



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



BOR KARBÜR ÜRETİMİ VE ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

CELİL GÜLDAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÇAKIR

İSTANBUL, 2018



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



BOR KARBÜR ÜRETİMİ VE ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

CELİL GÜLDAŞ
523314009

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÇAKIR

İSTANBUL, 2018

MARMARA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Öğrencisi Celil GÜLDAŞ'ın "Bor Karbür Üretimi ve Özelliklerinin Belirlenmesi" başlıklı tez çalışması, ..19/01/2018..... tarihinde savunulmuş ve jüri üyeleri tarafından başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri

Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÇAKIR (Danışman)

Marmara Üniversitesi

(İMZA)

Prof. Dr. Recep ARTIR (Üye)

Marmara Üniversitesi

(İMZA)

Prof. Dr. Mustafa ÖKSÜZ (Üye)

Yalova Üniversitesi

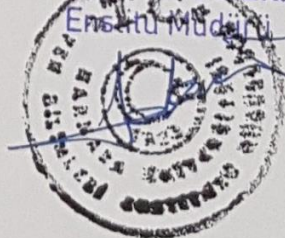
(İMZA)

ONAY

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 05.02.2015 tarih ve 2015/04-02 sayılı kararı ile Celil GÜLDAŞ'ın Metalurji ve Malzeme Anabilim Dalı Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü Prof. Dr.
Adı SOYADI

Prof. Dr. Ekrem EKİCİ



ÖNSÖZ

‘Bor karbür üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi’ konulu yüksek lisans tez çalışmasında bana yol gösteren, yardımcı olan, her konuda destek olan, bilgi ve birikimlerini paylaşan değerli hocam, tez danışmanım Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÇAKIR’a,

Çalışmalarım sırasında laboratuvarını ve bilgisini paylaşan ve yol gösteren değerli hocam Prof. Dr. Recep ARTIR’a, Prof. Dr. Mustafa ÖKSÜZ’e

Çalışmalarımda beni destekleyen kıymetli hocalarım Prof. Dr. Serdar SALMAN’a, Prof. Dr. Hamit Özkan GÜLSOY’a, Yrd. Doç. Dr. Ramazan SAMUR’a, Arş. Gör. Emre AKIN’a ve diğer bütün hocalarıma,

Yüksek Lisans eğitimi süresince her zaman bana destek olan, sabır gösteren, eşim Bahar’a ve pırlanta çocuklarım Süeda Zehra’ya ve Ali Said’e,

Teşekkürlerimi arz ederim.

Saygılarımla,

2018

Celil GÜLDAŞ

İÇİNDEKİLER	SAYFA
ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
ÖZET.....	v
ABSTRACT.....	vii
SEMBOLLER.....	ix
KISALTMALAR	x
ŞEKİL LİSTESİ.....	xii
TABLO LİSTESİ.....	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Bor Karbür Tanımı	1
1.2. Bor Karbürün Yapısı	2
1.3. Amaç	4
1.4. Bor Karbür Sentezleme Yöntemleri	6
1.4.1. Polimerden Sentezleme	6
1.4.2. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)	12
1.4.3. Elementlerden Sentezleme	12
1.4.4. Magnezyotermik İndirgeme	13
1.4.5. Karbotermik İndirgeme	14
1.5. Bor Karbür Kullanım Alanları	16
2. MATERYAL ve YÖNTEM.....	19
2.1. Malzemeler	19
2.2. Bor Karbür Sentezleme	19
2.2.1 C/B ₂ O ₃ Oranı	19
2.2.2. Polivinilborat (PVBO) Sentezleme	19

2.2.3. Polivinilborat Ön Piroliz ve Piroliz Etme	20
2.2.4. Isıl İşlem	20
2.3. Malzeme Karakterizasyonu	21
2.3.1. X- Işını Kırınımı (XRD)	21
2.3.2. Termogravimetrik Analiz (TGA)	21
2.3.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) İncelemeleri	22
2.3.4. Fourier Kızılötesi Spektroskopi Dönüşümü (FT-IR)	23
3. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	24
3.1. Polivinilborat	24
3.1.1. Polivinilborat'ın (PVBO) XRD Analizi	24
3.1.2. Termogravimetrik Analiz (TGA)	26
3.1.3. Fourier Kızılötesi Spektroskopi Dönüşümü (FTIR)	28
3.2. Piroliz	30
3.2.1. Polivinilborat (PVBO) Kompozisyonu ve Oranı	30
3.2.2. En Uygun Piroliz Parametreleri	31
3.2.3. Piroliz Edilmiş PVBO'nun XRD Analizi	33
3.3. Isıl İşlem	34
3.3.1. PVBO'nun Farklı Sıcaklıkta Isıl İşlem Edilmiş Numunelerin XRD Analizi	34
3.3.2. Literatürde Isıl İşlem Edilmiş Numunenin XRD Analizi	38
3.3.3. Farklı Isıl İşlem Sıcaklıklarında XRD Analizi	40
3.3.4. Literatürdeki Farklı Isıl İşlem Süresinin XRD Analizi.....	42
3.3.5. En Uygun Isıl İşlem Parametreleri	42
3.4. Morfolojik İncelemeler	42

4. SONUÇLAR	44
4.1. En Uygun Koşullar	44
4.2. Piroliz	45
4.3. Isıl İşlem	45
4.4. Kalıntı Karbonun Azaltılması	46
4.5. Tozun Yoğunlaştırılması	46
4.6. Farklı Kaynak Kullanma	46
5. Referanslar	47



ÖZET

BOR KARBÜR ÜRETİMİ VE ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Bor karbür yüksek performanslı uygulamalarda yüksek sertliği, düşük yoğunluğu, yüksek ergime derecesi, yüksek elastisite modülü, kimyasal ürünlere karşı mükemmel aşınma direnci, fevkalade yüksek termoelastik ve termoelektrik özellikleri ve yüksek korozyon direnci nedeniyle önemli bir yere sahiptir. Mükemmel özellikleri sayesinde vücut ve araç zırhı, aşındırıcı toz, nükleer uygulamalar ve havacılık uygulamaları dâhil olmak üzere birçok yüksek performansa sahip uygulamalarda kullanılmaktadır.

Şu anda, bor karbür ticari olarak karbotermal indirgeme işlemi ile üretilir. Bu işlem ise elektrikli fırınlarda borik asidi ısıtarak karbonun indirgenmesi suretiyle yapılır. Ancak bu süreçte bazı sorunlar mevcuttur.

Bunlar:

- Nihai üründe önemli miktarda serbest karbon kalıntısı vardır,
- İnce parçacık boyutuna yoğunlaştırılması için ürünü öğütmek pahalı ve zordur,
- Yüksek sıcaklık fırını işlemi gerektirir,
- 2000 °C'nin üzerindeki sıcaklık kontrolü mümkün değildir,
- Elektrik ark ocağında homojen olmayan ısınma, bir miktar reaksiyona girmemiş ürünlere sebep olabilir,
- Son üründe kirlenme,

Ticari olarak bor karbürün üretimindeki problemlerin sonucu olarak alternatif yöntem gereklidir.

Bu çalışmada, sol-jel yöntemi ile polivinilalkol (PVA) ve borik asit (H_3BO_3) kullanarak bor karbür (B_4C) üretimi ve özellikleri anlatılmaktadır.

İşlem basamakları:

- Kurutma yoğunlaştırma reaksiyonunda PVA ve borik asit karıştırmak suretiyle polivinil borat (PVBO) sentezleme.
- PVA karbonize ve borik asitten suyun ayrıştırılması için PVBO'nin pirolize edilmesi ile karbon ve bor oksitin ayrıştırılması.
- Pirolize edilmiş numunenin bor karbür sentezlenmek üzere ısı işleme tabi tutulması.

XRD, TGA, SEM FT-IR ile PVBO'yu karakterize etmek için kullanmıştır. Pirolize edilmiş ürün ve son ısı işleme yapılmış ürün ham maddenin başlangıcıdır ve sürecin koşullarıdır.

Optimum işlem koşulları şu şekilde belirlenmiştir:

- 100g PVA 1000ml suda çözüldükten sonra
- 500ml suda çözünen 80g H_3BO_3 ilave edilerek jel elde edilmiştir
- Argon gaz atmosferinde, 10 °C/dk ısıtma hızında 600 °C'de 2 saat pirolize edilmiştir
- Argon gaz atmosferinde, 10 °C/dk ısıtma hızında 1300 °C'de 5 saat ısı işleme edilmiştir

Bu işlemler ile az miktar kalıntı karbon ile beraber B_4C tozu elde edilir. Uygulanan yöntem ticari olarak düşük sıcaklıkta ve düşük maliyetle bor karbür elde etme yöntemidir.

ABSTRACT

BORON CARBIDE PRODUCTION AND DETERMINATION OF ITS PROPERTIES

There is an important place in high performance applications of boron carbide. These are high corrosion resistance, high resistance to chemical agents, perfect thermoelectric and thermoelastic properties, extreme hardness, high Young's modulus, low density, high melting point. Because of all these excellent properties, it can be used at wide range of high performance applications. Like ; nuclear applications and aerospace applications, abrasive powder, body and vehicle armour.

Carbothermal reduction process is used to produce boron carbide commercially.

Carbon reduction is involved in this process that produces from boric acid and heating in a furnace. Nevertheless, the process has some problems, including:

- In the final product we can see considerable amount of free carbon residue.
- To get fine particle size for densification, it can be seen difficulty and expensive to grind the product.
- A high temperature furnace is required.
- Above 2000 °C control of temperature is not possible.
- In an arc furnace non-uniform heating resulting some products that is unreacted.
- In the final product there some contamination.

Because of this result of the problems an alternative process is required to produce boron carbide commercially.

This is directed us the possibility of using, boric acid (H_3BO_3) and polyvinylalcohol (PVA). These are starting raw materials and B_4C can be synthesised.

The process steps :

- To synthesise polyvinylborate (PVBO), boric acid (H_3BO_3) and polyvinylalcohol (PVA) mixed in a dehydration condensation reaction.
- Water will be removed from the boric acid and to carbonise the PVA and, polyvinylborate PVBO is pyrolysed. So that boron oxide and carbon are obtained to process B_4C .
- To synthesise boron carbide, pyrolysed sample is heat treated.

There are some tests used to characterise the PVBO, involve XRD, TGA, SEM FTIR. Pyrolysed product and final heat treated product are used for tests that can be processing conditions for a function and beginning materials.

The optimum processing and materials

- 100g PVA and 80g H_3BO_3 are mixed,
- Pyrolyse at 10 °C/min heating rate under argon atmosphere at 600 °C for 2 hours
- Heat treatment is applied at 10 °C/min heating rate under argon atmosphere at 1300 °C for 5 hours

With this method there are some amount of residual carbon. This is a method to produce B_4C commercially with low temperature and low cost.

SEMBOLLER

Ar	: Argon
B-B-B	: Bor Karbür Atom Zinciri
B-C	: Bor Karbür fazı
B-O-C	: Bor Karbür Atom Zinciri
C	: Santigrat
C-B-B	: Bor Karbür Atom Zinciri
C-B-C	: Bor Karbür Atom Zinciri
CH	: Hidroksil
cm	: Santimetre
C=O	: Karbonil
C-O~	: Karbon oksijen bağı
dk	: Dakika
GPa	: Gigapascal
-OH	: Hidroksil
gr	: Gram
K	: Kelvin
ml	: Mililitre
MPa	: Megapaskal
µm	: Mikrometre

KISALTMALAR

B	: Bor
B_{10,4}C	: Bor Karbür
B₁₁C	: İcosahedra
B₁₃C₂	: Bor Karbür
B₃C	: Bor Karbür
B₄C	: Bor Karbür
B₆C	: Bor Karbür
B₈C	: Bor Karbür
B-C	: Bor Karbür faz diyagramı
C	: Karbon
CO₂	: Karbondioksit
CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme
FT-IR	: Fourier Kızılötesi Spektroskopi Dönüşümü
H₂O	: Su
H₃BO₃	: Borik Asit
IR	: Kızılötesi
ISO	: Uluslararası standart kurumu
KBr	: Potasyum Brom
LPM	: Gaz akış hızı
Mg	: Magnezyum
MgO	: Magnezyum oksit
PVA	: Polivinilalkol
PVBO	: Polivinilboat
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu

- T** : Tokluk
TG : Kütlenin zamana veya sıcaklığa karşı çizilen grafiği
TGA : Termogravimetrik analiz
WR : Aşınma direnci
XRD : X-Ray Kırınımı



ŞEKİL LİSTESİ

SAYFA

Şekil 1.1. B-C Faz diyagramı.....	2
Şekil 1.2. Bor karbür yapısı	3
Şekil 1.3 PVBO formuna gelmesi için PVA ve Borik asit yoğunlaşma reaksiyonu.....	5
Şekil 3.1. PVBO'nun (100 g PVA: 80 g H ₃ BO ₃) XRD paterni	26
Şekil 3.2 Değişik sıcaklıklarda ısıl işlem görmüş numunelerin TGA termogramı.....	27
Şekil 3.3 Piroliz öncesi ürünlerin FT-IR spectrumu	28
Şekil 3.4 Piroliz ve ısıl işlem sonrası ürünlerin FT-IR spektrumu	29
Şekil 3.5. Ar atmosferinde 600 °C'de 1 saat ve 2 saat süreyle pirolize edilmiş PVBO'nun (3.5 g PVA: 1 g H ₃ BO ₃) XRD paterni.....	32
Şekil 3.6. Argon gazı altında 2 saat süreyle 600 °C sıcaklıklarda pirolizden sonra PVA ve borik asitten üretilen PVBO ön hammadde XRD paterni	33
Şekil 3.7. 600 °C'de 2 saat pirolize edilmiş ve 1300 °C'de ve 1400 °C'de 5 saat boyunca Argon gazı altında ısıl işleme tabi tutulmuş PVBO'nun XRD paternleri.....	37
Şekil 3.8 Argon gazı altında 500, 600 ve 700 °C'de pirolize.....	39
Şekil 3.9. 2 saat boyunca 600 °C'de pirolize edilen PVBO'nun Argon gazı altında 5 saat boyunca 1300 ve 1400°C'de ısıl işlem uygulanmış XRD paternleri	40
Şekil 3.10. 2 saat boyunca 600 °C'de pirolize edilmiş PVBO'nun, ardından 1, 5 ve 10 saat boyunca 1400 °C'de ısıl işlem uygulanan karşılaştırmalı XRD paterni	41
Şekil 3.11. 600 °C'de 2 saat süreyle pirolize edilmiş ve 1400°C'de 5 saat süre ısıl işlem edilmesi ile elde edilmiş bor karbür SEM görüntüleri	43

TABLO LİSTESİ

SAYFA

Tablo 1.1 Bor karbür özellikleri	1
Tablo 1.2 Polimerlerden sentezlenen Bor-Karbürlerin mukayesesi.....	10
Tablo 1.3 Bor karbür sentezleme yöntemleri	11
Tablo 1.4 Zırhlarda kullanılan seramiklerin fiziksel özellikleri.....	17
Tablo 3.1 Piroliz için PVBO ön hammaddesi ağırlık oranı (PVA ve H ₃ BO ₃).....	30
Tablo 3.2 Akıcı bir Ar atmosferinde 600 °C'de 2 saat ısıtıldıktan sonra PVA ve H ₃ BO ₃ 'ün C / B ₂ O ₃ molar oranı.....	30

1. GİRİŞ

1.1. Bor Karbür Tanımı

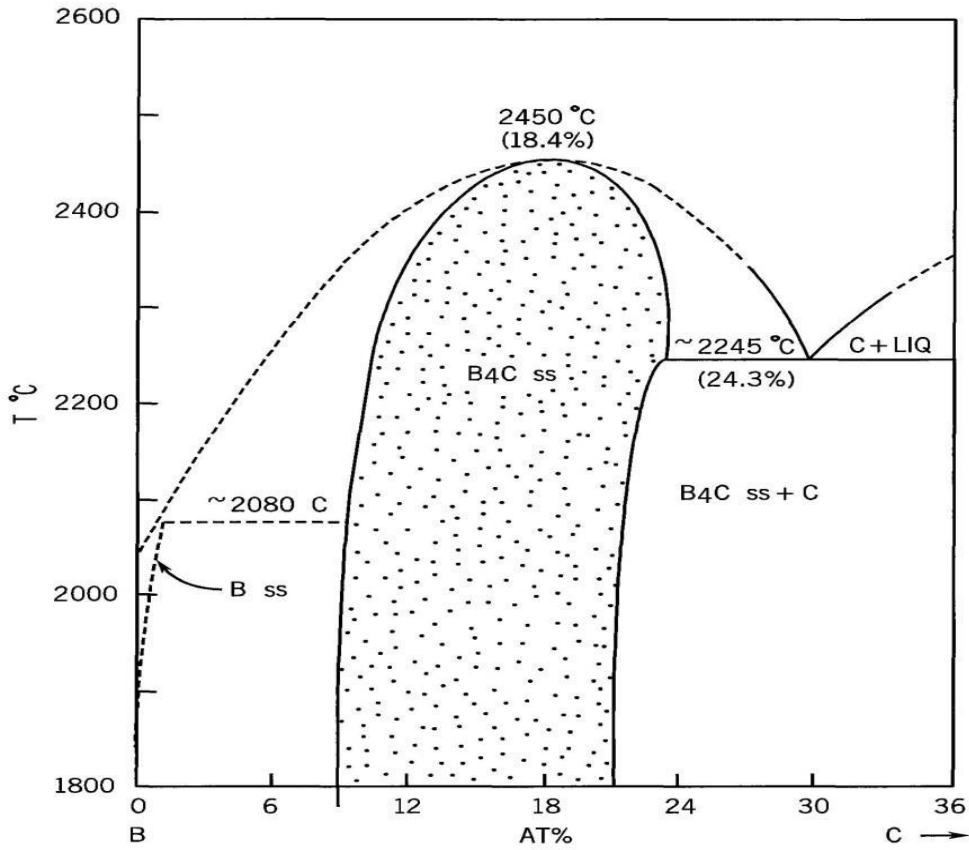
Bor karbür düşük yoğunluğa sahip, seramik bir malzemedir [1]. Elmas ve kübik bor nitrür'den sonra üçüncü en sert malzemedir. Yüksek sıcaklıklarda kararlı olması ve kolay sentezlenebilmesi ise avantajlarından [2]. Ayrıca yüksek tonajlı olarak üretilebilen en sert malzemedir [3]. Bor karbür 19. Yüzyılın ortalarında metal borürler olarak keşfedilmiş olmasına rağmen kimyasal formülü bilinmemekteydi [4]. 1883'te Joy bu bileşiği B_3C olarak tanımladıktan kısa bir süre sonra 1894'te Moissan B_6C olarak tanımlamıştır. Bor karbürün (B_4C) ticari üretimi ise 1934 yılına kadar olmamıştır [5]. Bor karbür çeşitli özellikleri sebebiyle yüksek performanslı malzemeler içerisinde öncü bir role sahiptir. Bu özellikler; yüksek sertlik, düşük yoğunluk, yüksek ergime sıcaklığı, yüksek young modülü [6], kimyasallara karşı mükemmel mukavemet, yüksek nötron emilimi [5], yüksek korozyon ve oksidasyon direnci [6] ve mükemmel termoelastik ve termoelektrik [7] olarak sıralanabilir. Bor karbürün fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 1.1 verilmiştir [6,7].

Tablo 1.1 Bor karbür özellikleri [6,8,9].

Özellikler	Değerler
Yoğunluk	2.52×10^3 kg/m ³
Sertlik	28-35 GPa
Kayma Modülü	180 GPa
Young Modülü	450-470 GPa
Ergime Derecesi	2447 °C
Nötron Absorbe Kesiti	600 Barns
Kırılma Tokluğu	2.9-3.7 Mpa m ^{1/2}

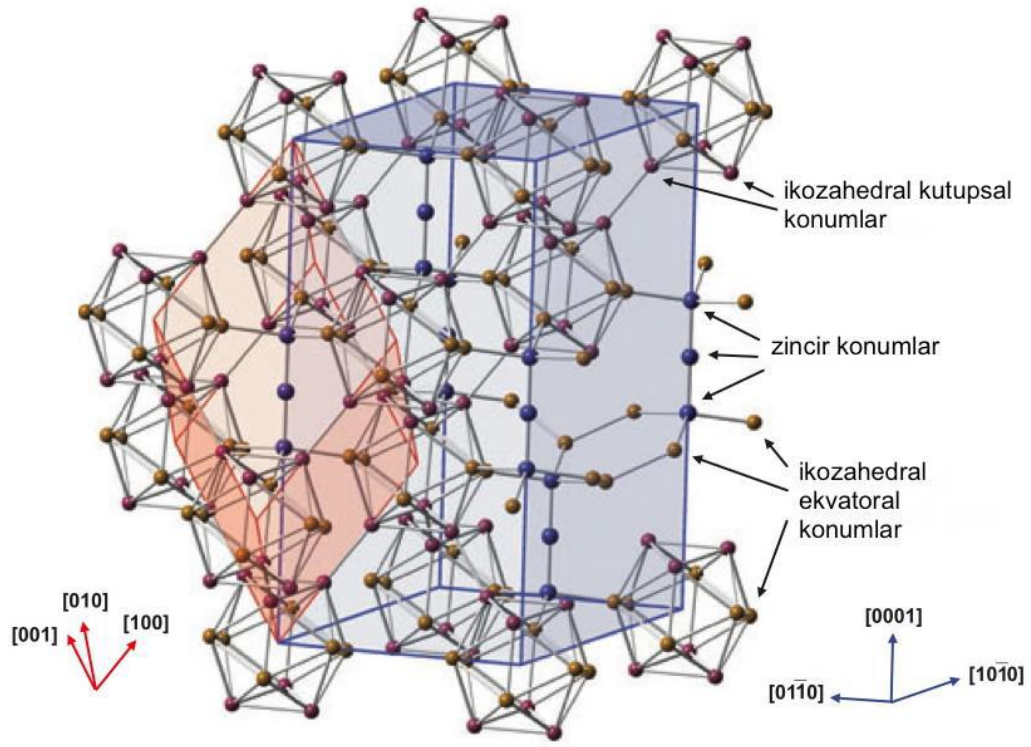
1.2. Bor Karbürün Yapısı

Bor karbür rombohedral fazda kompozisyonu itibariyle düzensiz bir malzemedir. Kompozisyonu ise çok geniş alana sahiptir. Bu $B_{10.4}C$ 'dan (8.8 atomik %C) B_4C (18.8 atomik %C) kadar geniştir. Homojenite Şekil 1.1 de B-C faz diyagramında gösterilmektedir [10,11].



Şekil 1.1. B-C Faz diyagramı [12]

Bor karbür B-C faz sisteminde belirlenebilir. B_4C , $B_{13}C_2$ ve B_8 şekillerinde gösterilebilir. B_4C stokiyometresi en kararlı bileşiktir ve çok yüksek sertlik ve termal iletkenlik gibi üstün özelliklere sahiptir [13]. Bu üstün özelliklerini ise benzersiz atomik yapısından kaynaklanmaktadır. Bor karbürün en çok kabul edilen yapısının her tanesinde 12 atomlu icosahedral bulunmaktadır [10]. Bu şekil 1.2 de gösterilmiştir.



Şekil 1.2. Bor karbür yapısı [14]

İcosahedra genel olarak 11 bor atomu ve 1 karbon atomundan ($B_{11}C$) oluşur [15]. 6 atom icosahedra üst ve alt üçgen kutupta bulunur. Bu icosahedra kutup taraflarında direkt olarak komşu atomları sıkıca bağlamak için kullanılır [16]. Diğer 6 atom ekvatorial kısım olarak bilinen dik yüzeyden eksenlere doğru kısımda bulunur [15]. Ekvatorial kısımlarda bulunan atomlar direkt olarak diğer icosahedraya bağlanır [16]. İcosahedra çoğunlukla kutup tarafında C atomları ile beraber $B_{11}C$ yapıya sahiptir. Ancak bir kısmı $B_{12}C$ veya kutupların aksi yönde 2C atomlu $B_{10}C_2$ yapılarına da sahiptir [17].

Birim hücrenin en uzun diyagonalı 3 atomlu doğrusal zincirlerden oluşmaktadır. Her bir zincirin sonu üç ayrı icosahedra atomu ile kovalent bağ ile bağlıdır [10]. Yapıda bir dizi karbon atomları bor atomlarının yerinde düzensiz olarak bulunur [18]. Üç tip 3-atom zinciri vardır. Bunlar; C-B-C, C-B-B ve B-B-B. Bor karbürün en çok kabul gören ve kararlı yapı modeli $B_{11}C$ icosahedraya sahiptir. Bu

icosahedra 20 C atomlu C-B-C intericosahedral zincirlerinden oluşur. Bu 3-atom zincirlerindeki karbon – bor bağları oldukça sağlamdır[19,20,21].

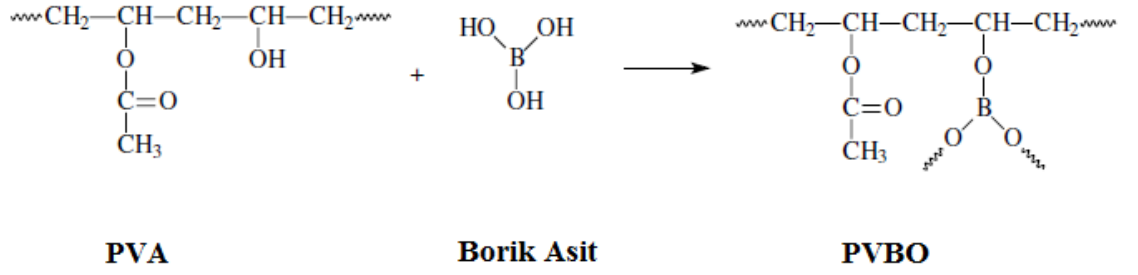
Faz ayrımı veya bağlararası doluluk olmadan farklı karbon konsantrasyonları bor karbür yapısına uyum sağlar [22]. Ancak, karbon konsantrasyonu farklı olursa, atom zincirlerinin dağılımında değişikliğe yol açacaktır. Karbon konsantrasyonunda indirgeme $B_{13}C_2$ kompozisyonunda C-B-C zincirleri sürekli olarak C-B-B zincirlerinin yerini almasına sebep olacaktır. Azaltılmış C-B-B zincirli karbon konsantrasyonu B-B-B zincirleri tarafından yer değiştirir [15,20,21]. Aynı zamanda bor karbür bor bakımından zengin olursa, bahsi geçen durum meydana gelebilir. 3-atom zincirlerinde gösterilen karbon-bor bağları icosahedra da bulunan bor-bor bağlarından daha kuvvetlidir [23].

1.3. Amaç

Çalışmanın amacı düşük serbest karbonlu, düşük maliyetli bor karbür üretmektir. Yanase ve ekibi PVA ve borik asit kimyasallarını kullanarak bor karbür üretmeyi başarmıştır [8].

Bu çalışmada aynı piroliz ve farklı ısıl işlem şartları uygulanmış, farklı yapılar oluşturulmaya çalışılmıştır. Böylece piroliz ve ısıl işlem şartları mukayese edilmektedir. Numune malzemeler 600 °C sıcaklıkta 2 saat piroliz edilerek ve 1200-1300-1400 °C’de 5 saat tutularak ısıl işlemi sağlanacaktır.

Ayrıca polivinilborat (PVBO) hammadde olarak kullanılacaktır. PVBO, PVA ve borik asitten gelen B-OH ve PVA-OH formundadır [24]. PVA hidroksil grubunda yan zincirde su ile çözünebilir ve B-O-C bağı formundadır [8]. Reaksiyon organik polimer içine bor atomların girişine müsaade eder. PVBO sentez reaksiyonu ve en ideal PVBO yapısı şekil 1.3 de gösterilmiştir.



Şekil 1.3. PVBO formuna gelmesi için PVA ve borik asit yoğunlaşma reaksiyonu [25]

Basit ve maliyeti düşük şekilde PVBO sentezlemek için 80 °C sıcak suda PVA ve H₃BO₃ çözülmesi sağlanır. Akabinde çözelti karıştırılır ve suyu buharlaşmaya kadar kurutulur [26]. FT-IR analizi PVBO oluşumu için kanıt olarak kullanılabilir. PVBO karbotermal indirgemedi önce piroliz yapılma nedeni bilinmemektedir. Piroliz yüksek sıcaklıkta oksijenin olmaması ile organik malzemelerdeki termokimyasal ayrışmadır [27]. Piroliz süresince çalışmalar bize borik asit bor oksite dönüşürken PVA'nın kömürleşmesini göstermiştir. Bu da bor oksitin ve karbonun oluşumu ile sonuçlanır. Oluşan bu maddelerde bor karbür sentezlemede kullanılacaktır. Pirolizin bir faydası ise bileşikten istenmeyen elementleri ve kalıntı karbonun uzaklaştırılabilmesini sağlamasıdır. Bunun anlamı, bor karbür kristalleri düşük sıcaklıkta çok küçük oranda serbest karbon ile hazırlanabilir [28]. PVBO'nun piroliz edilmesinden sonra, bor karbür karbotermal indirgeme vasıtasıyla karbon ve B₂O₃ arasında reaksiyon oluşturularak sentezlenir [29]. Daha önceden de ifade edildiği gibi bu indirgeme düşük sıcaklıkta yapılır. Karbotermik indirgeme sentezi aşağıda belirtilmiştir:



Bu reaksiyon optimum karbon ve bor oksit molar oranı 3.5 olduğunu göstermektedir. Bu sebepten piroliz edilmiş PVBO'daki optimum karbon miktarına karar vermek için C/B₂O₃ ağırlığı hesap edilir [26].

Bu çalışmanın amacı düşük oranda serbest karbon olan düşük maliyetli bor karbür elde etmektir. Başlangıç malzemesi olarak pahalı olmayan polivinilalkol ve borik asit kullanılması düşük maliyeti getirecektir. Ayrıca bu çalışmada düşük sıcaklıkta ısıtma işlemi yaparak ticari olarak bor karbür üretimini elverişli hale getirmiştir. Bor karbür elde etmek için PVA ve borik asit kullanılmış ve aynı sıcaklıkta piroliz farklı sıcaklıkta ise ısıtma işlemi edilmiştir. Piroliz edilmiş PVBO malzemesi optimum bor-karbüre ulaşmak için farklı sıcaklıklarda farklı ısıtma sağlanmalıdır. Farklı sıcaklıkların uygulanması en düşük serbest karbonlu elde edilmesini sağlayacaktır.

1.4. Bor Karbür Sentezleme Yöntemleri

Bor karbür üretimi için değişik yöntemler mevcuttur.

- Polimerden Sentezleme
- Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)
- Elementlerden Sentezleme
- Magnezyumtermik İndirgeme
- Karbotermik İndirgeme

1.4.1. Polimerden Sentezleme

Sol-jel işlemi yumuşak kimya (chimie douce) olarak da adlandırılır. Bu işlemde bir sol veya jel orta basamak olarak kullanılır. Diğer yöntemlerine göre daha düşük sıcaklıklarda uygulama yapılır. Bu işlemin esası çözültiden katı hammaddenin çıkarılmasına dayanır [31,32,33]. Ergime yüksek sıcaklıkta yapılmadan, monolitik inorganik jellerin düşük sıcaklıkta meydana gelmesi ve cama dönüşmesi, 1970' lerde bu yöntem olan ilgiyi tekrardan gündeme getirmiştir [34]. Yaklaşık 100 yıl sonra, cam endüstrisinde Alman şirketi olan Schott bu teknolojiyi kullanılmıştır. Sol-jel teknolojisi geçmişi 1800 yıllarına kadar uzanır. Bu teknoloji organik-inorganik hibrit materyallerin ve inorganik polimerlerin sentezlenmesinde yaklaşım yönü oldukça fazladır [34]. Bu işlem ile inorganik oksit malzemeler homojen olarak istenilen özelliklerde (kimyasal direnç, kimyasal dayanıklılık, sertlik, gözeneklilik, optik transparanlık vb.) elde edilebilmiştir. Yüksek ergime

sıcaklığına gerek olmadan, oda sıcaklığında inorganik camlara dönüşüm sağlanmıştır [34,35]. Sol- jel yöntemi normalin üstünde uygun şartlarda (çoğunlukla oda sıcaklığında) uygulanabilmesi ve birçok format, boyut, şekil ve farklılıklarda malzemenin meydana gelmesi, yöntemin birçok mühendislik, bilimsel alan ve uygulamalarda artarak yer almasını sağlamıştır [36,37].

Sol-jel ifadesi koloidal süspansiyonlardan meydana gelen jellerin ve solların geniş bir sınıfını tanımlar. Bu yöntem bir grup jel üretilmesi için solün jelleşmesi ve koloidal süspansiyonun oluşumuyla inorganik matrislerin üretimi ve bunların kurutulması ile kuru jele dönüşmesinden ibarettir [37]. Genel olarak bu yöntem katalizörlü ya da katalizörsüz ortamda etanol gibi uygun bir çözücü içerisinde, başlatıcının metal-organik olarak tetra n- butil titanat hidrolizini ihtiva eder ve akabinde kondenzasyon olur [38]. Sol-jel ile katı malzemelerin sentezlenmesi, sıklıkla yaş kimya reaksiyonlarını gerektirmektedir. Aynı zamanda, sol-jel kimyası genellikle, oksit ağdaki moleküler ön başlatıcıların transformasyonuna dayanmaktadır ve bu işlem hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarıyla olur [31,36]. Asidik veya bazik katalizör vasıtasıyla, alkol-su çözeltisindeki alkoksit grupları aşamalı olarak hidroliz ile uzaklaşması sağlanır. İçerisinde -M-O-M- bağları bulunan hidroksillere yerini bırakır. Jelleşme sağlamak maksadıyla çözelti hacmini meydana getiren ağ oluşturulmalıdır. Bu da bir araya gelen büyüyen polimer ağları ile olur. Jelleşme esnasında, elastik modülü ve viskozite artar. Devamında jel, xerogeli meydana gelmesi için suyun buharlaştırılmasıyla kurutulabilir [32,35,37,38].

Laboratuvar koşullarında iyi uygulanabilen metot olan sol-jel yöntemi kullanımı büyük ölçekli üretimlerde de artmaktadır [39].

Sol- jel aşağıdaki işlem aşamaları meydana gelir:

- 1- Hidroliz
- 2- Ürünlerin alkol veya su kondenzasyonu
- 3- Jel
- 4- Kurutma
- 5- Isıl işlem

Sol- jel yöntemi gerekli tasarım olması ve düzenli fazın üretilmesi bakımından ilk malzemelerden sonuncu mamul dâhil olmak üzere bütün işlemler kontrol edilme imkânı olmasından dolayı önemli bir yere sahiptir [34]. Yapılan araştırmalarda birbirine yakın koşullar kullanıldığı halde, oldukça farklı özellikte sonuçlar meydana gelir. Bunun sebebi bu yöntemin adımları elde edilen mamul üzerinde önemli etkilere sahiptir. Bu durum kesin bir proses yapmayı veya fikir üretmeyi zorlaştırdığı için, bütün aşamaların detaylı şekilde tetkik edilerek, gerekli özelliklere göre bir proses geliştirmeyi zorunlu kılmaktadır.

Bu süreç inert atmosferde veya vakum ortamında 1000-1500 °C sıcaklık aralığında olur. Birçok avantajları olduğu için hammadde olarak farklı tiplerde polimer kullanılabileceği araştırmalarda görülmüştür. Bu avantajlardan biri bileşiğin kompozisyonu kesin olarak kontrol edilebilir. İstenilen formda üretme ise başka avantajıdır. Bunlar ve benzeri avantajlar maliyeti düşürücü etkenlerdir [40]. Tablo 1.3'te yapılan araştırmalarda elde edilen sonuçlar verilmiştir.

Araştırmaların birinde bor karbür üretimi için polivinilpentaboran kullanılmıştır. $2 - (H_2C = CH) B_5H_8$ termal polimerizasyonu ile polivinilpentaboran oligomer oluşturulmuştur. Polivinilpentaboran ise argon atmosferinde 8 saat 1000 °C'de ısıtılması ile bor-karbüre dönüşümü sağlanır. Üretilen bor karbür yüksek seramik mukavemetine sahiptir. Fakat hammadde maliyeti yüksek olduğundan bu yöntem ticari olarak uygun değildir [41].

Bundan dolayı araştırmacılar kolay tedarik edilebilen, tehlikesiz ve maliyeti düşük malzemeler üzerinde çalışma yapmışlardır. Bunların kullanılma sebebi ise bor karbür sentezinde kullanılacak olan malzemedan karbon almaktır. Farklı poliollerin B-O-C bağları bulunan belirli borat esterleri, ki bunlar gliserin [42], sitrik asit [43], selüloz, glikoz [44], polivinilalkol (PVA) [7] gibi, bor karbür tozu elde etmek için kullanılmıştır.

Araştırmacılar bor karbür sentezlemede borik asit ve gliserin kullanmış ve 1300 °C gibi düşük sıcaklıkta 4 saat ısıtılmıştır. Fakat üründe yüksek miktarda kalıntı karbon bulunur. Maalesef bu durum organik malzemelerden bor karbür sentezlemedeki genel bir problemdir [7]. Araştırmacılarından Kakiage [41] bu sorunu karbotermal indirgeme yapmadan önce havada piroliz yaparak ortadan

kaldırılmıştır. Bu çalışma başarılı bir şekilde sonuca ulaşılmıştır. Bor karbür tozları kalıntı karbon olmadan üretilmiş, 1250 °C’de 5 saat argon gaz ortamında piroliz ve ısıl işlem yapılmıştır.

Bor-karbür’ü üretmek için borik asit ve sitrik asidi hammadde olarak kullanılmıştır. Ürünler pH kontrol altında olacak şekilde karıştırılmış ve jel haline getirilerek çalışmaya başlanmıştır. Sonrasında elde edilen jel vakum ortamında 700 °C’de piroliz edilmiştir. Akabinde 1450 °C’de vakum ortamında 2 saat ısıl işlem yapılmıştır. Bor karbür üretiminde eşit oranlarda (2,25µm) hammadde kullanılmıştır. Fakat içeriğin 11,1% serbest karbon bulunur. Bu çalışma ayrıca bor-karbürün üretiminde malzemelerin 1050 °C civarına ısıtılmadan oluşmadığını kanıtlamıştır [43].

Glikoz, selüloz ve borik asit gibi malzemelerden bor karbür kristalleri sentezlenebilmiştir. İşlem 1500-1600 °C sıcaklıklarda argon gaz ortamında 1 saat ısıtma ile yapılmıştır. Fakat daha önceki çalışmalara benzer şekilde aşırı miktarda serbest karbon ve kalıntı bor oksit meydana gelmiştir [24].

Diğer bir çalışmada bor-karbürü üretmek için polivinilalkol (PVA) hammadde olarak kullanılmıştır [26]. Karbotermik indirgeme için borik asit ve polivinilalkol (PVA) karıştırılmış ve polivinilborat (PVBO) elde edilmiştir. PVA (2.47g) 30ml saf suda 80 °C sıcaklıkta karıştırılarak çözünmesi sağlanmıştır. Borik asit (H₃BO₃) (0.795g) 30ml saf suda çözündürülmüş. İki çözelti sıcak ortamda karıştırılmıştır. Elde edilen form ise PVBO jeldir. PVBO jel 120 °C’de kurutulmuştur. Sonrasında ise öğütülerek beyaz toz haline getirilmiştir. Toz argon ortamında 450-700 °C’de 2 saat piroliz ve 1100 – 1300 °C’de 5 saat argon gaz ortamında ısıl işlem edilerek, ısıtma 10 °C/dk şeklinde yapılmıştır. Elde edilen ürünün x-ray (XRD) ile faz özellikleri incelenmiştir. Sonuç bize 600 °C’de 2 saat yapılan pirolizin optimum C/B₂O₃ oranını olduğunu göstermiştir. Minimum serbest karbonlu bor karbür kristalleri 1300 °C de 5 saat piroliz ve ısıl işlem edilerek sentezlenmiştir. Ortam ise argon gazdır [26].

Tablo 1.2 Polimerlerden sentezlenen bor-karbürlerin mukayesesi [30]

Polimer Malzeme	Araştırmacılar	Tutma Süresi (saat)	Piroliz Sıcaklığı (°C)	Isıl İşlem Sıcaklığı (°C)
Polivinilpenta borat	Mirabelli	8	-	1000
Borik asit ve Gliserin	Weda	4	-	1300
Borik asit ve Gliserin	Kaiage	5	550	1250
Borik asit ve Sitrik asit	Sinha	2	700	1450
Borik asit ve Glikoz	Sudoh	1	-	1500
Borik asit ve PVA	Yanase	5	600	1300

Elde edilen sonuçlar düşük maliyetli, toksik olmayan ve tedarik edilebilir polimerlerden sentezlenmesi ticari olarak üretilebileceği konusunda teşvik edici olmuştur. Fakat yapılan çalışmalarda genel bir problem serbest karbon olmasıdır. Yanase ve ekibi PVA ve borik asit kullanarak düşük sıcaklıkta elde ettikleri bor karbür’de düşük serbest karbon değerine ulaşmıştır [29].

Tablo 1.3 Bor karbür sentezleme yöntemleri [30]

Üretim Metodu	Bor Kaynağı	Karbon Kaynağı	Avantajları	Dezavantajları
Polimer Malzemeler	* H_3BO_3	* Gliserin	* Kompozisyonun kontrolü	* Yüksek oranda serbest karbon
	* B_2O_3	* Sitrik Asit	* Düşük sıcaklıkta üretim	* Laboratuvar basamağında
	* Polivinil pentabor	* Selüloz * Glikoz * PVA		
Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)	* BCl_3	* CH_4	* Yüksek saflık	* Maliyetli süreç
	* BBr_3	* C_2H_4	* Yüksek derecede kristal	* Yüksek miktarda üretim için uygun değil
	* BI_3	* C_2H_6	* İyi termal kararlılık	* Bor karbür tozu üretimi zor
	* B_6H_6	* C_2H_2	* Anlık ısıtma ve soğutma	
	* B_2O_3	* C_2H_2 * CCl_4	* Kısa ve homojen reaksiyon zamanı * Mikrondan daha küçük oranda homojen tane * Fiber, ince film için uygunluk	
Elementlerden Sentezleme	* Bor	* Karbon	* Bor kaybı yok * Saflık ve karbon oranı kontrolü	* Maliyetli hammadde
Magnezyotermik İndirgeme	* B_2O_3	* Petrol koku * Grafit * Karbon	* İyi toz ürün	* Magnezyum artıklı atık * Yüksek Magnezyum maliyeti
Karbitermik İndirgeme	* B_2O_3	* Petrol koku	* Basit ekipmanlar	* Yüksek oranda serbest karbon
		* Grafit	* Ucuz hammadde	* Yüksek miktarda bor kaybı
		* Karbon	* Sıcak presleme için uygunluk	* Heterojen ısıtma * Öğütme * İndirgeme sırasında atık oluşumu

1.4.2. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)

Yavaş ve homojen olmayan ısıtma, kimyasal kirlilik ve ticari üretimden dolayı kapsamlı araştırmalar yapılmıştır. Buhar faz reaksiyonları ile yüksek saflıkta ve uygun tane boyutunda üretmek için çalışmalar yapılmıştır. Karbon veya hidrokarbon reaksiyonu vasıtası ile bor karbür üretilir. Bu yöntemde kimyasal buhar biriktirme (chemical vapour deposition, CVD) uygulanması için lazer ya da plazma enerji kaynağı kullanılır. Bu biriktirme işlemi transfer ve yüzey kinetiğini etkileyecektir [10,45].

Lazer CVD’de enerji yüzeyi istenilen sıcaklığa ulaşmak için kullanılır. Bunun sonucu olarak yüksek saflıkta ve iyi ısı kararlılığında bor karbür kristalleri elde edilir [10].

Gelişmiş plazma CVD basınç (>50 Torr) ve yüksek sıcaklık (>1000 °C) olmadan bor karbür üretimini sağlar [46]. Proses yüzeyde gazdan katı hale dönüşmüş ince film tabakası oluşturur. Reaksiyon gazı ortamında DC deşarj elektrotları veya radyo frekansı vasıtasıyla plazma oluşumundan sonra film tabakası meydana gelir [10,45]. BCl₃, BBr₃ ve B₂H₆ gibi farklı kimyasallar ile bor karbür’ün geliştirilmesi sağlanmıştır [47].

Lazer veya plazma ısıtmanın avantajları da vardır. Örneğin, ısıtma ve soğutma ani olur. Kısa ve homojen reaksiyon zamana ve homojen bor karbür tane boyutuna sahiptir [48,49]. Fakat toz sentezlenirken çok farklı kalitede üretilir. Ayrıca hammadde ve donanımlar maliyeti yüksek olduğundan ekonomik değildir. Gazların tehlikeli olması sebebiyle dikkat edilmelidir. Bu prosesi kullanarak büyük miktarlarda bor karbür üretmek zordur [10,49].

1.4.3. Elementlerden Sentezleme

Bor karbür birçok farklı yöntemlerle sentezlenebilir. Bunlardan biri bor ve karbon elementlerinden direkt olarak elde edilmesidir. Bu yöntem uygun homojenlik sağlamak için tam anlamıyla karıştırmak ile başlar. Sonrasında 1500 °C’den yüksek sıcaklıkta vakum ya da inert atmosfer ortamında reaksiyona tabi tutulur [10]. B₄C deki elementlerin bağlarını tamamlamak için uzun tutma süresi ile

yüksek sıcaklık birlikte olmalıdır. Bor karbür oluşumundaki reaksiyon dışında başka reaksiyonlarda meydana gelir ki, bu reaksiyonlar difüzyonun yavaşlamasına sebep olur [10]. Topak olarak elde edilen bor karbür ezilir ve öğütülür. Yüksek saflıkta bor karbür elde etmek için yüksek saflıkta bor kullanılır. Bu saf bor karbür erimiş elektrolitik tuz vasıtası ile üretilmektedir [50]. Bu yöntem ile elementlerin saflığı ve karbon oranı çok iyi kontrol edilebilir ve artık bor bulunmaz. Fakat borun maliyeti yüksek olduğundan bu yöntem ekonomik değildir. Ancak bu yöntem yüksek saflıkta bor karbür ve zenginleştirilmiş B₁₀ gibi özel işlemlerde kullanılır. Bu bileşikler nükleer sanayide nötron tutucu olarak kullanılır.

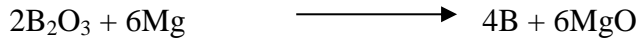
1.4.4. Magnezyotermik İndirgeme

Başka alternatif yöntem bor oksidin magnezyum metal ile indirgenmesidir [48]. Bu işlem magnezyotermik indirgeme olarak tanımlanır.

Proses aşağıdaki şekildedir [10]:



Reaksiyon iki basamakta tamamlanır.

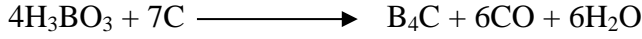


Reaksiyon karmaşıktır ve uygun sıcaklığa ulaşmak için ısıtılır [48]. 1000 °C üzerindeki reaksiyon sıcaklığındaki yüksek magnezyum buhar basıncından dolayı argon gibi koruma gazı kullanılır [10]. Bu proses ile ince taneli toz üretilebilir, fakat yüksek saflıkta toz üretmek için yeterli bir yöntem değildir. Çünkü toz kirlenmiş artık magnezyum ile karışıktır [48]. Sıcak asit ile temizlenmesine rağmen magnezyum bileşimini uzaklaştırmak oldukça zordur [29]. Bu yöntem modern olmayan bir yöntemdir [10].

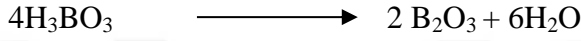
1.4.5. Karbotermik İndirgeme

Ticari olarak bor karbürün üretimi karbotermal indirgeme prosesi ile sentezlenir. Bu üretim pahalı olmayan borik asidin (H_3BO_3) elektrikli fırınlarda ısıtılması suretiyle indirgeme yapılarak olur.

Karbon reaksiyonu aşağıdaki gibi olur [51].



Reaksiyon 3 aşamada gerçekleşir.



Borik asidin ısıtılması esnasında suyun ayrılması ile bor okside dönüşmüş olur [10]. İkinci aşamada bor oksit ile karbon monoksit bor ve karbon monoksit oluşumu gerçekleşir. Bu işlemin gerçekleşmesi için $1400\text{ }^\circ\text{C}$ üzerinde bir ısı gerekir [52]. Genellikle tüm reaksiyonu artırmak için fırın sıcaklığı $2000\text{ }^\circ\text{C}$ üzerinde ayarlanır. Bu proses oldukça endotermiktir [10].

Borik asidin karbotermik indirgeme prosesi iki tip elektrikli fırında yapılabilir. Biri elektrik ark fırınıdır. Bu işlemde petrol koku ile borik asit yüksek sıcaklıkta eritilir. Bunu takiben elde edilen ürün ezilir ve aynı miktarda borik asit ile karıştırılır. Reaksiyon ve soğutma yavaş olmasından dolayı uzun süre gerekecektir [53]. Çok, ince taneli yapı elde etmek önemlidir. Bu işlem ezme ve öğütme ile olur. Bor karbürü çok yüksek sertlikte elde etmek için, indirgeme basamakları oldukça zor ve pahalıdır [48].

İkinci tip fırın ise Acheson tip fırınlardır. Bu proseste grafit çubuk ısıtma çubuğu olarak kullanılır. Şarja karıştırılmış borik asit ve karbon dioksit ilave edilir [10]. Sonrasında grafit çubuğun yakınlarında reaksiyona girecek şekilde fırın ısıtılır ve karbon dioksit dışarı atılır. Karbon monoksit çıkıncaya kadar ısıtma devam eder. Bu proses borik asidin bor oksite dönüşümü ve su kaybı ile meydana gelir [10].

Basıncın artmasıyla üründen gaz çıkışı da artacaktır. Bu esnada buharlaşmış bor oksitten bor kaybı da gerçekleşecektir [10]. Şarjın üstü kırılır ve bor karbür grafit çubuğun etrafında toplanır. Elde edilen bor karbür istenilen boyuta gelinceye kadar öğütülür, suda yıkanır ve kontamine atıkları almak için asitle süzülür [10]. Bu sebepten dönüşüm yavaş ve bor kaybı yüksektir. Buna rağmen ucuz başlangıç ürünlerinden dolayı bu proses ticari olarak kullanılır.

Elektrik ark fırını ve Achenson fırını prosesleri birbirine çok yakın reaksiyon dizilerine sahiptir. Bu karbotermik indirgeme proseslerinde petrol koku ve grafit çubukları kalıntıları azaltmak için kullanılır. Sıcaklık ve ısı transferi bor karbürün oluşumunda çok önemlidir. Bu parametreler ürünün kalitesini ve verimliliği artırmak için çok önemlidir. Ayrıca bor karbürün oluşumu fazların değişimine, uygun sıcaklığa da bağlıdır [48]. Düşük ısıtma değeri (<100 K/s) çekirdeklenme ve büyümeyi netice verir. Orta ısıtma hızı (1000-10000 K/s) büyük ve küçük kristalleri sonuç verir. Hızlı ısıtma değeri (>10000 K/s) küçük kristal oluşumunu netice verir. Bu sonuçlara göre iyi bor karbür tozu üretmek için hızlı ısıtma yapmak gerekir [10].

Ekonomik olması ve ucuz hammaddesi sebebi ile karbotermik indirgeme ticari olarak kullanılır. Üretilen bor karbür tozlarına sıcak presleme ve isostatik presleme uygulanabilir [52].

Ticari olarak üretimde karşılaşılan problemlerden dolayı bor karbür'ün çeşitli üretim yöntemleri vardır. Karbonun tamamlanan reaksiyonu oldukça zordur. Çünkü reaksiyon borik türlerini reaksiyon ortamından çıkmasına sebep olur. Bu elde edilen bor karbür içinde dikkate değer oranda serbest kalıntı karbon bulunduğunu belirtir [29]. Bor karbür'ün aşırı sertliğinden dolayı istenilen boyutlara getirmek için öğütme pahalı ve zordur [48]. Yılda ortalama 500 ton bor karbür üretilmektedir. Bu miktar çelik ile karşılaştırıldığında zaman çok düşük olduğu görülür. Dünya Çelik Kurumu verilerine göre yıllık çelik üretimi 142.1 milyon tondur [54]. Bu sebepten bor karbür fiyatı yüksektir. Örneğin tipik zırh bor karbürü ortalama 400 £/kg'dir. Karbotermik indirgemedeki diğer bir sorun 2000 °C'den sonra sıcaklık kontrolü mümkün değildir. Bu durumu B/C oranını etkilemektedir. Dolayısıyla %65 den fazla bor oksit kullanılır [30].

Sentezlemedeki diğer sorunlardan biri fırındaki ısıtmanın homojen olmamasıdır. Elektrik ark fırınındaki merkez bölge 2200 – 2500 °C kadar ulaşır. Fakat dış bölgedeki sıcaklık 1200 – 2200 °C'dir ve reaksiyona girmemiştir. Böyle bir ürün yeniden üretilmelidir [5]. İndirgeme basamakları kalıntılara da sebep olur. Bundan dolayı bu yöntem yerine başka yollar tercih edilir. Sonuç olarak, düşük yoğunluklu bor karbür zırh malzemesi olarak üretilir. Proses sırasında hidrostatik basınç bor karbür'ün istikrarını bozar ve bor segregasyonu olur. B₁₂ yapısı B-C-C zincirine sahiptir ki, bu zincir B-C-B zincirinden daha zayıftır [55].

1.5. Bor Karbür Kullanım Alanları

Bor karbür birçok yüksek performans gerektiren uygulamalar için kullanılabilir malzemedir. Olağanüstü sertliği bor karbürü uygun bir aşındırıcı toz yapar. Tane boyutu 1µm'den 10mm kadardır, bu ise teknik seramikleri ve sementit karbürler gibi sert malzemeleri taşlama, parlatma gibi uygulamalarda kullanılabileceğini gösterir [5]. Sinterlenmiş formu kumlama nozullarında kullanmayı elverişli hale getirir [10].

Tam yoğun bor karbür vücut ve araç zırhlarında mermi ve balistik tehditlere karşı uygulanabilir bir malzeme ve koruma sağlayabilmektedir. Bu malzemenin sahip olduğu yüksek sertlik, yüksek darbe mukavemeti ve düşük ağırlık her türlü zırhta kullanımını mümkün kılmaktadır. Ayrıca tam yoğun bor karbür yüksek elastik limite sahiptir[56,57].

Tablo 1.4 bor karbür ile diğer seramik malzemelerin özelliklerinin mukayesesini göstermektedir. Bu tabloda belirtilen değerler bor karbürün sertlikte ve hafiflikte en iyi özelliklere sahip olduğunu ispatlamaktadır. Bu da zırh üretiminde favori malzeme yapmıştır.

Tablo 1.4 Zırhlarda kullanılan seramiklerin fiziksel özellikleri [56]

Zırh Malzemesi	Young's Modülü (GPa)	Baskı Mukamavemeti (GPa)	Hugoniot Elastik Limit (HEL) (GPa)	Yoğunluk (Kg/m ³)
Bor Karbür	448	1.3	15	2500
Silikon Karbür	380 - 430	3.9	8	3000 - 3200
Titanyum Borür	520 - 550	3.75	8.6 - 13.1	4500
Alüminyum Nitrür	320	3-4	9.2	3200
Silikon Nitrür	269	2-3	12	3150
Alüminyum Oksit (Yüksek saflık)	340 - 370	2-3	8.4	3900

Bor karbür farklı uygulamalarda kullanılan değişik kaplama teknolojisinde de kullanılmaktadır. Örneğin, paslanmaz çeliklerde, titanyum alaşımlarında, alüminyum alaşımlarında kesme takımlarında kaplama olarak [5]. Ayrıca araç fren disklerinde ince film kaplaması gibi uygulamalarda malzemeleri korumak için de kullanılır [58]. Ayrıca malzemeleri tahrip edici tekrarlanan termal şoklardan korumak için paslanmaz çeliklere (0.3-2.00mm) plazma sprey olarak da uygulanır [59].

Bor karbür birçok nükleer uygulamalarda kullanılır. Nötron absorbe edebilme özelliğinden dolayı kontrol çubuğu, koruyucu malzemeler ve nötron detektörü olarak kullanılır. Bu durum yüksek bor içeriğinin, iyi kimyasal durgunluk özelliğinin ve yüksek refrakterlik özelliklerinin sonucudur [5]. Bunlardan başka termal kararlılık ve termal şok dayanımından dolayı nükleer füzyon reaktörü olarak kullanılır [10].

Havacılık sanayisinde de bor karbür kullanım alanları mevcuttur. B_4C düşük yoğunluk, yüksek sertlik ve düşük termal genleşme özellikleri ile bazı alaşımların yerini almasını sağlamıştır [10].



2. MATERYAL ve YÖNTEM

2.1. Malzemeler

Eti Maden firmasından tedarik edilen borik asit 99.5% bor kaynağı olarak kullanılmıştır. Karbon kaynağı olarak kullanılan polivinil alkol (mowiol® 4-88) Mw ~ 31000 Aldrich firmasından tedarik edilmiştir. Piroliz ve ışıl işlemler, yüksek alümina pota içerisinde argon atmosferinde yapılmıştır.

2.2. Bor Karbür Sentezleme

2.2.1. C/B₂O₃ Oranı

Karbon ve bor oksit oranı her piroliz numunesi için aynı olarak hesap edilmiştir. Bu oranların hesap edilmesi için bor oksit kütlesi tartılmıştır. Bor oksit sıcak suda çözüner, bundan dolayı bor oksit ısıtıcı vasıtasıyla ısıtılan 80 °C'lik sıcak saf suda karıştırılarak çözünmeleri kolaylaştırılır. Karıştırma için 30 dakika süre uygulanmıştır.

Katı karbon çözünmüş bor'un oksitten ayrılması sağlanır. Karbon PTFE zar filtre kullanılarak çözümlerden filtre edilir. Kullanılan filtre 1µm gözeneklidir. Filtre kurutulmak ve tekrar tartılmak üzere ortama bırakılır. Bu ağırlık kalan karbonu bulmak için numunenin başlangıçtaki ağırlığından çıkarılır [8].

2.2.2 Polivinilborat (PVBO) Sentezleme

Polivinilborat (PVBO) PVA ve borik asitin reaksiyonu neticesinde dehidrasyon yoğunlaşma vasıtasıyla meydana gelir. PVA'nın 1000ml saf su içinde çözünmeleri sağlanmıştır. Bu çözümler suyu 80 °C'de 30dk karıştırarak yapılmıştır. Ayrıca borik asitte 500ml 80 °C'lik saf suda çözünmeleri sağlanmıştır. Çözelti sonucunda beyaz PVBO jel elde edilmiştir. PVBO jel 200 °C sıcaklıkta bir kutu içinde yaklaşık 2 saat jel içindeki sular buharlaşıncaya kadar kurutulmuştur. Akabinde beyaz PVBO toz haline getirmek için öğütme işlemi yapılmıştır. PVBO ağırlık oranları aşağıdadır:

- 5:4 (100g PVA, 80g H₃BO₃)

Literatürdeki çalışmalar [26] temel alınarak başlangıç oranları 5:4 seçilmiştir. Aşağıda bu çalışmanın sonuçları bulunmaktadır.

2.2.3. Polivinilborat Ön Piroliz ve Piroliz Etme

PVA'yı karbonca zenginleştirmek ve borik asitten suyu uzaklaştırmak için yapılan bir işlemdir. PVBO tozları alümina pota içine yerleştirilerek 200 °C'de 2 saat ön piroliz edilmiştir. Bu proses sonucunda karbon ve bor oksit açığa çıkar, bu elementlerde bor karbür prosesinde kullanılacaktır.

İkinci safhada piroliz işlemi yapılır. Bu işlem aynı zamanda son üründe kalıntı karbonu en aza indirmeye yardım eder. Alümina pota içinde bulunan PVBO tozları. 600 °C'de 2 saat piroliz edilmiştir. Bu işlem argon gaz atmosferinde 4 LPM akış hızında ve 10 °C/dk ısıtma hızında yapılmıştır.

Parametreler literatür [26] ve PVBO'nun termogravimetrik analizi (TGA) dikkate alınarak seçilmiştir. PVBO'nun pirolizi sonucunda elde edilen ürüne ısıtma işlemi uygulanır.

Piroliz süresince çalışmalar bize borik asit, bor oksit dönüşürken PVA'nın kömürleşmesini göstermiştir. Bu da bor oksidin ve karbonun oluşumunu sonuç verir. Oluşan bu maddelerde bor karbür sentezlemede kullanılmaktadır. Pirolizin bir faydası ise bileşikten istenmeyen elementleri ve kalıntı karbonun atılmasını sağlamasıdır. Bunun anlamı, bor karbür kristalleri düşük sıcaklıkta çok küçük oranda serbest karbon ile hazırlanabilir [60].

2.2.4. Isıl İşlem

Piroliz edilmiş PVBO numunesi alümina potalar içine yerleştirilir ve 1200-1500 °C'de 1, 5 veya 10 saat ısıtılır. Bu işlem gaz akış hızı 4 LPM olan argon atmosfer içinde 10 °C/dk ısıtma hızıyla yapılır. [8]. Numunelerin ısıtma işlemleri Protherm16/50/250 PTF tüp fırınında yapılmıştır.

Bu çalışmada geçmiş literatürler değerlendirilerek 3 ayrı parametre kullanılmıştır.

- 1- 1200 °C sıcaklığında, 5 saat tutma süresi
- 2- 1300 °C sıcaklığında, 5 saat tutma süresi

3- 1400 °C sıcaklığında, 5 saat tutma süresi

Sıcaklık değişkendir, çünkü elde edilecek bor karbürde farklı sonuçlar elde edilmesi ve ısıl işlem sıcaklığının bor karbür elde etme verimliliğine olan etkisi gözlenecektir.

2.3. Malzeme Karakterizasyonu

2.3.1. X-Işını Kırınımı (XRD)

Bu yöntemde, X ışınları belirli düzende kristalin fazın atomik sıralanmasında kırınımı esasına dayanır. Kırınımın kristal yapılarda ayrı olur ve her bir kırınım birbirinden farklıdır [61]. XRD tekniği özellikle kristalin yapıdaki inorganik malzemelerin içerdikleri fazların tanımlanmasında kullanılmaktadır [62]. Bu yöntemde numune tahrip olmaz. Çok küçük oranlardaki numune analizi mümkündür. [61]. Analizler hem toz numuneler üzerinde hem de 10 cm yüksekliğine kadar olan numunelerin belirlenen noktalarından tahribatsız olarak, mikro ölçekte gerçekleştirilmektedir. Bu teknikle, ince filmlerin ve çok katmanlı yapıların kalınlıkları da belirlenebilmektedir [62]. Bu cihaz yardımıyla ince filmler, kristalin yapılar, kayaçlar incelenebilir [61].

Piroliz ve ısıl işlem uygulanmış numuneleri faz analizi bakımından karakterize etmek için x-ışını difraktometesi kullanılır. XRD işlemi bor karbürün kristal yapısını ve fazını belirlemek için kullanılır. Rigagu ULTRA IV analiz cihazı kullanılmıştır.

2.3.2. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Termogravimetri, malzemelerde sıcaklığa veya zamana bağlı olarak oluşan kütle azalması ve/veya artmasının tespit edilmesinde kullanılır.

Hızı sabit olacak şekilde ısıtılan numunenin kütle değişimi tespit edilir. Başka bir yol ise belirli sıcaklıkta kalan numune belirli bir zaman aralığında ağırlık kaybı tespit edilir. Numunenin ağırlık değişimi bozunma veya yükseltgenme reaksiyonları ile olur ya da bir bileşenin buharlaşmasından kaynaklanır.

TG eğrisi ağırlığın sıcaklığa veya zamana bağlı grafiğidir. Termal kararlılık kütle değişiminin ve değişimin bulunduğu aralık ile anlaşılır. [63].

PVBO tozları termogravimetrik analizör kullanılarak farklı sıcaklıklardaki fonksiyonlarının sonucu olarak numunenin değişen ağırlığını ölçmek için analiz edilmiştir. NETZSCH marka STA409CD model DTA/TG Termal Analiz Cihazı kullanılmıştır. Isıtma hızı 10 °C/dakika ve azot atmosferinde deney yapılmıştır.

2.3.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) İncelemeleri

SEM, numune yüzeyini bir elektron demeti ile tarayarak görüntü elde edilen elektron mikroskop türlerindedir. Elektron demeti yüzeyi tarar ve demetin konumu, raster (hücrese) tarama düzeni ile yapılır. Görüntü algılanan sinyalle eşleştirilerek oluşturulur.

Numune yüzeyindeki topografi ve kompozisyon hakkında bilgiler içeren farklı sinyaller elektronlar numunedeki atomlarla etkileşerek üretir.

Yüksek vakumda, iletken ve kuru yüzeyleri incelemek standart SEM cihazları için uygundur. Çözünürlük 1 nanometreden daha yükseğe ulaşılabilir. Ayrıca nemli ortamlarda, düşük vakumda, sıcaklığın çok düşükten yükseğe değişen durumlarda çalışabilen, çevresel taramalı elektron mikroskobu gibi özelleşmiş cihazlar da mevcuttur.

Düşük enerjili Auger elektronları numune atomlarının dış yörünge elektronları ile elastik olmayan girişimi sonucunda yüksek enerjili demet elektronları oluşur. Bu elektronlar yüzey hakkında bilgi taşır ve Auger Spektroskopisinin çalışma prensibini oluşturur.

Uygulama Alanları

- Maddelerin kimyasal kompozisyonunun saptanması
- Doğal kaynakların mineralojisini (minerallerin geometrik şekilleri, içyapıları, kimyasal ve fiziksel özelliklerini bir bilim dalı) ve morfolojisini (malzeme yapısı ve biçimi ve fiziksel özellikleri araştıran bilim dalı) araştırma uygulamaları

- Malzemelerdeki kusur ve aşınma özelliklerinin bulunması
- İlaç parçacık morfolojisinin ve boyutu incelenmesi
- Malzemelerin korozyon dayanımı, yüzey özellikleri, parçacık boyutu, morfolojisi ve kaplama kalınlığı gibi özelliklerin belirlenmesi
- Kriminal kanıtların incelenmesi ve toksikoloji
- Malzemelerin kalite standartlarına ve dayanıklılık araştırılması [64].

Numuneler JOEL JSM-5910 LV elektron mikroskobu kullanılarak morfoloji çalışmaları yapılmıştır.

2.3.4. Fourier Kızılötesi Spektroskopisi Dönüşümü (FT-IR)

Kızılötesi (IR) spektroskopisi titreşim spektroskopisi türlerindedir. Moleküldeki titreşimler IR ışınlarını soğurur. Matematiksel Fourier dönüşümü spektroskopisinde zamanın bir fonksiyonu olarak ışın şiddetidir. Her dalga boyunu ayrı ayrı tarama gereksizdir hızlı ve yüksek çözünürlükte spektrumlar elde edilebilir. FT-IR ile, molekül bağ karakterizasyonu yapılır; katılarda, sıvılarda, gazda veya çözelti durumundaki organik bileşiklerin yapısında bulunan işlevsel gruplar, iki bileşiğin mukayesesi, yapıda bulunan bağların vaziyeti, bağlanma yerleri ve yapının alifatik veya aromatik olma durumu tespit edilir [65].

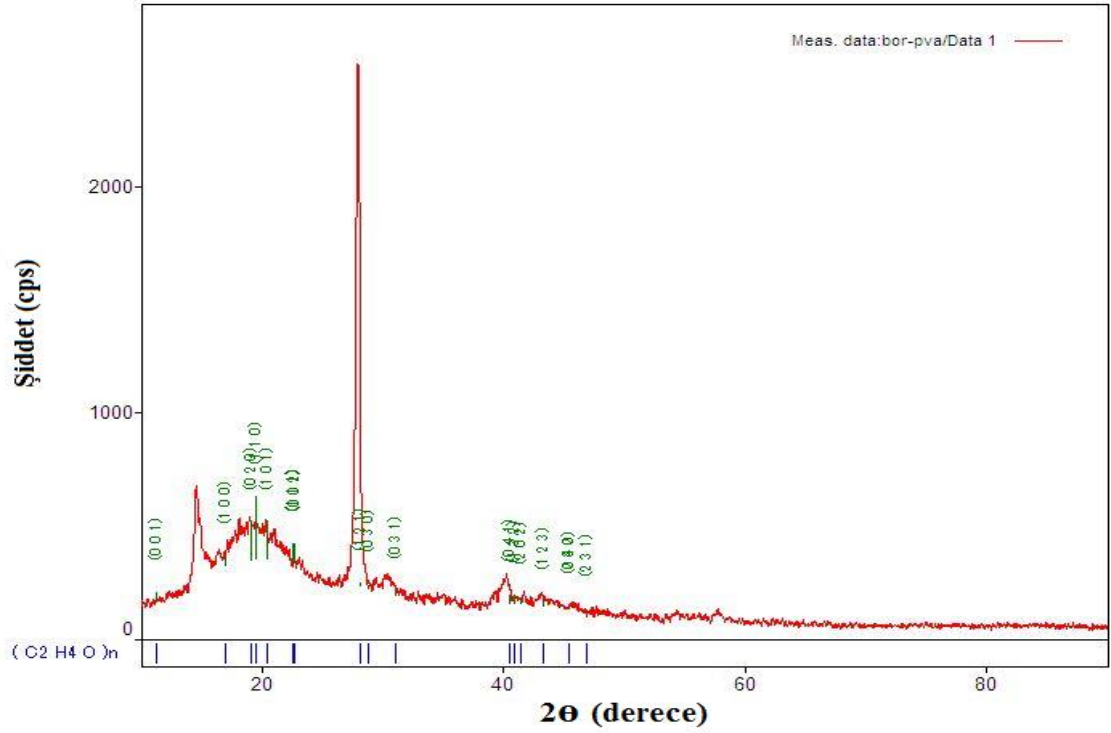
FT-IR analizi yoğunlaştırma reaksiyonu yoluyla PVA ve H_3BO_3 'ün karıştırılmasından elde edilmiş numuneyi tanımlamak için kullanılır. FT-IR bize kızıl ötesi absorpsiyonu gösterir. Bu işlem kompozisyonda kimyasal bağları saptamak için kullanılır. Toz numunelere iyi form verebilmek için toz numuneler potasyum brom (KBr) ile öğütülme üzere hazırlanır. KBr ilk olarak bir kutuda $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kurutulur. Takribi olarak 2% oranında PVBO numuneleri KBr ile karıştırılır ve toz haline getirmek için iyice öğütülür. Sonrasında tozlar topak haline getirmek için hidrolik preste preslenir. Akabinde FT-IR cihazında analiz edilir. Bruker ALPHA FT-IR Spectrometer analiz cihazı kullanılmıştır.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

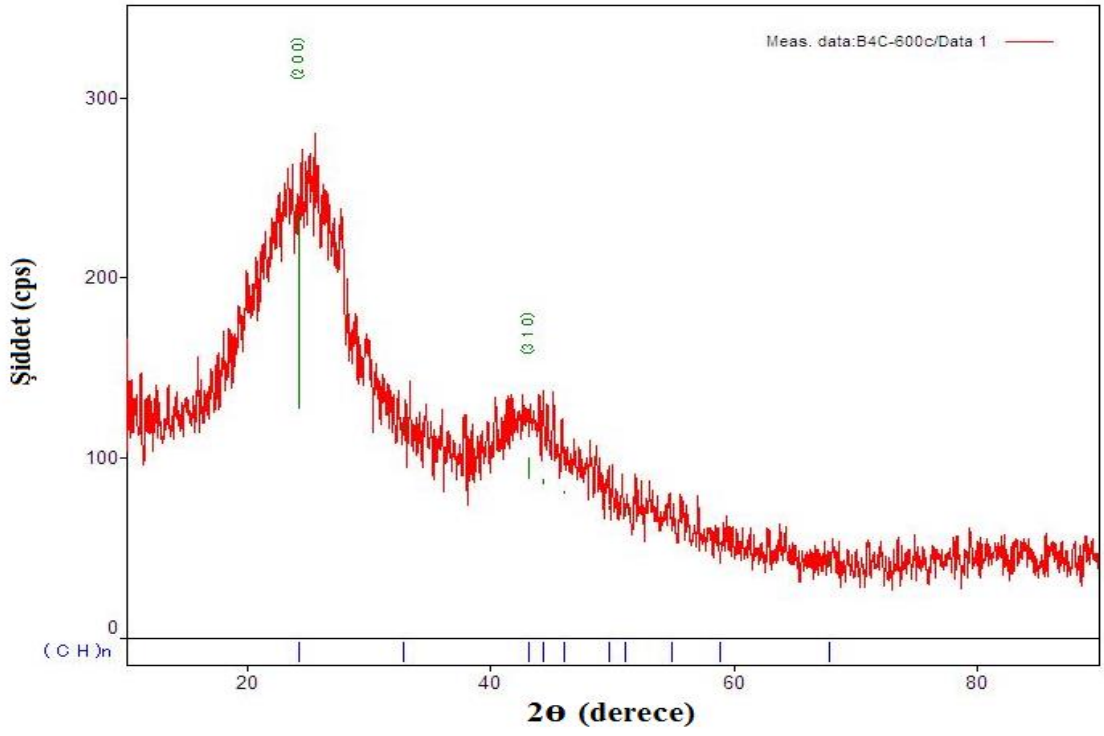
3.1. Polivinilborat (PVBO)

3.1.1. Polivinilborat'ın (PVBO) XRD Analizi

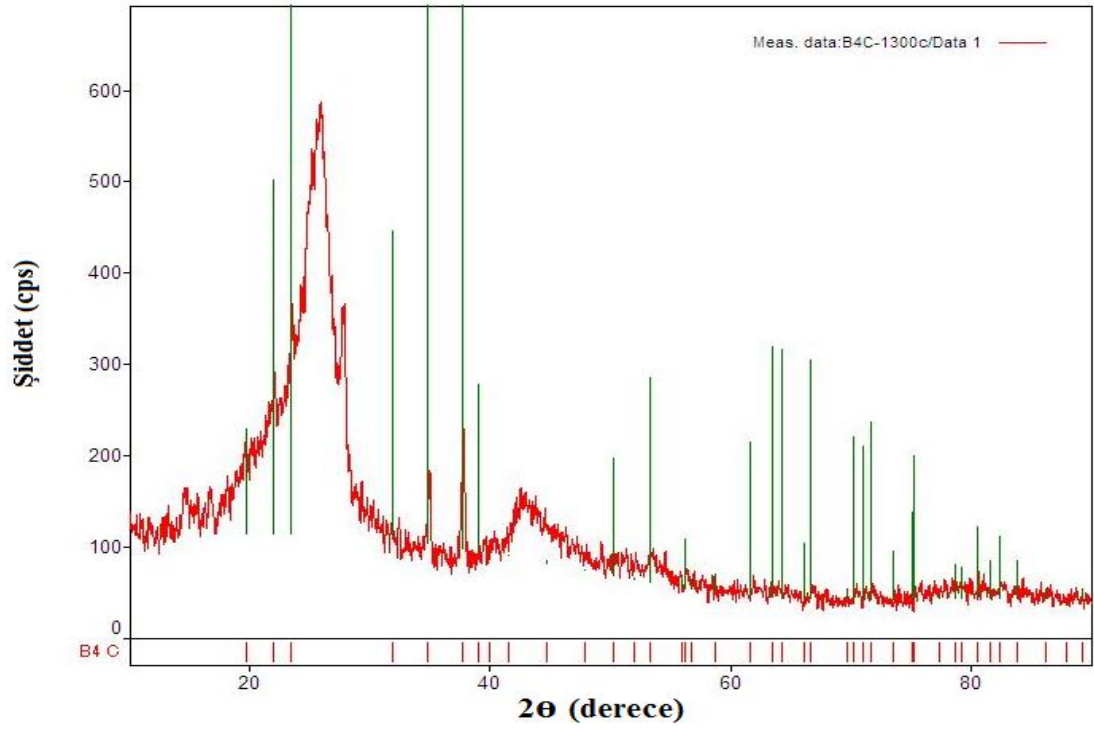
Toz haline getirilmiş numunelerden alınan XRD sonuçları Şekil 3.1 de verilmiştir. Şekil 3.1 a da PVA ve borik asitin reaksiyonu sonucu oluşan ve 200 °C de kurutulan PVBO nun XRD paterni verilmiştir. Buna göre PVBO başarılı bir şekilde elde edilmiştir. Piroliz işleminden sonra 1300 °C ve 1400 °C de ısıtılma işlemi sonucunda elde edilen numunelerin XRD paternleri incelendiğinde, 1300 °C de B₄C başarılı bir şekilde elde edildiği görülmektedir. 1400 °C de B_{11.72}C_{3.29} elde edilmiştir. Burada ortamda hala artık karbon kaldığını söylemek mümkündür.



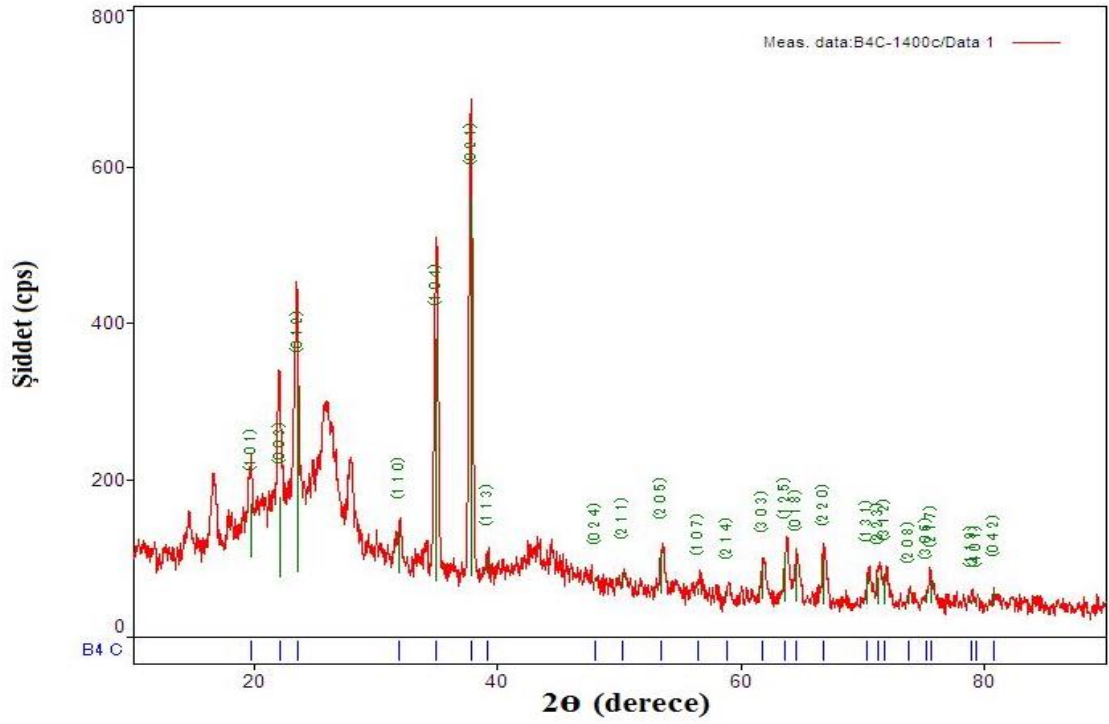
a) 200 °C'de 2 saat kurutulan PVBO



b) 600 °C'de 2 saat piroliz edilen B₄C



c) 1300 °C'de 5 saat ısıtım işlemi edilen B₄C

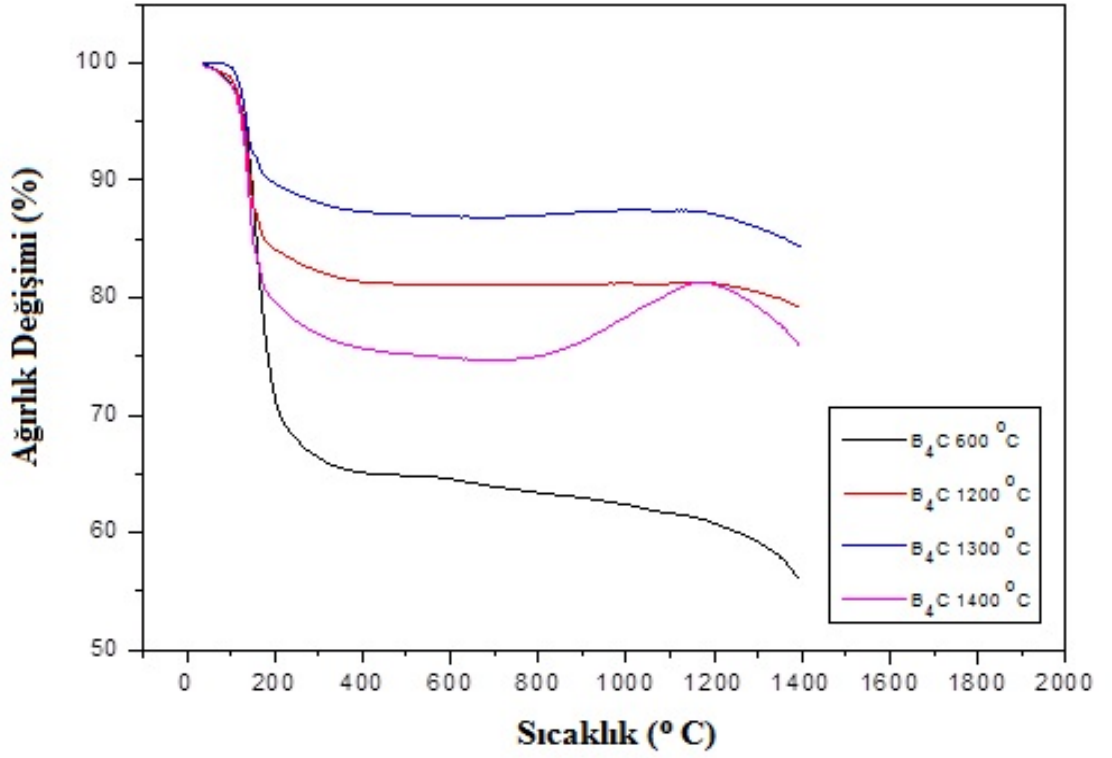


d) 1400 °C'de 5 saat ısıl işlem edilen B₄C

Şekil 3.1. PVBO'nun XRD paternleri, (a, b, c, d)

3.1.2. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Aşağıdaki sonuçlar PVBO'nun sentezlemesini gösterir. Isıl işlem sonucu elde edilen üç numune ve hiç ısıl işlem yapılmamış piroliz numunesinin TGA termogramları Şekil 3.2 de verilmiştir. TGA analizi 10 °C/dk ısıtma hızı ile azot sirkülasyonlu atmosferde yapılmıştır.



Şekil 3.2. Değişik sıcaklıklarda ısıl işlem görmüş numunelerin TGA termogramları

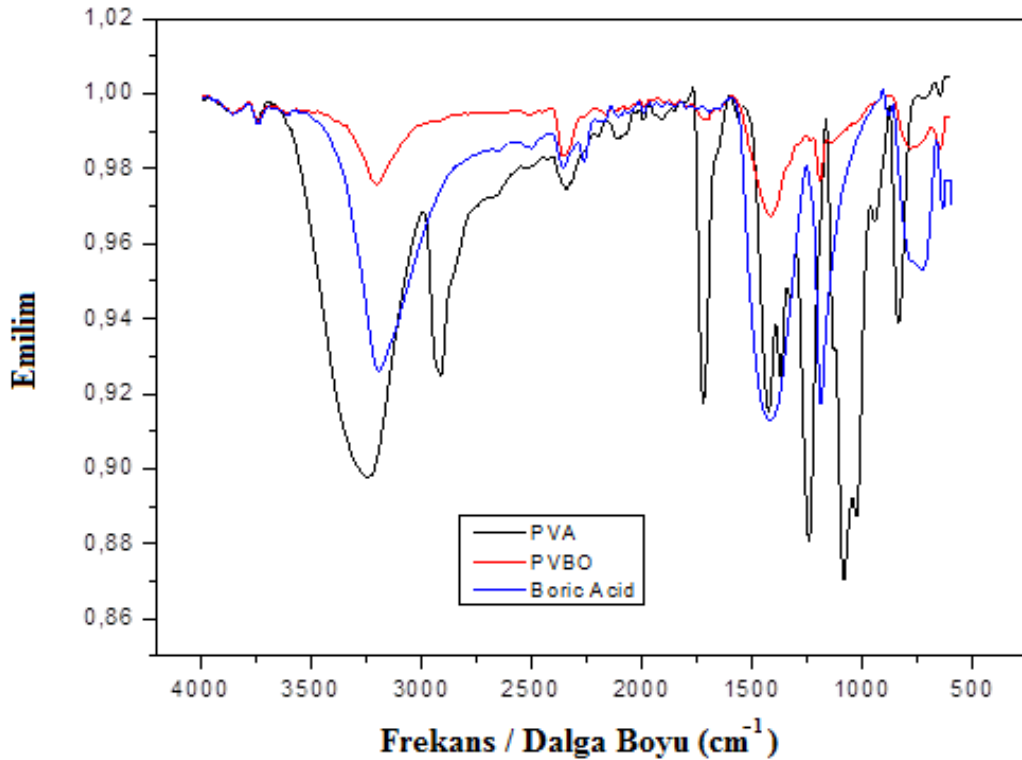
Isıl işlem sonucu elde edilen üç numune ve hiç ısıl işlem yapılmamış piroliz numunesinin TGA termogramları Şekil 3.2 de verilmiştir. TGA analizi 10 °C/dk ısıtma hızı ile azot sirkülasyonlu atmosferde yapılmıştır. Bu termogramlar incelendiğinde; 600 °C de piroliz edilmiş ısıl işlem yapılmamış numune 1400 °C sıcaklıkta yaklaşık 45 kütle kaybına uğramıştır. Bu kaybın % 33'ü 200 °C gibi düşük sıcaklıklarda gerçekleşmiştir. Diğer numuneleri incelediğimizde 600 °C'de piroliz işleminden sonra 1200 °C de argon atmosferinde ısıl işlem yapılmış numune 1300 °C de ısıl işlem yapılana göre daha fazla kütle kaybına uğramıştır. TGA sonuçlarında şaşırtıcı olan 1400 °C de ısıl işlem yapılan numunenin 200 °C civarında yaklaşık %20 lik bir kütle kaybına uğramasıdır. Bu oran 1300 °C de ısıl işlem gören numunenin yaklaşık iki katıdır. Bu numune 800 °C ye kadar kütle kaybına uğramaya devam etmiş bu sıcaklıktan sonra kütlesi artmaya başlamıştır. 1180 °C sıcaklığa kadar kütle artmış bu sıcaklıktan sonra tekrar düşme gözlenmiştir. TGA analizinin N₂ atmosferinde yapıldığını düşünürsek bu kütle artışının serbest bor oksidin bu sıcaklıkta bor nitrüre dönüşmesinden

kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu da daha önceki Weimer [48] ve ekibinin çalışmaları ile tutarlıdır.

Sonuçlar aynı zamanda, PVBO'daki PVA oranını arttırarak, pirolizden sonra kalıntı maddedeki artışa neden olduğu literatürde bilinmektedir [30]. Bunun nedeni PVA oranındaki artışın karbondaki artışa neden olması olabilir.

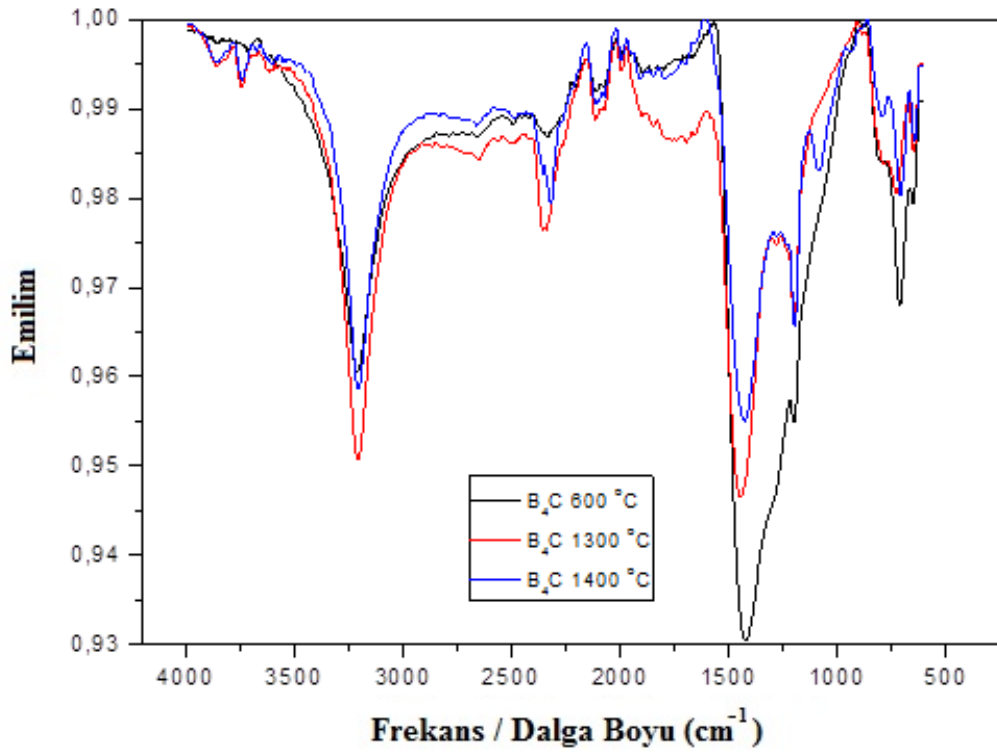
3.1.3. Fourier Kızılötesi Spektroskopi Dönüşümü (FT-IR)

Yoğunlaştırma reaksiyon yoluyla PVA ve H_3BO_3 'in karıştırılması ile üretilen ürün FT-IR kullanılarak analiz edilmiştir. Sonuçlar PVA ve H_3BO_3 'nın FT-IR analizi ile mukayese edildi. Her bir malzemenin emilimlerinin pik yapmalarının mukayesesi yapılır ki bu malzemeler atomların bağları arasında vibrasyonları frekanslarına karşılık gelir. Eğer PVBO sentezlenirse bu piklerin tanımlanması mümkündür.



Şekil 3.3. Piroliz öncesi ürünlerin FT-IR spectrumu

PVA ve PVBO nun FT-IR spektrumları Şekil 3.3. de verilmiştir. Bu spektrumlarda PVBO ya ait O-H gerilim bandı 3201 cm^{-1} de görülmektedir. PVA la ait O-H gerilim bandı ise 3247 cm^{-1} de gözlemlenmiştir. PVBO absorpsiyon pikinin boyunun az olması PVA lün O-H gruplarının borik asitle reaksiyona girerek azalmasından dolayıdır. B-OH gerilim bandı 1198 cm^{-1} de, 1021 cm^{-1} de B-O-C gerilme bandı gözlemlenmiştir



Şekil 3.4. Piroliz ve ısıl işlem sonrası ürünlerin FT-IR spektrumu

Şekil 3.4 de verilen FT-IR spektrumu incelendiğinde 1424 cm^{-1} B-O bağı ve 1198 cm^{-1} B-O-H deformasyon bandını göstermektedir. 1190 cm^{-1} civarı B-C başarılı bir şekilde oluştuğunu belirtmektedir. 937 cm^{-1} B-O-C gerilme bandı gözlemlenmiştir.

Sonuçları mukayese ettiğimiz zaman, B_4C başarılı olarak oluştuğunu kanıtlar.

3.2. Piroliz

3.2.1. Polivinilborat (PVBO) Kompozisyonu ve Oranı

Aynı PVBO terkipleri, 600 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle sentezlendi. Sıcaklık değeri, TG sonuçlarına ve önceki literatüre dayanmaktadır [66]. PVBO bileşimi, PVA ve H₃BO₃'ün ağırlık oranları Tablo 3.1'de gösterilmiştir.

Tablo 3.1. Piroliz için PVBO ön hammaddesi ağırlık oranı (PVA ve H₃BO₃).

Polivinilalkol (PVA) (g)	Borik Asit (H ₃ BO ₃) (g)	PVA : H ₃ BO ₃
100	80	5:4

PVBO'nun pirolizi bor karbürün sentezi için gerekli elemanlar olan karbon ve bor oksitten oluşan bir numune malzemenin oluşumunu sağlamıştır. Bu şu şekilde sunulabilir:



Reaksiyon, optimum karbon-bor oksidi (C / B₂O₃) molar oranının 3.5 olduğunu gösterir. Bu nedenle, B₄C stoikometresi ile az miktarda serbest karbon ile daha ileri derecedeki ısıl işlemde sonra bor karbürü üretmek için mümkün olduğunca 4.5'e yakın bir C / B₂O₃ oranı elde etmek esastır. Sirküle bir argon atmosferinde 600 °C'de 2 saat süreyle pirolizden sonra, aynı PVBO bileşimlerinin C / B₂O₃ molar oranı hesaplandı. Sonuç Tablo 3.2'de gösterilmektedir.

Tablo 3.2. Akıcı bir Ar atmosferinde 600 °C'de 2 saat ısıtıldıktan sonra PVA ve H₃BO₃'ün C / B₂O₃ molar oranı [30].

PVA : H ₃ BO ₃	Piroliz Sıcaklığı 600 °C'de C / B ₂ O ₃ Oranı
1:1	0,175

Numune 2 saat süreyle 600 °C'de pirolize edildiğinde 100 g PVA ve 80 g H₃BO₃ ağırlık oranından sentezlenen PVBO uygun olduğunu göstermektedir. Bu PVBO ön hammaddesi (prekürsor), optimum oran olan 5:4'e yakın oldukları için, B₄C stoikiometrisi ve düşük miktarda serbest karbon ile sentezlenebileceği tahmin edilmektedir. PVA'da bir artış olduğunda C / B₂O₃ oranında bir artışa genel bir eğilim olacağı bilinmektedir. Bunun nedeni, PVA'daki bir artış, piroliz sırasında PVA karbonizasyonundan ötürü PVBO ön hammaddesinde daha büyük bir karbon oranına neden olacaktır. Bu nedenle, C / B₂O₃ oranında bir artışa neden olur [30].

Sonuçlar aynı zamanda, 500 °C'de neden piroliz edilmediğini de açıklamaktadır. Bunun nedeni, polimer zincirlerinin 500 °C'de tamamen parçalanmadığı, bu nedenle PVA'nın tamamen karbonizasyonu gerçekleşmemiş olabileceğidir. Bu, düşük karbon içeriğine ve dolayısıyla düşük C / B₂O₃ oranına neden olur. Piroliz sıcaklığının artırılmasının, polimer zincirinin parçalanmasını arttırdığı ve dolayısıyla PVA'nın karbonizasyonunu arttırdığı sonucuna varılabilir [8].

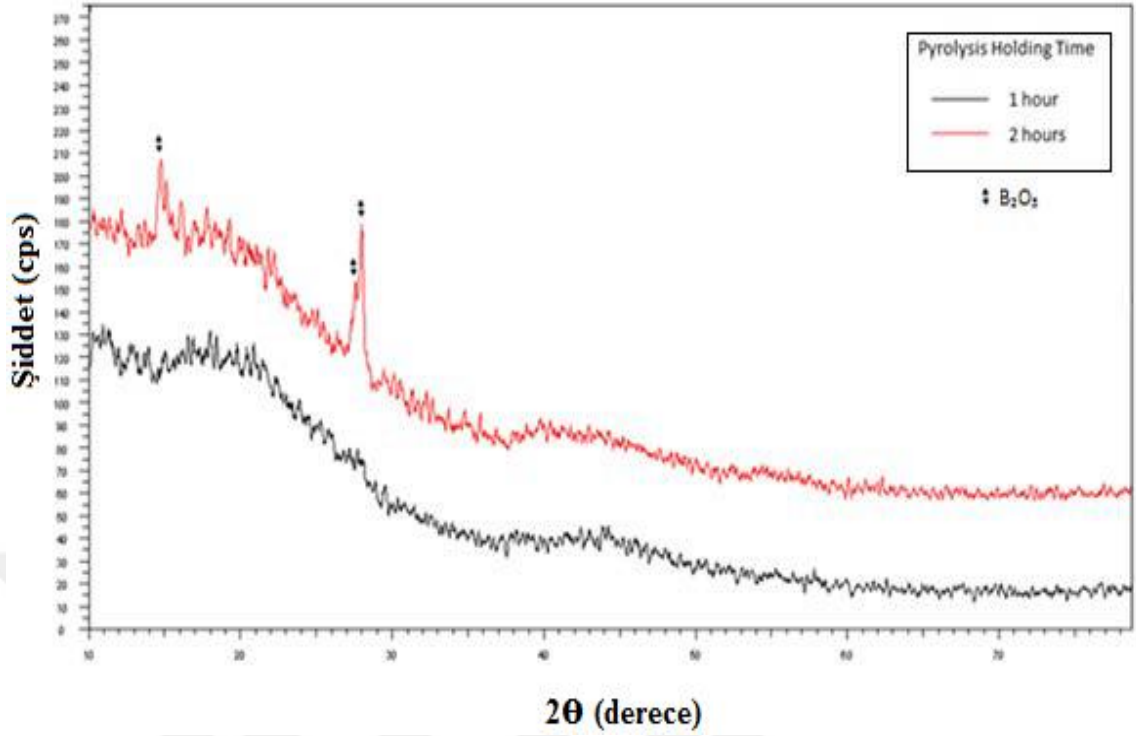
3.2.2. En Uygun Piroliz Parametreleri

Şekil 3.5.'de sıcak suda karıştırıldıktan sonra elde edilen PVBO ön hammaddesinin pirolizden sonraki bir XRD paternini göstermektedir. Bor oksidi bu işlem sırasında süzölmüş olduğu sonucuna varılabilir.

Bekleme süresi daha önceki literatürler dikkate alınarak seçilmiştir. 1, 2, 5 saat süreyle piroliz işlemleri yapılabilir. Yapılan araştırmalarda optimum sonuç 2 saat olarak görüldüğünden, yapılan çalışmada 2 saat piroliz süresi seçilmiştir.

Yapılan literatür çalışmalarından biri aşağıdadır [30].

Şekil 3.5'de, 1 saat ve 2 saat boyunca 600 °C'da pirolizden sonra 3.5 g PVA ve 3.5 g H₃BO₃'den sentezlenen bir PVBO ön hammaddesinin XRD paternlerini karşılaştırılmaktadır.



Şekil 3.5. Ar atmosferinde 600 °C'de 1 saat ve 2 saat süreyle pirolize edilmiş PVBO'nun (3.5 g PVA: 1 g H₃BO₃) XRD paterni[30]

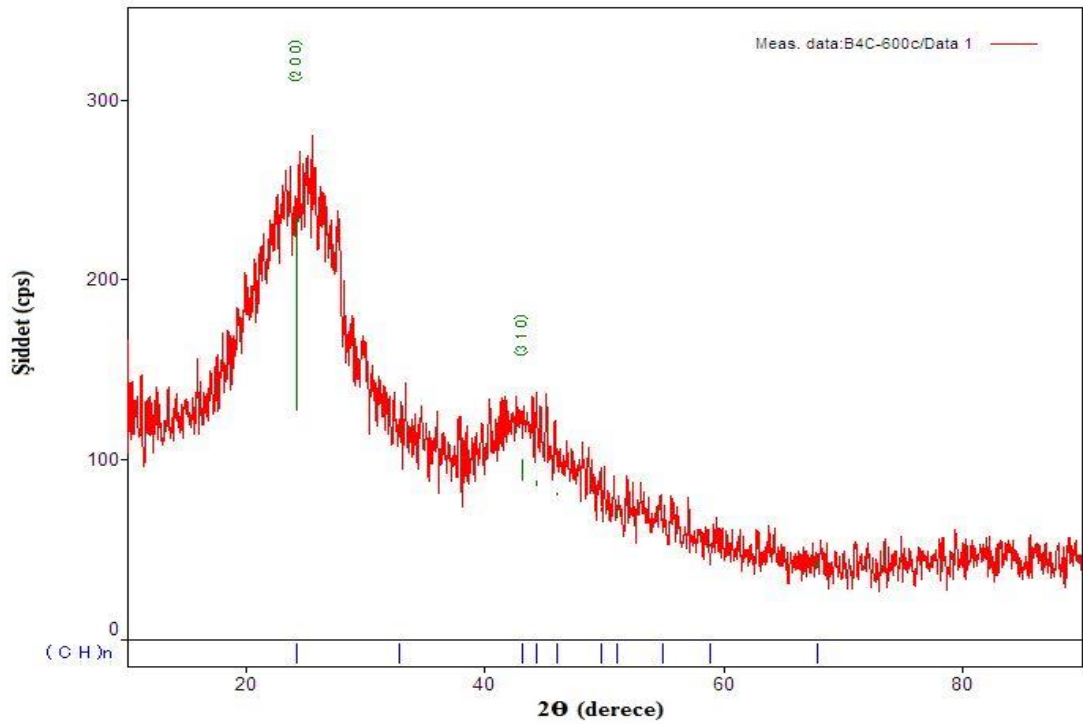
Şekil 3.5, 1 saat boyunca piroliz PVBO'nun amorf bir ön hammaddeye neden olduğunu gösterir. Bunun nedeni, komple reaksiyonun gerçekleşmesi ve hala polimer zincirlerinin mevcut olmasıdır. 2 saat boyunca pirolizden sonra gösterilen pikler 15, 28, 29 derecelik açılarda meydana gelir. Bu pikler B₄C oluşumuna tekabül eder. Bu sonuçlar, 2 saatlik bekletme süresinin gerekli olduğunu göstermektedir [30].

Yapılan araştırmalarda ve bu çalışmada PVBO ön hammaddelerinin XRD paternlerinin analizi, optimum sıcaklığın 600 °C olduğunu ve optimum bekletme süresinin 2 saat olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar, Yanase ve arkadaşlarının çalışmasını desteklemektedir [8]. Az miktarda serbest karbon bulunan B₄C elde etmek için, 2 saat boyunca 600 °C'de PVBO pirolize edildi, ardından numuneler 1300 °C'de ve 1400 °C'de 5 saat süreyle ısıl işlemden geçirildi. Bu nedenle, bu piroliz koşulu, aynı PVBO bileşimlerinin, bor karbürünün üretilip üretilmediğini

görmek için yükseltilmiş sıcaklıklara ısıl işleme tabi tutulmadan önce kullanılacaktır.

3.2.3. Piroliz Edilmiş PVBO'nun XRD Analizi

Şekil 3.6 da argon gazı altında 2 saat süreyle 600 °C'de piroliz edilen PVA ve borik asit içeriğinden meydana gelen PVBO ön hammaddesi XRD paternlerini göstermektedir.



Şekil 3.6. Argon gazı altında 2 saat süreyle 600 °C sıcaklıklarda pirolizden sonra PVA ve borik asitten üretilen PVBO ön hammaddesi XRD paterni.

Şekil 3.6'da pikler 25 ve 45 derecelik açılarda meydana gelir. Bu pikler B_2O_3 oluşumuna karşılık gelir. XRD kalıpları, PVBO doğru koşullar altında pirolize edildiğinde kristalin bor oksidi (B_2O_3) meydana getirdiğini göstermektedir. Pirolize edilmiş PVBO ön hammaddesi, Şekil 3.6'da gösterildiği gibi yüksek sıcaklıklarda ısıl işlem gördüğünde, B_4C ve serbest karbon gibi karbon içerikli faz üretir. Bu nedenle, ön hammaddesinin B_2O_3 'e ek olarak XRD paterninde (Şekil 3.6) görünmediği için amorf karbon içerdiği sonucuna varılabilir. Sonuç,

PVBO'yu pirolize ederek bor karbürü üretmek için gerekli olan bor oksit ve karbonun oluşumuyla sonuçlandığını gösterir.

XRD sonucu, PVBO bileşimlerinin aynı bor oksit fazlarına neden olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, PVA'daki bir artış, bor oksit piklerinin yoğunluğunda bir azalmaya neden olacağı araştırmacıların testlerinde görülmüştür. Bunun nedeni, daha düşük PVA miktarı, pirolizden sonra daha düşük karbon miktarı ile sonuçlanır ve bu nedenle, B_2O_3 daha yüksek bir miktara sahip olacaktır. Bu durum, yapılan bu çalışmadaki C / B_2O_3 molar oranının sonuçlarını desteklemektedir; bu, PVA sonuçlarında karbonun bor oksit artışına sebep olduğuna işaret etmektedir [30].

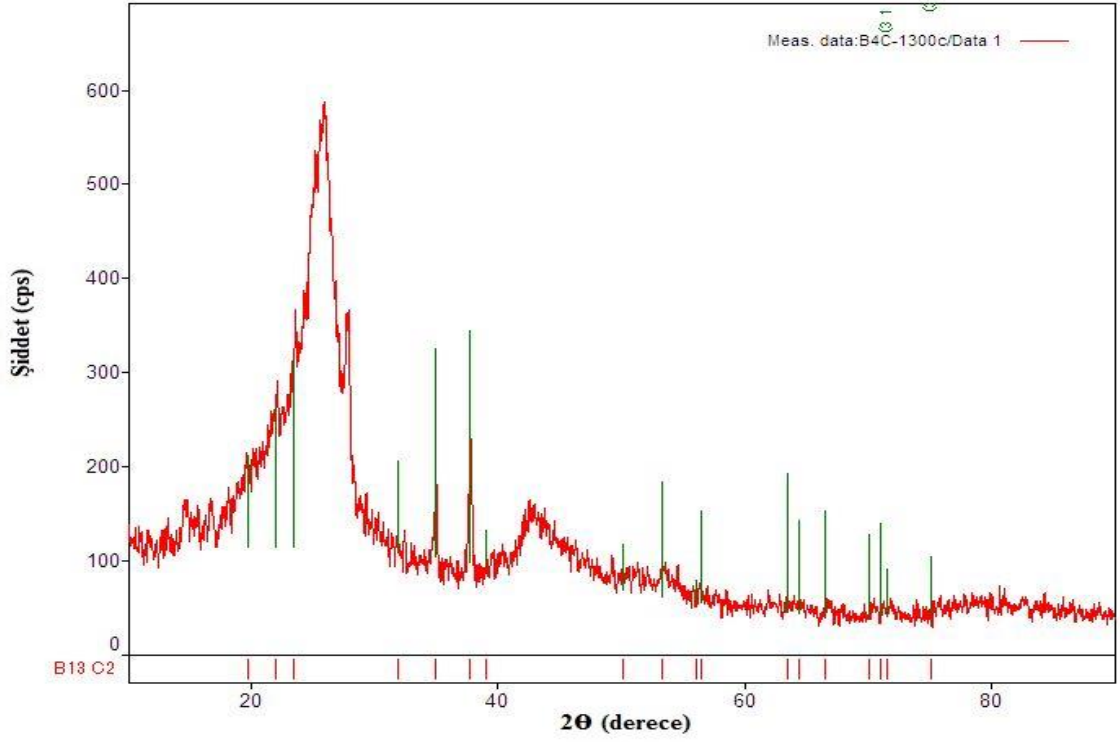
PVA içeriği bor oksit içeriğine kıyasla çok yüksek olduğunda, 2 saat süreyle 500 °C, 600 °C ve 700 °C'de pirolizden sonra PVA amorf durur. Bu durum, PVBO ön hammaddesinin polimer zincirlerinin 700°C lik yüksek sıcaklıklarda dahi tamamen parçalanamamış olmasından kaynaklanmaktadır. Bunun nedeni, PVA oranının artmasıdır. Tepe açısında genişleme olur, bu da bir grafit karbon fazının oluşumuna atfedilir ve bu nedenle polimerin karbonlaşmasının başladığını gösterir [24].

3.3. Isıl İşlem

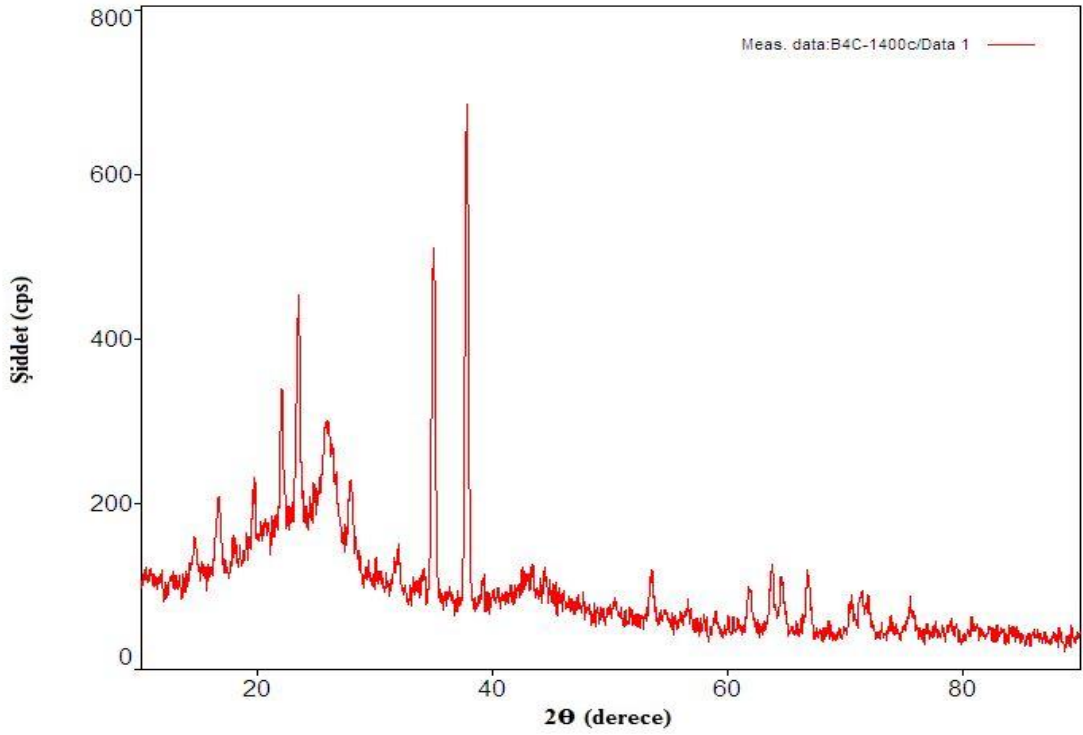
3.3.1. PVBO'nun Farklı Sıcaklıkta Isıl İşlem Görmüş Numunelerin XRD Analizi

Şimdiye kadar yapılan sonuçlar göstermiştir ki, PVA ve H_3BO_3 'ün bir yoğunlaşma reaksiyonunda karıştırılması ve bu numunenin doğru koşullar altında pirolize edilmesi, karbon ve bor oksitten oluşan bir ön hammaddesinin elde edilmesini sağlamıştır. Daha önceki çalışmalar [8, 23, 42], bu elementlerin, daha sonra, bir karbotermal indirgeme yöntemi ile bor karbür elde etmek üzere ısıyla muamele edilebileceğini göstermiştir. Amaç, düşük sıcaklıklarda B_4C stoikiometrisi ve az miktarda serbest karbon içeren bir bor karbür toz elde etmektir [26].

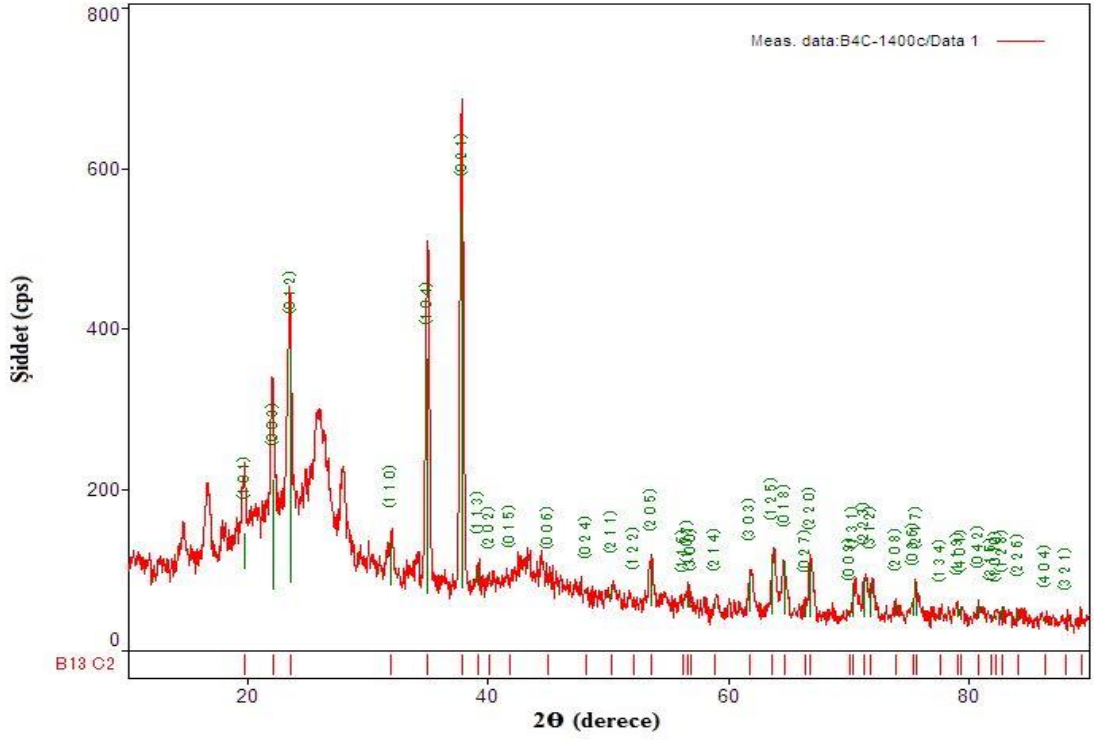
Optimum piroliz koşullarını kullanarak aynı PVA ve H_3BO_3 bileşimleri daha sonra 1300 ve 1400 °C'de 5 saat süreyle ısıl işleme tabi tutulmuştur. Elde edilen ürün XRD kullanılarak analiz edilerek ve sonuçlar aşağıda Şekil 3.7 gösterilmiştir.



a) 1300 °C'deki B₁₃C₂ XRD paterni



b) 1400 °C'deki B₄C XRD paterni



c) 1400 °C'deki B₁₃C₂ XRD paterni (pikler ayrıntılı)

Şekil 3.7. 600 °C'de 2 saat pirolize edilmiş ve 1300 °C'de ve 1400 °C'de 5 saat boyunca Argon gazı altında ısıl işleme tabi tutulmuş PVBO'nun XRD paternleri.

Şekil 3.7, 1300 °C'de reaksiyonun kısmen gerçekleşmediğini göstermektedir. XRD paterni, hala sadece bor oksit pikleri olduğunu gösterir. Bununla birlikte, bu bileşim Şekil 3.7'de gösterildiği gibi 1400 °C'ye kadar ısıtıldığında, bor karbür oluşmaya başlar. XRD grafiği, bazı bor karbürün numunede B₁₃C₂ ve B₄C stoikiometrisi ile üretildiğini göstermektedir. Grafik, ayrıca bor oksidin hala mevcut olduğunu ve tam reaksiyonun gerçekleşmediğini gösterir. İki XRD paterni karşılaştırıldığında, sıcaklıktaki artışın reaksiyonu arttırdığını ve bor karbür oluştuğunu gösterir.

Bu koşullar, başka araştırmacılar [8] tarafından yapılan çalışmayı tekrarlarlar ki, düşük serbest karbonlu B₄C oluşumuyla sonuçlandığını bulmuşlardır. Şekil 3.8 gösterilen sonuçlar, başka araştırmacıların bulgularından farklıdır. Bu, farklı C / B₂O₃ molar oranından dolayı olmuştur.

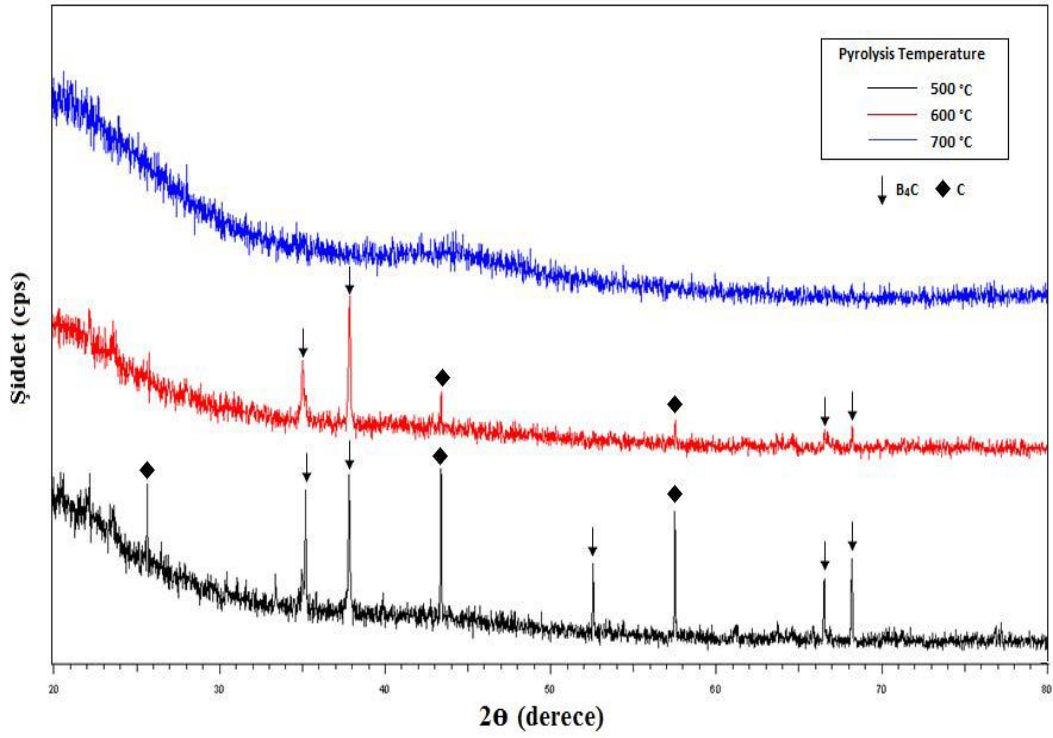
Bu çalışmada, 1300 °C'de bazı reaksiyonların gerçekleştiğini, bununla birlikte bor karbürün oluşumuna neden olduğunu bulunmuştur. Grafik, $B_{13}C_2$ ve B_4C oluşumunda bor karbürün varlığını, yüksek miktarda serbest karbon ve reaksiyona girmemiş B_2O_3 'ün küçük bir oranını göstermektedir. Bunun nedeni, reaksiyonun gerçekleşmesi için yeterli sıcaklığa ulaşılmamıştır. Ayrıca B_2O_3 oranının yüksek olmasından kaynaklanmaktadır.

Kompozisyon 1400 °C'ye ısıtıldığında bor karbür (B_4C), karbon ve az miktarda bor oksit elde edilir. Toz örneğinde $B_{25}C$ varlığına ilişkin herhangi bir belirti yoktur. Sıcaklık artışı olduğunda, reaksiyonda bir artış olur, ancak reaksiyona giren bor karbürdeki bor miktarı da azalır. Bu, sıcaklığın artırılmasının, ısı işlem süreci boyunca buharlaştırma yoluyla borun daha fazla kaybına neden olduğunu gösterir.

3.3.2. Literatürde Isıl İşlem Edilmiş Numunenin XRD Analizi

Isıl işlem süresini ve bunun B_4C üretimindeki ve serbest karbon etkilerini araştırmak önemlidir.

Şekil 3.8, 2 saat boyunca 500, 600 ve 700 °C'de pirolize edilmiş PVBO ön hammaddelerinin bir mukayesesi olduğunu, bunu müteakiben 1400 °C'de 5 saat süreyle ısıyla muamele gördüğünü göstermektedir.

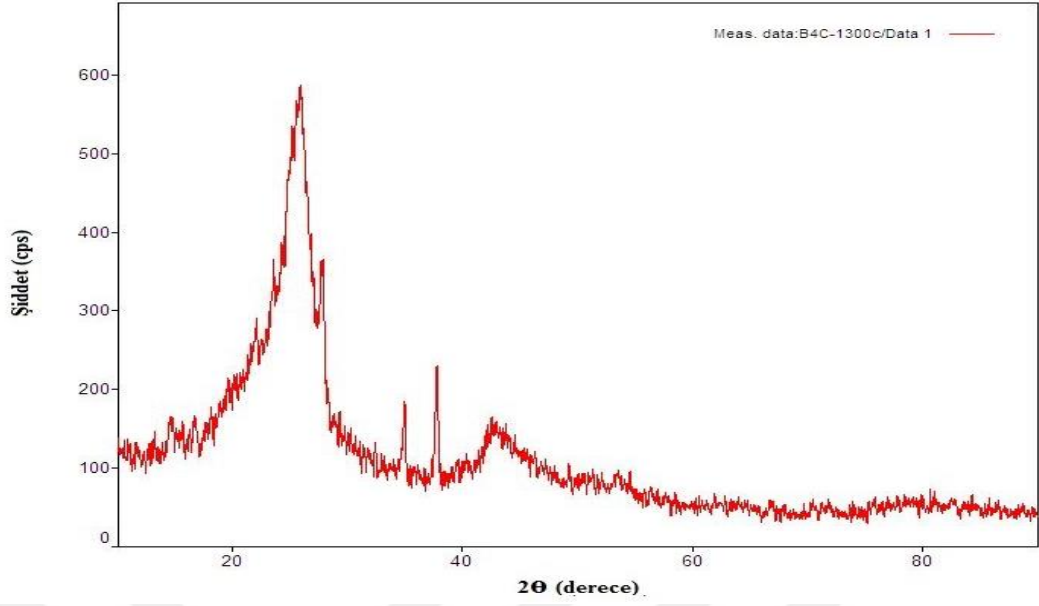


Şekil 3.8. Argon gazı altında 500, 600 ve 700 °C'de pirolize PVBO'nun XRD paternleri [30]

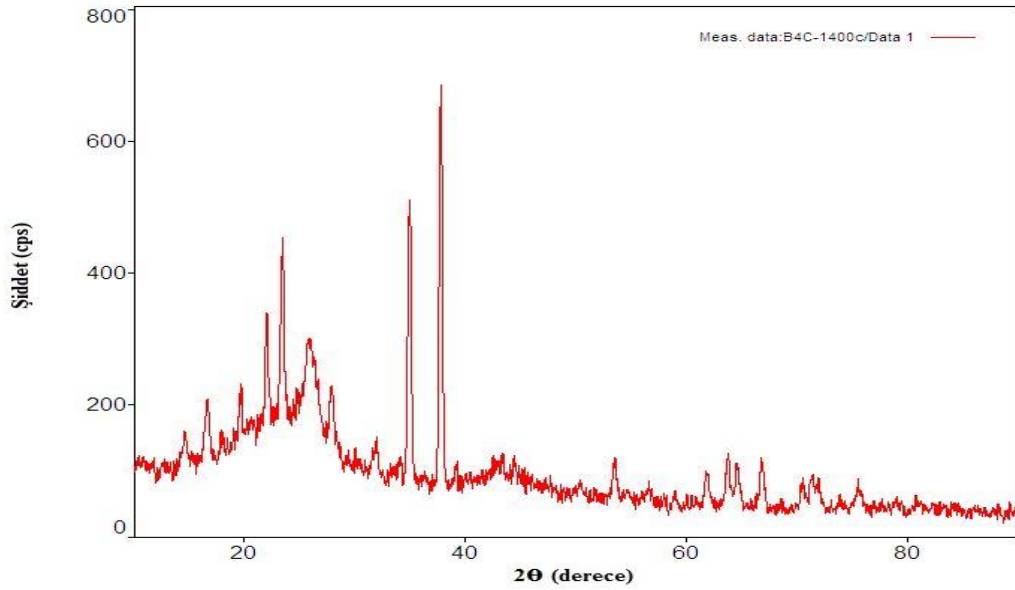
Şekil 3.8, 500 °C'de pirolize edilen ön hammaddeyi, B_4C ve C piklerini, ayrıca B_2O_3 piklerini sergilemektedir. Bu B_2O_3 , 600 °C'de pirolize edilen ön hammaddesi içinde mevcut değildir. Bu nedenle, 500 °C'deki pirolizin ve ısı işleminin tam reaksiyon gerçekleşmesini sağlamadığı sonucuna varılabilir. Bunun nedeni, polimer zincirlerinin 500 °C'de yoğunlukta tam olarak parçalanmasının meydana gelmemesi olabilir. Numune 700 °C'de pirolize edildiğinde ve ısıyla muamele edildiğinde amorf halde kalır. Bu yüksek sıcaklık nedeniyle piroliz sırasında kaybedilen yüksek bir miktara bağlı olabilir. Bu, amorf karbonun yüksek bir oranına neden olur ve bu nedenle hiçbir reaksiyon gerçekleşmez ve bor karbür üretilmez [30]. Sonuçlar optimum piroliz sıcaklığının 600 °C olduğunu göstermektedir.

3.3.3. Farklı Isıl İşlem Sıcaklıklarında XRD Analizi

Şekil 3.9, Ar gazı akışı altında 1300 ve 1400 °C'de 5 saat ısı işlem uygulanmış örnekleri karşılaştırmaktadır.



a) 1300 °C'deki B₄C XRD paterni



b) 1400 °C'deki B₄C XRD paterni

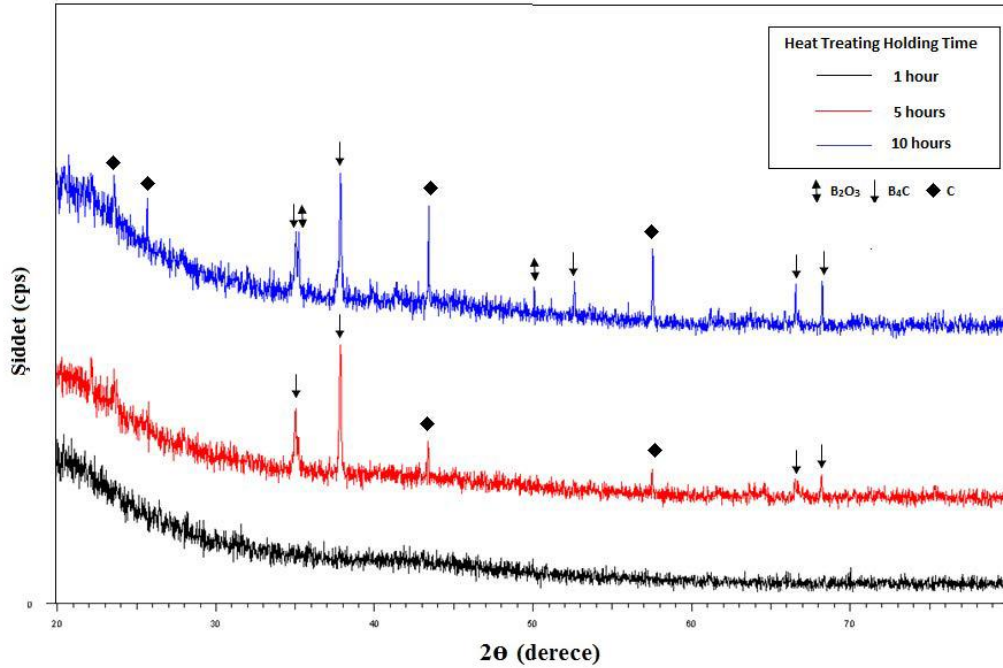
Şekil 3.9. 2 saat boyunca 600 °C'de pirolize edilen PVBO'nun Argon gazı altında 5 saat boyunca a) 1300 ve b) 1400 °C'de ısıl işlem uygulanmış XRD paternleri

1300 °C'de komple reaksiyon gerçekleşmiştir ve B₄C ve karbon pikleri oluşmuştur. Benzer bir patern, numune 1400 °C'de ısıtıldığında gösterilir, ancak serbest karbon miktarında bir düşüş vardır. Bu, sıcaklığın artırılmasının reaksiyonu arttırdığını ve artık karbondaki bir azalmaya neden olduğunu gösterir. Bununla birlikte, sıcaklık fazla artarsa oksidasyona neden olabilir. Grafik B₄C,

karbon ve B_2O_3 piklerini sergilemektedir. Bunun nedeni, sıcaklığın yükselmesiyle reaksiyonun arttırması ve bor karbürü üretmek için bor ile reaksiyona girecek karbon bulunmaması olabilir. Bu durum bor oksidi bırakmasına neden olabilir. Daha yüksek bir sıcaklık kullanılırsa, PVA'da bir artış olması ve bu nedenle karbonda bir artış olması gerekecektir. Çalışmanın amacı düşük sıcaklık sentezini maliyetten tasarruf etmek için kullanmaktır, bu nedenle sonuçlar, bu bileşim için optimum ısıl işlem sıcaklığının $1300\text{ }^\circ\text{C}$ olduğunu ortaya koymaktadır.

3.3.4. Literatürdeki Farklı Isıl İşlem Süresinin XRD Analizi

Şekil 3.10'da, 1, 5 ve 10 saat boyunca $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ısıtılan PVBO ön hammaddelerini karşılaştırması verilmiştir.



Şekil 3.10. 2 saat boyunca $600\text{ }^\circ\text{C}$ 'de pirolize edilmiş PVBO'nun, ardından 1, 5 ve 10 saat boyunca $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ısıl işlem uygulanan karşılaştırmalı XRD paterni [30]

XRD paterni, 1 saat sonra hiçbir reaksiyon gerçekleşmediğini göstermektedir. 5 saat sonra reaksiyon tamamlandı. Bu olay, bor karbürünün oluşmasında, bor oksitinin karbon ile reaksiyona girmesi için yeterli süre verilmesi gerektiğini ve birkaç saat boyunca ısıtmaya ihtiyaç duyduğunu gösterir. XRD grafiği, 10 saat ısıtmanın B_4C 'ye neden olduğunu, artmış miktarda serbest karbon ve bor oksit

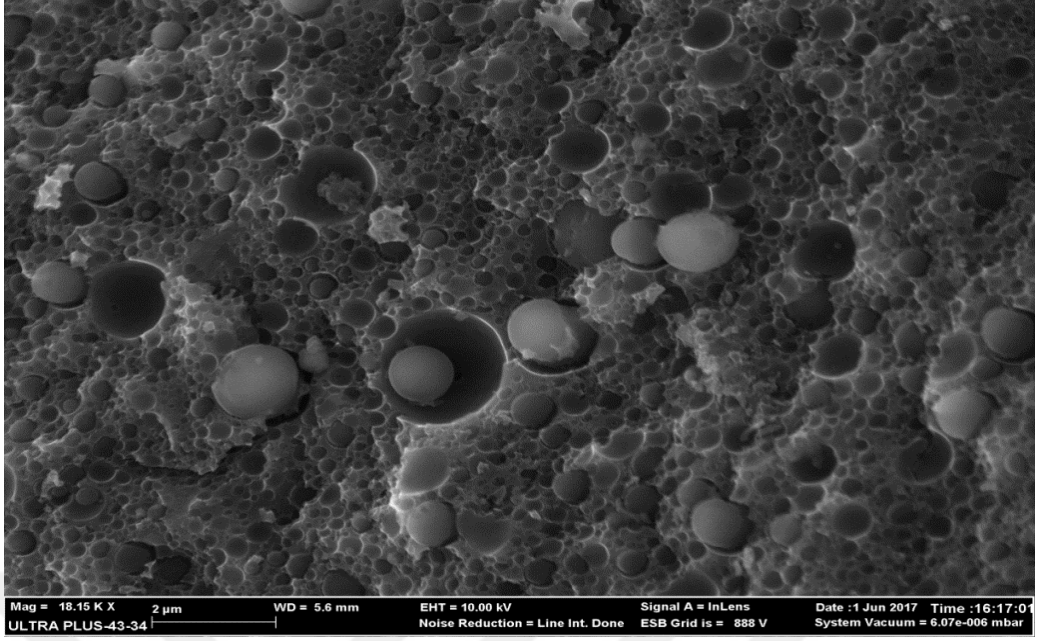
oluşmaya başladığını göstermektedir. Serbest karbondaki artış oksidasyonun oluşumuna bağlı olabilir. XRD paterni bor oksit piklerini gösterir ve bu da kalan karbona ve dolayısıyla artık karbon artışı miktarına neden olur [30].

3.3.5. En Uygun Isıl İşlem Parametreleri

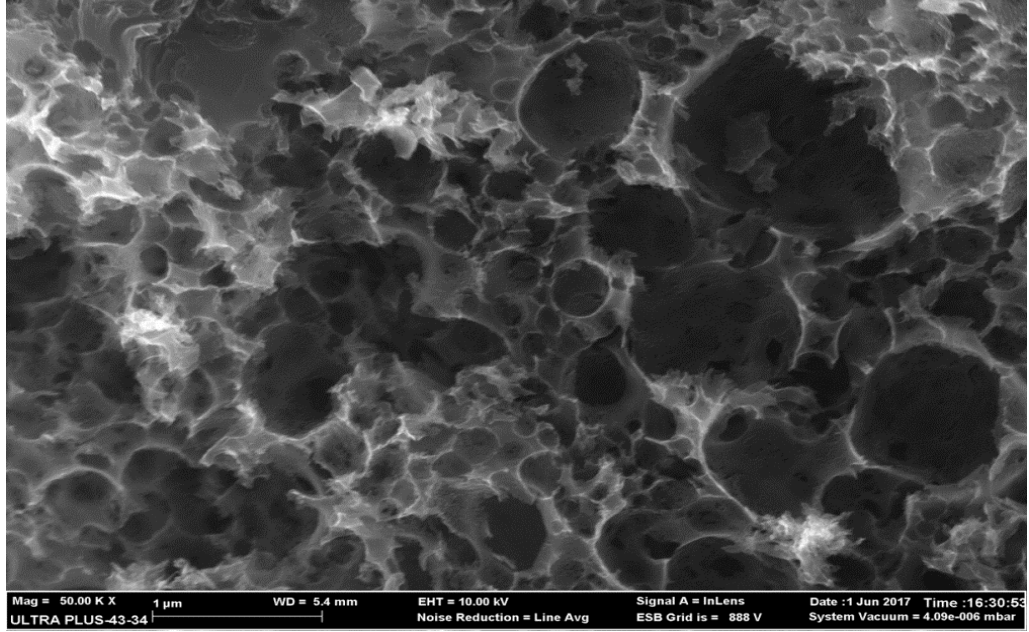
Yapılan testlerde ve literatürdeki çalışmalarda elde edilen XRD sonuçları, B_4C 'ün stoikiometrisi ve az miktarda artık karbon ile bor karbür tozunun üretilmesi için optimum koşulların, 100 g PVA'nın bir yoğunlaşma reaksiyonunda 80 g H_3BO_3 ile karıştırılması, numunelerin 600 °C'de 2 saat piroliz edilmesiyle ve ardından 1300 °C'de 5 saat süreyle ısıl işlem yapılmasıyla üretildiğinin uygun olduğunu göstermektedir.

3.4. Morfolojik İncelemeler

Piroliz işlemi sonucu ve 1400 °C de Ar atmosferi altında 5 saat süre ile yapılan ısıl işlem sonunda elde edilen numunelerin morfolojik incelemeleri SEM ile yapılmış ve görüntüler Şekil 3.11 da verilmiştir. Şekil 3.11.a da 600 °C de piroliz işlemi sonucunda süngerimsi bir yapı elde edilmiştir. Yapıda bulunan beyaz küresel partiküllerin H_3BO_3 olduğu yapıyı sıcak su ile yıkandığında bunların yok olduğu literatürde[8] bildirilmiştir. Piroliz aşamasında bulunan bu partiküller 1400 °C de yok olduklarını Şekil 3.11.b de görmek mümkündür. Ayrıca 1400 °C de yapı biraz daha gözenekli hale gelmiş ve partiküller yok olmuştur.



a) 600 °C'de pirolize edilme sonucunda oluşan yapının SEM görüntüsü



b) 1400 °C'de ısıtım sonrası SEM görüntüsü

Şekil 3.11. 600 °C'de 2 saat süreyle pirolize edilmiş ve 1400 °C'de 5 saat süre ısıtım işlem edilmesi ile elde edilmiş bor karbürün SEM görüntüleri

Morfoloji analizleri bor karbürün üretildiğini ve homojen B₄C yapısını göstermektedir.

4. SONUÇLAR

Bu çalışma, ticari olarak üretilen bor karbürünün yavaş ve düzgün olmayan ısıtma, kimyasal kirlilikler ve müteakip işleme komplikasyonları nedeniyle düşük sıcaklıklarda bir polimer ön hammaddesinden B₄C üretimini araştırmıştır. Çalışmanın amacı, B₄C stoikometresi ve az miktarda serbest karbon ile düşük maliyetli bir bor karbür tozu üretmektir. Bu çalışmada bor karbür polivinilalkol ve borik asitten çıkılarak sol-gel yöntemi ile başarılı bir şekilde elde edilmiştir. 600 °C de pirolize edilmiş ve bu elde edilen piroliz ürünü değişik sıcaklıklarda (1200 °C, 1300 °C ve 1400 °C) argon atmosferi altında ısıtma işlemi tabii tutulmuş sonuçlar FT-IR ve XRD ile doğrulanmıştır. Buna göre 1300 °C de yapılan ısıtma işlemi en fazla B₄C oluşumu sağlanmıştır. TGA termogramları incelendiğinde 1300 °C de ısıtma işlemi görmüş numuneler en az kütle kaybına uğradığı gözlemlenmiştir. N₂ atmosferi altında yapılan TGA analizinde 1400 °C de bor nitrid oluştuğunu kütle kaybındaki değişimden gözlemek mümkündür. Bu çalışmada 1300 °C ısıtma işlemi sıcaklığında elde edilen B₄C'ün termal olarak daha kararlı olduğu söylenebilir.

4.1. En Uygun Koşullar

Düşük miktarda serbest karbon ile B₄C 'nin sentezi için optimum koşullar, aşağıdakilerle elde edildi:

- 100g PVA ve 80g H₃B₃O₃, bir dehidrasyon yoğunlaşma reaksiyonunda birlikte karıştırılarak polivinilborat (PVBO) oluşturuldu.
- PVBO, Argon gazı altında 10 °C/dakika ısıtma hızında 600 °C'de 2 saat süreyle pirolize edildi. Bu elementler bor oksit ve karbon ile sonuçlandı.
- Pirolize edilmiş numune, Argon gazı altında 10 °C/dakika ısıtma hızında 1300 °C'de 5 saat ısıtıldı.
- Nihai ürün, nispeten düşük miktarda serbest karbon içeren B₄C olarak elde edildi.

4.2. Piroliz

- Piroliz sırasında PVBO üç aşamada parçalanır:
 - Aşama 1- Polimer yan gruplarının ve uçucu ürünlerin ortamdaki uzaklaşması.
 - Aşama 2 - Polimer omurgasının kısmen parçalanması.
 - Aşama 3 - Kalan polimer zincirinin tamamen bileşenlere ayrılması.
- Piroliz 500°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ve en az 2 saat süreyle beklemelidir. 600 °C ideal sıcaklıktır.
- Sıcaklığın artırılması, polimer zincirinin parçalanmasını teşvik eder.
- Tam reaksiyon oluşması için yeterince uzun bekleme süresine ihtiyaç vardır.

4.3. Isıl İşlem

- Sıcaklığın artırılması reaksiyona katkıda bulunur.
- Reaksiyon elde etmek ve B₄C ile sonuçlanabilmesi için 5:4'e yakın bir PVA / B₂O₃ molar oranı uygun olduğu bu çalışmada görülmüştür.
- Tam reaksiyonun oluşması için minimum ısıl işlem sıcaklığı 1300 °C ve minimum bekleme süresi 5 saat olmalıdır.

Çalışma, bir polimerik ön hammaddesinden B₄C tozunun üretilmesinin mümkün olduğunu göstermektedir. Bu yöntemin avantajları, düşük sıcaklıkta ısıl işlem ve düşük malzeme maliyetidir. Bununla birlikte, bu yaklaşımın en büyük dezavantajı, kalıntı karbon minimize edilmiş olmasına rağmen tamamen kaldırılmadığıdır. Bu yöntem yerine alternatif metotlar getirilmeden önce ticari olarak B₄C üretilebilirliği daha fazla araştırılması gereklidir.

Bu çalışmada kullanılan proses pirolizleme ve numunenin tek bir ısıl işlem kademesiyle iyileştirilebilir. Bu işlem adımı azaltacak ve bu nedenle toplam maliyeti azaltacaktır. PVBO örneğini 2 saat boyunca 600 °C'de tutarak ve aynı numune 5 saat boyunca 1300 °C'ye ısıtarak proses azaltılmış ve maliyet düşürülmüştür.

4.4. Kalıntı Karbonun Azaltılması

Son B₄C ürünüde kalan artık karbonun azaltılması için potansiyel bir yöntem araştırmacılar [67] tarafından gösterilmiştir. Bu çalışma, karbonun hidrojen gazı uygulanarak başarıyla uzaklaştırılabileceğini gösterir. Bu nedenle, bu çalışmanın ileriki çalışması, pirolize olmuş numunenin argon atmosferi yerine akıcı bir hidrojen atmosferinde ısıtılması olabilir.

4.5. Tozun Yoğunlaştırılması

Bu çalışmada üretilen B₄C tozunu ticari olarak üretilen B₄C ile karşılaştırmak için özelliklerin karşılaştırılması gerekir. Bu nedenle, tozun bir sinterleme yardımının eklenmesiyle birlikte sıcak presleme veya sıcak izostatik presleme gibi dış basınç uygulayarak yoğunlaştırılmalıdır. Az miktarda artık karbon, sinterleme yardımcısı olarak işlev gördüğü için, yoğunlaştırma işlemi sırasında faydalı olarak görülebilir. Karbonun B₄C tozunun oksit tabakasını azaltabileceğini ve bu nedenle sinterlemeyi teşvik ettiğini ve tane büyümesini engellediğini bilinmektedir. İncelenebilecek diğer sinterleme yardımcıları arasında karbür veya borür katkı maddeleri olabilir. Bunların, tane inceliği ile B₄C 'nin eğilme direnci ve kırılma tokluğunu arttırdığı bulunmuştur [30].

4.6. Farklı Kaynak Kullanma

B₄C sentezi için karbon kaynağı olarak bir polimer ön hammaddesi araştırılmıştır. Mevcut sonuçları doğrulamak ve bu bulguları farklı değişkenler araştırarak artıracak alternatif polimerlerin (örneğin sitrik asit, glukoz, gliserin) daha fazla incelenmesi gerçekteştirilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Pierson, H.O., (1999). Handbook of Chemical Vapor Deposition Principles, Technology and Applications, 2nd Edition, Noyes Publications, New Mexico, USA
- [2] McColm, I.J., (1990). Ceramic Hardness, Plenum Press, New York, USA.
- [3] Khanra, A.K., (2007). Production of boron carbide powder by carbothermal synthesis of gel material. Bulletin of Materials Science, 93-96.
- [4] Emin, D., Aselage, T. L., Switendick, A. C., B. Morosin, and C. L. Eckel, (1990). Boron-Rich Solids, AIP, New York.
- [5] Schwetz, K.A., Grellner, W., Lipp, A., (1986). Mechanical properties of HIP-treated sintered boron carbide. Inst. Phys. Con. Series No. 75, Chapter 5, pp. 413-426.
- [6] Bougoin, M., Thevenot, F., (1987). Pressureless sintering of boron carbide with an addition of polycarbosilane. Journal of Materials Science, Volume 22, Issue 1, pp 109–114
- [7] Alizadeha, A., Taheri, E., Ehsani, N., (2004). Synthesis of boron carbide powder by a carbothermic reduction method. Journal of the European Ceramic Society, 24, 3227–3234.
- [8] Yanase, I., Ogawara, R., & Kobayashi, H. (2009). Sythesis of boron carbide powder from polyvinyl borate precursor. Materials Letters, 91-93.
- [9] Cho, N., (2006). Processing of Boron Carbide. Doktora Tezi, Georgia Institute of Technology, Atlanta, USA, 10.
- [10] Suri, A.K., Subramanian, C., Sonber, J.K., Murthy, T.S.R.Ch., (2010). Synthesis and Consolidation of Boron Carbide: a review. Journal International Materials Reviews, Volume 55, 4-39.

- [11] Reynaud, S., (2010). Fabrication and characterization of carbon and boron carbide nanostructured materials. MRes Thesis, Graduate School-New Brunswick, University of New Jersey, NJ, USA, 38-64.
- [12] Akarsu C., (2009). Titanyum Diborür Katkılı Sıcak Preslenmiş Bor Karbür Silisyum Karbür Kompozitlerinin Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü., İstanbul.
- [13] Bouchacourt, M., Thevenot, F., (1985). The correlation between the thermoelectric properties and stoichiometry in the boron carbide phase $B_4C-B_{10.5}C$. Journal of Materials Science, 20 1237-1247
- [14] Domnich, V., Reynaud, S., Haber, R.A., ve Chhowalla M., (2011), Boron Carbide: Structure, Properties, and Stability under Stress, J. Am. Ceram. Soc. 94, 3605-3628.
- [15] Jiménez, I., Sutherland, D. G. J., van Buuren, T., Carlisle, J. A., and Terminello, L. J., (1998). Photoemission and x-ray-absorption study of boron carbide and its surface thermal stability Physical Review B, 57, 20.
- [16] Kwei, G.H., Morosin, B., (1996). Structures of boron rich boron carbides from neutron powder diffraction: implications for the nature of the Inter-icosahedral chains. The Journal of Physical Chemistry 100, 8031–8039.
- [17] Kirkpatrick, R.J., Aselage, T., Phillips, B.L., Montez B., (1991). 11B and 13C NMR spectroscopy of boron carbides. AIP Conf. Proc. 231, 261.
- [18] Emin, D., (1987). Icosahedral Boron-Rich Solids. Physics Today, vol. 40, p. 55.
- [19] Simeone, D., Dubuisson, C.P., Baldinozzi, G., Gervais, C, Maquet, J., (2000). Study of boron carbide evolution under neutron irradiation by Raman spectroscopy. Journal of Nuclear Materials 277.
- [20] Ma, R., Bando, Y., (2002). Investigation on the Growth of Boron Carbide Nanowires. Chem. Mater.,14, 4403-4407.

- [21] Emin, D., (1988). Structure and single-phase regime of boron carbides. *Physical Review B*, 38, 6041.
- [22] Vojteer, N., Hillebrecht, H., (2006). $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{C}_2$ and $\text{LiB}_{13}\text{C}_2$: Colorless Boron-Rich Boride Carbides of Lithium. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45, 165 –168
- [23] Bouchacourt, M., Thevenot, F., (1981). Analytical Investigations in The B-C System. *Journal of the Less-Common Metals*, 82, 219 – 226
- [24] Michalczyk, M.J., Farneth, W.E., Vega, A.J., (1993). High-Temperature Stabilization of Cross-Linked Siloxanes Glasses. *Chemistry of Materials*, 5-12.
- [25] Fathi A., Ehsani N. , Rashidzadeh M., Baharvandi H., Rahimnejad A. (2012). Synthesis of Boron Carbide Nano Particles Using Polyvinyl Alcohol and Boric Acid Ceramics-Silikáty 56, (1) 32 - 35
- [26] Caminoa, G., Lomakinb, S.M., Lazzaria, M., (2001). Polydimethylsiloxane thermal degradation Part 1. Kinetic aspects. *Polymer* 42, 2395–2402
- [27] Bridgwater, A.V., Meier, D., Radlein, D., (199). An overview of fast pyrolysis of biomass. *Organic Geochemistry* 30, 1479-1493.
- [28] Schiavon, M.A., Yoshida, I.V.P., (2004). Ceramic matrix composites derived from CrSi_2 -filled silicone polycyclic network. *Journal of Materials Science*, Volume 39, Issue 14, pp 4507–4514
- [29] Jung, C.H., Lee, M.L., Jung, K.C.J.,(2004). Preparation of carbon-free B_4C powder from B_2O_3 oxide by carbothermal reduction process. *Materials Letters* 58, 609-614.
- [30] Murray, P., (2011). Low Temperature Synthesis of Boron Carbide Using a Polymer Precursor Powder Route, MRes Thesis, University of Birmingham, Birmingham, UK.
- [31] Znaidi, L., (2010). Sol–gel-deposited ZnO thin films: A review. *Materials Science and Engineering B*, 174, 18–30.

- [32] Niederberger, M., Pinna, N., (2009). Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents : Synthesis, Formation, Assembly and Application. 1th Edition, Springer Dordrecht Heidelberg London, New York, USA.
- [33] Livage, J., (1997). Sol-gel processes, Current Opinion in Solid State & Materials Science, Volume 2, Issue 2, 132-138.
- [34] Brinker, C.J., Scherer, G.W., (1989). Sol-gel science - the physics and chemistry of sol- gel processing, Academic Press, New York, USA.
- [35] Maruszewski, K., Strek, W., Jasiorski, M., et al., (2003). Technology and Applications of Sol-Gel Materials. Radiation Effects & Defects in Solids, 158, 439–450.
- [36] Livage, J., Beteille, F., Roux C., et al., (1998). Sol- Gel Synthesis Of Oxide Materials. Acta mater.,46, 3, 743-750.
- [37] Lev, O., Tsionsky, M., Rabinovich, L., Glezer, V., Sampath, S., Pankratov, I., Gun, J., (1995). Organically Modified Sol-Gel Sensors. Analytical Chemistry, Vol. 67, No. 1.
- [38] Mackenzie, J.D., Bescher, E.P., (2007). Chemical Routes in the Synthesis of Nanomaterials Using the Sol–Gel Process. Acc. Chem. Res., 40 (9), 810–818.
- [39] Pierre, A.C., (1998). Introduction to Sol-Gel Processing, Kluwer Academic Publishers, 2nd Edition, Boston, Dordrecht, London, USA.
- [40] Zuppiroli, L., Lesueur, D., (1989).Modelling the swelling and microcracking of boron carbide under neutron irradiation. Philosophical Magazine A, Volume 60.
- [41] Kakiage, M., Tahara, N., Yanase, I., & Kobayashi, H. (2011). Low-temperature synthesis of boron carbide powder from condensed boric acid-glycerin product. Materials Letters, 1839-1841

- [42] Tahara, N., Kakiage, M., Yanase, I., Kobayashi, H., (2013). Effect of addition of tartaric acid on synthesis of boron carbide powder from condensed boric acid–glycerin product. *Journal of Alloys and Compounds*, 573, 58-64.
- [43] Bougoin, M., Thevenot, F., (1987). Pressureless sintering of boron carbide with an addition of polycarbosilane. *Journal of Materials Science*, 22, 109-114
- [44] Sudoh, A., Konno, H., Habazaki, H., Kiyono, H., (2007). Synthesis of boron carbide microcrystals from saccharides and boric acid. *Tanso*, Vol. 2007, No. 226 P 8-12.
- [45] Özyurt, D., (2012). Sıcak Filament Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi ile Karbon Nanotüp Yüzey Modifikasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, Türkiye,12.
- [46] Cholet, V., Herbin, R., Vandembulcke, L., (1990). Chemical Vapour Deposition of Boron Carbide From BBr₃-CH₄-H₂ mixtures in a Microwave Plasma. *Thin Solid Films*, 188, 143-155
- [47] Lee, K.W., Harris, S.J., (1998). Boron carbide films grown from microwave plasma chemical vapor deposition. *Diamond and Related Materials* 7, 1539–1543
- [48] Weimer, A.W., Moore, W.G., Roach, R.P., Hitt, J.E., Dixit, R.S., (1992). Kinetics of carbothermal reduction synthesis of boron carbide. *Journal of the American Ceramic Society*, 2509-2514.
- [49] Oliveira, J.C., Conde, O., (1997). Deposition of boron carbide by laser CVD: a comparison with thermodynamic predictions. Physics Department. University of Lisbon, Campo Grande, Ed. CI, 1700 Lisboa, Portugal.
- [50] Shapoval, V.I., Zarutskii, I.V., Malyshev, V.V., Uskova, N.N., (1999). Current problems of the electrochemistry of titanium and boron. Synthesis of titanium diboride and titanium intermetallic compounds in ionic melts. *Russian Chemical Reviews*, 68:11, 925–936.

- [51] Thevenot, F., (1989). Formation of bonds between elements of group IVB (C, Si, Ge, Sn, Pb) and Group IIIB (B, Al, Ga, In, Ti). In *Inorganic Reactions and Methods*, Vol. 10, pp. 2–11.
- [52] Goller, G., Toy, C., Tekin, A. and Gupta, C.K., (1996). The production of boron carbide by carbothermic reduction. *High Temperature Materials and Process*, Volume 15, Issue 1-2.
- [53] Logan, K.V., Walton, J. D., (1984). TiB₂ Formation Using Thermite Ignition, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, Amer. Ceram. Soc., 5(7-8). 712.
- [54] Dünya Çelik Üretim Raporu Nisan 2017. <http://www.demircelik.com.tr/-1-9291-dunya-celik-uretim-raporu-nisan-2017.html> (25.05.2017)
- [55] Chen, M.W., (2005). Microstructural Characterization of Commercial Hot-Pressed Boron Carbide Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 88 [7] 1935–1942
- [56] Lionel Vargas-Gonzalez, L., Speyer, R.F., (2010). Flexural Strength, Fracture Toughness, and Hardness of Silicon Carbide and Boron Carbide Armor Ceramics. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 7 [5] 643–651.
- [57] Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü, Kurşun Geçirmez Bor Karbür Zırh <http://www.boren.gov.tr/tr/haber/kursun-gecirmez-bor-karbur-zirh>, 20 Aralık 2017
- [58] Li, D.J., Guruz, M.U., Bhatia C.B., Chung, , Y.Y., (2002). Ultrathin CN_x overcoats for 1 Tb/in². hard disk drive systems. *Applied Physics Letters*, 81, 6.
- [59] Deschka, S., Linke, J., Nickel, H., Wallura E., (1991). Performance of plasma sprayed B₄C coatings under high heat loads. *Fusion Engineering and Design* 18, 157-162.

- [60] Morosin, B., Aselage, T.L., Feigelson, R.S., (1987). Crystal Structure Refinements of Rhombohedral Symmetry Materials Containing Boron-Rich Icosahedra. Materials Research Society, Volume 97.
- [61] Selçuk Üniversitesi, İleri Teknoloji Araştırma Uygulama Merkezi Müd. https://www.selcuk.edu.tr/ileri_arge/birim/web/sayfa/ayrinti/5877/tr, (2017).
- [62] Mimar Sinan Güzel Sanatlar Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi, <http://www.msgsu.edu.tr/tr-TR/x-isininlari-kirinim-difraktometresi-xrd/2119/Page.aspx>, (2017).
- [63] Orta Doğu Teknik Üniversitesi, <http://merlab.metu.edu.tr/termogravimetrik-analiz-cihazı>
- [64] Türkay, A., (2017). Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Elektron Microscope – SEM), <http://www.nanokon.yildiz.edu.tr/nanoteknoloji/taramali-elektron-mikroskobu-scanning-elektron-microscope-sem/>, (2017).
- [65] Deril Kimya Laboratuvar Malzemeleri ve Dış Ticaret Ltd. Şti. <http://www.derilkim.com/urunler/analitik-cihazlar/ftir-spektrometresi/ftir-spektroskopi-nedir/>, (2015).
- [66] Das, M., Ghatak, S., (2012). Synthesis of boron nitride from boron containing poly(vinyl alcohol) as ceramic precursor. Bull. Mater. Sci., Vol. 35, No. 1, pp. 99–102
- [67] Bardelle, F., Warm,D., Nucl.J., (1992). Mechanism and kinetics of the uranium-plutonium mononitride synthesis Jurnal of Nuclear Materials, 188, 36-42.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : CELİL GÜLDAŞ
Doğum Yeri ve Tarihi : MALATYA / 10.01.1978
Yabancı Dili : İNGİLİZCE
E-Posta : cguldas@yahoo.com

Öğrenim Durumu

Derece	Bölüm/Program	Üniversite/Lise	Mezuniyet Yılı
Lise	Türkçe-Matematik	Konak Lisesi	1994
Üniversite	Metal Öğretmenliği	Marmara Üniversitesi	2000

İş Deneyimi

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2003-2010	Osmanlı Çelik San. Tic. Ltd. Şti.	Teknik Destek Yetkilisi
2010-...	Makine Takım End. A.Ş.	Isıl işlem Şefi