezleme yöntemleri*, Ankara: Nobel Akademik Yayıncılık, 2018.
- [5] P. M. Barros, I. V. P. Yoshida ve M.A. Schiavon, “Boron-containing poly(vinyl alcohol) as a ceramic precursor,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, cilt 352, s. 3444–3450, 2006.
- [6] S. Mondal ve A. K. Banthia, “Low-temperature synthetic route for boron carbide,” *Journal of the European Ceramic Society*, cilt 25, s. 287–291, 2005.
- [7] X. W. Chen, S. M. Dong, Y. M. Kan, H. J. Zhou, J. B. Hu ve Y. S. Ding, “Effect of glycerine addition on the synthesis of boron carbide from condensed boric acid–polyvinyl alcohol precursor,” *The Royal Society of Chemistry Advances*, cilt 6, s. 9338–9343, 2016.
- [8] P. Murray, “Low temperature synthesis of boron carbide using a polymer precursor powder route,” *Yüksek Lisans Tezi, School of Metallurgy and*

Materials, University of Birmingham, Birmingham, 2011.

- [9] M. Kakiage, N. Tahara, I. Yanase ve H. Kobayashi, “Low-temperature synthesis of boron carbide powder from condensed boric acid-glycerin product” *Materials Letters*, cilt 65, s. 1839–1841, 2011.
- [10] I. Yanase, R. Ogawara ve H. Kobayashi, “Synthesis of boron carbide powder from polyvinyl borate precursor,” *Materials Letters*, cilt 63, s. 91–93, 2009.
- [11] A. Sinha, T. Mahata ve B. P. Sharma, “Carbothermal route for preparation of boron carbide powder from boric acid–citric acid gel precursor,” *Journal of Nuclear Materials*, cilt 301, s. 165–169, 2002.
- [12] Rafi-ud-din, G. H. Zahid, Z. Asghar, M. Maqbool, E. Ahmad, T. Azhar, T. Subhani ve M. Shahzad, “Ethylene glycol assisted low-temperature synthesis of boron carbide powder from borate citrate precursors,” *Journal of Asian Ceramic Societies*, cilt 2, s. 268–274, 2014.
- [13] M. Kakiage, N. Tahara, Y. Tominaga, S. Yanagidani, I. Yanase ve H. Kobayashi, “Effect of molecular structure of polyols with different molecular characteristics on synthesis of boron carbide powder,” *Key Engineering Materials*, cilt 534, s. 61–65, 2013.
- [14] M. Maqbool, Rafi-ud-din, G. H. Zahid, E. Ahmad ve Z. Asghar, “Effect of saccharides as carbon source on the synthesis and morphology of B_4C fine particles from carbothermal synthesis precursors,” *Materials Express*, cilt 5, no. 5, s. 390–400, 2015.
- [15] M. Kakiage, N. Tahara, S. Yanagidani, I. Yanase ve H. Kobayashi, “Effect of boron oxide/carbon arrangement of precursor derived from condensed polymer-boric acid product on low-temperature synthesis of boron carbide powder,” *Journal of the Ceramic Society of Japan*, cilt 119, no. 6, s. 422–425, 2011.
- [16] N. Shawgi, S. X. Li, S. Wang, Z. Wang ve Y. N. Nie, “Synthesis of nano particles

- and fiber-like shape boron carbide powder from ploy(vinyl alcohol) and boric acid,” Journal of Sol-Gel Science and Technology, cilt 82, no. 2, s. 450–457, 2017.
- [17] N. Shawgi, S. X. Li ve S. Wang, “A novel method of synthesis of high purity nano plated boron carbide powder by a solid-state reaction of poly (vinyl alcohol) and boric acid,” Ceramics International, cilt 43, no. 13, s. 10554–10558, 2017.
- [18] Bor mineralleri, <http://www.etimaden.gov.tr/bor-mineralleri>, 29.03.2019.
- [19] G. Sümer, “Bor bileşikleri,” 2. Uluslararası Bor Sempozyumu, Eskişehir, Türkiye, 23-25 Eylül 2004.
- [20] K. Yünlü, Bor bileşikleri, sentez yöntemleri, özellikleri, uygulamaları, İstanbul: Boren Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü, 2016, s. 12, 22.
- [21] Türkiye'de bor, <http://www.etimaden.gov.tr/turkiyede-bor>, 29.03.2019.
- [22] Boron mining report, https://www.world-mining-data.info/World_Mining_Data_Data_Section, 23.01.2021.
- [23] J. N. Cambre ve B. S. Sumerlin, “Biomedical applications of boronic acid polymers,” Polymer, cilt 52, s. 4631–4643, 2011.
- [24] N. P. S. Chauhan, N. S. Hosmane ve M. Mozafari, “Boron-based polymers: opportunities and challenges,” Materials Today Chemistry, cilt 14, s. 100184 (1–19), 2019.
- [25] R. Borthakur ve V. Chandrasekhar, “Boron-heteroelement (B–E; E = Al, C, Si, Ge, N, P, As, Bi, O, S, Se, Te) multiply bonded compounds: Recent advances,” Coordination Chemistry Reviews, cilt 429, s. 213647 (1–32), 2021.
- [26] J. E. House ve K. A. House, “Boron,” Descriptive inorganic chemistry, Üçüncü baskı, Londra, İngiltere, Academic Press, 2016, s. 139–150.

- [27] R. N. Grimes, “Icosahedral carboranes: 1,2-C₂B₁₀H₁₂,” Carboranes, Üçüncü baskı, London, İngiltere, Academic Press, 2016, s. 283–502.
- [28] B. R. Golla, A. Mukhopadhyay, B. Basu ve S. K. Thimmappa, “Review on ultra-high temperature boride ceramics,” Progress in Materials Science, cilt 111, s. 100651 (1–73), 2020.
- [29] J. T. Cahill, O. A. Graeve, “Hexaborides: a review of structure, synthesis and processing,” The Journal of Materials Research and Technology, cilt 8, no. 6, s. 6321–6335, 2019.
- [30] G. Singh ve U. Ramamurty, “Boron modified titanium alloys,” Progress in Materials Science, cilt 111, s. 100653 (1–54), 2020.
- [31] X. Liu, X. Zhao, W. Hou ve W. Su, “A new route for the synthesis of boron suboxide B₇O,” Journal of Alloys and Compounds, cilt 223, s. L7–L9, 1995.
- [32] M. Herrmann, I. Sigalas, M. Thiele, M. M. Müller, H.-J. Kleebe ve A. Michaelis, “Boron suboxide ultrahard materials,” Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, cilt 39, s. 53–60, 2013.
- [33] Q. An, K. M. Reddy, K. Y. Xie, K. J. Hemker ve W. A. Goddard, “New ground-state crystal structure of elemental boron,” Physical Review Letters, cilt 117, s. 085501, 2016.
- [34] M. Widom ve M. Mihalkovič, “Symmetry-broken crystal structure of elemental boron at low temperatures,” Physical Review B, cilt 77, s. 064113, 2007.
- [35] H. Werheit, “Present knowledge of electronic properties and charge transport of icosahedral boron-rich solids,” 16th International Symposium on Boron, Borides and Related Materials, 2009.
- [36] B. Albert ve H. Hillebrecht, “Boron: Elementary challenge for experimenters and theoreticians,” Angewandte Chemie International Edition., cilt 48, s. 8640–8668,

2009.

- [37] L. H. Jansen, "Boron, elemental," Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology, John Wiley & Sons, 2003.
- [38] Y. Huang, S. Cheng, J. Xu, W. Zhang ve Y. Huang, "Research on chemical exchange process of boron isotope separation," Procedia Engineering, cilt 18, s. 151–156, 2011.
- [39] S. Patapov, "Application of stable boron isotopes," Atomnaya Energiya, cilt 10, no. 3, s. 244–252, 1961.
- [40] J. Cueilleron ve F. Thevenot, Chemical properties of boron, boron and refractory borides, New York, Springer, 1977, s. 203, 2013.
- [41] J. P. Scheifers, Y. Zhang, ve B. P. T. Fokwa, "Boron: enabling exciting metal-rich structures and magnetic properties," Accounts of Chemical Research, cilt 50, no. 9, s. 2317–2325, 2017.
- [42] J. Zhou ve P. Bai, "A review on the methods of preparation of elemental boron," Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, cilt 10, s. 325–338, 2015.
- [43] Y.-K. Kim, K. Chung, J. Yoo, I.-H. Song, J. Ko, W.-H. Chung, D.-H. Kim, X. Wang, S. X. Dou ve P.-W. Shin, "Effect of fine boron powders prepared with a self-propagating high temperature synthesis on flux pinning properties of the MgB_2/Fe composite wires," Journal of Alloys and Compounds, cilt 485, s. L44–L46, 2009.
- [44] A. Seifolazadeh ve S. Mohammadi, "Synthesis and characterization of nanoboron powders prepared with," Bulletin of Materials Science, cilt 39, no. 2, s. 479–486, 2016.
- [45] C. Combescure, B. Armas, M. Alnot ve B. Weber, "Kinetic study of boron tribromide pyrolysis at low pressure," Journal of The Electrochemical Society, cilt

128, s. 358–361, 1981.

- [46] H. Zhijun, W. Qingyou, L. Xiang, S. Shuyong, D. Xiaoyan ve Y. Yongxiang, “Synthesis and characterization of nano-sized boron powder prepared by plasma torch,” *Plasma Science and Technology*, cilt 12 , no. 5, s. 577–580, 2010.
- [47] N. A. Sezgi, A. Ersoy, T. Dogu ve H. Ö. Özbelge, “CVD of boron and dichloroborane formation in a hot-wire fiber growth reactor,” *Chemical Engineering and Processing*, cilt 40, s. 525–530, 2001.
- [48] Höganäs Products, <https://www.hoganas.com/en/powder-technologies/advanced-ceramic-powders/products/boron-ceramic-powders>, 27.02.2021.
- [49] Applications: Product Applications Matrix,
<https://www.specmaterials.com/product-applications-matrix>, 27.02.2021.
- [50] Press Release: Boron Carbide (CAS 12069-32-8) Market 2021, <https://www.marketwatch.com/press-release/boron-carbide-cas-12069-32-8-market-2021-industry-growth-competitive-analysis-with-top-countries-data-definition-market-size-future-prospects-and-forecast-to-2026-2020-12-08>, 08.12.2020.
- [51] D. Emin, “Icosahedral boron-rich solids,” *Physics Today*, no. 40, s. 55–62, 1987.
- [52] R. Lazzari, N. Vast, J. M. Besson, S. Baroni ve A. D. Corso, “Atomic structure and vibrational properties of icosahedral B₄C boron carbide,” *Physical review letters*, cilt 83, s.16–18, 1999.
- [53] D. R. Tallant, T. L. Aselage ve D. Emin, “Structure of icosahedral borides by raman spectroscopy,” *AIP Conference Proceedings* 231, cilt 301, s. 301–311, 1991.
- [54] N. Vast, J. Sjakste ve E. Betranhandy, “Boron carbides from first principles,” *Journal of Physics*, cilt 176, s. 1–18, 2009.

- [55] F. Mauri, N. Vast ve C. J. Pickard, "Atomic structure of icosahedral B₄C boron carbide from a first principles analysis of NMR spectra," *Physical Review Letters*, cilt 87, no. 8, 2001.
- [56] H. Werheit, V. Filipov, U. Kuhlmann, U. Schwarz, M. Armbrüster, A. Leithe-Jasper, T. Tanaka, I. Higashi, T. Lundström, V. N. Gurin ve M. M. Korsukova, "Raman effect in icosahedral boron-rich," *Science And Technology of Advanced Materials*, cilt 11, no. 2, s.1–27, 2010.
- [57] K. Y. Xie, V. Domnich, L. Farbaniec, B. Chen, K. Kuwelkar, L. Ma, J. W. McCauley, R. A. Haber, K. T. Ramesh, M. Chen ve K. J. Hemker, "Microstructural characterization of boron-rich boron carbide," *Acta Materialia*, cilt 136, s. 202–214, 2017.
- [58] H. Werheit, "Boron carbide: Consistency of components, lattice parameters, fine structure and chemical composition makes the complex structure reasonable," *Solid State Sciences*, cilt 60, s. 45–54, 2016.
- [59] K. C. Lau, Y. K. Yap ve R. Pandey, *Boron and boron carbide materials: nanostructures and crystalline solids, B-C-N nanotubes and related nanostructures*, New York, Springer, 2009.
- [60] S. V. Konovalikhin ve V. I. Ponomarev, "Carbon in boron carbide: the crystal structure of B_{11,4}C_{3,6}," *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, cilt 54, s. 197–203, 2009.
- [61] J. L. He, Z. Q. Shen, E. Wu, Z. Y. Liu, L. L. He, D. L. Yu, L. C. Guo ve Q. H. Wu, "Carbon-rich boron carbide in the eutectic product synthesized by resistance heating of B₂CN in graphite," *Journal of Alloys and Compounds*, cilt. 437, s. 238–246, 2007.
- [62] F. Thevenot, "Boron carbide a comprehensive review," *Journal of the European Ceramic Society*, cilt 6, s. 205–225, 1990.

- [63] R. Telle, L. S. Sigl ve K. Takagi, “Boride-based hard materials,” Handbook of ceramic hard materials, cilt 1, Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH, 2000, s. 819–945.
- [64] D. Emin, “Unusual properties of icosahedral boron-rich solids,” Journal of Solid State Chemistry, no. 179, s. 2791–2798, 2006.
- [65] H. Okamoto, “B-C (Boron-carbon),” Journal of Phase Equilibria, cilt 13, no. 4, s. 436, 1992.
- [66] M. Beauvy, “Stoichiometric limits of carbon-rich boron carbide phases,” Journal of the Less-Common Metals, cilt 90, s. 169–175, 1983.
- [67] R. L. Rasmussen, J. G. Morse ve K. W. Morse, Main group elements,” encyclopedia of physical science and technology, Üçüncü baskı, San Diego, ABD, Academic Press, 2003, s. 1–30.
- [68] M. Bouchacourt ve F. Thevenot, “The properties and structure of the boron carbide phase,” Journal of the Less-Common Metals, cilt 82, s. 227–235, 1981.
- [69] M. Bouchacourt ve F. Thevenot, “The melting of boron carbide and the homogeneity range of the boron carbide phase,” Journal of the Less-Common Metals, cilt 67, s. 327–331, 1979.
- [70] S. Ulrich, H. Ehrhardt, J. Schwan, R. Samlenski ve R. Brenn, “Subplantation effect in magnetron sputtered superhard boron carbide thin films,” Diamond and Related Materials, s. 835–838, 1998.
- [71] K. Niihara, A. Nakahira ve T. Hirai, “The Effect of stoichiometry on mechanical properties of boron carbide,” Journal of the American Ceramic Society, cilt 67, no. 1, s. C13-C14, 1984.
- [72] M. W. Chen, J. W. McCauley, J. C. LaSalvia ve K. J. Hemker, “Microstructural characterization of commercial hot-pressed boron carbide ceramics,” Journal of

the American Ceramic Society, cilt 88, no. 7, s. 1935–1942, 2005.

- [73] K. Sairam, J. K. Sonber, T. S. R. Ch. Murthy, C. Subramanian, R. K. Fotedar, P. Nanekar ve R. C. Hubli, “Influence of spark plasma sintering parameters on densification and mechanical properties of boron carbide,” *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, cilt 42, s. 185–192, 2014.
- [74] K. A. Schwetz ve W. Grellner, “The influence of carbon on the microstructure and mechanical properties of sintered boron carbide,” *Journal of the Less-Common Metals*, cilt 82, s. 37–47, 1981.
- [75] N. I. Shcherban', “Effect of porosity on the mechanical properties of materials produced by powder metallurgy techniques,” *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, cilt 12, no. 9, s. 736–748, 1973.
- [76] B. M. Moshtaghioun, D. Gomez-Garcia, A. Dominguez-Rodriguez ve R. I. Todd, “Grain size dependence of hardness and fracture toughness in pure near fully-dense boron carbide ceramics,” *Journal of the European Ceramic Society*, cilt 36, s. 1829–1834, 2016.
- [77] H. Lee ve R. F. Speyer, “Hardness and fracture toughness of pressureless-sintered boron carbide (B_4C),” *Journal of the American Ceramic Society*, cilt 85, no. 5, s. 1291–1293, 2002.
- [78] X. Zhang, Z. Zhang, B. Nie, H. Chen, Y. Wang, L. Zheng, Y. Bai ve W. Wang, “Microstructure and mechanical properties of fine-grained boron carbide ceramics fabricated by high-pressure hot pressing combined with high energy ball milling,” *Ceramics International*, cilt 44, s. 10766–10772, 2018.
- [79] Q.-C. Maa, G.-J. Zhang, Y.-M. Kan, Y.-B. Xia, P.-L. Wang ve Q.-C. Ma, “Effect of additives introduced by ball milling on sintering behavior and mechanical properties of hot-pressed B_4C ceramics,” *Ceramics International*, cilt 36, s. 167–171, 2010.

- [80] R. Riedel, Handbook of ceramic hard materials, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH, 2010, s. 94, 840, 855, 1004.
- [81] H. Shih, W. Covina, N. Han, S. S. Mak ve G. Z. Yin, “Boron carbide parts and coatings in a plasma reactor,” ABD Patent, US6,120,640, 19 Eylül 2000.
- [82] A. Lipp, “Boron carbide: Production Properties and Applications,” Trans. of Technische Rundschau und Allgemeine Industrie-und Handelszeitung, İsviçre, 1970, s. 1–101.
- [83] G. A. Gogotsi, Y. L. Groushevsky, O. B. Dashevskaya, Y. G. Gogotsi ve V. A. Lavrenko, “Complex investigation of hot-pressed boron carbide,” Journal of the Less-Common Metals, cilt 117, s. 225–230, 1986.
- [84] Y. G. Gogotsı, V. P. Yaroshenko ve F. Porz., “Oxidation resistance of boron carbide-based ceramics,” Journal of Materials Science Letters, cilt 11, s. 305–310, 1992.
- [85] M. Steinbrück, “Oxidation of boron carbide at high temperatures,” Journal of Nuclear Materials, cilt 336, s. 185–193, 2005.
- [86] X. Hou ve K.-C. Chou, “Quantitative investigation of oxidation behavior of boron carbide powder in air,” Journal of Alloys and Compounds, cilt 573, s. 182–186, 2013.
- [87] H. O. Pierson, Handbook of chemical vapor deposition(CVD) principles, technology, and applications, New York: Noyes Publications / William Andrew Publishing, llc, 1999, s. 26–27, 36, 45, 76, 117–125, 126-143, 217–219, 234–236.
- [88] T. N. Nazarchuk ve L. N. Mekhanoshina, “The oxidation of boron carbide,” Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics, cilt 3, no. 2, s. 123–126, 1964.
- [89] Y. Q. Li ve T. Qiu, “Oxidation behaviour of boron carbide powder,” Materials Science and Engineering A, cilt 444, s. 184–191, 2007.

- [90] A. Erdemir, C. Bindal, C. Zuiker ve E. Savrun, “Tribology of naturally occurring boric acid films on boron carbide,” *Surface and Coatings Technology*, cilt 286–287, s. 507–510, 1996.
- [91] A. N. Caruso, P. A. Dowben, S. Balkir, N. Schemm, K. Osberg, R. W. Fairchild, O. B. Flores, S. Balaz, A. D. Harken, B. W. Robertson ve J. I. Brand., “The all boron carbide diode neutron detector: Comparison with theory,” *Materials Science and Engineering: B*, cilt 135, no. 2, s. 129–133.
- [92] D. Gosset, *Absorber materials for generation IV reactors, Structural materials for generation IV nuclear reactors*, Duxford, UK, Woodhead Publishing, 2017, s. 533–567.
- [93] Y. Tan, H. Luo, H. Zhang ve S. Peng, “Graphene nanoplatelet reinforced boron carbide composites with high electrical and thermal conductivity,” *Journal of the European Ceramic Society*, cilt 36, s. 2679–2687, 2016.
- [94] G. Victor, Y. Pison, N. Bérerd, N. Toulhoat, N. Moncoffre, N. Djourellov, S. Miro, J. Baillet, N. Pradeilles, O. Rapaud, A. Maître ve D. Gosset, “Structural modifications induced by ion irradiation and temperature in boron carbide B_4C ,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, cilt 365, s. 30–34, 2015.
- [95] A. Lipp, K. Reinmuth ve D. V. Struensee, “Neutron absorber based on boron carbide and carbon and a process for their production,” *ABD Patent*, US4,252,691, 24 Şubat 1981.
- [96] A. Alizadeh, E. Taheri-Nassaj ve N. Ehsani, “Synthesis of boron carbide powder by a carbothermic reduction method,” *Journal of the European Ceramic Society*, cilt 24, s. 3227–3234, 2004.
- [97] I. D. Kovalev, V. I. Ponomarev, S. V. Konovalikhin, D. Yu. Kovalev ve V. I. Vershinnikov, “SHS of boron carbide: influence of combustion temperature,” *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, cilt 24, no.

1, s. 33–37, 2015.

- [98] L. Shi, Y. Gu, L. Chen, Y. Qian, Z. Yang ve J. Ma., “A low temperature synthesis of crystalline B₄C ultrafine powders,” Solid State Communications, cilt 128, s. 5–7, 2003.
- [99] F. Deng, H. Y. Xie ve L. Wang, “Synthesis of submicron B₄C by mechanochemical method,” Materials Letters, cilt 60, s. 1771–1773, 2006.
- [100] A. O. Sezer ve J. I. Brand, “Chemical vapor deposition of boron carbide,” Materials Science and Engineering B, cilt 79, s. 191–202, 2001.
- [101] S. J. Harris, G. G. Krauss, S. J. Simko, R. J. Baird, S. A. Gebremariam ve G. Doll, “Abrasion and chemical–mechanical polishing between steel and a sputtered boron carbide coating,” Wear, cilt 252, s. 161–169, 2002.
- [102] Y. Zeng, S. W. Lee ve C. Ding, “Study on plasma sprayed boron carbide coating,” Journal of Thermal Spray Technology, cilt 11, no. 1, s. 129–133, 2002.
- [103] F. Kokai, M. Taniwaki, K. Takahashi, A. Goto, M. Ishihara, K. Yamamoto ve Y. Koga, “Laser ablation of boron carbide: thin-film deposition and plume analysis,” Diamond and Related Materials, cilt 10, s. 1412–1416, 2001.
- [104] C. C. Klepper, J. Niemel, R. C. Hazelton, E. J. Yadlowsky ve O. R. Monteiro, “Vacuum arc deposited boron carbide films for fusion plasma facing components,” Fusion Technology, cilt 39, no. 2, s. 910–915, 2001.
- [105] S. Lee, J. Mazurowski, G. Ramseyer ve P. A. Dowben, “Characterization of boron carbide thin films fabricated by plasma enhanced chemical vapor deposition from boranes,” Journal of Applied Physics, cilt 72, no. 10, s. 4925–4933, 1992.
- [106] K. W. Lee ve S. J. Harris, “Boron carbide films grown from microwave plasma chemical vapor deposition,” Diamond and Related Materials, cilt 7, s. 1539–1543, 1998.

- [107] A. J. Silvestre, M. J. Santos ve O. Conde, “The role of carbon precursor on boron carbide synthesis by laser-CVD,” *Key Engineering Materials*, cilt 56, s. 230–232, 2002.
- [108] G. L. Doll, “Bearing with amorphous boron carbide coating,” ABD Patent, US6,517,249 B1, 11 Şubat 2003.
- [109] S. Sasaki, M. Takeda, K. Yokoyama, T. Miura, T. Suzuki, H. Suematsu, W. Jiang ve K. Yatsui, “Thermoelectric properties of boron-carbide thin film and thin film based thermoelectric device fabricated by intense-pulsed ion beam evaporation,” *Science and Technology of Advanced Materials*, cilt 6, s. 181–184, 2005.
- [110] G. I. Kalandadze, S. O. Shalamberidze ve A. B. Peikrishvili, “Sintering of boron and boron carbide,” *Journal of Solid State Chemistry*, cilt 154, s. 194–198, 2000.
- [111] B. M. Moshtaghioun, F. L. Cumbre-Hernández, D. Gómez-García, S. de Bernardi-Martín, A. Domínguez-Rodríguez, A. Monshi ve M. H. Abbasi, “Effect of spark plasma sintering parameters on microstructure and room-temperature hardness and toughness of fine-grained boron carbide(B_4C),” *Journal of the European Ceramic Society*, cilt 33, s. 361–369, 2013.
- [112] A. I. Ovsienko, V. I. Rumyantsev ve S. S. Ordanyan, “Ceramics based on reactively sintered boron carbide,” *Refractories and Industrial Ceramics*, cilt 59, no. 5, s. 507–513, 2019.
- [113] R. Angers ve M. Beauvy, “Hot-Pressing of boron carbide,” *Ceramics International*, cilt 10, no. 2, s. 49–55, 1983.
- [114] T. K. Roy, C. Subramanian ve A. K. Suri, “Pressureless sintering of boron carbide,” *Ceramics International*, cilt 32, s. 227–233, 2006.
- [115] R. M. da Rocha ve F. C. L. de Melo, “Pressureless sintering of B_4C -SiC composites for armor applications,” *Advances in Ceramic Armor V*, New Jersey, John Wiley & Sons, Inc., 2010, s. 113–119.

- [116] X. Zhang, H. Gao, Z. Zhang, R. Wen, G. Wang, J. Mu, H. Che ve X. Zhang, “Effects of pressure on densification behaviour, microstructures and mechanical properties of boron carbide ceramics fabricated by hot pressing,” *Ceramics International*, cilt 43, no. 8, s. 6345–6352, 2017.
- [117] X. Du, Z. Zhang, W. Wang, H. Wang and Z. Fu, “Microstructure and properties of B₄C-SiC composites prepared by polycarbosilane-coating/B₄C powder route,” *Journal of the European Ceramic Society* 34, cilt 34, s. 1123–1129, 2014.
- [118] M. Mashhadi, E. Taheri-Nassaj ve V. M. Sglavo, “Pressureless sintering of boron carbide,” *Ceramics International*, cilt 36, s. 151–159, 2010.
- [119] Z. Lihua, W. Lijun, H. Qizhong, Y. Qiaoqin ve Li Shaolu, “Structure of C-B₄C-SiC composites with silicon additive,” *Journal of Materials Science Letters*, cilt 15, s. 353–356, 1996.
- [120] C. Hwang, Q. Yang, S. Xiang, V. Domnich, A. U. Khan, K. Y. Xie, K. J. Hemker ve R. A. Haber, “Fabrication of dense B₄C-preceramic polymer derived SiC composite,” *Journal of the European Ceramic Society*, cilt 39, no. 4, s. 718–725, 2019.
- [121] M. Moshtaghioun, A. L. Ortiz, D. Gómez-García ve A. Domínguez-Rodríguez, “Toughening of super-hard ultra-fine grained B₄C densified by spark-plasma sintering via SiC addition,” *Journal of the European Ceramic Society*, cilt 33, s. 1395–1401, 2013.
- [122] M. A. Rossi, M. J. Matthewson, A. Kaza, D. Niesz ve R. L. Haber, “Modeling of gas-phase transport and composition evolution during the initial-stage sintering of boron carbide with carbon additions,” *Journal of the American Ceramic Society*, cilt 93, no. 11, s. 3691–3699, 2010.
- [123] K. Y. Xie, K. Kuwelkar, R. A. Haber, J. C. LaSalvia ve K. J. Hemker, “Microstructural characterization of a commercial hot-pressed boron carbide armor plate,” *Journal of the American Ceramic Society*, cilt 99, no. 8, s. 2834–

2841, 2016.

- [124] S. Hayun, S. Kalabukhov, V. Ezersky, M. P. Dariel ve N. Frage, “Microstructural characterization of spark plasma sintered boron carbide ceramics,” *Ceramic International*, cilt 36, s. 451–457, 2010.
- [125] L. S. Sigl, “Processing and mechanical properties of boron carbide sintered with TiC,” *Journal of the European Ceramic Society*, cilt 18, no. 11, s. 1521–1529, 1998.
- [126] X. L. Shi, F. M. Xu, Y. Tan ve L. Wang, “Mechanical properties of hot-pressed B₄C-SiC composites,” *Processing and Properties of Advanced Ceramics and Composites II*, New Jersey, John Wiley & Sons, Inc, 2012, s. 189–196.
- [127] Z. Zhang, X. Du, W. Wang, Z. Fu ve H. Wang, “Preparation of B₄C-SiC composite ceramics through hot pressing assisted by mechanical alloying,” *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, cilt 41, s. 270–275, 2013.
- [128] J. Pittari, G. Subhashb, J. Zheng, V. Halls ve P. Jannotti, “The rate-dependent fracture toughness of silicon carbide- and boron carbide-based ceramics,” *Journal of the European Ceramic Society*, cilt 35, s. 4411–4422, 2015.
- [129] A. V. Antipov, O. M. Antipova, A. I. Wozniak, V. S. Ivanov, O. Anatolevna Zhdanovich ve A. S. Yegorov, “Issues of carbothermic synthesis of submicron and nanostructured boron carbide (A review),” *Oriental Journal of Chemistry*, cilt 32, no. 6, s. 2833–2840, 2016.
- [130] H. A. Rastabi ve A. K. Dehcheshmeh, “Comparative study of production of boron carbide powder by: resistance furnace and arc furnace,” *Supplemental Proceedings Volume 1: Materials Processing and Energy Materials*, New Jersey, Wiley, 2011, s. 511–521.
- [131] J. L. Watts, P. C. Talbot, J. A. Alarco ve I. D. R. Mackinnon, “Morphology

- control in high yield boron carbide,” *Ceramics International*, cilt 43, s. 2650–2657, 2017.
- [132] C. Subramanian, A. K. Suri ve T. S. R. Ch. Murthy, “Development of boron-based materials for nuclear applications,” *BARC Newsletter*, cilt 313, s. 14–22, 2010.
- [133] W. Rafaniello ve W. G. Moore, “Producing boron carbide,” ABD Patent, US4,804,525A, 14 Şubat 1989.
- [134] W. Rafaniello ve W. G. Moore, “Method of producing boron carbide,” Avrupa Patent, EP0414803 B1, 12 Mart 1997.
- [135] R. Ebrahimi-Kahrizsangi ve O. Torabi, “Combination of mechanochemical activation and self-propagating behavior for the synthesis of nanocomposite $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_4\text{C}$ powder,” *Journal of Alloys and Compounds*, cilt 514, s. 54–59, 2012.
- [136] A. Atasoy, “The aluminothermic reduction of boric acid,” *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, cilt 28, s. 616–622, 2010.
- [137] M. Akinori, G. Tetsuo ve S. Masao, “Method for producing boron carbide,” ABD Patent, US3338679A, 29 Ağustos 1967.
- [138] J. H. Lee, C. W. Won, S. M. Joo ve D. Y. Maeng, “Preparation of B_4C powder from B_2O_3 oxide by SHS process,” *Journal of Materials Science Letters*, cilt 19, s. 951–954, 2000.
- [139] L. Nikzad, T. Ebadzadeh, M. R. Vaezi ve A. Tayebifard, “Effect of milling on the combustion synthesis of ternary system B_2O_3 , Mg and C,” *Micro & Nano Letters*, cilt 7, no. 4, s. 366–369, 2012.
- [140] R. M. Mohantya, K. Balasubramanian ve S. K. Seshadri, “Multiphase formation of boron carbide in B_2O_3 -Mg-C based micropyretic process,” *Journal of Alloys and Compounds*, cilt 441, s. 85–93, 2007.

- [141] W. J. Botta, F. R. Tomasi, E. M. J. A. Pallone ve A. R. Yavari, “Nanostructured composites obtained by reactive milling,” *Scripta Materialia*, cilt 44, no. 8/9, s. 1735–1740, 2001.
- [142] L. Takacs, “Self-sustaining reactions induced by ball milling,” *Progress in Materials Science*, cilt 47, s. 355–414, 2002.
- [143] L. Takacs, “Self-sustaining reactions induced by ball milling: An overview,” *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, cilt 18, no. 4, s. 276–282, 2009.
- [144] U. Anselmi-Tamburini, Z. A. Munir, Y. Koda, T. Imai ve M. Ohyanagi, “Influence of synthesis temperature on the defect structure of boron carbide: Experimental and modeling studies,” *Journal of the American Ceramic Society*, cilt 88, no. 6, s. 1382–1387, 2005.
- [145] J. K. Sonber, T. S. R. Ch. Murthy, C. Subramanian, R. K. Fotedar, R. C. Hubli ve A. K. Suri, “Synthesis, densification and characterization of boron carbide,” *Transactions of the Indian Ceramic Society*, cilt 72, no. 2, s. 100–107, 2013.
- [146] S. T. Benton ve David R. Masters, “Method for preparing boron-carbide articles,” ABD Patent, US3,914,371, 21 Ekim 1975.
- [147] E. M. Heian, S. K. Khalsa, J. W. Lee ve Z. A. Munir., “Synthesis of dense, high-defect-concentration B_4C through mechanical activation and field-assisted combustion,” *Journal of the American Ceramic Society*, cilt 87, no. 5, s. 779–783, 2004.
- [148] A. S. Ramos, S. P. Taguchi, E. C. T. Ramos, V. L. Arantes ve S. Ribeiro, “High-energy ball milling of powder B-C mixtures,” *Materials Science and Engineering A*, cilt 422, s. 184–188, 2006.
- [149] Yu. L. Krutskii, A. G. Bannov, V. V. Sokolov, K. D. Dyukova, V. V. Shinkarev, A. V. Ukhina, E. A. Maksimovskii, A.Yu. Pichugin, E. A. Solov’ev, T. M.

- Krutskaya ve G. G. Kuvshinov, "Synthesis of highly dispersed boron carbide from nanofibrous carbon" *Nanotechnologies in Russia*, cilt 8, no. 3–4, s. 191–198, 2013.
- [150] B. Chang, B. L. Gersten, S. T. Szewczyk ve J. W. Adams, "Characterization of boron carbide nanoparticles prepared by a solid state thermal reaction," *Applied Physics A*, cilt 86, no. 1, s. 83–87, 2007.
- [151] D. O. Moskovskikh, K. A. Paramonov, A. A. Nepapushev, N. F. Shkodich ve A. S. Mukasyan, "Bulk boron carbide nanostructured ceramics by reactive spark plasma sintering," *Ceramics International*, cilt 43, s. 8190–8194, 2017.
- [152] F. Mohammadi ve R. B. Cass, "Boron carbide ceramic fibers," ABD Patent, US8,536,080B2, 17 Eylül 2013.
- [153] G. Demazeau, "Solvothermal reactions: an original route for the synthesis of novel materials," *Journal of Materials Science*, cilt 43, no. 7, s. 2104–2114, 2008.
- [154] B. Gersten, "Solvothermal synthesis of nanoparticles," *Chemfiles*, cilt 5, 2005.
- [155] G. Sun, Y. W. Li, Q. K. Hu, Q. H. Wu ve D. L. Yu, "Non-stoichiometric boron carbide synthesized in moderate temperature conditions," *Materials Science-Poland*, cilt 27, no. 4/1, s. 1033–1039, 2009.
- [156] Y. Gu, L. Chen, Y. Qian, W. Zhang ve J. Ma, "Synthesis of nanocrystalline Boron carbide via a solvothermal reduction of CCl_4 in the presence of amorphous boron powder," *Journal of the American Ceramic Society*, cilt 88, no. 1, s. 225–227, 2005.
- [157] P. Singh, B. Singh, M. Kumar ve A. Kumar, "One step reduction of boric acid to boron carbide nano particles," *Ceramics International*, cilt 40, s. 15331–15334, 2014.
- [158] P. Singh, M. Kaur, G. Kaur, B. Singh, K. Singh, H. Kaur, M. Singh, M. Kumar, R. Bala, R. Meena ve Akshay Kumar, "Effect of processing parameters on

- synthesis of nanostructured boron carbide,” *Advanced Materials Proceedings*, cilt 2, no. 2, s. 128–131, 2017.
- [159] M. Carlsson, F. J. Garcia-Garcia ve M. Johnsson, “Synthesis and characterisation of boron carbide whiskers and thin elongated platelets,” *Journal of Crystal Growth*, cilt 236, s. 466–476, 2002.
- [160] R. Ma ve Y. Bando, “Investigation on the growth of boron carbide nanowires,” *Chemistry of Materials*, cilt 14, no. 10, s. 4403–4407, 2002.
- [161] X. An, H. Zhai, C. Cao ve H. S. Zhu, “Synthesis and characterization of boron carbide nanobelts,” *Key Engineering Materials*, cilt 336–338, s. 2166–2168, 2007.
- [162] B. Chang, B. L. Gersten, S. T. Szewczyk ve J. W. Adams, “Towards the preparation of boron carbide nanorods by carbothermal reaction method,” *NSTI-Nanotech 2006*, cilt 1, s. 369–372, 2006.
- [163] H.-J. Choi, “Vapor-liquid-solid growth of semiconductor nanowires,” [Editör] G.-C. Yi, *Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Devices*, Berlin, Heidelberg, Springer, 2012, s. 1–36.
- [164] P. Cheyssac, M. Sacilotti ve G. Patriarche, “Vapor-liquid-solid mechanisms: Challenges for nanosized quantum cluster/dot/wire materials,” *Journal of Applied Physics*, cilt 100, s. 044315(1–12), 2006.
- [165] A. A. Cochran ve J. B. Stephenson, “Boron and boron carbide coatings by vapor deposition,” *Metallurgical Transactions*, cilt 1, s. 2875–2880, 1970.
- [166] R. G. Bourdeau, “Process of preparing boron carbide from boron halide and a hydrocarbon,” *ABD Patent*, US3,334,967, 8 Ağustos 1967.
- [167] J. B. Higgins, A. Gatti ve J. J. Gebhardt, “Preparation and properties of boron carbide continuous filaments,” *Journal of The Electrochemical Society*, cilt 116, no. 1, s. 137–143, 1969.

- [168] R. A. Clifton, "Production of boron carbide whiskers," ABD Patent, US3,525,589, 25 Ağustos 1970.
- [169] M. Karaman, N.A. Sezgi, T. Doğu ve H.Ö. Özbelge, "Kinetic investigation of chemical vapor deposition of B_4C on tungsten substrate," AICHE Journal, cilt 52, no. 12, s. 4161–4166, 2006.
- [170] L. G. Vandenbulcke, "Theoretical and experimental studies on the chemical vapor deposition of boron carbide," Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development, cilt 24, s. 568–575, 1985.
- [171] U. Jansson, "Chemical vapor deposition of boron carbides," Materials & Manufacturing Processes, cilt 6, no. 3, s. 481–500, 1991.
- [172] S. Moss, W. J. Lackey ve K. L. More, "Chemical vapor deposition of $B_{13}C_2$ from BCl_3 – CH_4 – H_2 –Argon mixtures," Journal of the American Ceramic Society, cilt 81, no. 12, s. 3077–3086, 1998.
- [173] A. K. Knudsen ve C. A. Langhoff, "Process for the preparation of submicron-sized boron carbide powders," ABD Patent, US4,895,628, 23 Ocak 1990.
- [174] J. C. Oliveira ve O. Conde, "Deposition of boron carbide by laser CVD: a comparison with thermodynamic predictions," Thin Solid Films , cilt 307, s. 29–37, 1997.
- [175] J. C. Oliveira, P. Paiva, M. N. Oliveira ve O. Conde, "Laser-assisted CVD of boron carbide at atmospheric pressure," Applied Surface Science, cilt 138–139, s. 159–164, 1999.
- [176] O. Conde, A. J. Silvestre ve J. C. Oliveira, "Influence of carbon content on the crystallographic structure of boron carbide films," Surface and Coatings Technology, cilt 125, no. 1–3, s. 141–146, 2000.
- [177] M. J. Santos, A. J. Silvestre ve O. Conde, "Laser-assisted deposition of r- B_4C

coatings using ethylene as carbon precursor,” Surface and Coatings Technology, Cilt 151–152, s. 160–164, 2002.

- [178] A. Bute, Jagannath, R. Kar, S. S. Chopade, S. S. Desai, M. N. Deo, P. Rao, N. Chand, S. Kumar, K. Singh, D. S. Patil ve S. Sinha, “Effect of self-bias on the elemental composition and neutron absorption of boron carbide films deposited by RF plasma enhanced CVD,” Materials Chemistry and Physics, cilt 182, s. 62–71, 2016.
- [179] N. T. Kuznetsov, “Precursors for carbide, nitride and boride synthesis,” [editör] R. A. Andrievski ve Y. G. Gogotsi, Materials Science of Carbides, Nitrides and Borides, Birinci baskı, Belçika, IOS Press and Kluwer Academic Publishers, 1999.
- [180] S. Lee ve P. A. Dowben, “The properties of boron carbide/silicon heterojunction diodes fabricated by plasma-enhanced chemical vapor deposition,” Applied Physics A, cilt 58, no. 3, s. 223–227, 1994.
- [181] D. D. Zhang, D. N. Mcilroy, Y. Geng ve M. G. Norton, “Growth and characterization of boron carbide nanowires,” Journal of Materials Science Letters, cilt 18, s. 349–351, 1999.
- [182] S. Adenwalla, P. Welsch, A. Harken, J. I. Brand, A. Sezer ve B. W. Robertson, “Boron carbide/n-silicon carbide heterojunction diodes,” Applied Physics Letters, cilt 79, no. 26, s. 4357–4359, 2001.
- [183] B. W. Robertson, S. Adenwalla, A. Harken, P. Welsch, J. I. Brand ve P. A. Dowben, “A class of boron-rich solid-state neutron detectors,” Applied Physics Letters, cilt 80, no. 19, s. 3644–3646, 2002.
- [184] Y. Hamedani, P. Macha, T. J. Bunning, R. R. Naik ve M. C. Vasudev, “Plasma-enhanced chemical vapor deposition: Where we are and the outlook for the future,” [Editör] S. Neralla, Chemical Vapor Deposition-Recent Advances and Applications in Optical, Solar Cells and Solid State Devices, 1. baskı, Rijeka,

InTech, 2016, s. 247–280.

- [185] V. Cholet, R. Herbin ve L. Vandenbulcke, “Chemical vapour deposition of boron carbide from $\text{BBr}_3\text{-CH}_4\text{-H}_2$ mixtures in a microwave plasma,” *Thin Solid Films*, cilt 188, no. 1, s. 143–155, 1990.
- [186] M. G. L. Mirabelli ve L. G. Sneddon, “Synthesis of boron carbide via poly(vinylpentaborane) precursors,” *Journal of the American Chemical Society*, cilt 110, s. 3305–3307, 1988.
- [187] A. Najafi, F. Golestani-Fard, H. R. Rezaie ve N. Ehsani, “Effect of APC addition on precursors properties during synthesis of B_4C nano powder by a sol-gel process,” *Journal of Alloys and Compounds*, cilt 509, s. 9164–9170, 2011.
- [188] A. Najafi, F. Golestani-Fard, H. R. Rezaie ve N. Ehsani, “A novel route to obtain B_4C nano powder via sol-gel method,” *Ceramics International*, cilt 38, s. 3583–3589, 2012.
- [189] P. A. Smudski, “Metal carbide and boride production,” ABD Patent, US3,379,647, 23 Nisan 1968.
- [190] M. Kakiage, Y. Tominaga, I. Yanase ve H. Kobayashi, “Synthesis of boron carbide powder in relation to composition and structural homogeneity of precursor using condensed boric acid-polyol product,” *Powder Technology*, cilt 221, s. 257–263, 2012.
- [191] N. Tahara, M. Kakiage, I. Yanase ve H. Kobayashi, “Effect of addition of tartaric acid on synthesis of boron carbide powder from condensed boric acid-glycerin product,” *Journal of Alloys and Compounds*, cilt 573, s. 58–64, 2013.
- [192] A. Fathi, N. Ehsani, M. Rashidzadeh, H. Baharvandi ve A. Rahimnejad, “Synthesis of boron carbide nano particles using polyvinyl alcohol and boric acid,” *Ceramics-Silikáty*, cilt 56, no. 1, s. 32–35, 2012.

- [193] A. Najafi, F. Golestani-Fard, H. R. Rezaie, “Sol-gel synthesis and characterization of B₄C nanopowder,” *Ceramics International*, cilt 44, no. 17, s. 21386–21394, 2018.
- [194] S. Y. Celaletdin Ergun, “Boron carbide production method,” Türk Patent, WO2009070131 A2-TR2008/000106, 4 Haziran 2009.
- [195] J. A. Bigdeloo ve A. M. Hadian, “Synthesis of high purity micron size boron carbide powder from B₂O₃/C precursor” *International Journal of Recent Trends in Engineering*, cilt 1, no. 5, s. 176–180, 2009.
- [196] O. Avcıata, C. Ergun, İ. Erden, C. Üstündağ, Ş. Yılmaz ve S. Cihangir, “Synthesis of B₄C from sugar based precursor,” 2nd International Congress on Ceramics, Verona, 2008.
- [197] T. R. Pilladi, K. Ananthasivan, S. Anthonysamy ve V. Ganesan, “Synthesis of nanocrystalline boron carbide from boric acid-sucrose gel precursor,” *Journal of Materials Science*, cilt 47, s. 1710–1718, 2012.
- [198] R. H. Lamoreaux ve D. L. Hildenbrand, “High-Temperature vaporization behavior of oxides II. oxides of Be, Mg, Ca, Sr, Ba, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Zn, Cd, and Hg,” *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, cilt 16, no. 3, s. 419–442, 1987.
- [199] A. W. Weimer, *Carbide, nitride and boride materials synthesis and processing*, Bristol: Chapman & Hall, 1997, s. 12–13, 76–77, 86–94, 131–135, 188.
- [200] P. Foroughi ve Z. Cheng, “Understanding the morphological variation in the formation of B₄C via carbothermal reduction reaction,” *Ceramics International*, cilt 42, s. 15189–15198, 2016.
- [201] A. W. Weimer, W. G. Moore, R. P. Roach, J. E. Hitt, R. S. Dixit ve S. E. Pratsinis, “Kinetics of carbothermal reduction synthesis of boron,” *Journal of the American Ceramic Society*, cilt 75, s. 2509–2514, 1992.

- [202] Y. Gao, W. Rafaniello, M. F. Toksoy, T. Munhollon ve R. Haber, “Improvement of crystallization and particle size distribution of boric acid in the processing of a boron carbide precursor,” The Royal Society of Chemistry, cilt 5, s. 19067–19073, 2015.
- [203] Y. Sheng, G. Li, H. Meng, Y. Han, Y. Xu, J. Wu, J. Xu, Z. Sun, Y. Liu ve X. Zhang, “An improved carbothermal process for the synthesis of fine-grained boron carbide microparticles and their photoelectrocatalytic activity,” *Ceramics International*, cilt 44, s. 1052–1058, 2018.
- [204] P. Foroughi ve Z. Cheng, “From micron-sized particles to nanoparticles and nanobelts: structural non-uniformity in the synthesis of boron carbide by carbothermal reduction reaction,” [Editör] J.C. LaSalvia, *Advances in Ceramic Armor XI*, New Jersey, The American Ceramic Society, 2016, s. 51–62.
- [205] R. Ma ve Y. Bando, “High purity single crystalline boron carbide nanowires,” *Chemical Physics Letters*, cilt 364, s. 314–317, 2002.
- [206] S. Balcı, N. A. Sezgi ve E. Eren, “Boron oxide production kinetics using boric acid as raw material,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, cilt 51, s. 11091–11096, 2012.
- [207] F. Sevim, F. Demir, M. Bilen ve H. Okur, “Kinetic analysis of thermal decomposition of boric acid from thermogravimetric data,” *Korean Journal of Chemical Engineering*, cilt 23, no. 5, s. 734–738, 2006.
- [208] C. H. Jung, M. J. Lee ve C. J. Kim, “Preparation of carbon-free B₄C powder from B₂O₃ oxide by carbothermal reduction process,” *Materials Letters*, cilt 58, s. 609–614, 2004.
- [209] T. Kobayashi, K. Yoshida ve T. Yano, “Effects of heat-treatment temperature and starting composition on morphology of boron carbide particles synthesized by carbothermal reduction,” *Ceramics International*, cilt 39, s. 597–603, 2013.

- [210] O. Karaahmet ve B. Cicek, "Use of partially hydrolyzed PVA for boron carbide synthesis from polymeric precursor," *Ceramics-Silikáty*, cilt 64, no. 4, s. 435–447, 2020.
- [211] W.-F. Su, *Principles of polymer design and synthesis*, Birinci baskı, Springer, 2013.
- [212] X. Tang ve S. Alavi, "Recent advances in starch, polyvinyl alcohol based polymer blends, nanocomposites and their biodegradability," *Carbohydrate Polymers*, cilt 85, no. 1, s. 7–16, 2011.
- [213] C. A. Finch., *Polyvinyl alcohol-developments*, İkinci baskı, England: John Wiley & Sons, 1992.
- [214] L. W. Chan, J. S. Hao Ve P. W. S. Heng, "Evaluation of permeability and mechanical properties of composite polyvinyl alcohol films," *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, cilt 47, no. 10, s. 1412–1416, 1999.
- [215] NPCS Board of Consultants & Engineers, *The complete book on water soluble polymers*, New Delhi: Asia Pacific Business Press, 2009.
- [216] R. J. Brotherton, C. J. Weber, C. R. Guibert ve John L. Little, "Boron compounds", *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Birinci baskı, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2000.
- [217] L. A. L. Dias ve W. A. Alves, "Spectroscopic and conductometric behavior of boric acid in water and in an aprotic polar solvent," *Journal of Molecular Liquids*, cilt 289, s. 111152 1–5, 2019 .
- [218] D. Y. Yoon ve J.-C. Kim, "Hydrophobically modified poly(vinyl alcohol) and boric acid-containing monoolein cubic phase as a glucose-responsive vehicle," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, cilt 506, s. 678–685, 2016.

- [219] J. K. Fink, Water-based chemicals and technology for drilling, completion, and workover fluids, Birinci baskı, Oxford: Gulf Professional Publishing, 2015.
- [220] J. Y. Woo, E. J. Shin ve Y. H. Lee, “Effect of boric acid treatment on the crystallinity and drawbility of poly(vinyl alcohol)-iodine complex films,” Polymer Bulletin, cilt 65, no. 2, s. 169–180, 2010.
- [221] Y. Dai, Q. Tang, Z. Zhang, C. Yu, H. Li, L. Xu, S. Zhang ve Z. Zou, “Enhanced mechanical, thermal, and UV-shielding properties of poly(vinyl alcohol)/metal–organic framework nanocomposites,” RSC Advances, cilt 8, s. 38681, 2018.
- [222] N. Shawgi, S. X. Li, S. Wang, Y. Li ve R. Ramzi, “An innovative method of synthesis of nanoparticles and rod-like shape boron carbide by a solid-state polymerization (SSP) of poly (vinyl alcohol) and boric acid,” Ceramics International, cilt 44, no. 8, s. 9887–9892, 2018.
- [223] A. Y. Lee, K. Yang, N. D. Anh, C. Park, S. M. Lee, T. G. Lee, M. S. Jeong ve Y. Lee, “Raman study of D* band in graphene oxide and its correlation with reduction,” Applied Surface Science, cilt 536, s. 147990, 2021.
- [224] M. S. Dresselhaus, A. Jorio, A. G. Souza Filho ve R. Saito, “Defect characterization in graphene and carbon nanotubes using Raman spectroscopy,” Philosophical Transactions of The Royal Society A, cilt 368, s. 5355–5377, 2010.
- [225] M. S. Dresselhaus, A. Jorio, M. Hofmann, G. Dresselhaus ve R. Saito, “Perspectives on carbon nanotubes and graphene raman spectroscopy,” Nano Letters, cilt 10, no. 3, s. 751–758, 2010.
- [226] R. Thomas, “Determination of the H₃BO₃ concentration in fluid and melt inclusions in granite pegmatites by laser Raman microprobe spectroscopy,” American Mineralogist, cilt 87, s. 56–68, 2002.
- [227] G. Zhang, H. Zeng, T. Zhao ve F. Zhang, “Preparation mechanism and properties of orthoboric acid nanowires with honeycomb-like structure,” Journal of

Nanoscience and Nanotechnology, cilt 19, s. 5928–5931, 2019.

- [228] S. Aghili, M. Panjepour ve M. Meratian, “Kinetic analysis of formation of boron trioxide from thermal decomposition of boric acid under non-isothermal conditions,” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, cilt 131, s. 2443–2455, 2018.
- [229] H. F. Rizzo, “Oxidation of boron at temperatures between 400 and 1300 °C in air,” *Boron Synthesis, Structure, and Properties Proceedings of the Conference on Boron*, New York, Springer Science+Business Media, LLC, 1960, s. 175–189.
- [230] S. Herth, W. J. Joost, R. H. Doremus ve R. W. Siegel, “New approach to the synthesis of nanocrystalline boron carbide,” *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, cilt 6, s. 954–959, 2006.
- [231] X. Li, M. Lei, S. Gao, D. Nie, K. Liu ve P. Xing, “Thermodynamic investigation and reaction mechanism of B₄C synthesis based on carbothermal reduction,” *International Journal of Applied Ceramic Technology*, cilt 00, s. 1–9, 2019.
- [232] X. Li, M. Lei, S. Gao, S. Yan, X. Wang ve P. Xing, “Effect of initial compositions on boron carbide synthesis and corresponding growth mechanism,” *Advances in Applied Ceramics Structural, Functional and Bioceramics*, cilt 118, no. 8, s. 442–450, 2019.
- [233] P. Foroughi, “Synthesis & fundamental formation mechanism study of high temperature & ultrahigh temperature ceramics,” *Doktora tezi*, Florida International University-FIU Electronic Theses and Dissertations 3730, 2018.
- [234] Dj. Kosanović, Lj. Milovanović, S. Milovanović ve A. Šaponjić, “Low-temperature synthetic route for boron carbide powder from boric acid-citric acid gel precursor,” *Materials Science Forum*, cilt 555, s. 255–260, 2007.
- [235] R. M. da Rocha ve F. C. L. de Melo, “Synthesis of fine B₄C powder using B₄C seeding in carbothermal reduction process,” *Materials Science Forum*, cilt 660–

661, s. 948–953, 2010.

- [236] X. Li, D. Jiang, J. Zhang, Q. Lin, Z. Chen ve Z. Huang, “The dispersion of boron carbide powder in aqueous media,” *Journal of the European Ceramic Society*, cilt 33, s. 1655–1663, 2013.
- [237] M. Bougoin, F. Thevenot, J. Dubois ve G. Fantozzi, “Synthesis and classification of dense ceramics in boron carbide-Synthèse et caractérisation de céramiques denses en carbure de bore,” *Journal of the Less Common Metals*, cilt 114, no. 2, s. 257–271, 1985.
- [238] S. N. Vouyiouka, E. K. Karakatsani ve C. D. Papaspyrides, “Solid state polymerization,” *Progress in Polymer Science*, cilt 30, no. 1, s. 10–37, 2005.
- [239] L. Li, N. Huang, Z. Liu, Z. Tang ve W. Yung. “Simulation of solid-state polycondensation of nylon-66,” *Polymers for Advanced Technologies*, cilt 11, no. 5, s. 242–249, 2000.
- [240] T. Y. Kim, E. A. Lofgren ve S. A. Jabarin, “Solid-state polymerization of poly(ethylene terephthalate). I. experimental study of the reaction kinetics and properties,” *Journal of Applied Polymer Science*, cilt 89, no. 1, s. 197–212, 2003.
- [241] B. Duh, “Effects of the carboxyl concentration on the solid-state polymerization of poly(ethylene terephthalate),” *Journal of Applied Polymer Science*, cilt 83, no. 6, s. 1288–1304, 2002.
- [242] N. Shawgi, S. X. Li, S. Wang, Y. Li ve R. Ramzi, “Towards a large-scale production of boron carbide nano particles from poly (vinyl alcohol) and boric acid by a solid-state reaction-pyrolysis process (SRPP),” *Ceramics International*, cilt 44, no. 1, s. 774–778, 2018.
- [243] A. Mishra, R. K. Sahoo, S. K. Singh ve B. K. Mishra, “Synthesis of low carbon boron carbide powder using a minimal time processing route: Thermal plasma,” *Journal of Asian Ceramic Societies*, cilt 3, no. 4, s. 373–376, 2015.

- [244] S. Miro, E. Bordas, L. Thomé, J.-M. Costantini, F. Leprêtre, P. Trocellier, Y. Serruys, L. Beck, D. Gosset, R. Verlet, J. Huguet-Garcia, M. Tupin ve M. Belleil, “Monitoring of the microstructure of ion-irradiated nuclear ceramics by in situ Raman spectroscopy,” *Journal of Raman Spectroscopy*, cilt 47, s. 476–485, 2016.
- [245] P. V. Zinin, L. C. Ming, I. Kudryashov, N. Konishi ve S. K. Sharma, “Raman spectroscopy of the BC_3 phase obtained under high pressure and high temperature,” *Journal of Raman Spectroscopy*, cilt 38, s. 1362–1367, 2007.
- [246] O. Torabi ve R. Ebrahimi-Kahrizsangi, “Synthesis of B_4C , Al_2O_3 , and AlB_{12} reinforced Al matrix nano composites via mechanochemical method,” *Journal of Composite Materials*, cilt 46, no. 18, s. 2227–2237, 2012.
- [247] K. Zakharova, A. Mednikova, V. Rumyantsev ve T. Genusova, “Synthesis of boron carbide from boric acid and carbon-containing precursors,” *Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications And Properties*, cilt 2, no. 3, s. (03AET09) (4pp), 2013.
- [248] S. K. Vijay, R. Krishnaprabhu, V. Chandramouli ve S. Anthonysamy, “Synthesis of nanocrystalline boron carbide by sucrose precursor method optimization of process conditions,” *Ceramics International*, cilt 44, no. 5, s. 4676–4684, 2018.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Makaleler

1. O. Karaahmet ve B. Cicek, “Use of partially hydrolyzed PVA for boron carbide synthesis from polymeric precursor,” *Ceramics-Silikáty*, cilt 64, no. 4, s. 435-447, 2020. DOI: 10.13168/cs.2020.0031

2. O. Karaahmet ve B. Cicek, “Effect of mechanically modification process on boron carbide synthesis from polymeric precursor method,” *Ceramics International*, Kabul tarihi:04.01.2022. DOI:10.1016/j.ceramint.2022.01.043

Kitap

1. B. Çiçek ve O. Karaahmet, “Bor Karbür ve Düşük Sıcaklık Bor Karbür Sentezleme Yöntemleri,” Ankara: Nobel Akademik Yayıncılık, 2018.