

BOR KARBÜR ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Ebru KARAÇAY

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

TEMMUZ 2008

ANKARA

Ebru KARAÇAY tarafından hazırlanan BOR KARBÜR ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. H. Canan CABBAR
Tez Danışmanı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

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

Prof. Dr. Süleyman TEKELİ
Metal Eğitimi Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. H. Canan CABBAR
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Nursel DİLSİZ
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Metin GÜRÜ
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Doç. Dr. Göksel ÖZKAN
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Tarih: 09/07/2008

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

Prof. Dr. Nermin ERTAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

Ebru KARAÇAY

BOR KARBÜR ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**(Yüksek Lisans Tezi)****Ebru KARAÇAY****GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ****Temmuz 2008****ÖZET**

Bor mineralleri insanlık tarihi boyunca kullanılmıştır. Bugün, dünya ölçüsünde bilimsel ve teknolojik gelişmelerin getirdiği çağdaş uygulamalara baktığımızda bor ürünlerinin 200'ü alternatifsiz olmak üzere 250'yi aşkın malzemede kullanıldığını görmekteyiz. Bu bakımdan, bor mineralinden hammadde girdisi olarak başlayan uygulama ve etkinlikler pek çok sektör ve teknoloji alanını yakından ve doğrudan ilgilendiren bir “tekno-ekonomik” unsur haline gelmiştir. Bor karbürün temel maddelerinden olan borun dünya rezervlerinin % 72'sinin Türkiye’de bulunması, rafine borların katma değerinin yüksek olması ve ülkemizin dünya teknolojik gelişmesinde yer alması için yapılan çalışma önemlidir.

Bu çalışmada bor karbür üretimi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bor karbürün yüksek sertliği, birçok kimyasal reaksiyona karşı dayanımı ve düşük yoğunluğu önemli özelliklerindendir. İçerik bakımından yaklaşık % 80 Bor ihtiva eden bor karbür yüksek ergime noktası, iyi kimyasal ve fiziksel kararlılığından dolayı nötronların absorbe edilmesinde etkin ve ekonomik kullanıma sahiptir. Bor karbür askeri araçlarda zırh plakaları, uzay mekikleri, kimyasal korozyon ortamları, nükleer sanayi gibi pek çok alanda kullanılır.

Sanayide Bor Karbür üretimi; 2600°C’de karbonlu direnç fırınında reaksiyona sokulması veya Susuz borik asit, grafit veya kok tozu ile ark ocağında birlikte

ergitilmesiyle elde edilmektedir. Bu çalışmada üretim için iki farklı giriş maddesi kullanılmıştır. İlk olarak borik asit ve polivinil alkol'den Sol-Jel tekniği ile elde edilen ara ürün 750°C'de azot gazı ortamında piroliz edilerek, bor karbür ön maddesi üretilmesi planlanmıştır. Deneysel çalışmada ilk olarak polimerden seramiğe dönüşüm esnasında polivinil alkol içeren borun termal bozunma prosesi ile 3 °C/min, 5 °C/min, 20 °C/min ısıtma hızlarında TGA ve DSC çalışmaları yapılmıştır. Piroliz esnasında bekleme sıcaklıklarının ve bekleme sürelerinin etkilerini incelemek üzere son seramik ürünün XRD, FTIR analizleri yapılmıştır. Azot gazı ortamında, 3 °C/min ısıtma hızında, 750 °C'de, 3 saat piroliz edilen ürünlerin bor karbür üretimine elverişli oldukları gözlenmiştir. Ayrıca sitrik asit ve borik asitten de bor karbür üretmek için çalışmalar yapılmıştır. Elde edilen numunelerin 3 °C/min, 5 °C/min, 10 °C/min, 20 °C/min ısıtma hızlarında TG-DTA, XRD analizleri yapılmıştır. 1400 °C'de argon gazı ortamında 2 saat bekleme süresinde ısıtılarak B₄C elde edilmiştir.

Bilim Kodu : 912.1.094
Anahtar Kelimeler : Bor karbür üretimi, bor karbür ve karakterizasyonu
Sayfa Adedi : 101
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. H. Canan CABBAR

PRODUCTION OF BORON CARBIDE AND ITS CHARACTERIZATION**(M. Sc. Thesis)****Ebru KARAÇAY****GAZI UNIVERSITY****INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY****July 2008****ABSTRACT**

Boron minerals have been used during the whole human life history. Nowadays, when contemporary implementations were overviewed which scientific and technologic developments have leaded; it is seen that boron is used in more than 250 materials, 200 of which are without alternatives. Therefore, implementations and activities that use boron mineral as an input source has become a techno-economic issue which interests various numbers of sectors and technologic fields. The carried out study is essential since boron which is the main material of boron carbide constitutes the 72% of the world reserves in Turkey, the value added amount of refined boron is high and the presence of our country in the world's technologic development.

In this study the production of boron carbide and characterization of it is done. High hardness, resistance against many chemical reactions and low density are important properties of boron carbide. Boron carbide is effective and economical due to the fact that it involves approximately 80 % Boron, the melting point of its component is high, chemical and physical stabilities are well for the absorption neutrons. Boron carbide is used in various sectors such as armour plates in army vehicles, space crafts, chemical corrosive areas, in nuclear industry.

In industry, boron carbide production is provided by the reaction in 2600 °C carbon resistance ovens or with anhydrous boric acid, graphite or coke dust's together melting in arc oven. In this study two different raw materials were used for the production of boron carbide precursor. Firstly, production of boron carbide precursor was planned via the mid-product from polyvinyl alcohol and boric acid obtained by sol-gel method was pyrolyzed in 750°C nitrogen atmosphere. In experimental study, initially in order to analyze PVA containing boron's thermal destruction process during the transformation from polymer to ceramic TGA and DSC analyses were carried out at the heating rates of 3°C/min, 5°C/min, 20°C/min. In order to investigate the effectiveness of waiting temperatures and durations during pyrolyze; XRD, FTIR analyses of the last ceramic product were done. It was observed that the products which are in N₂ atmosphere, 3°C/min heating temperature, at 750°C, 3 hours are convenient for the production of boron carbide. Besides citric acid and boric acid was also used for production of boron carbide. The obtained samples' TGA-DSC analysis were done at the heating rate of 3°C/min, 5°C/min, 10°C/min, 20°C/min, besides XRD analysis were done. Boron carbide is produced by heating 2 hours at 1400°C.

Science Code : 912.1.094

Key Words : Production of boron carbide, boron carbide characterization

Page Number: 101

Adviser : Prof. Dr. H. Canan CABBAR

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca beni yönlendiren, değerli yardım ve katkılarını esirgemeyen kıymetli tecrübelerinden yararlandığım Sayın Hocam Prof. Dr. H. Canan CABBAR'a,

Laboratuardaki cihazların kullanımını sağlayan destek ve yardımlarını esirgemeyen Sayın Hocam Prof. Dr. Metin GÜRÜ'ye ve ayrıca Araş. Gör. Çetin ÇAKANYILDIRIM'a,

Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Laboratuar Müdürlüğünde tez çalışmalarım boyunca yanımda olan, destek ve bilgi birikimlerini esirgemeyen Şube Müdürüm Tahsin TUFAN'a, mesai arkadaşlarım Derya MARAŞLIOĞLU, Burcu GİRAYHAN, Emrah ÇETİN, İsmail ÇİÇEK, Bilal ŞENTÜRK'e

Göstermiş oldukları sonsuz sevgi, maddi, manevi destek ve sabır için başta sevgili eşim Habib KARAÇAY'a ve aileme ayrıca tez çalışması süresince kendisine ayırdığım zamanı azalttığım için canım oğlum Yusuf Ali KARAÇAY'ın beni affetmesi dileğiyle sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca Gazi Üniversitesi'ne 06/2008-13 nolu bilimsel araştırma projesi ile destek verdiği için teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiv
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİ VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	3
2.1. Bor Mineralleri.....	3
2.1.1. Ticari önemi olan bor mineralleri.....	5
2.2. Bor Elementi.....	6
2.2.1. Borun fiziksel özellikleri.....	7
2.2.2. Borun kimyasal özellikleri.....	8
2.3. Bor İleri Teknoloji Ürünleri.....	10
2.3.1. Bor ileri teknoloji ürünleri kullanım alanları.....	11
2.4. İleri Teknoloji Seramik Malzemeler.....	16
2.5. İleri Teknolojik Seramiklerin Sınıflandırılmaları.....	18
2.5.1. Kimyasal bileşimlerine göre sınıflandırma.....	18
2.5.2. Kullanım alanlarına göre sınıflandırma.....	18
2.6. Seramikler İçin Yapay Hammadde Üretimi.....	19

	Sayfa
2.6.1. Kimyasal çözeltilerden toz elde etme	19
2.6.2. Çöktürme tekniği	19
2.6.3. Çözücünün buharlaştırılması	20
2.6.4. Sol-jel tekniği	20
2.7. Polivinil Alkol	27
2.8. Sitrik Asit	29
2.9. Bor Karbür	31
2.9.1. Dünya bor karbür üretimi	33
2.10. Bor Karbür Üretim Metotları	33
2.10.1. Elektrik ark ocağı ve grafit direnç fırınlarında üretim	33
2.10.2. Metalik magnezyum ile indirgeme	35
2.10.3. Kimyasal buhar çöktürme (KBÇ) yöntemi ile bor karbür kaplama	35
2.10.4. Lazer destekli kimyasal buhar çöktürme	37
2.10.5. Plazma destekli kimyasal buhar çöktürme	37
2.10.6. Tungsten karbon kaplama	37
2.10.7. Tanecik yönlendirmeli çökme tekniği	37
2.11. Bor Karbürün Kullanım Alanları	38
2.12. Bor Karbürün Karakterizasyonu	39
2.13. Literatür Araştırması	45
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	54
3.1. Kullanılan Başlangıç Malzemeleri	54
3.1.1. Borik asit	54

	Sayfa
3.1.2. Polivinil alkol.....	54
3.1.3. Sitrik asit.....	55
3.2. Deneyin Yapılışı.....	55
3.2.1. Pva-borik asit jelinin oluşturulması.....	55
3.2.2. Sitrik asit-borik asit jelinin oluşturulması.....	57
3.3. Karakterizasyon Teknikleri.....	57
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	59
4.1. PVAB'nin Oluşturulması.....	59
4.2. PVAB'nin Karakterizasyonu.....	60
4.3. Pirolize Uğramış PVAB'nin Karakterizasyonu.....	72
4.4. Borik Asit Sitrik Asit Jelinin Karakterizasyonu.....	76
4.5. Pirolize Uğramış Borik Asit Sitrik Asit Öncü Maddesinin Karakterizasyonu.....	78
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	82
KAYNAKLAR.....	85
EKLER.....	88
EK – 1 XRD cihazının kütüphane verileri	89
EK – 2 Termal karakterizasyon sonuçları.....	96
ÖZGEÇMİŞ	101

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Dünya Bor rezervi dağılımı	4
Çizelge 2.2. Ticari öneme sahip bor mineralleri.....	5
Çizelge 2.3. Bor elementinin fiziksel özellikleri.....	8
Çizelge 2.4. İleri teknoloji seramikleri ile geleneksel seramiklerin karşılaştırılması.....	17
Çizelge 2.5. İleri teknoloji seramiklerin kimyasal bileşimlerine göre sınıflandırılmaları.....	18
Çizelge 2.6. Polivinil alkolün genel özellikleri.....	28
Çizelge 2.7. Polivinil alkolün polimerizasyon derecesinin etkileri.....	28
Çizelge 2.8. Polivinil alkolün hidroliz derecesinin etkileri.....	29
Çizelge 2.9. Bor karbürün özellikleri.....	32
Çizelge 2.10. Dünya’da Bor karbür üreticileri	33
Çizelge 3.1. Borik asitin kimyasal ve fiziksel özellikleri.....	54
Çizelge 3.2. Piroliz sıcaklıkları, ısıtma hızları, piroliz süresi ve kodları.....	56
Çizelge 4.1. %99,9 Hidroliz edilmiş saf PVA’nın tipik d ve 2 θ değerleri.....	61
Çizelge 4.2. PVAB’nin TGA-DSC’de ısıtma hızları ve T _{max} değerleri.....	66
Çizelge 4.3. PVAB’nin DSC sonuçları.....	66
Çizelge 4.4 PVAB’nin Ozawa aktivasyon enerjileri.....	71
Çizelge 4.5. 450 °C’de pirolize uğramış PVAB’nin XRD verileri.....	73
Çizelge 4.6. 750 °C’de pirolize uğramış PVAB’nin XRD verileri.....	74
Çizelge 4.7. Ba-Sa’nın DSC sonuçları.....	77
Çizelge 4.8. Ba-Sa’nın TGA-DSC’de ısıtma hızları ve T _{max} değerleri.....	77

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.9 Ba-Sa'nın Ozawa aktivasyon enerjileri.....	78
Çizelge 4.10. 1400 °C'de pirolize uğramış Ba-Sa'nın XRD verileri.....	79

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Dünya ham borat üreticileri.....	4
Şekil 2.2. Bor atomunun kabuk yapısı.....	6
Şekil 2.3. a- Elementel borun görünüşü	7
b- Bor'un kristal yapısı.....	7
Şekil 2.4. Sol-Jel yöntemi.....	22
Şekil 2.5. a- Tamamen hidroliz olmuş polivinil alkol.....	27
b- Kısmen hidroliz olmuş polivinil alkol	27
Şekil 2.6 Sitrik asit.....	29
Şekil 2.7. Bragg Kanunu.....	41
Şekil 2.8. DSC düzeneği.....	43
Şekil 2.9. DSC termogramı (Tg: camsı geçiş sıcaklığı, Tc: kristallenme sıcaklığı, Tm: erime sıcaklığı).....	43
Şekil 4.1. Polivinil alkol zinciri.....	59
Şekil 4.2. Polivinil alkol – Borat iyonu arasındaki bağlar	59
Şekil 4.3. Borik asitin XRD grafiği.....	60
Şekil 4.4. %99,9 Hidroliz edilmiş saf PVA'nın ve PVAB'nin XRD grafiği.....	61
Şekil 4.5. PVAB'nin FTIR spektrumu.....	62
Şekil 4.6. Polivinil alkol'ün 20 °C/min ısıtma hızında TGA termogramı.....	64
Şekil 4.7. Polivinil alkol'ün 20 °C/min ısıtma hızında TGA – DSC termogramı.....	64
Şekil 4.8. PVAB'nin farklı ısıtma hızlarında TGA termogramları.....	65
Şekil 4.9. PVAB'nin farklı ısıtma hızlarında DSC termogramları.....	66
Şekil 4.10. PVAB'nin birinci bozunma basamağı için ağırlık kesri – 1/sıcaklık grafiği.....	68

Şekil	Sayfa
Şekil 4.11. PVAB'nin birinci bozunma basamağı için ısıtma hızının logaritması – 1/sıcaklık grafiği.....	68
Şekil 4.12. PVAB'nin ikinci bozunma basamağı için ağırlık kesri – 1/sıcaklık grafiği.....	69
Şekil 4.13. PVAB'nin ikinci bozunma basamağı için ısıtma hızının logaritması – 1/sıcaklık grafiği.....	69
Şekil 4.14. PVAB'nin üçüncü bozunma basamağı için ağırlık kesri – 1/sıcaklık grafiği.....	70
Şekil 4.15. PVAB'nin üçüncü bozunma basamağı için ısıtma hızının logaritması – 1/sıcaklık grafiği.....	70
Şekil 4.16. Pirolize uğramış PVAB'nin XRD grafiği.....	72
Şekil 4.17. 450 °C 1 saat, 2 saat ve 3 saat pirolize uğramış PVAB'nin XRD grafiği.....	73
Şekil 4.18. 750 °C'de 1 saat ve 3 saat pirolize uğramış PVAB'nin XRD grafiği.....	74
Şekil 4.19. 750 °C'de 3 saat pirolize uğramış PVAB'nin FTIR spektrumu.....	75
Şekil 4.20. 1400 °C'de 2 saat pirolize uğramış Ba-Sa'nın XRD grafiği.....	79
Şekil 4.21. 1400 °C'de 4 saat pirolize uğramış Ba-Sa'nın XRD grafiği.....	80
Şekil 4.22. 1400 °C'de 6 saat pirolize uğramış Ba-Sa'nın XRD grafiği.....	81

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. Elde edilen PVA-borik asit jeli.....	55

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

β	Isıtma hızı
T	Sıcaklık
R	Gaz sabiti
α	Ağırlık kesri
W_0	Başlangıç ağırlığı
W_t	T sıcaklığındaki ağırlık
W_f	Son ağırlık

Kısaltmalar

Açıklama

PVA	Polivinil alkol
PVAB	Polivinil alkol Borik asit ön maddesi
BA	Borik asit
AE	Aktivasyon enerjisi
Ba-Sa	Borik asit Sitrik asit ön maddesi
XRD	X-Ray Diffraction
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektrometer
TGA	Termal Gravimetrik Analiz
DSC	Differential Scanning Calorimeter
DTA	Differential Thermal Analiz

1. GİRİŞ

Çağımızda bilim ve teknoloji, insanlar için hayatın ayrılmaz birer parçası olmuştur. Öyle ki düşünceleri hayata geçirebilmek için bilim ve teknik kullanıldıkça yaşam o derece kolaylaşmış ve çağdaşlaşmıştır. Ancak yaşam standartları arttıkça yeni gereksinimler ortaya çıkmış, bu yeni ihtiyaçlar bilim adamlarını yeni arayışlara sürüklemiştir. Yirmibirinci yüzyıla girdiğimiz şu günlerde de malzeme teknolojisi artan bir şekilde önemini sürdürmektedir. Zaman akışı içerisinde, gereksinimler çoğalınca, kullanılan malzemelerden beklenen özellikler de o ölçüde artmakta ve farklılaşmaktadır.

Uzay araçlarının yapıldığı asrımızda, bilim adamları çağın yenilikleri ile birlikte, mevcut malzemelerin özelliklerinden bilimin gelişmesi paralelinde günün şartlarına uyacak şekilde hem ekonomik hem de daha uygun malzemeler üretme yolunu seçmişlerdir. Dolayısıyla hem ekonomik, hem daha mukavemetli, hem de çok hafif malzemelerin geliştirilmesi için yapılan çalışmalar yoğunlaştırılmıştır.

Yirminci yüzyılın ikinci yarısında dünya ekonomisine önemli ölçekte pazar payıyla giren ileri teknoloji seramikleri, polimer, metal ve kompozitler olarak yüksek safiyette, yüksek teknik performansa ve ileri bilgi içeriğine sahip, artan entegre işlev ve çeşitliliği olan yüksek katma değerli malzemeler, ileri teknoloji malzemeleri olarak tarif edilebilir.

Bu malzemelerin özellikleri ve nitelikleri her ürün, sistem ya da her hizmet için son derece hayati önem taşımaktadır. Bu bakımdan “malzemeler” ekonominin ağırlıklı olan hemen hemen her sektöründe kritik rol oynamaktadır. Petrol, petrokimya, beyaz eşya, metalurji, enerji, tarım, inşaat, ulaşım, elektronik, haberleşme, savunma, sağlık, tıp ve diğer sektörlerde de bu görülmektedir.

Bu nedenlerden dolayı bilim adamları yeni ve ileri teknolojik malzemeler üretme ve geliştirme konusundaki çalışmalarını oldukça yoğunlaştırmışlardır. Beklentiler çok ve farklı olunca, üretim için kullanılan maddeleri de bu ihtiyaca cevap verebilecek

şekilde çok ve çeşitli olabilmelidirler. Onun için bu alanda bulunan her yeni bileşik ve geliştirilen her yeni tekniğin çok büyük önemi vardır.

Bor karbür, yüksek ergime sıcaklığı, yüksek sertlik, düşük yoğunluk, kimyasal maddelere karşı üstün direnç, yüksek nötron absorplama ve üstün mekanik özellikleri nedeniyle günümüzde ileri teknolojinin önemli bir malzemesidir. Bor karbür, fiziksel özelliklerine bağlı olarak çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Bor karbür peletler nükleer reaktörlerde kontrol çubuğu olarak, hafif zırh malzemesi olarak plaka halinde helikopterlerde, can yeleklerinde ve yüksek sıcaklık malzemesi olarak kızdırıcılarda kullanılmaktadır. Bor karbürün sertliği çok yüksek olduğu için en çok aşındırıcı malzeme yapımında tüketilmektedir. Bor karbürün diğer önemli bir kullanım alanı da aşınmaya dayanıklı makine parçalarının üretimidir.

Her konuda önemli bir yer teşkil eden bu malzeme ile ilgili çalışmalar 1970’li yıllardan itibaren önemli bir ivme kazanmıştır. Bor karbürün temel maddelerinden olan borun dünya rezervlerinin % 72’sinin Türkiye’de bulunması ve ülkemizin dünya teknolojik gelişmesinde yer alması için yapılan çalışma önemlidir. Sanayide bor karbür üretimi; 2600°C’de karbonlu direnç fırınında reaksiyona sokulması veya susuz borik asit, grafit veya kok tozu ile ark ocağında birlikte ergitilmesiyle elde edilmektedir. Bu çalışmada daha düşük maliyetli olan bir yöntemle; borik asit ve polivinil alkol’den ayrıca borik asit ve sitrik asitten düşük sıcaklıkta bor karbür üretilmesi planlanmıştır.

2. GENEL BİLGİ VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Bor Mineralleri

Bor minerallerinin insanlık tarihi boyunca kullanıldığını biliyoruz. Bugün, dünya ölçüsünde bilimsel ve teknolojik gelişmelerin getirdiği çağdaş uygulamalara baktığımızda bor ürünlerinin 200'ü alternatifsiz olmak üzere 250'yi aşkın malzemede kullanıldığını görmekteyiz. Bu bakımdan, bor mineralinden hammadde girdisi olarak başlayan uygulama ve etkinlikler pek çok sektör ve teknoloji alanını yakından ve doğrudan ilgilendiren bir “teknolo-ekonomik” unsur haline gelmiştir. Ülkemizin sahip olduğu bor yataklarının zenginliği göz önünde bulundurulduğunda bunun son derece önemli, hayati ve stratejik bir kaynak olarak değerlendirilmesi gerektiği açıkça görülmektedir [1].

Bor sadece bizim için değil, tüm dünya için önem arz eden ve geleceğin petrolü olarak değerlendirilebilecek bir madendir. Bor mineralleri Türkiye'nin coğrafi konumu kadar büyük bir öneme sahip, stratejik bir madendir. Arap ülkelerinin petrolü, Rusya'nın doğalgazı onlar için ne ifade ediyorsa, bor da Türkiye için aynı anlama gelmektedir. Bilinen son değerlere göre dünyada, kullanılabilir 41 yıllık petrol, 62 yıllık doğal gaz ve 230 yıllık kömür rezervi kalmıştır. Bu veriler de bize bor minerallerinin önemini bir kez daha hatırlatmaktadır. Türkiye’de bor rezervleri, Bursa M. Kemal Pasa, Kestelek Köyü; Balıkesir Bigadiç; Kütahya Emet; Eskişehir Kırka’da bulunmaktadır. Toplam tahmini 851 milyon ton olan bu rezerv, dünyadaki toplam bor rezervinin %72,2’sini oluşturmaktadır. Ülkemiz bugün bu rezerv ile dünya ham bor ihtiyacının %95’ini karşılamaktadır. Tek başımıza dünya bor ihtiyacını 400 yıl karşılayabilecek bor rezervimiz vardır [1].

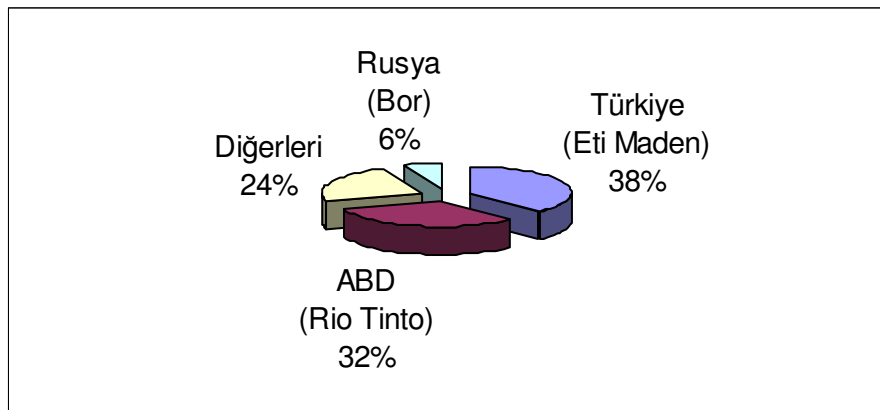
Borat cevheri yatakları yeryüzünde belirli bazı bölgelerde yoğunlaşmıştır: Kaliforniya, And Dağları, Türkiye ve Orta Asya’dır. Türkiye’deki toplam bor rezervinin %64,4’ü Kolemanit, %31,8’ini Tinkal ve %3,7’sini Üleksit minerali oluşturmaktadır. Borat cevheri yataklarının dünya üzerindeki ülkelere göre dağılışı oranları ise Çizelge 2.1’de gösterilmektedir. Ülkemiz %72,2’lik pay ile birinci

sıradadır. Ülkemizi %8,5’lik pay ile Rusya ve onu da sırası ile A.B.D., Şili, Çin ve Peru takip etmektedir [2].

Çizelge 2.1. Dünya Bor rezervi dağılımı (Bin Ton-B₂O₃) [3]

Ülke	Görünür Ekonomik Rezerv	Muhtemel Mümkün Rezerv	Toplam Rezerv	Toplam Rezervdeki Pay (%)
Türkiye	227 000	624 000	851 000	72,20
Rusya	40 000	60 000	100 000	8,50
A.B.D.	40 000	40 000	80 000	6,80
Şili	8 000	33 000	41 000	3,50
Çin	27 000	9 000	36 000	3,10
Peru	4 000	18 000	22 000	1,90
Bolivya	4 000	15 000	19 000	1,60
Kazakistan	14 000	1 000	15 000	1,30
Arjantin	2 000	7 000	9 000	0,80
Sırbistan	3 000	0	3 000	0,30
TOPLAM (Bin Ton)	369 000	807 000	1 176 000	100,00

Ülkemizde bor minerallerinin işletilmesi ve pazarlaması Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü’ne aittir. Dünyada ise bor minerallerinin işletilmesi ve pazarlamasını yapan şirketler aşağıda Şekil 2.1’de verilmektedir [1].



Şekil 2.1. Dünya ham borat üreticileri [2]

2.1.1. Ticari önemi olan bor mineralleri

Bor elementi, doğada 250'den fazla mineralin yapısı içinde yer almasına rağmen, ekonomik anlamda bor mineralleri kalsiyum, sodyum, magnezyum elementleri ile hidrat bileşikleri halinde teşekkül etmiş olarak bulunur. Bor mineralleri, bünyelerinde değişik oranlarda bor oksit (B_2O_3) içeren mineraller olup, dünyada bor elementi kapsayan yüzlerce mineral bulunmasına rağmen ticari öneme sahip olanları çok azdır. Ticari önemi bulunan bor minerallerinin değerleri içerdikleri B_2O_3 ile doğru orantılıdır. Bor minerallerinden ticari değere sahip olanları Çizelge 2.2'de verilmektedir. (Tinkal (Boraks), Kolemanit, Üleksit, Probertit, Borasit, Pandermit, Szaybelit, Hidroborasit ve Kernit'tir [1].

Çizelge 2.2. Ticari öneme sahip bor mineralleri [2]

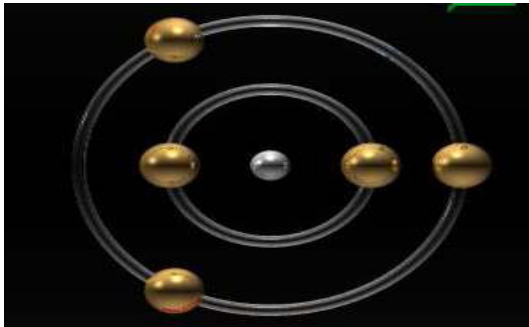
Yapı	Mineral adı	Kimyasal formül	% B_2O_3	Bulunduğu Yer
Sodyum borat	Tinkal	$Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$	36,5	Kırka, Emet, Bigadiç, A.B.D
	Kernit	$Na_2B_4O_7 \cdot 4 H_2O$	51,0	Kırka, A.B.D., Arjantin
Kalsiyum borat	Kolemanit	$Ca_4B_6O_{11} \cdot 5 H_2O$	50,8	Emet, Bigadiç, A.B.D
	Pandermit	$Ca_4B_{10}O_{19} \cdot 7 H_2O$	49,8	Sultançayır, Bigadiç
Sodyum-Kalsiyum borat	Üleksit	$NaCaB_5O_9 \cdot 8 H_2O$	43,0	Bigadiç, Kırka, Emet, Arjantin
	Probertit	$NaCaB_5O_9 \cdot 5 H_2O$	49,6	Kestelek, Emet, A.B.D
Magnezyum-Kalsiyum borat	Hidroborasit	$CaMgB_6O_{11} \cdot 6 H_2O$	50,5	Emet

2.2. Bor Elementi

Bor, yeryüzünde toprak, kayalar ve suda yaygın olarak bulunan bir elementtir. Genelde, toprakta ortalama 10-20 ppm, deniz suyunda 0,5-9,6 ppm, tatlı sularda ise 0,01–1,5 ppm arasında bor bulunur. Yüksek konsantrasyonda ve ekonomik boyutlardaki bor yatakları borun oksijen ile bağlanmış bileşikleri olarak daha çok Türkiye ve ABD'nin kurak, volkanik ve hidrotermal aktivitesinin yüksek olduğu bölgelerde bulunmaktadır [1].

Bor, periyodik çizelgede B simgesiyle gösterilen, atom numarası 5, atom kütlesi 10,8 g, yoğunluğu $2,84 \text{ g/cm}^3$, erime noktası 2200°C ve kaynama noktası 3660°C olan, 3A grubun tek ametal elementi olup, metaller ve ametaller arasında yarı iletken özelliklere sahip bir elementtir. Kütle numaraları 10 ve 11 olan iki kararlı izotoptan oluşur.

Bor elementinin özel durumu, borun küçük bir atom olmasından kaynaklanır. Borda sadece değerlik elektronlarının altında bulunan K orbitali varken grubun öteki üyelerinde ilave bir orbital bulunur. Şekil 2.2'de bor atomunun kabuk yapısı temsilen gösterilmektedir. Bor atomunun asıl görünüşü bu şekilde değildir. Dolayısıyla bor atomu grubun diğer üyelerinden daha küçük olup elektronlarını uzaklaştırmak için daha fazla enerji gerekir. Bor elektronlarını çok sıkı tuttuğu için gruptaki diğer atomlar gibi bileşiklerinde +3 değerlikli iyon halinde bulunmaktan ziyade, kovalent bağlar oluşturur. Bununla beraber bileşiklerinde +3 değerlikli oldukları kabul edilir.



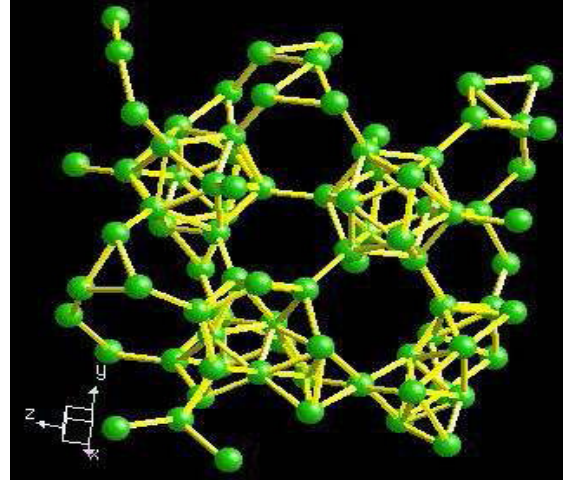
Şekil 2.2. Bor atomunun kabuk yapısı [1]

Bor atomu küçük olduğundan B^{3+} iyonu suya konduğunda, suyun elektronlarını kendisine doğru kuvvetle çekerek OH^- bağlarının kopmasına, dolayısıyla H^+ iyonunun serbest kalmasına sebep olur. Yani $B(OH)_3$ ve B_2O_3 bileşikler asidiktirler.

Bor kristal iken siyah renkli, sert ve katı haldedir. Amorf durumda ise toz halde ve siyah renklidir. Bor tabiatta serbest olarak bulunmaz [1].

2.2.1. Borun fiziksel özellikleri

Katı halde bor çok sert olup kırılgandır. Şekil 2.3.a'da gösterildiği gibi, donuk bir metalik parlaklığa sahiptir, fakat elektriği iyi iletmez. Bor elementinin kristal yapısı Şekil 2.3.b'de gösterilmektedir.



Şekil 2.3. a. Elementel borun görünüşü b. Bor'un kristal yapısı [2]

Bor bir yarı iletken olup sıcaklık arttıkça iletkenliği artar. Yarı iletkenlik şu şekilde açıklanabilir. Oda sıcaklığında elektronlar merkezi çekirdeğe sıkı bağlanmış olup serbest hale geçmeleri güçtür. Sıcaklık arttıkça serbest hale geçerek kristal içersinde harekete geçerler. Sıcaklık yükseldikçe kristal örgüsünün titreşiminin artmasından dolayı direnç artsa da serbest hale geçen elektron sayısı arttığından maddenin iletkenliği artar. Bor elementinin fiziksel özellikleri kısaca Çizelge 2.3'de verilmektedir.

Çizelge 2.3. Bor elementinin fiziksel özellikleri [2].

Özellik	Değeri
Atom Numarası	5
Atom kütlesi	10 811+0,003
Yoğunluk (kgm ⁻³)	2,46
Molar Hacim (cm ³)	4,39
Erime noktası (K)	2 349
Kaynama noktası (K)	4 200
Isıl genleşme katsayısı (25-1050 °C arası 1°C için)	5x10 ⁶ - 7x10 ⁶
Mohs sertliği (elmas-15)	11
Entalpi (kJ/mol) Füzyon	50,2
Buharlaşma	507

2.2.2. Borun kimyasal özellikleri

Kimyasal olarak alüminyum, galyum, indiyum ve talyumdan daha çok silisyum ve karbona yakındır. Karbon ve silisyum gibi kovalent, moleküler bileşik oluşturmaya büyük bir eğilimi olmakla birlikte, değerlik orbitalleri sayısından bir eksik değerlik elektronuna sahip olmasıyla karbon ve silisyumdan farklılık gösterir [1].

Borun kimyasal aktifliği saflığına, kristal yapısına ve sıcaklığa bağlıdır.

Oda sıcaklığında sadece flor gazıyla reaksiyon verir ve yüzeysel olarak da oksijen tarafından etkilenir, diğer durumlarda inert bir maddedir. Yüksek sıcaklıklarda asal gazlar ve H, Ge, Te hariç bütün ametallerle doğrudan reaksiyon verir. Bor alt gurubundaki metaller hariç, yine yüksek sıcaklıklarda hemen hemen bütün metallerle kolaylıkla reaksiyon verir.

Kristal haldeki bor kimyasal olarak inert olup kaynamakta olan HF ve HCl'ye karşı dirençlidir. Sadece ince bir şekilde öğütüldüğünde, sıcak derişik nitrik asit tarafından yavaş bir şekilde etkilenir. Bununla birlikte bazlı ortamda bir yükseltgen ile ısıtıldığında borat vermek üzere kimyasal dönüşüme uğrar. Genellikle doğada tek başına değil, başka elementlerle bileşikler halinde bulunur.

Borun inorganik kimyasının periyodik tablodaki herhangi bir elementinkinden çok daha çeşitli ve kompleks olduğu iddia edilmektedir. Gerçekten de son yıllarda çok çeşitli yapısal tipler ve bağ tipleri keşfedilmeye başlanmıştır. Borun kimyasal davranışı başlıca küçük çapı ve yüksek iyonlaşma enerjisiyle belirlenir. Bu özelliklerle birlikte B, C ve H'nin elektronegatifliklerindeki benzerlik, çok sayıda ve alışılmışın dışında kovalent bileşikler oluşmasını sağlar. Kovalent bileşiğe 4 orbital s, px, py ve pz'yi içeren sadece 3 elektronla katkıda bulunabilmesi, bora elektron çifti alıcısı olmasını (Lewis asidi) ve çok merkezli bağlanmayı sağlayan ilave özellikler kazandırır. Oksijene yüksek ilgisi, boratların ve oxo komplekslerin oluşmasını sağlayan diğer bir belirgin özelliğidir. Ayrıca, küçük boyutlu olması alaşım tipi metal borürlerin hazırlanmasına imkan verir.

Bu metal borürler değişik stokiyometrik oranlarda dallanmış ve dallanmamış yapıda olabildikleri gibi, üç boyutlu yapıda da olabilirler. İnorganik bor bileşikleri aşağıdaki gibi sınıflandırılabilirler [1].

1. M_5B ile $M_{100}B$ arasında değişen metal borürler.
2. Bor hidrürler ve karboranlar ile plihedral boran-metal hidrürleri içeren türevleri.
3. Bor trihalojenürler ve türevleri.
4. Pliborat, borsilikat ve peroxobrat gibi bileşikler içeren oxo bileşikler.
5. Organoboran ve B-N bileşikler.

2.3. Bor İleri Teknoloji Ürünleri

Ham ve rafine ürünler dışında genellikle yüksek teknoloji gerektiren metotlar ile rafine bor ürünleri kullanılarak dünyada ticari olarak üretilen ve değişik kullanım alanları olan 175 civarında Bor Sektöründe nihai ürün olarak da sınıflandırılan “Özel Bor Bileşikleri” mevcuttur. Bu özel bor bileşiklerin her biri farklı sektörlerde belirli amaçlar için kullanılmaktadır. Bor, bor alaşımları, bor tuzları ve organometalik bor kompleksleri ya kendi başlarına ileri teknoloji malzemesidirler ya da başka maddelere katılarak onlara ileri teknoloji malzemesi özelliği kazandırır. Bu ürünlerden en yaygın kullanım alanlarına sahip olanlarını; susuz borik asit (bor oksit), sodyum bor hidrür, potasyum bor hidrür, boranlar, metal borürler, disodyum oktaborat tetrahidrat, bor triklorür, çinko borat, metalik (elementel) bor, ferrobör, bor karbür, bor nitrür ve bor fiberleri olarak sıralayabiliriz [4].

Elementer bor; boratlar, bor oksit ve bor tuzları dahil bir çok bileşiklerden elde edilir. En yaygın yöntem, bor trioksitin magnezyumla ekzotermik olarak indirgenmesidir. Bunun sonucunda Moissan – Bor’u olarak bilinen amorf bir yapı elde edilir. Yüksek saflıktaki bor ($>99\%$), bor tuzlarının hidrojen ile yüksek sıcaklıkta indirgemesiyle elde edilir. Aynı zamanda elementel bor, sıcak metal telleri kullanılarak bor oksitler veya tuzların eriyiklerinin elektrolizi ile de elde edilebilir. Ayrıca, bor tuzlarının ve bor hidratlarının doğrudan ısısal bozulmaya maruz bırakılmasıyla da elde edilebilir. Elementel bor günümüzde askeri faaliyetler sırasında, aydınlatma amacıyla kullanılmaktadır [5].

Bor nitrür, hegzagonal ve kübik sistemde kristalleşen bir bileşiktir. Hegzagonal bor nitrür, beyaz grafit olarak da tanımlanır. Oksidasyon direnci olan ve yüksek ısıya dayanan bir bor türevidir. Toz halindeki hegzagonal bor nitrür yüksek sıcaklıklarda yağlama malzemesi olarak geniş bir alanda kullanılmaktadır. Kübik bor nitrür ise elmas sertliğinde bir üründür. Suni elmas diye tanımlanabilmektedir. 1320°C ’ye kadar özelliklerini korur. Çeşitli tür aşındırıcılarda elmasın yerini almaya başlamıştır [1].

Ferrobor, çeliği bor ile alaşımlandırma ve trafo çekirdeklerinde amorf malzeme olarak kullanılması en önemli kullanım alanını oluşturmaktadır. Nikelli ve kobaltlı bor alaşımları da yüksek frekanslı trafo çekirdeklerinde kullanılmaktadır. Bu alaşımlardan üretilen teller EKG gibi cihazların sensörlerinin üretiminde tercih edilmektedir [1].

Susuz borik asit (bor oksit), bor bileşikleri içinde bor yüzdesi en fazla olan bileşik bor oksit'tir. Borik asitin iki aşamada dehidrasyonu yöntemiyle, önce borik asit suyunu kaybederek metaborik asit'e dönüşmesi, daha sonra metaborik asit dehidrasyona uğrayarak bor oksidi oluşturmasıyla, üretilmektedir. Susuz borik asit olarak da bilinen bor oksit, en derişik bor kaynağı olarak, bir çok özel bor kimyasallarının üretiminde ağırlık olarak % 56,28 B_2O_3 içeren borik asit (H_3BO_3) yerine proses sırasında ürünün kalitesini etkileyen su buharı çıkmaması nedeniyle kullanılmaktadır.

Bor karbürden daha sonra geniş olarak bahsedilecektir.

2.3.1. Bor ileri teknoloji ürünleri kullanım alanları

Amorf ve kristal bor; askeri piroteknik, nükleer silahlar ve nükleer güç reaktörlerinde, metallerde alaşım elemanı ve deoksidan olarak, bakır ve alaşımlarında gaz giderici olarak, alüminyum dökümlerinde tane rafinasyonunda ve yarı iletkenlerde kullanılmaktadır.

Boranlar; roketlerde ve atmosfer üstü uçaklarda yakıt olarak kullanılmaktadır.

Bor fiberleri (cam elyaf); tekstil tipi cam elyafda, dokumada, kompozit oluşturmada, otomobillerin dış ve aksamalarında, motor ve hava giriş manifoldlarında, elektronik baskı devrelerinde, elektrik yalıtım uygulamalarında, inşaat duvarlarında, mahfaza panellerinde, sıhhi tesisatlarda, banyo malzemelerinde, duvar kaplamalarında, alev geciktirici örtülerde, yüzme havuzlarında, yaya köprülerinde, kapı imalinde, boru yapımında, yakıt tanklarında, kimyasal depolarda, tarımsal aletlerde, endüstriyel

makinalarda, koruyucu kasklarda, deniz ulaşım araçlarında, polyester üretiminde kullanılmaktadır. İzolasyon tipi cam elyaf ise ısı yalıtıcı olarak binalarda, akustik izolasyon amacıyla, boru, kazan ve tank kaplamalarında, otomobillerin izolasyon panellerinde kullanılmaktadır. Optik tipi cam elyaf ise telekomünikasyon alanında kullanılmaktadır.

Disodyum oktaborat tetrahidrat; borlu gübre olarak, toprakta bor eksikliğini gidermede, kumlu veya gevşek yapılı toprakta verimi artırmada, yabancı otların kontrol altında tutulmasında, kereste korunmasında böcek ve mantar öldürücü olarak, alev önleyici olarak kullanılmaktadır.

Bor filamentleri ; havacılık ve spor malzemeleri için kompozitlerin yapımında kullanılmaktadır.

Bor karbür; askeri araçlarda zırh plakaları, uzay mekiklerinde kimyasal korozyon ortamlarda dış yüzey koruyucu, regülasyon, kontrol ve zırhlama amacıyla nükleer reaktörlerde, nükleer sanayiinde nötron absorplayıcı, serbest partiküllü aşındırıcılar, kumlama nozulları, tel hadde lokmaları, ekstrüder memeleri, otomatik havanlar, tekstilde iplik yönlendiriciler, filtreler, bujiler, tesviye aksamaları, yüzey polisaj pastaları, transformatörlerde silisli saç yerine, kesme ekipman bileyicileri, endüstriyel yataklar, çok yüksek sıcaklıklarda korozyon ve oksitlenme direnci gerektiren ekipmanlar, refrakter malzeme olarak kullanılmaktadır.

Bor nitrid; sıcak ve ergimiş metallerle temas eden yüzeylerin kaplamalarında, aşınmaya ve kimyasal korozyona karşı yüzeylerde, nükleer uygulamalarda nötron yakalamada, vakum ergitme potaları, mikrodevre paketleme, yüksek hassasiyet contaları, mikrodalga tüpleri, plazma ark yalıtkanları, metalurjik fırınlarda destekleyici iskeletler, yüksek sıcaklıklarda yağlayıcı olarak, yüksek ısıl şok direncinin ve yüksek tokluğun istendiği uygulamalarda, dielektrik malzeme olarak, nozul pota, ısılıft kılıfı ve cam kalıplarla ilgili refrakter malzeme olarak, pota ve refrakterde astar uygulamaları, diğer seramik malzemelerle birlikte kompozit yapımında, kozmetik endüstrisinde, seramik ve cam endüstrisinde, yüksek

sıcaklıklarda kesme aletlerinde, aşındırıcı olarak, dökümle ve dövmeyle üretilen parçaların işlenmesinde kullanılmaktadır.

Metal borürler; sıvı metallere ve metal buharlarına karşı, yüksek emisyon gerektiren elektriksel uygulamalar, alüminyum ergitilmiş tuz elektrolizinde inert elektrotu olarak, termoelement kılıflar, alüminyum ve alaşımlarında nükleant olarak, refrakter metallere katıldıklarında tane inceltici, magneto-hidrokinamik jeneratörlerin elektrot malzemesi, borlu çeliklerin üretiminde, helikopterler için hafif zırh malzemesi, yüksek sıcaklığa ve kimyasal atağa maruz kalan kısımlarda kaplama veya parça olarak, silisyum karbür kompozitlerinin mukavemetlerini arttırmak için, yüksek sıcaklık elektrik kontak malzemesi olarak kullanılmaktadır.

Ferrobör; çeliklerde tane inceltici ve su alma kabiliyetini arttırıcı, yüksek oranda Mn, Ni, Cr Ve Mo'in sağlayabileceği sertleşebilirlik özelliğini sağlamada, paslanmaz çeliklerde kaynak kabiliyetini yükseltmede, nükleer reaktörlerde regülatör çubuğu, hadde merdaneleri üretiminde, çeliklerde yüzey sertleştirmede, nötron absorpsiyonunu artırıcı olarak, yassı ve derin çekme işlemine tabi tutulacak çeliklerde, otomobillerin silecek ve marş motorlarında, manyetik ayırmada, cep telefonlarında, sensörlerde, neodyum-demir-bor (Nd-Fe-B) mıknatıslarında, metalik cam üretiminde kullanılmaktadır.

Susuz borik asit (bor oksit); özel bor kimyasallarının ve organik bor bileşiğinin üretiminde, organik sentezde katalizör veya katalizör taşıyıcısı olarak, metalurji sanayiinde akışkanlaştırıcı olarak, metallerin borürlendirilmesinde ve boronizasyonunda, borlu alaşımlarının hazırlanmasında, cam ve seramik sanayiinde, elektrik-elektronik sanayiinde kullanılmaktadır.

Borik asit; antiseptikler, göz damlaları, bor alaşımları, nükleer, yangın geciktirici, naylon, fotoğrafçılık, tekstil, dericilik, gübre, nikel kaplama, kimyasal katalist, cam, cam elyafı, emaye, sır, vb. kullanılmaktadır.

Çinko borat; pvc, halojenli polyester ve naylonlarda alev geciktirici, duman bastırıcı ve korozyon geciktirici olarak, yüksek sıcaklıklara dayanıklı plastik malzemelerin imalatında, elektrik/elektrotronik parçalarda, kablolarda, yanmaya dayanıklı boyalarda, kumaşlarda, yanmaya dayanıklı halı kaplamalarda, otomobil/uçak iç aksamalarında, tekstil ve kağıt endüstrisinde, mantar ve böcek öldürücü olarak ahşap aksamaların korunmasında, bor silikat cam hammaddesi ve seramik sanayiinde ergime noktasını düşürücü olarak kullanılmaktadır.

Kolemanit; tekstil kalite cam elyafı, bor alaşımları, cüruf yapıcı, nükleer atık muhafazasında kullanılmaktadır.

Özel sodyum boratlar; fotoğrafçılık kimyasalları, yapıştırıcılar, tekstil, “finisaj” bileşikleri, deterjan ve temizlik malzemeleri, yangın geciktiricileri, gübreler ve zirai araçlar,

Sodyum bor cevheri; yalıtım cam elyafı, borosilikat cam,

Sodyum bor hidrürler; özel bor kimyasallarının saflaştırılması, kağıt hamurunu beyazlaştırması, geri kazanılan kağıtların parlaklığını artırılması, metal yüzeylerin temizlenmesinde, ilaç sanayinde indirgeme kimyasalı olarak, endüstri atık sularından çözünmeyen ağır metallerin ve organik kimyasallardan metal iyonlarının, karbonil ve peroksit empüritelerinin arındırılması, pamuğun ve pamuk-polyester karışımlarının sürekli boyanma işlemlerinde verimliliğin ve performansın artırılması, keton ve yüksek alkollerden koku ve renk gidermede, olefinlerin stabilizasyonunda, ilaç hammaddesi, vitamin ve kozmetiklerin üretiminde, trialkil boran, diboran alkil türevleri ve diğer bor bileşiklerinin üretiminde hammadde olarak, bileşiklerdeki OH-gruplarının korunmasında, alkoller, fenoller, dioller, şekerler ve diğer bileşiklerdeki OH-gruplarının hızlı gazometrik tayininde, inorganik, kompleks ve organik tuzların kristalin hidratlarındaki su içeriğinin tayininde, tuz ve şeker hidratlarının dehidrasyonunda, füze katı yakıtlarında, yüksek enerjili jet motorlarda ve roketlerde saf hidrojen kaynağı olarak kullanılmaktadır.

Sodyum metaborat; yapıştırıcılarda, deterjanlarda, zirai ilaçlamada, fotoğrafçılıkta ve tekstilde kullanılmaktadır.

Sodyum pentaborat; yangın geciktirici, gübre olarak kullanılmaktadır.

Sodyum perborat; deterjanlarda, beyazlatıcılarda, tekstilde kullanılmaktadır.

Potasyum bor hidrür; tekstil boyalarının, antibiyotiklerin, steroid preparatlarının, vitaminlerin ve diğer kimyasalların ve farmasötiklerin üretiminde indirgeyici olarak, trialkil boran, diboran alkil türevleri ve diğer bor bileşiklerinin üretiminde hammadde olarak, organik bileşiklerdeki OH-gruplarının korunmasında, alkoller, fenoller, dioller, şekerler ve diğer bileşiklerdeki OH-gruplarının hızlı gazometrik tayininde kullanılmaktadır.

Sodyum tetraborat; lehim ve kaynak işlemlerinde, metal yüzeylerinin temizlenmesinde, seramiklerde, sırlamada, yüksek mukavemetli camlarda kullanılmaktadır.

Bor triklorür; bor hidrürlerin sentezinde, bor nitrür ve diğer bor bileşiklerinin üretiminde, ekstra-saf elementel borun üretiminde, bor fiberlerinin üretiminde, kation polimerizasyonunda katalizör olarak, alüminyum, magnezyum, çinko ve bakır ergitilmesi esnasında istenmeyen nitrür, karbür ve oksitlerin uzaklaştırılmasında, daha düşük bor içeriğine sahip bor klorürlerin üretilmesinde, elektronik ve mikroelektronik endüstrisinde hammadde olarak kullanılmaktadır.

Susuz boraks; gübre, cam, cam elyafı, metalurjik cüruf yapıcı, emaye, sır, yangın geciktirici olarak kullanılmaktadır.

Trimetil borat; kaplama solüsyonları, fluoborat tuzlar, sodyum bor hidrürlerde kullanılmaktadır.

Özel bor bileşiklerinin dünya pazar hacminin 80-400 Milyar \$ arasında olduğu çeşitli kaynaklarca belirtilmektedir. Bu fark, bor özel bileşiklerinin dünya üretim-tüketim rakamlarının strateji gereği yayınlanmamasından kaynaklanmaktadır. Öte yandan, her bir özel bor bileşiğinin fiyatı üretiminde uygulanan teknolojik seviye, kullanım alanı, üretim miktarı ve ürünün kalitesine göre oldukça farklılık göstermektedir [4].

2.4. İleri Teknoloji Seramik Malzemeler

Seramik malzemeler farklı bileşimde kristal ve cam yapıları içermekte ve genellikle porozite ihtiva etmektedir. Bu farklı yapı bileşenlerinin miktarı ve dağılımları seramik malzemelerin özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Örneğin; yapıda mevcut fazların yerleşim düzenini değiştirmek, yalıtkan olan bir seramik malzemeyi iletken hale getirmekte veya bunun tersi olmaktadır. Bu nedenle, seramik malzemelerin geliştirilmesi konusunda çalışmalar mikro yapı üzerinde yoğunlaşmıştır.

Seramik endüstrisinin en önemli özelliği birçok diğer endüstrinin temel taşlarından biri olmasıdır. Örneğin; refrakterler; metalürji endüstrisinin, aşındırıcılar; makine ve otomotiv endüstrisinin, cam; inşaat, elektronik ve otomobil endüstrisinin, uranyum oksit yakıtlar; nükleer güç santrallerinin en önemli bileşenlerinden birisidir. Çeşitli seramikler, bilgisayar ve diğer birçok elektronik devrelerin yapı bileşenleridir.

Günümüzde seramik malzemelere ilginin artmasının başlıca nedenleri arasında yüksek sıcaklıklara dayanıklılık, kimyasal kararlılığın yüksek olması, çok sert olmaları, metallere hafif olmaları, hammadde olarak bol miktarlarda bulunmaları ve genellikle metallere kıyasla ucuz olmaları, pahalı ve stratejik metallere ihtiyaç göstermemesi, erozyon ve aşınmaya karşı dayanıklı olmaları, oksitlenmeye karşı dirençlerinin yüksek olması, sürtünme katsayısının düşük olması, basma mukavemetinin yüksek olması sayılabilir. Bütün bu üstün özelliklere rağmen, seramiklerin istenmeyen en önemli özelliği gevrek olmalarıdır.

İleri teknoloji seramiklerinin, geleneksel seramiklerle kıyaslanması Çizelge 2.4’de verilmiştir.

Buna göre ileri teknolojik seramikler geleneksel seramiklerden başlıca hammadde, üretim yöntemleri ve mikro yapıları açısından bariz farklılıklar göstermektedir. Geleneksel seramikler doğal hammaddelerden üretilirken ileri teknoloji seramikler sentezleme yöntemi ile yapay olarak hazırlanmaktadır. Nedeni yapay hammaddelerin istenmeyen safsızlıklardan arındırılmış olarak saf halde ve istenilen fiziksel özelliklerde üretilmiş olmalarıdır.

Çizelge 2.4. İleri teknoloji seramikleri ile geleneksel seramiklerin karşılaştırılması

	Geleneksel Seramikler	İleri Teknoloji Seramikler
Hammaddeler	Doğal Hammaddeler (Kil, Silis)	Yüksek Safılıktaki Yapay Hammaddeler (Al_2O_3 , SiC, ZrO_2 , Si_3N_4)
Şekillendirme	Slip Döküm, Seramik Çarkı	Slip Döküm, Sıcak veya soğuk İzostatik Pres
Sinterleme	Sinterleme işlemi fırınlarda yüksek sıcaklıklarda yapılır	
Ürünler	Porselen Eşyalar, Tuğla, Refrakterler, Çini	Türbin Kanadı, Nükleer Reaktör, Otomobil Parçaları, Mekanik Aksam, Yapay Kemik
Mikroyapı	Optik Mikroskopta	SEM, TEM
Maliyet	Düşük	Pahalı

2.5. İleri Teknolojik Seramiklerin Sınıflandırılmaları

Seramiklerin sınıflandırılmasında pek çok yaklaşım mümkündür. Seramikleri kimyasal bileşim, mineral içeriği, üretim yöntemleri, özellikleri veya kullanım alanlarına göre sınıflandırabiliriz. Günümüzde kullanılan en yaygın sınıflandırma şekli, özellikleri ve kullanım alanlarına göre seramiklerin sınıflandırılmasıdır.

2.5.1. Kimyasal bileşimlerine göre sınıflandırma

Seramiklerin kimyasal bileşimlerine göre sınıflandırılması Çizelge 2.5’de verilmektedir.

Çizelge 2.5. İleri teknoloji seramiklerin kimyasal bileşimlerine göre sınıflandırılmaları

Oksitler	Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO , SiO_2 , FeO , Fe_3O_4 , TiO_2
Karbürler	SiC , TiC , ZrC , WC , B_4C
Nitrürler	Si_3N_4 , BN , AlN , TiN , ZrN ,
Silisitler	Mo_2Si , WSi_2
Borürler	TiB_2 , ZrB_2

2.5.2. Kullanım alanlarına göre sınıflandırma

İleri teknoloji seramik malzemelerin, günümüzde kullanılan en yaygın sınıflandırma yöntemi seramiklerin özelliklerine ve kullanım alanlarına göre sınıflandırmadır. Buna göre bor karbür şu iki grubun içine girmektedir.

Mekanik özelliklerinden yararlanılan seramik malzemeler

- ◆ Kesici uçlar (Al_2O_3 , TiC , TiN ve metal borürler): sermetler ve seramik kesiciler.
- ◆ Aşınmaya dayanıklı malzemeler (Al_2O_3 , ZrO_2 , B_4C): Seramik kaplamalar, rulman iplik yönlendiricileri, basınç sensörleri, balistik zırhlar.
- ◆ Yüksek sıcaklıkta yüksek mukavemet gösteren seramikler (SiC , Al_2O_3 , Si_3N_4): seramik türbin kanatçıkları, ısıl esanjörleri, yüksek sıcaklık potaları, roket nozülleri.

Nükleer özelliklerinden yararlanılan seramik malzemeler

- ♦ Nükleer yakıtlar (UO_2 , $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$)
- ♦ Nötron kontrolleri(C, SiC, B_4C)
- ♦ Nötronlara karşı koruyucu kalkan malzemeler (SiC, Al_2O_3 , C, B_4C)

2.6. Seramikler İçin Yapay Hammadde Üretimi

Doğal kaynaklardan alınan hammaddeler geleneksel seramik üretiminde doğrudan veya arıtılarak kullanıldığı halde, ileri teknoloji seramiklerin üretimi için bu uygun değildir. Seramik tozlarının özellikleri, seramik üretiminin en kritik faktörlerinden birisidir. Mükemmel tozun; saf, homojen, boyutunun ise mikronun altında ve dar bir dağılım aralığına sahip olması gerekir. Üstün nitelikteki tozların üretimi için farklı üretim yöntemleri vardır. Bunlar; düşük sıcaklık yöntemleri (kimyasal ve kolloidal yaklaşıma dayanır), yüksek sıcaklık yöntemleri (buhar fazı veya egzotermik reaksiyon içerir) mevcuttur.

2.6.1. Kimyasal çözeltilerden toz elde etme

Kimyasal çözeltilerden toz elde etme tekniği yüksek saflıkta ve ince toz üretimi için uygun bir yöntemdir. Önce istenen katyonları içeren bir çözelti hazırlanır, daha sonra çöktürme yöntemi veya çözücünün buharlaştırılması veya ekstraksiyonu ile uzaklaştırılması yöntemi uygulanabilir.

2.6.2. Çöktürme tekniği

Çöktürme tekniği bilinen inorganik tuzların çöktürme işlemidir. Çözeltiye çökmeyi sağlayacak bir madde katkısı veya sıcaklık ya da basınç değiştirilerek çözünürlüğün azaltılması işlemleri uygulanır. Çökme çekirdeklenme ve büyüme sonucu oluşur.

Karıştırma hızı ve sıcaklık, tane büyüklüğünü etkileyen önemli faktörlerden olduğundan iyi kontrol edilmeleri gerekir. Bu teknikle yüksek saflıkta ve çok küçük tane boyutuna sahip toz elde etmek mümkündür.

2.6.3. Çözücünün buharlaştırılması

Bir diğer yöntemde istenilen iyonların çözeltide dağıtılması ve daha sonra çözücünün buharlaştırılarak tozun elde edilmesidir. Sprey kurutma, dondurarak kurutma gibi yöntemler uygulanmaktadır. Sprey kurutma yönteminin bir değişik uygulaması çözeltinin sıcak bir fırına püskürtülerek kurutma ve kalsinasyonun bir seferde yapılmasıdır.

2.6.4. Sol-jel tekniği

Sol-jel malzemelerine duyulan ilgi sadece onların fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı değil aynı zamanda, kolloit durumunun malzeme üretimde ve geliştirmede geniş olasılıkları sunmasındandır.

Sol-Jel prosesinin temeli anorganik polimerizasyon reaksiyonları üzerine kurulmuştur. Bu proses bir çözücüde bulunan metal okso polimerlerin büyüüp gelişmesinden faydalanarak makromoleküller elde edebilen bir yöntemdir.

Moleküler bir öncüden başlayarak, bu öncünün kimyasal dizaynı ile kontrol edilebilen hidroksilasyon-kondensasyon reaksiyonları üzerinden makromoleküler bir oksit ağı elde edilebilmektedir. Böylelikle, saydam metaloksit sol ve jelleri sentezlenebilmektedir.

Bu prosesin çalışma prensibi birkaç basamaktan oluşmaktadır. Bunlar ;

- a) Çok saf olan çıkış maddelerinin homojen çözeltilerini hazırlamak,
- b) Gerekli maddeler eklenerek bu çözeltiyi sol durumuna getirmek,

c) Sol üzerinde kondensasyon reaksiyonları oluşturularak karışımın jel durumuna geçmesini sağlamak ve

d) Bu jelin uygun işlemlerden geçirilmesiyle (ısı gibi) tasarlanan malzemeye (cam/seramik) ulaşmaktır.

Gördüğümüz gibi uygulaması son derece kolay olan bir tekniktir. Kolay olması yanında malzeme biliminde yeni ufuklar açan, birçok olasılığı sunabilen çokça avantajı vardır.

Başlangıç malzemelerine bağlı olarak sol-jel tekniği iki temel gruba ayrılmaktadır.

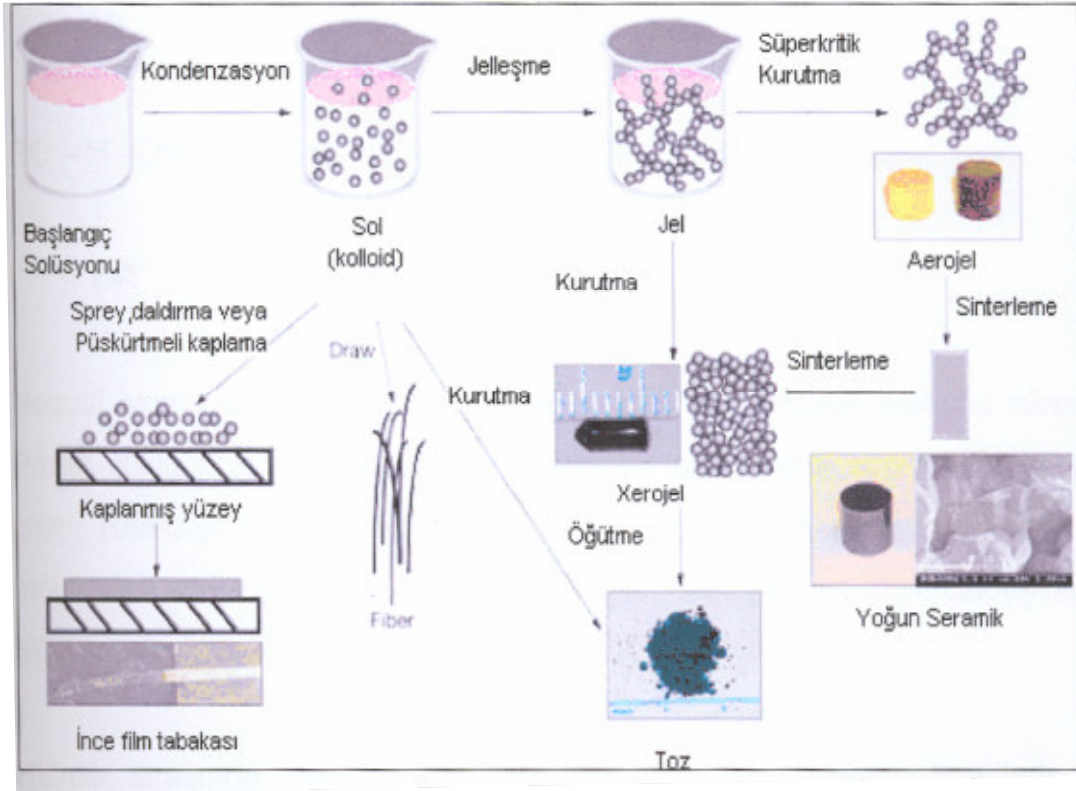
- Polimerik jellerin oluşturduğu sistemler
- Kolloidal jellerin oluşturduğu sistemler

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

Tamamen alkoksitlerin kullanıldığı sistemlerde jelleşme su ilavesi ile önce kısmen hidrolize olan metal alkoksitlerin sonradan polimerleşmesi ve oluşan polimerlerin tüm sistemi sarması sonucu oluşur ve bu sistemde geriye dönüş yoktur. Metal alkoksitler genellikle $M(OR)_n$ şeklinde gösterilirler ve burada M metali, R alkali grubunu ifade eder. Sol-Jel prosesi esnasında oluşan reaksiyonlar basit olarak,



Sol-jel yöntemi Şekil 2.4’de gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Sol-Jel yöntemi

Sol jel yönteminin avantajları

Sol-jel prosesini diğer yöntemlerden üstün kılan özelliklerden bazıları şunlardır

1- Yöntemin kimyasal yönü kontrol edilebilir, düşük sıcaklıkta çalışmaya imkan sağlar. Gelişmiş ve karmaşık fabrikasyon teknolojileri cam, seramik, cam-seramik gibi malzemelerin hazırlanmasında genellikle yüksek sıcaklık kullanırlar ki, bu da onların hazırlanmalarına sınırlamalar getirmektedir. Yüksek sıcaklık kullanımı ile malzemelerin hazırlanışı sırasında onların fiziksel ve kimyasal özelliklerinde meydana gelen değişiklikler kontrol altında tutulamamaktadır. Bu da onların istenen teorik yapısal değerlere ulaşmalarını zorlaştırmaktadır. Organik çözücüler kullanılabilir.

2- Hammaddelere kıyasla daha iyi homojenlik sağlanır. Saf maddelerin sıvı çözeltileri kullanılmaktadır. Böylelikle homojenleşmenin moleküler seviyede

sağlanması başarılmaktadır. Başlangıç maddelerinin basitçe saflaştırılmasından sonra, ürün büyük bir saflıkta elde edilebilmektedir.

3- Toz boyutu mikron altında elde edilir.

4- Üretim için düşük sıcaklıklar yeterlidir. Bu da;

(a) Enerji tasarrufu sağlar

(b) Yüksek sıcaklıkta buharlaşmadan doğacak kayıpları önlemektedir. Böylece meydana gelebilecek faz değişimlerini ortadan kaldırarak normalde hazırlanamayan seramiklerin geliştirilmesine olanak tanımaktadır.

(c) Bulunduğu kapla reaksiyonu önler, çalışma prosesi için basit kaplar ve ortam için atmosferik şartlar yeterli olabilmektedir.

(d) Yeni malzemeler ve özellikler elde etmek mümkündür. Düşük sıcaklık uygulaması dolayısı ile organik moleküller ya da boyar maddeler kolaylıkla oksit jel ağına sokulabilmektedirler. Kullanılan organik grup jelleşmeden sonra değişmeden kaldığı için, metal organik biriminin modifikasyonu sonucu eşsiz, çok yeni polimerleri verebilmektedir.

6- Sollerin viskozitelerinin düşük olması ince kaplama filmlerinin hazırlanmasını oldukça kolaylaştırmaktadır.

7- Hava kirliliğine neden olmaz.

Sol jel yönteminin dezavantajları

Bu kadar çok avantajın yanında, kuşkusuz bu prosesin çok fazla olmamakla beraber, dezavantajları da vardır. Bunlar;

Bu yöntemle üretilen tozların maliyetleri yüksektir. Jelleşme sırasında ya da jellerin kurutulması sırasında büyük bir büzülmenin meydana gelir. Oksit ağında çok fazla miktarda gözeneğin bulunması, bunların kontrol edilemediği durumlarda problemlere sebep olabilir. Yapıda kalıntı hidroksit yer alabilir. Yapıda kalıntı karbon kalabilir. Organik çözeltiler sağlığa zararlıdır. İşlem süresi uzundur. Ancak bunların çoğu bertaraf edilebilmektedir. Bu proses için sayılabilecek en büyük dezavantaj herhalde bu konuda yapılan ve onun daha iyi anlaşılmasını sağlayacak olan bilimsel çalışmaların azlığıdır.

Polimer çözeltileri

Her gün gelişen yeni polimer sentez yöntemleri sayesinde elde edilmiş binlerce polimere her gün yenileri ilave edilmektedir. Günlük hayatın hemen her alanında rastlanan polimerik malzemeler, hayatın vazgeçilmez parçaları olmuşlardır. Polimerik malzemelerin bu kadar geniş kullanım alanlarına sahip olmalarının nedeni, yapısal özelliklerinin istenildiği gibi ayarlanabilir olmasından ve ekonomik olarak elde edilebilmelerinden kaynaklanmaktadır. Yapısal özelliklerinin istenildiği gibi ayarlanabilir olması, monomerlerin kendi kendileriyle ve diğer monomerlerle bağlanmalarında, bağlanma şekillerinin ve bağlanma miktarlarının fazlalığının bir sonucudur. Ayrıca istenilen fonksiyonlara sahip polimerler de uygun fonksiyonel gruplu monomerler kullanılarak kolayca hazırlanabilir.

Polimer yapısı ve çözünürlük

Bir polimerin çözünmesi iki aşamada gerçekleşen yavaş bir süreçtir. Birinci basamakta solvent molekülleri şişmiş bir jel oluşturmak üzere polimerin içine yavaşça difüzyonlanır. Eğer çapraz bağlanma, kristalik veya kuvvetli hidrojen bağları

gibi güçlü moleküller arası kuvvetler mevcutsa sadece bu basamak gerçekleşir. Fakat polimer-polimer etkileşim kuvvetleri, polimer-solvent ortaya çıkmasıyla yenilebilirse çözünmenin ikinci aşaması gerçekleşir. İkinci aşamada jel yavaş yavaş gerçek bir çözelti halinde dağılır. Sadece bu aşama karıştırma ile hızlandırılabilir. Çok yüksek molekül ağırlıklı polimerler için çözünme bazen günlerce ve haftalarca sürebilir.

Polimer sistemlerdeki çözünürlük bağıntıları polimer ile solvent molekülleri arasındaki büyüklük farkı, sistemin vizkozitesi, polimerin dokusunun ve molekül ağırlığının etkileri nedeniyle düşük molekül ağırlıklı bileşikler arasında çıkartılmış olan bağıntılardan çok daha komplekstir.

Ancak çözücünün cinsi veya sıcaklık gibi şartlar değiştirildikçe çözünürlüğün olması veya olmaması polimer hakkında çok bilgi verir. Polimerin yapısının yani çapraz bağlı veya düz zincirli olmasının çözünürlük açısından önemi açıktır. Çapraz bağlı polimerler solvent ile etkileştiklerinde çözünmez yalnızca şişerler. Ancak çözünmenin olmaması polimerin çapraz bağlı olduğunu göstermez. Başka birtakım özellikler çözünmeye engel olacak kadar yüksek moleküller arası yaratabilir. Örneğin kristallik en çarpıcı örnektir. Birçok kristalik polimer özellikle polar olmayanlar sıcaklıkları erime noktasına yaklaşmadıkça çözünmezler. Solventin varlığı nedeniyle erime noktası düştüğü için erime noktasının oldukça altındaki sıcaklıklarda çözünürlük elde edilebilir. Örneğin; kristalin erime noktası 135 °C olan lineer polietilenin 100 °C'nin altında birçok sıvıda çözünebilir.

Ancak kristalik polimerler arasında hidrojen bağları gibi bağlar söz konusu ise, oda sıcaklığında bile hidrojen bağı oluşturabilen solventlerde çözünebilirler.

Dallanmanın çözünürlüğe etkisi hakkında kantitatif bilgiler çok azdır. Genellikle dallanmış türlerin aynı kimyasal yapıdaki veya aynı molekül ağırlığındaki lineer benzerlerinden daha kolay çözünebildiği görülür.

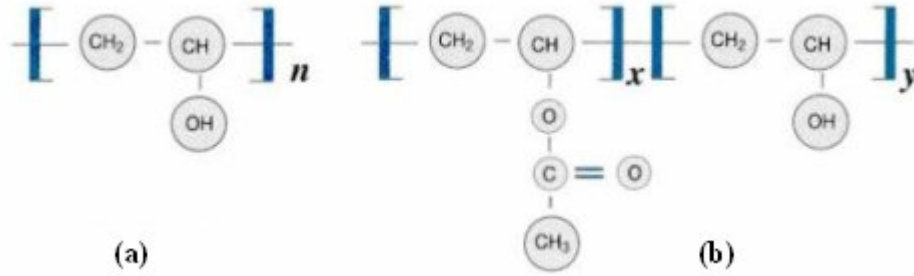
Polimerlerde erime ve camsı geçiş sıcaklıkları

Doğrusal bir polimer, yeterince yüksek sıcaklıklarda amorf, kauçuksu bir eriyiktir. Zincirler birbiri içine giren yumak görünümünde olup, bir konformasyondan öbürüne rastgele dönme ve bükülme hareketleri yapar. Yeterince düşük sıcaklıklarda ise aynı polimer sert bir katıdır. Bir polimer soğutulduğunda birbirinden farklı iki mekanizma ile kristallenir. Bunlardan biri kristallenme diğeri ise camsılaşmadır. Bir polimerik maddenin ne tür pratik uygulamaya elverişli olduğu belirleyen faktörlerden biri T_m (kristal erime noktası) ve T_g (camsı geçiş sıcaklığı) ile belirlenir .

Kısmen kristal bir polimerin katı bir madde olarak kullanılabilmesi için çalışma sıcaklığı hem (T_g), hem de (T_m)'nin altında olmalıdır; öte yandan bir polimer lastik olarak kullanılacaksa daima (T_g)'nin üzerindeki ve (T_m)'nin altındaki bir sıcaklıkta bulunmalıdır. Erime sıcaklığı (T_m)'de bir polimer katı halden sıvı hale dönüşür, camlaşma sıcaklığı (T_g)'de ise katı halden elastik konuma dönüşüm görülür [5].

Isısal geçişleri saptamak amacıyla, polimerlerin spesifik hacmi, kırılma indisi, dielektrik sabiti gibi çeşitli özelliklerinin sıcaklıkla değışimini incelemek mümkündür. Bu değışimler, camlaşma ve erime sıcaklıklarında kesiklikler olarak ortaya çıkar ve böylece bu iki büyüklük saptanmış olur. Ancak gerek (T_g) gerekse (T_m)'nin saptanmasında çabuk ve kolay sonuç alınan (ve ek bazı bilgilerin de edinildiğı) termal yöntemler giderek daha çok kullanılmaya başlanmıştır. Bu yöntemler arasında diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve termogravimetrik analiz (TGA) en çok kullanılan iki tekniktir [5].

2.7. Polivinil Alkol



Şekil 2.5. a) Tamamen hidroliz olmuş polivinil alkol
b) Kısmen hidroliz olmuş polivinil alkol

Polivinil alkol, vinil asetat monomerinin polimerizasyonundan üretilen polivinil asetatın hidrolizi ile üretilir. Şekil 2.5’de gösterildiği gibi kısmen hidroliz olmuş ve tamamen hidroliz olmuş olan iki çeşidi vardır.

Polivinil alkol çevre dostu, suda çözünebilen bir polimerdir. Tekstilde, yapıştırıcılarda, seramik kaplarda, kozmetikte, emulsiyon düzenleyicisi olarak, inşaat mühendisliğinde, eczacılıkta ve elektronik endüstrisinde kullanılır. Polivinil alkolün genel özellikleri Çizelge 2.6’ da gösterilmiştir.

PVA hidroliz derecesine ve polimerizasyon derecesine bağlı olarak Çizelge 2.7 ve Çizelge 2.8’de gösterildiği gibi çok çeşitlilik gösterir.

Çizelge 2.6. Polivinil alkolün genel özellikleri

Görünüm	Beyaz toz ya da granül
Özgül ağırlığı	1.25 ~ 1.32
Dökme yoğunluğu	0.4 ~ 0.7
pH	5 ~ 7
Camsı geçiş sıcaklığı	58 °C (kısmi hidroliz olmuş) 85 °C (tamamen hidroliz olmuş)
Erime noktası	150~190 °C (kısmi hidroliz olmuş) 210~230 °C (tamamen hidroliz olmuş)
Termal kararlılık	100 °C civarında kademeli renk değiştirme 160 °C üzerinde rengin hızla koyulaşması Erime noktası bozunma sıcaklığına yakın 180 °C kademeli bozunma
Yağa dayanımı	Hayvansal bitkisel ya da gres yağında çözünmez
Depolama koşulları	Nemden korunduğu müddetçe bozulmaz
Çözücüye dayanımı	Organik çözücüde çözünmez
Asit ve alkalilere dayanımı	Asit ve alkalide yumuşar ya da çözünür
% 10'luk çözeltisinde renk	< APHA 20
Partikül dağılımı	% 95'ten fazlası 14-120 mesh aralığında

Çizelge 2.7. Polivinil alkolün polimerizasyon derecesinin etkileri

Polimerizasyon derecesi azaldıkça	Polimerizasyon derecesi arttıkça
Çözünürlük artar Esneklik artar Hidrofilik özellik artar Çözünme hızı artar	Viskozite artar Çekme dayanımı artar Yapıştırma gücü artar Su resistansı artar Çözücüye dayanımı artar Çekim gücü artar

Çizelge 2.8. Polivinil alkolün hidroliz derecesinin etkileri

Hidroliz derecesi azaldıkça	Hidroliz derecesi arttıkça
Çözünürlük artar	Gerilme dayanımı artar
Esneklik artar	Çözücüye direnç artar
Çekim gücü artar	Su direnci artar
Hidrofilik özellik artar	Hidrofilik yüzeylere yapışma artar
Hidrofobik yüzeylere yapışma artar	

Termal özellikler

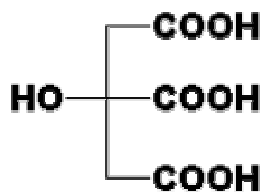
Kısmi hidroliz olmuş bir PVA 150 – 190 °C’de tamamen hidroliz olmuş olanlar 210 – 230 ° C’de buharlaşır ve 200 - 250 °C arasında kısmen, 250 °C’den sonra hızla bozunur.

Jelleşme

Jel oluşturmak için en çok kullanılan ajanlar boraks ve borik asittir. PVA’nın hidroliz derecesi arttıkça jelleşme artar.

2.8. Sitrik Asit

Karboksilik asitlerden, renksiz, kristal yapılı, formülü $C_6H_8O_7$, molar ağırlığı 192,125 g, erime noktası 153 °C, yoğunluğu 1543 g/ml, pH değeri 3,5 olan bir organik asittir. IUPAC adı 2-hydroxy 1,2,3-propan trikarboksilik asit’tir. Şekil 2.6’da gösterilmektedir. Hemen hemen tüm bitkilerde ve birçok hayvanın vücut sıvısında bulunur. Yağların, proteinlerin ve karbonhidratların yükseltgenerek karbondioksit ve suya dönüştüğü fizyolojik süreçlerden geçer.



Şekil 2.6 Sitrik asit

Sitrik asit 175 °C'nin üzerinde ısıtılırsa akonitik asit, sitrakonik asit, itakonik asit, aseton dikarboksilik asit, karbon dioksit ve suya parçalanır.

Sitrik asit, peroksitler, hipoklorit, persülfat, permanganat, periyodat, hipobromit, kromat, mangan dioksit ve nitrik asit gibi okside edici farklı maddelerin varlığında kolaylıkla okside olabilir. Sitrik asidin hidrojenasyona uğrayarak 1,2,3- propanetri karboksilik asit oluşur.

Trisodyum sitrat, sitrik asidin diğer tuzlarına göre, geniş olarak kullanılan tuzudur. Nötralleşme reaksiyonu oldukça yüksek ekzotermik bir reaksiyondur (1109 J/g sitrik asit).

Sitrik asit, çok değerlikli metal iyonları ile şelatları oluşturacak pek çok kompleksler verirler. Bu önemli özelliğinden dolayı, sitrik asit veya sitratlar metal bulaşmasının kontrolünde kullanılır.

Metal iyonu normalde renkli olup; sitrat varlığında ise, renksiz veya çok az renklidir. Farklı pH koşullarında metal hidroksitler çökebilir; sitrat kompleksi çözünebilir. Metal iyonları varlığında, organik moleküller katalitik olarak bozunabilir; sitrik asit ile metal iyonları şelat oluşturarak kararlı kalabilir.

Şelat bir denge reaksiyonudur. Daima, şelat iyonlarıyla birlikte serbest halde metal iyonları da bulunabilir.

Sitrik asidin sulu çözeltisi karbon çeliklerine orta derecede korozyon etkisi gösterir. Genellikle cam, fiberglas, polietilen, polipropilen, polivinil klorür ve çapraz bağlı vinil klorür gibi plastikler sitrik asitle korozyona uğramazlar.

Sitrik asit, bitki ve hayvan dokularında geniş olarak bulunur. Sitrik asit, bütün organizmalarda, Krebs çevrimiyle oluşur. Trikarboksilik asit çevrimi veya sitrik asit çevrimi, karbohidratların, yağların veya proteinlerin suya dönüşümünü içerir. Bu çevrim, organizmanın büyümesi, hareket etmesi, kemosentezi ve yenilenmesi için

gerekli enerjiyi sağlar. Aynı zamanda bu çevrim hücre sentezindeki amino asit ve yağlar gibi karbon içeren maddelerin sentezini de sağlar. Bir çok maya, mantar ve bakteri türü sitrik asit çevrimini içerir. Sitrik asit üretim prosesinde bunlardan maksimum ürün verecek türleri seçilir. Bu temele dayanarak , günümüzde sitrik asit üretmek için, ticari fermentasyon prosesleri geliştirilmektedir.

Sitrik asidin farklı gıda alanlarında ve endüstriyel uygulamalarda kullanımı çok fazladır. PH ayarlamak için, bir asit olarak; pH'ı korumak ve kontrol etmek için, bir tampon olarak; çok değerlikli metal iyonları ile kararlı bir kompleks yapı verecek şelatör olarak; emülsiyonları ve diğer çok fazlı sistemleri kararlı kılmak için dağıtıcı madde (dispersing agent) olarak; ayrıca, gıdalarda ve içecek ürünlerinde tat verici olarak kullanılır.

2.9. Bor Karbür

Metalurji sektöründe yaygın kullanım alanları olan diğer önemli bir bileşik bor karbür'dür. Bor karbür, metal olmayan en önemli gruba ait olup, en sert malzemedir. Elmas ve kübik bor nitrür (cBN)'den sonra en sert üçüncü malzemedir. Birçok kimyasal reaksiyonlara karşı dayanımı çok yüksektir. Sulu ortamdaki asitli minerallere ve alkalilere karşı, organik bileşiklere karşı dayanımı yüksek olan bor karbür (B_4C) yalnızca HF , H_2SO_4 , HNO_3 karışımlarında yavaşta olsa çözünebilmektedir. Reaksiyon hızı, tozun inceliği ile doğru orantılıdır. $200 - 300^\circ C$ 'deki su buharına karşı dayanıklıdır. Sıcaklık ve tozlanma ile oksitlenme artar. Asidik ortamda büyük tane boyutu için, en yüksek çalışma sıcaklığı $1000^\circ C$, ince taneli boyut için $600^\circ C$ 'dir. [4].

Bazı metaller, metal hidrürler ve metal oksitlerle borürler oluşturmaktadır. 3A ve 6A grubunun bazı metalleri, lantanitler ve aktinitler bor ve karbonla güçlü borkarbür fazlar oluştururlar. 4A ve 5A diborürleri bor karbürle reaksiyona girmezler. Boratların oluşumu esnasında, alkaliler ve asit eriyiklerin hücumuna süratli bir şekilde maruz kalırlar.

Yoğunluğu düşük ve ısı dayanımı yüksektir. İçerik bakımından yaklaşık % 80 Bor ihtiva etmesi, bileşiğin yüksek ergime noktası ve iyi kimyasal ve fiziksel kararlılığından dolayı nötronların absorbe edilmesinde bor karbür daha etkin ve daha ekonomiktir.

İçeriğinde yüksek bor ihtiva etmesi, bor karbürü diğer bor bileşiklerini üretmede önemli bir kaynak kılmaktadır. En ilginç olanlar arasında, bor halojenleri veya borlu metaller bulunmaktadır.

Bor karbürün bileşimdeki sınır aralıkları (bor oranları) nispeten muhtelifdir. Bor/karbon oranı 3.8 den 10.4'e kadar; teknik bor karbür için aşağı yukarı değer aralıkları ise, 3,9 den 4,3'e kadar değişmektedir (tipik bor/ karbon oranları 4,0 – 4,1 dir). Stokiyometrik bor karbür (B_4C) bileşiği, 1934 yılında tespit edilmiştir. Bor karbürün diğer özellikleri Çizelge 2.9'da gösterilmiştir.

Çizelge 2.9. Bor karbürün özellikleri

Görünümü	Siyah, parlak toz
Kimyasal Formülü	$B_{4,9}C$, $B_{4,3}C$ (B_4C)
Molekül Ağırlığı (g)	54,17-58,50 (55,26)
Bor İçeriği (%)	77,83 – 79,47 (78,26)
Kristal Yapısı	Rombohedral
Özgül Ağırlığı (g/cm^3)	2,51
Ergime Noktası $^{\circ}C$	2450
Kaynama Noktası $^{\circ}C$	>3500
Sertlik Mohs Skala Knoop (0,1) Nmm^2	9,5+3000
Isı Geçirgenliği ($25^{\circ}C$) $W/ m^{\circ}K$	35
Isı Değişme Genliği $^{1/0}C$	$5/10^6$
Elektrik Direnci ($25^{\circ}C$) $ohmcm^{-1}$	0,1-10
Mikroskopik karşılama kesiti (termik nötronlar) barn	600

2.9.1. Dünya bor karbür üretimi

Dünyada başlıca bor karbür üreticileri ESK - Almanya ve Mudanjiang – Çin'dir. Diğer bazı üreticiler Çizelge 2.10'da verilmiştir.

Çizelge 2.10. Dünya'da Bor karbür üreticileri [2]

Ülke	Firmalar
Almanya	Ceradyne
Almanya	H.C. Stark
Hindistan	Boron Carbide
Güney Kore	KAM Technology
Güney Afrika	Element Six
A.B.D.	Alanax Wear Solutions
A.B.D.	Cercom
A.B.D.	Washington Mills Electro Minerals
A.B.D.	Electro Abrassives
Çin	Mudanjiang Jingangzuan Boron Carbide

2.10. Bor Karbür Üretim Metotları

2.10.1. Elektrik ark ocağı ve grafit direnç fırınlarında üretim

Bor karbür; Borik asit (H_3BO_3) veya Bor oksiti (B_2O_3), elektrik ark fırınlarında uygun sıcaklık ortamında karbon ile redüklemek suretiyle üretilir. Proses reaksiyonu şöyledir:



Proses reaksiyonu endotermik olup, mol başına 1812 kJ veya 9,1 kWh/kg enerji gerekmektedir. Bu genellikle elektrik ark fırınlarında 1500 – 2500 °C sıcaklık taşınması anlamına gelmektedir. Yani bir ton bor karbürün üretimi için gerekli olan

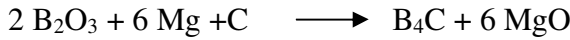
enerji 9100 kWh tir. Borik asitten üretim için, borik asidin parçalanma enerjisi bu değere ilave edilmelidir. Görüleceği gibi bor karbür üretiminde enerji önemli bir parametredir.

Bor karbür; ark ocağı veya grafit dirençli fırınlarda 2600 °C’de üretilmektedir. Borik asitten üretim sırasında CO ile birlikte H₂O gaz çıkışı sebebi ile patlayıcı özellikte su gazı oluşumu söz konusu olduğu için üretimde direnç tipi fırınlar tercih edilmektedir. Borik asit bir karıştırıcıda petrol koku ile beraber iyice karıştırılarak grafit direnç fırınına beslenir. Kontrollü elektriksel parametrelerle ısıtma hızı denetim altında tutulur. Başlangıçta borik asidin kristal suyunun uçması sağlanır. Bu aşamada minimum bor kaybının olmasına dikkat edilir. Kristal suyunun uçmasını takiben hızlıca fırın ısıtılır. Reaksiyon sıcaklığına çıkılarak bor karbür oluşturulur. Verilen reaksiyon süresi sonunda fırın soğumaya terk edilir. Fırın soğuduktan sonra şarj havalı kırıcılarla kırılarak dışarı alınır. Sert fırın çekirdeği elle nispeten yumuşak olan üst katmanlardan dikkatlice ayrılır. Sert bor karbür bölgeleri parlak parça özelliği ile şarjın diğer kısımlarından kolaylıkla gözle ayırt edilebilir. Bor karbür fırın direncinin etrafındaki 2300 °C sıcaklığındaki fırın grafit direncinin etrafında bir çekirdek ergimiş faz olarak teşekkül etmektedir. Çekirdek etrafında kısmen reaksiyona girmiş karbonla karışık kalitesi düşük ikinci fazlarda mevcuttur. Bu kısım ikinci şarja ilave edilerek kullanılmaktadır. Ergimiş parça bor karbür çok sert bir malzeme olduğu için öğütme ortamından kirliliğin bulaşmaması için otojen öğütme tercih edilir. Bununla beraber demir bilyalı ortamlarda da öğütme yapılabilir. Bu durumda, öğütülmüş tozun manyetik ayırma ve kimyasal arındırma işleminden geçirilmesi gereklidir. Üretilen toz malzeme her zaman tane boyutuna göre sınıflandırma işleminden geçirilir. Bu prosesin sonunda, 0,5-5 µm boyutunda stokiometrik bor karbür elde etmek mümkündür [6].

Bor karbür tozunun kimyasal bileşiminde < % 2 serbest karbon, < % 0,5 B₂O₃ , < % 0,6 Fe₂O₃ , < % 0,5 serbest bor, < % 0,5 silisyum, > 76.5% toplam bor, toplam karbon > 18.5%, toplam bor karbür > 93.0 % aranır. Bu değerler kalitenin artması ile, minimumlarda daha aşağı, toplamalarda daha yüksek değerlerdedir.

2.10.2. Metalik magnezyum ile indirgeme

Bir diğerk üretim yöntemi ise, borik asidin, karbon siyahı ve Mg ile muamelesidir. Bu reaksiyon çok şiddetli olup; aşağıdaki şekilde gerçekleşir;



Metalik magnezyum ile indirgeme, grafit tüp fırınında, hidrojen atmosferinde gerçekleşir. Fırının sıcaklığı, 1000-1200 °C olabilir. Reaksiyon esnasında yan ürün olarak oluşan MgO ve MgB ile reaksiyona girmemiş Mg metalini elimine etmek için nihai ürün, asit ile muamele edilir. Bunun için ilk önce, HCl asit ile MgO yapıdan uzaklaştırılır ve daha sonra kaynamış HF ve nitrik asit uygulanır. Bunu, sıcak su ile yıkama takip eder. İşlem sonunda, 0.1-5 µm boyutunda stokiometrik bor karbür tozu doğrudan elde edildiğinden öğütme işlemi ortadan kalkmaktadır. Bu proseste tamamen grafitsiz ürün elde edilmektedir. Elde edilen tozun vakumda (10 mbar, 1600 °C de 2 saat), ısıl işlemi sonunda, serbest karbon, azot ve magnezyum giderilir. Diğerk taraftan 1600 °C’de 1 saat ısıl işlem sonunda, özgül yüzey alanı 21 m²/g’den 5 m²/g’a düşer. Nihai toz ürün, sürtünme ile öğütülür. Bu esnada meydana gelen demir kirlenmesi, HCl ile önlenir [7].

2.10.3. Kimyasal buhar çöktürme (KBÇ) yöntemi ile bor karbür kaplama

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

KBÇ yönteminin üstünlük ve sınırlamaları

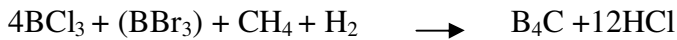
KBÇ yönteminin sahip olduğu önemli üstünlükler aşağıda sıralanmıştır.

- Kuramsal yoğunluğa yakın malzeme üretimi yapılabilir.
- Tanecikleri bir yere yönlendirerek çökeltme yapılabilir.
- Aynı tip tanecik yapısında bir başka madde ile kaplamak mümkündür.
- Pürüzlü yüzeylerde de uygun bir kaplamadır.
- Genellikle iyi bağ oluştururlar.
- Kimyasal tepkime hızı yüksektir.
- Düzgün yüzey kaplam sağlanır.
- Erime ve sinterlem sıcaklıklarının çok altında kaplama yapılabilir.

KBÇ yönteminin sahip olduğu sınırlamalar ise aşağıdaki gibidir.

- Korozyon, toksik veya neme duyarlı işlem kimyasalları kapalı sistem gerektirir.
- 300 °C'nin altında tepkime sınırlıdır.
- Fazla miktarda madde sarfiyatı vardır.

Bor karbürün kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile, farklı tabanlar üzerine, 1000-1800°C sıcaklıklarda, aşağıdaki reaksiyonlara göre, ince film halinde üretilmesi mümkündür [7].



Bor karbür fiberler genellikle karbon fiberler üzerine kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile bor kaplanarak üretilmektedir.

2.10.4. Lazer destekli kimyasal buhar çöktürme

Bu yöntemde lazer kaynağı kullanılarak tepkime başlangıç maddeleri radikallerine ayrılır. Genellikle karbon kaynağı olarak CO₂ lazer ışını kullanılabilir. Reaktör vakum altında (yaklaşık 2×10^{-6} torr) tutulur. Tepkimeye girecek başlangıç malzemeleri gaz karışımı şeklinde reaktöre girer. Tepkime süresince gaz akışları sabit tutulur.

2.10.5. Plazma destekli kimyasal buhar çöktürme

Bu kaplamalar yüksek yoğunluk ve bağlama kuvvetleriyle meydana gelirler. Plazma ortamı maddenin dördüncü hali olan uyarılmış gaz bulutlarından oluşur. Eşit yük dağılımında serbest elektron ve iyonlardan meydana gelir. Ortam elektrik olarak nötral bir alevden ibarettir. Plazma – ark gazı genellikle Ar veya N₂'dir. Bu yöntemde paralel levhalar arasında radyo frekansı (13,56 Mhz) oluşturulur. Kaplanacak yüzey ısıtılır (400°C) ve düşük basınçta (300 mtorr) çalışılır.

2.10.6. Tungsten karbon kaplama

Vakum altında yapılan bir çalışmadır. Sisteme başlangıç maddeleri gaz halinde verilir ve reaktöre girmeden önce karıştırılır. Genellikle tepkime sıcaklıkları düşüktür. Ortama düşük sıcaklıkta beslenen gaz karışımı, ısıtılmış yüzey üzerinde KBÇ tepkimesi verir. Tepkime sıcaklığı değişkenleri olarak basınç, gaz besleme hacmi ve gaz karışım oranı rol oynar. Tepkime ısıtılmış kaplama yüzeyinde olur.

2.10.7. Tanecik yönlendirmeli çökme tekniği

Vakumlu ortamda bir elektrottan ısı olarak yayılan elektronlar, inert gaz (Ar) atomlarına çarptırılarak hızlandırılırlar ve negatif yüklenmiş elektrot olan kaplama malzemesine yönelip çarparlar. Kaplama malzemesi atomlarını yeniden çıkarırlar, daha sonra bu atomlar kaplanacak yüzeye yönlendirilip çökeltme oluşturulur. Bu yöntemde de kaplanacak yüzeyin ısıtılması önemlidir. Tanecik yönlendirmeli

çöktürme tekniğinde üstün nitelikte kaplama yapmak mümkündür. Bu tür kaplamalarda kaplanacak yüzeyin özelliklerine dikkat edilmelidir.

Bor karbür laboratuarda toz, ince film halinde ve fiber şeklinde üretilmektedir. Karbon kaynağı olarak çeşitli organik bileşikler, polimerler kullanarak jellerden de bor karbür üretme çalışmaları devam etmektedir. Bu çalışmada karbon kaynağı olarak poli vinilalkol ve sitrik asit kullanılmıştır. Deneysel çalışmada bu yöntemlerle ilgili ayrıntılı bilgi verilmiştir.

2.11. Bor Karbürün Kullanım Alanları

Bor karbür, fiziksel özelliklerine bağlı olarak çeşitli alanlarda kullanılmaktadır [9].

Makine ve çalışma aletleri yüzeylerinin işleminde kullanılır. Başta kesim plakaları olmak üzere, anaç taşlar, her türlü matriksler, soğuk çekilmiş aletler, akıcı baskı aletleri, demircilik, matkap uçları, kılavuzluk, ok dövme keskisi, valfler, valf yatakları, piston ringleri, silindir düğmeler, silindir burçlar, silindirik yüzeyler, dişli mekanizmalar, rulman yatakları, salmastra kutuları, püskürtmeli pompalar, sertleştirilmiş oturma yüzeyleri, suni malzeme pres kalıpları, her türlü eğitim alet ve kesiciler, rendeler, frezeler, krank miller ve diferansiyeller gibi alanlarda yüzey işlenmesinde kullanılır.

Testereler gibi seramikler ve sert çalışma malzemelerinin işlenmesinde kullanılır. Örneğin; oksitli olmayan seramikler (Si_3N_4 , SiC), oksitli seramikler (Al_2O_3 , ZrO_2), mineraller, kuvars, tabii ve sentetik taşlar, optik camlar, gibi.

Ultrason delinmelerde cam, seramik, silisyum ve minerallerin işlenmesi için gerekli delinme ortamının sağlanması için kullanılır.

Metalurji ve ateşe dayanıklı alanlarda içinde bağlayıcı olarak karbon bulunan refrakterlerde karbonun oksitlenmesini önlemek için antioksidan olarak kullanılır.

Bor karbür termik nötronların absorpsiyonunda ve aynı zamanda nükleer kalkan ve kontrol çubukları, şut daldırma peletlerinde ve katı füze yakıtlarında kullanılır.

Yüksek randımanlı seramikler, mühendislik ve seramikli yapı parçaları imalatı için gerekli olan bir hammaddedir.

Metal matrisli kompozitlerde, düşük yoğunluklu sermetlerde, alüminyum matrisli kompozitlerde kullanılır.

Kum ve alümina püskürtme nozülleri gibi termik nozüllerin imalatlarında kullanılır. Yüzey borlama reaktiflerinde ve diğer borürlerin (TiB_2 , SiB_2 , MoB_2 v.b.) üretiminde kullanılmaktadır.

Ayrıca, hafif zırh malzemesi olarak plaka halinde bor karbür helikopterlerde ve can yeleklerinde kullanılmaktadır.

2.12. Bor Karbürün Karakterizasyonu

Bor karbürün karakterizasyonu genellikle X- ışını kırınımı, Fourier transform infrared spektrumu, termogravimetrik analiz ve diferansiyel taramalı kalorimetre ile yapılmaktadır. Bu cihazların çalışma prensipleri aşağıda verilmektedir.

X- ışını kırınımı (XRD)

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

İlk defa Alman Fizikçi Von Laue 1912 yılında, kristal içerisindeki atomların düzenlerini incelemek için X-ışınlarını deneylerinde kullanmıştır. Kristalde X ışınlarının kırınımına uğramasını bulmasıyla kristal yapının özelliklerini inceleme

ortamı çıkmıştır. X-ışınları, çekirdek etrafındaki elektronlar tarafından belli oranlarda saçılmaya uğratılırlar. Çok elektronlu ağır atomların tespitinde oldukça etkili olmalarına rağmen, hafif atomların tespitinde pek etkili sayılmazlar. X-ışınları kısa dalga boylu elektromanyetik dalgalardır. Yüksek enerjili elektronların hızının aniden yavaşlaması sonucu ortaya çıkar.

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

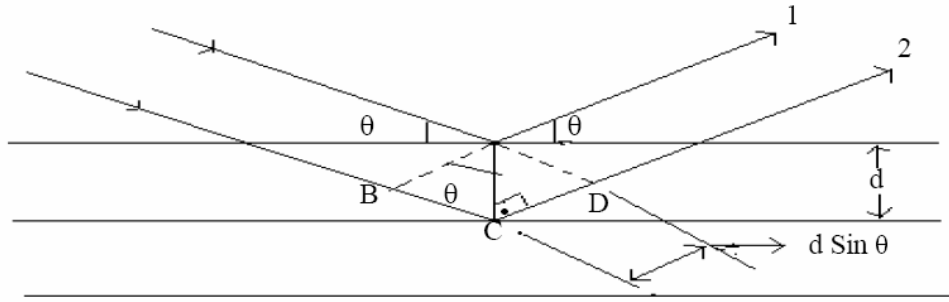
Nötronlar, yüksüz ve elektronlara göre çok ağır olduklarından çekirdeğin etrafındaki elektronlardan pek etkilenmezler. Daha çok atomun çekirdeği ile etkileşirler. Nötronların esnek olmayan saçılmaları, kristalin yapı ve termik örgü titreşimleri hakkında bilgi verir. Aynı zamanda nötronlar bir manyetik momente sahip olduklarından, bir kristalin manyetik yapısının incelenmesinde de kullanılır. Bir kristal tarafından kırınıma uğratılan X-ışınları için, İngiliz Fizikçi Bragg tarafından ilgili bağıntılar bulunmuştur. Buna göre, kristal içerisinde birbirine paralel atom düzlemleri düşünülmüştür. Gelen ışınlar her düzlemden bir miktar yansıtılarak kırınıma uğrar, yansıyan bu ışınların birbirini yok etmemeleri için bazı şartlar gerekir. Şekil 2.7’deki 1 ve 2 ışınları arasındaki yol farkı $BC + CD$ ’dir. Bu yol farkı dalga boyunun tam katları ise saçılan ışınlar birbirini destekler. Böylece Bragg kanunu Eş.3.1’de gösterildiği gibi bulunmuştur.

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

$$(3.1)$$

Burada Şekil 2.7’de de gösterildiği gibi d düzlemler arası uzaklık, θ düzlemle yapılan açı ve n ise pozitif sabit sayılar olup (1, 2,) dalga boyunun tam katlarını ifade eder. Bragg kanunu $\lambda \leq 2d$ olması halinde gerçekleşir. Bragg kanunu kristal örgüde ortaya çıkan periyodikliğin sonucudur.

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



Şekil 2.7. Bragg Kanunu

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

Fourier transform infrared spektrumu (FTIR)

Infrared ışınlarının molekülün titreşim hareketleri tarafından absorplanması nedeniyle titreşim spektroskopisi de denir. Bir molekülün infrared ışını absorplayabilmesi için molekülün titreşim veya dönme hareketi sonucunda, molekülün dipol momentinde net bir değişme meydana gelmelidir. Sadece bu şartlar

altında, ışının değişen elektrik alanı ile molekül etkileşebilir ve moleküldeki hareketlerin birinin genliğinde bir değişmeye neden olur. Işının frekansı molekülün doğal titreşim frekansına uyarsa, moleküler titreşimin genliğinde bir değişme meydana getiren net bir enerji alışverişi gerçekleşir, bu da ışının absorpsiyonu demektir. FT-IR spektroskopisi, moleküllerin elektromanyetik spektrum görünür bölge ile mikrodalga bölgeleri arasındaki bölgede kendilerine özgü dalga boylarında absorpsiyon yapma özelliklerine dayanır.

Termal analizler (TGA-DSC)

Termal analiz, bir maddenin kontrollü biçimde ısıtılması ya da soğutulması sırasındaki fiziksel özellik değişimlerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü ve yorumlandığı bir grup tekniktir [13].

Tam bir termal analiz sisteminde maddenin ağırlık kaybı, dönüşüm sıcaklıkları ve enerjileri, boyut değişimleri, viskoelastik özellikleri gözlenir. Bu ölçümler kimyasal tepkimelerin ve dinamik özelliklerin aydınlatılması, bileşim analizi, ürün kalite kontrolü açısından faydalı olur. Bu yöntemler polimer, ilaç, killer ve mineraller, metaller ve alaşımlar gibi çok çeşitli endüstri ürünlerinin hem kalite kontrol hem de araştırma çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır Termal analizin en geniş uygulandığı alanlar arasında seramik malzeme, plastikler, yakıtlar, toprak ve kil endüstrisi sayılabilir [13].

Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

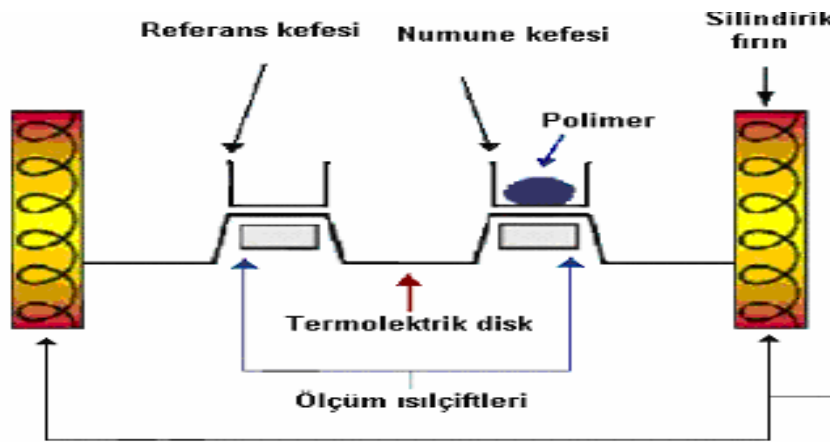
Diferansiyel taramalı kalorimetri, numune ve referansa ısı akısı arasındaki farkı, kontrollü bir sıcaklık programı uygulayarak sıcaklığın fonksiyonu olarak inceleyen termal bir yöntemdir. Diferansiyel taramalı kalorimetri, termal yöntemler içinde günümüzde en fazla kullanılanıdır. Diferansiyel taramalı kalorimetre yönteminde örnek ile referansın sıcaklıklarının aynı olması sağlanır. Örneğin, erime gibi bir ısı geçiş noktasına gelindiğinde polimer örneği ısı absorplamaya baslar. Tüm örnek eriyinceye kadar da ısı absorpsiyonu sürer. Bu sırada örnek polimerin sıcaklığı sabit

kalır, referansın sıcaklığı ise yükselmeye devam eder. Örnek polimer ve referans madde arasında ortaya çıkan bu sıcaklık farkı, polimerin bulunduğu taraftaki ısıtıcıya daha fazla elektrik akımı (ısı) uygulanarak giderilir. Yöntemde, incelikle ölçülebilecek bir nicelik olan elektrik akımı izlendiğinden diğer termal analiz yöntemlerine göre daha güvenilir geçiş sıcaklıkları elde edilir [14].

Diferansiyel taramalı kalorimetre ile, camlı geçiş sıcaklığı, termal bozunma sıcaklığı, çapraz bağlanma sıcaklığı, erime sıcaklığı ve kristallenme sıcaklığı ölçülebilir.

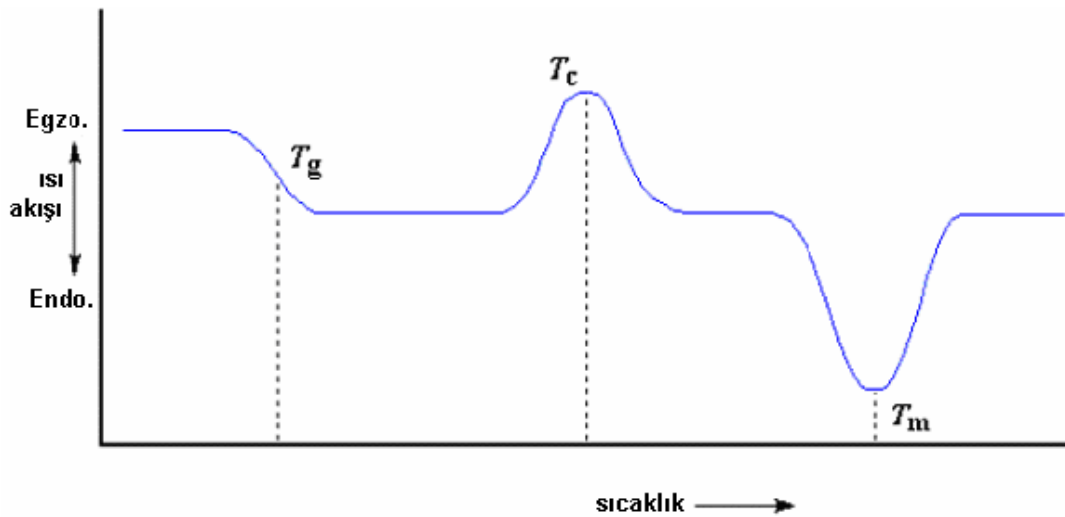
Diferansiyel taramalı kalorimetri verilerinin elde edilmesinde iki tip yöntem uygulanmaktadır. Güç dengeli DSC'de, numune ve referans maddeler ayrı ısıtıcılarla sıcaklıkları eşitleninceye kadar sıcaklıkları doğrusal olarak artırılır (veya azaltılır). Isı akışlı DSC'de ise numuneye ve referans maddeye ısı akışı farkı, numunenin sıcaklığı doğrusal olarak artarken (veya azalırken) ölçülür. Her iki yöntem ile aynı bilgiler elde edilebilmesine rağmen, iki yöntem için kullanılan cihaz temelde birbirinden farklıdır [13].

Şekil 2.8.'deki DCS düzeneğinde, numune ve referans sabit sıcaklık hızıyla, örneğin 20°C/dak, ısıtılarak DSC analizindeki sıcaklık ve ısı değişimleri Şekil 2.9'daki gibi grafiğe geçirilerek gösterilir.



Şekil 2.8. DSC düzeneği [15]

Sıcaklık artarken, x-ekseninde sıcaklık çizilirken, numune ve referans arasındaki ısı akışı farkı y-ekseninde gösterilir. İlk olarak, artan sıcaklık boyunca grafik sabit seyredecek, daha sonra belirli bir sıcaklıkta, grafik aniden aşağı kayacaktır ki; bu polimerin camsı geçişe geldiğini göstermektedir. Grafikteki bu ani değişim, numunenin camsı geçiş sıcaklığı (T_g)'yi ölçmeyi sağlar. Eğer polimer kristal özellik gösteriyorsa ısı verecektir ve grafikte büyük bir pik oluşacaktır. Bu pikin en yüksek noktasındaki sıcaklık numunenin kristallenme sıcaklığını (T_c) gösterir. Son olarak, polimer erime sıcaklığına ulaştığında, DSC termogramında erime sıcaklığını (T_m) gösteren büyük bir iniş oluşacaktır. Örnek DSC termogramı Şekil 2.9'da gösterilmiştir [15].



Şekil 2.9. DSC termogramı (T_g : camsı geçiş sıcaklığı, T_c : kristallenme sıcaklığı, T_m : erime sıcaklığı) [15]

Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik analizde kontrol edilen bir atmosferdeki bir numunenin kütlesi, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak artan sıcaklığa (zamanla doğrusal olarak) karşı kaydedilir. Kütlenin veya kütle yüzdesinin zamana karşı grafiği termogram veya termal bozunma eğrisi olarak adlandırılır [13].

Termogravimetride kullanılan fırınların çoğunda sıcaklık aralığı oda sıcaklığından 1500°C 'a kadar uzanır. Fırını ısıtma ve soğutma hızları, sıfırdan biraz daha büyük

değerden 200°C/dakika kadar bir aralık içinde seçilebilir. Fırın ısısının teraziye aktarımından kaçınmak için fırın yalıtılır ve dışından soğutulur. Azot veya argon fırına gönderilerek numunenin yükseltgenmesi önlenir [13].

Termogravimetrik yöntemden elde edilen bilgiler, diğer termal analiz yöntemlerinden elde edilenlere oranla daha sınırlı olup, bunun başlıca nedeni sıcaklık değişiminin analitin kütleinde bir değişim oluşturması gerektirdiği içindir. Bu yüzden termogravimetrik yöntemler büyük ölçüde bozunma ve yükseltgeme reaksiyonları ile buharlaşma, süblimleşme ve desorpsiyon gibi fiziksel işlemlerle sınırlandırılır [13].

Termogravimetrik yöntemlerin uygulamalarının yoğunlaştığı en önemli alan, polimerlerle ilgili çalışmalar olarak gösterilebilir. Termogramlar, hazırlanan çeşitli polimer ürünleri için bozunma mekanizmaları hakkında bilgi verir. Bunlara ek olarak, bozunma şekilleri her bir polimer için karakteristik olduğundan, bunların tanınmalarında da kullanılabilmektedir [13].

2.13. Literatür Araştırması

Mondal ve Banthia yaptıkları çalışmada, ucuz ve kolay bulunabilen hammaddeler kullanarak düşük sıcaklıkta bor karbür üretim prosesi geliştirmeyi amaçlamışlardır. Başlangıçta bor karbür üretiminde ön madde olarak kullanılmak üzere yeni bir tip bor-karbon polimer tasarlamışlardır. Tasarımda hammadde olarak polivinil alkol (PVA) ve borik asit kullanılmıştır. PVA ve borik asit beherde çözülerek su banyosunda ısıtılmıştır. Daha sonra borik asit çözeltisi sıcak olarak PVA çözeltisi üzerine dökülmüş ve karıştırılmıştır. Karışım sonrasında oluşan beyaz lastik madde 100 °C de kurutulmuş ve kurutulan madde beyaz toz haline getirilmiştir. Oluşan polimer porselen bir krezeye yerleştirilmiş ve karar verilen sıcaklığa (400-800 °C) kadar saatte 120 °C artacak şekilde ısıtılmıştır. İki sıcaklıkta da hava ortamında 3 saat boyunca piroliz edilen ön maddenin ürün olarak siyah toz verdiği gözlemlenmiştir. Pirolizde kullanılan ön madde ve elde edilen ürün X-Işını Difraksiyon spektroskopisinde (XRD) ve Fourier Transform Infrared Spektrometresinde (FTIR)

karakterize edilmiştir. XRD difraksiyonu elde edilen bor karbürün orthorombik kristal yapıda olduğunu göstermiştir. Ayrıca XRD sonuçları polimerik ön maddenin de kristal yapıda olduğunu göstermiştir. Piroliz esnasında polimerik ön madde kristal bor karbüre dönüşmüştür [16].

Barros ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada PVA ve borik asidin yoğunlaşma reaksiyonu sonucunda oluşan ürünün seramik ön maddesi (PVAB) olarak kullanılmasının mümkün olduğu anlatılmıştır. PVAB eldesinde kullanılan PVA ve borik asit molar olarak ($B-OH: PVA-OH$) 1:1 şeklinde yoğunlaşma tepkimesi vermişlerdir. Deneyde PVA saf suda çözünmüştür. Daha sonra üzerine borik asit çözeltisi eklenmiş ve güçlü bir mekanik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Karışım sonrasında çözeltiden kurutulmuş ve beyaz bir toz elde edilmiştir. Elde edilen beyaz toz argon gazı ortamında $1000^{\circ}C$ de 1 saat boyunca ısıtılarak seramiğe dönüştürülmüştür. Oluşan ürünün polimerden seramiğe dönüşümü termogravimetrik analiz (TG), Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FTIR) ve X-Işını Difraksiyonu (XRD) ile incelenmiştir. Sonuç olarak oluşan ön maddenin seramik üretiminde kullanılmasının mümkün olduğu saptanmış fakat bor karbür kristalleri elde edilememiştir [17] .

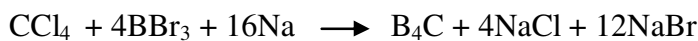
Holland ve Hay'ın çalışmasında katı ve eriyik halde polivinil alkolün termal bozunması incelenmiştir. Başlangıçta katı haldeki termal bozunmanın yan hidroksil grupların eliminasyonu ile ilgili olduğu düşünülmüştür fakat bu proses bozunma artığında izole edilmiş ve eşlenik polyenleri fark edilir miktarda üretmiş olmalıdır ve az miktarda karboksil grupları bulunmuştur. Yan grupların eliminasyonunu, erime noktası ve kristalizasyon derecesinin indirgenmesi takip etmiştir. Eriyik halde, termal bozunma su gibi, uçucu doymuş ve doymamış aldehit ve ketonların üretimine izin vermiştir. Eriyikteki polimer zincirlerinin elastikiyetinin artması, zincirin kırılmasını ve zincir birimlerinin eliminasyonunu kolaylaştırdığı düşünülmüştür [18].

Sinha ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada bor karbür tozunun karbotermal proses ile üretimi anlatılmıştır. Proseste ham madde olarak borik asit ve sitrik asit kullanılmıştır. Borik asit çözeltisi üzerine sitrik asit çözeltisi dökülerek bir karışım

elde edilmiş ve elde edilen karışım fazla sulardan arındırılmak için ısıtılmıştır. Buharlaşma sırasında karışımın pH'ını 2-3 arasında tutmak için amonyak çözeltisi eklenmiştir. Buharlaşma sırasında bu pH koşullarında altın yeşili renge gelmiştir. Oluşan jel vakum ortamında 700 °C de piroliz edilmiş ve bir ön madde oluşturulmuştur. Oluşan ön madde grafit zarflara 20 MPa basınçta basılmış, 1450 °C ye ısıtılmış ve elde edilen ürün X-Işını Difraksiyon spektroskopisiyle (XRD), kimyasal analizle, parçacık boyutu analiziyle karakterize edilmiştir. XRD sonucunda ürün içerisinde B₄C ve karbon olduğu saptanmıştır. Serbest karbonun varlığı karbotermal reaksiyon esnasında bor kaybı olduğunu göstermiştir. Parçacık boyutu analizi sonucunda oluşan ürünün ortalama tanecik büyüklüğünün 2.25 µm olduğu görülmüştür [19].

Khanra yaptığı çalışmada borik asit- sitrik asit jelini karbotermik olarak indirgeyerek bor karbür tozu üretmiştir. Borik asit - sitrik asit karışımı hazırlanmış ve damıtık suda çözünmüştür. Oluşan çözelti 100 °C de 3 saat boyunca ocakta ısıtılmıştır. Çözelti altın yeşili renge gelmiş ve jel haline gelmiş ve jel piroliz için toz halinde ezilmiştir. Elde edilen tozun oda sıcaklığından 1400 °C ye kadar argon ortamında diferansiyel termal analizi (DTA) ve termogravimetrik analizi (TG) yapılmıştır. Daha sonra elde edilen toz 1000-1800 °C de argon ortamında grafit dirençli-ısıtıcılı fırında piroliz edilmiştir. Piroliz sonucunda elde edilen ürünün faz analizi X-Işını Difraksiyon spektroskopisinde (XRD) yapılmıştır. XRD analizi sonucunda bor karbür sentezi için optimum sıcaklığın 1600 °C olduğu görülmüştür. Ürünün morfolojisi Tarama Elektron Mikroskopunda (SEM) yapılmıştır. Ürünün partikül boyu dağılımı ise partikül boyu analizörü ile yapılmıştır. Ayrıca B₄C tozunun oluşumu Geçirmeli Elektron Mikroskopunda (TEM) doğrulanmıştır [20].

Shi ve arkadaşları yaptıkları çalışmada bor karbür tozunu 450 °C'de sentezlemişlerdir. Sentez işlemi reaktant olarak bor bromür (BBr₃) ve karbon tetraklorür (CCl₄), yardımcı indirgeyici olarak sodyum kullanılarak otoklavda gerçekleştirilmiştir. Sentez işlemi aşağıdaki tepkimeye göre yapılmıştır;



Tepkime argon ortamında gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneyde metalik Na, BBr_3 ve CCl_4 demir bir tüpe yerleştirilmiş ve 50 ml kapasitesindeki otoklav içine kapatılmıştır. Otoklav $450\text{ }^\circ\text{C}$ de 8 saat boyunca ısıtılmıştır. Elde edilen ürün safsızlıklarından ve oluşan tuzdan arındırılmak için saf etanol, doymuş hidroklorik asit ve damıtık su ile yıkanmıştır. Vakum ortamında $60\text{ }^\circ\text{C}$ de kurutulduktan sonra gri ürün tozu elde edilmiştir. Elde edilen ürünün bileşiminin analizi X-Işını Difraksiyon spektroskopisinde (XRD) ve Raman spektroskopisinde yapılmıştır. XRD analizi sonucunda elde edilen pikler rhombohedral B_4C pikleri ile uyumaktadır. Ürünün B-C atomik oranının analizi X-ray fotoelektron spektroskopisinde (XPS) yapılmış ve B-C oranı 4,09;1,0 bulunmuştur. Ürünün morfolojisi Geçirmeli Elektron Mikroskopunda (TEM) yapılmış ve elde edilen tozun küresel çubuk şeklinde parçacıklar olduğu görülmüştür. Proses esnasında büyük miktarda ısı ve basınç üretilmiş ve fazla miktarda kullanılan metalik sodyumun B_4C oluşumunda büyük bir etkisi olduğu görülmüştür [21].

Gu ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada karbon tetraklorürün otoklavlarda amorf bor tozu varlığında solvothermal olarak metalik lityumla $600\text{ }^\circ\text{C}$ de indirgenmesiyle nanokristal bor karbür üretimi sunulmuştur. Deneyde bor kaynağı olarak amorf bor tozu, karbon kaynağı olarak da sıvı CCl_4 kullanılmıştır. Bor tozu, CCl_4 ve metalik lityum demir bir tüpe yerleştirilip paslanmaz çelikten yapılmış otoklava kapatılmıştır. Otoklav argon ortamında 8 saat boyunca $600\text{ }^\circ\text{C}$ de ısıtılıp oda sıcaklığında soğutulmaya bırakılmıştır. Demir tüp içerisinde elde edilen ürün HCl, nitrik asit, damıtık su, saf alkol ve aseton ile yıkanarak safsızlıklarından giderilmiştir. Siyah toz halinde elde edilen ürünün X-Işını Difraksiyon spektroskopisinde (XRD) analizi yapılmış ve elde edilen ürünün altıgen hücre yapısında olduğu görülmüştür. Ayrıca örnek Raman spektroskopisinde, X-ray fotoelektron spektroskopisinde (XPS) ve Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometre (ICPAES) cihazı ile karakterizasyonu yapılmıştır. Örneğin morfolojisi Geçirmeli Elektron Mikroskopunda (TEM) yapılmış ve tanecik büyüklüğünün 15-40 nm arasında olduğu gözlemlenmiştir [22].

Alizadeh ve arkadaşları yaptıkları çalışmada borik asit, karbon aktif ve petrol koku gibi ticari hammaddeler kullanarak karbotermik indirgeme metoduyla bor karbür tozu elde etmişlerdir. Deneyde karbon kaynağı olarak borik asit, indirgeme elemanı olarak da karbon aktif ve petrol koku kullanılmıştır. Bu maddelerle hazırlanan karışım 1 saat boyunca bilyeli değirmende öğütülmüştür. Öğütülen karışım 1000 kPa basınçta soğuk presleme yapılarak 20 mm çapında 5 mm kalınlığında numuneler haline getirilmiştir. Elde edilen numuneler tüp fırınlarda 1400-1550 °C de 1-5 saat boyunca ısıtılmış ve son olarak oda sıcaklığında soğutulmaya bırakılmıştır. Isıtma ve soğutma esnasında ortamdan argon gazı geçirilmiştir. Elde edilen toz ilk önce sıcak sudan daha sonrada sıcak kloridrik asit ve kostik soda ile yıkanarak saflaştırılmıştır. Yıkanan ürün, Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) ve X-Işını Difraksiyon spektroskopisinde (XRD) karakterize edilmiştir. Bor içeriği ise Atomik Soğurma Spektroskopisinde (ASS) belirlenmiştir. Serbest karbon içeriğini belirlemek içinde farklı metotlar uygulanmıştır. Yapılan analizler sonucunda optimum borik asit-karbon aktif oranı 3,3, borik asit-petrol koku oranı ise 3,5 bulunmuştur [23].

Chen ve arkadaşları yaptıkları çalışmada magnezyum diboranın (MgB_2) ayrışması sonucunda meydana gelen boru, çok duvarlı karbon nanotüpler (CNTs) ile tepkimeye sokarak nano boyutta bor karbür tanecikleri elde etmişlerdir. Deneyde bor kaynağı olarak MgB_2 ve karbon kaynağı olarak CNTs kullanılmıştır. Reaktör olarak ise grafit pota kullanılmıştır. MgB_2 ve CNTs ilk olarak karıştırılıp ezilmiştir. Karışım içinde bor-karbon atomik oranı 5:1 şeklindedir. Daha sonra karışım grafit potalara doldurulmuş ve seramik tüplere yerleştirilerek yüksek sıcaklıktaki tüp fırına koyulmuştur. MgB_2 600 °C de ayrılmaya başlamakta 900 °C de ise ayrılma vakum ortamında tamamen bitmektedir. 1150 °C de ise bor tanecikler CNTs ile tepkimeye vermeye başlamaktadır. Reaksiyonun tamamlanması için reaktör bu sıcaklıkta 3 saat boyunca bekletilmiştir. Reaksiyon sonunda elde edilen ürün saflaştırma için HCl asit ile yıkanmış ve vakum filtresinden geçirilmiştir. Yıkanan ürün Tarama Elektron Mikroskobunda (SEM), Geçirmeli Elektron Mikroskobunda (TEM), X-Işını Difraksiyon spektroskopisinde (XRD) karakterize edilmiştir. Yapılan analizler sonucunda sentezin CNTs' lerin uç kısımlarında veya kırılan yerlerinde gerçekleştiği görülmüştür [24].

He ve arkadaşları yaptıkları çalışmada B_2CN 'yi grafit içerisinde dirençli ısıtarak romboedrik yapıda bor karbür üretmişlerdir. B_2CN işlem sırasında ön madde olarak kullanılmış. B_2CN , melamin ve borik asit kullanılarak hazırlanmıştır. İşlem sırasında melamin ve borik asit 2:1 oranında karıştırılmış, karışım bir seramik tüpe yerleştirilmiş ve azot ortamında $1600^{\circ}C$ de 2 saat boyunca ısıtılmıştır. Elde edilen ön madde grafit potalara 5 gr ağırlığında yerleştirilmiştir. Konteynırlar yüksek elektrik akımı kullanılarak $2600^{\circ}C$ 'de 5 min boyunca ısıtılmıştır. Soğuma esnasında siyah ürün tozu grafit duvarlarda meydana gelmiştir. Ürünü karakterize etmek amacıyla birçok teknik kullanılmıştır. Ürünün hangi fazda olduğunu saptamak amacıyla X-Işını Difraksiyon spektroskopisinde (XRD) analizi yapılmıştır. Yapılan XRD analizleri sonucunda ötektik ürünün kütlece %39 karbon içerdiği saptanmıştır. Ürünün morfolojisi Geçirmeli Elektron Mikroskobunda (TEM) ve Tarama Elektron Mikroskobunda (SEM) yapılmış ve ürünün kristal yapıda olduğu saptanmıştır [25].

Deng ve arkadaşları yaptıkları çalışmada bor oksidin magnezyum ve karbonla döngüsel bilyeli değirmen kullanan bir mekanik öğütme prosesinde indirgenmesiyle bor karbür üretmişlerdir. İndirgenme reaksiyonu bilyeli değirmende gerçekleşmiştir. Bilyeli değirmende 19 mm çapında bilyeler kullanılmış ve değirmendeki bilye-yük oranı 5:1 şeklindedir. Yük içinde kütlesele olarak $B_2O_3:C:Mg$ oranı 10:1:11 dir. Yük bilyeli değirmende 72 saat öğütülmüş ve ürün meydana gelmiştir. Meydana gelen ürün ise safsızlarından arındırılmak amacıyla HCl ile yıkanmıştır. Ürün X-Işını Difraksiyon spektroskopisinde (XRD) Geçirmeli Elektron Mikroskobunda (TEM) ve Elektron Prob Mikro Analizöründe (EPMA) karakterize edilmiştir. Ürün yıkanmadan önce elde edilen XRD spektrumları ürünün B_4C ve MgO fazlarında olduğunu göstermiştir. Ürün yıkandıktan sonra elde edilen XRD ve EPMA spektrumları ise üründe ağırlıklı olarak B_4C fazının olduğunu göstermiştir. TEM resimleri ise elde edilen ürünün submikron partiküller halinde olduğunu göstermiştir [26].

Mohanty ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada bor oranı zengin bor karbürün mikropiretik proses yoluyla üretimi anlatılmıştır. Proses bor karbürün oluşumunda giriş oranlarının etkilerini incelemek amacıyla üç farklı B_2O_3-Mg-C oranında, (2:6:1), (2:7.8:1.22) ve (2:8:4) gerçekleştirilmiştir. Saf bor oksit, saf magnezyum ve

kristal haldeki karbonun homojen halindeki karışımı hazırlanarak bilyalı değirmende 3 saat boyunca öğütülmüştür. Oluşan toz 620 MPa basınçta biriket basılmış ve biriketler reaktöre sokulmadan önce 2 saat boyunca vakum ortamında 80 °C’de ısıtılmıştır. Reaksiyon magnezyumun oksidasyonunu önlemek amacıyla argon ortamında yapılmıştır. İşlem argon gazı basıncının tepkimeye etkisini görmek amacıyla 2 farklı argon gazı basıncında gerçekleştirilmiştir. Saflaştırma işlemi sonucunda çok fazlı, bor oranı zengin bor karbür elde edilmiştir. Elde edilen ürünün tanımlanması birçok değişik metotla yapılmıştır. Elde edilen bor karbür bileşiminde $B_{12}C_4$ dışında $B_{13}C_2$, $B_{41.11}$, $C_{4.45}$, B_8C , $B_{50}C_2$ ve elementel bor fazları görülmüştür. Oluşan bor karbürün saflığının 99,7% den fazla olduğu görülmüştür. Ürünün B-C oranı yapılan analizler sonucunda 5,04 bulunmuştur [27].

Marcovic ve arkadaşları yaptıkları çalışmada fullerene ince filmlerin tek ve çok yüklü (B^+ , B^{3+}) iyon bombardımanı sonucunda uğradıkları yapısal değişikliklerin sonuçları verilmiştir. Fullerene ince filme 15–45 keV aralığında iyon enerjisi uygulanmıştır. Fullerene ince filmler 700 K de vakumlu ortamda silikon devre levhaları arasına yerleştirilmiştir. Silikon levhaların kalınlığı ortalama 50-100 nm arasındadır. Silikon devre levhaları TESLA hızlandırıcısının düşük enerji deney kanalına (L3A) yerleştirilmiştir. L3A kanalı ise gaz ve katılardan yüklü iyon parçacıkları üreten ECR iyon kaynağına bağlanmıştır ve fullerene ince filmler burada iyon bombardımanına tutulmuştur. 2×10^{14} ve $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ arasında akımlar kullanılmıştır. Raman spektroskopisinde yapılan analizler sonucunda ince filmlerin $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ şiddetindeki akımlardan sonra parçalandığı gözlemlenmiştir. Işınlama uğrayan parçacıklar atomik güç mikroskopunda, Raman ve Fourier spektroskopisinde ve UV/vis spektroskopisinde karakterize edilmiştir. Raman analizi sonucunda bombardımana uğrayan ince filmlerin üzerinde amorf bor karbür tabakasının oluştuğu görülmüştür. Fourier spektroskopisinde yapılan analizlerde B-C bağlarının oluştuğunu ispatlamıştır [28].

Oyama ve arkadaşı Takeuchi; $C_6H_6 + BCl_3$ gaz karışımının darbeli-lazer ışınlarıyla indüklenerek grafit parçacıklarında kapsüllenmiş B_4C kristalleri sentezlemişlerdir. Tepkime gazları Pyrex cam reaktöre yerleştirilmiş ve reaktör cam vakum sistemine bağlanmıştır. Gazlar reaktör lazer tarafından ışınlama uğratılmışlardır. Reaksiyondan

sonra reaktör içindeki uçucu gazları ve adsorbe edilmiş parçacıkları silmek için boşaltılmıştır. Oluşan kurum toplanmış ve ultrasonik havuz kullanılarak kloroform içine dağıtılmıştır. Meydana gelen siyah süspansiyon karbon delikli bakır ızgaralarda çökeltilmiş ve çözücü buharlaştırılmıştır. Elde edilen çökelti; iletim elektron mikroskopunda, nm-boyutta elektron kırınımı spektroskopisinde ve elektron enerji kaybı spektroskopisinde karakterize edilmiş ve elde edilen parçacıkların 14-34 nm boyutunda nano-kristal B_4C olduğu görülmüştür [29].

Renzhi Ma ve Yoshio Bando yaptıkları bu ortak çalışmada çapı yaklaşık 50nm ve uzunluğu 10 ile 100 μ m arasında değişen yüksek saflıkta bor karbürü, $B/B_2O_3/C$ içeren öncü toz maddesinin hiçbir kataliz kullanmadan argon gazı atmosferinde termal buharlaştırmasıyla elde etmişlerdir. % 99 saflıkta bor, %99.99 saflıkta bor oksit ve karbon siyahı içeren ve mol oranları 2:1:1 olan bir öncü madde tozu karışımı kullanılmıştır. Bu öncü karışım tozu uzunluğu 60mm ve iç çapı 25mm olan açık silindirik grafit bir krozenin içine ve kroze de bir fırının içine yerleştirilmiştir. Fırının sıcaklığı 15 dakika içinde 1650°C'ye kadar çıkartılmış ve bu sıcaklıkta 2 saat boyunca dakikada 200cm³ argon gazı atmosferinde tutulmuştur. Buharlandırmadan sonra gri-siyah yün şeklindeki ürün, krozenin üstünden alınmıştır. Ürünün karakterizasyonu SEM ve XRD'de yapılmıştır [30].

Carlsson ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada B_4C tel ve plakaları karbotermal buhar sıvı katı büyüme mekanizmasıyla sentezlenmiştir. Çalışmanın asıl amacı bu mekanizma kullanılarak B_4C tel yapıyı oluşturmaktır. Başlangıç maddeleri olarak B_2O_3 ve karbon siyahı kullanılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı 1200-1800 °C arasında tutulmuş, Co, Ni, ve Fe katalizörlerinin aktifliği büyüme mekanizması için denenmiştir. En iyi sonuç kobalt kullanıldığında elde edilmiştir. BSK büyümesi için ortama halojen tuz (NaCl) eklenmiştir. Sıcaklık 1200 °C'nin altına düştüğünde herhangi bir reaksiyon görülmemiş, 1200 °C'de bor ve bor karbür oluşumu başlamıştır. En iyi sonuç ise 1700 °C'de, $B_2O_3:C:NaCl:Co$ molar oranları 1:6:0.25:0.1 olan karışım kullanılarak elde edilmiştir. İncelenen bor karbür ürünleri uzun plakadan tel yapıya farklı morfolojiler göstermişlerdir. Beş farklı tel kristal

morfolojisi bulunmuş ve bu yapıların karakterizasyonu TEM cihazı kullanılarak yapılmıştır. Kuş yuvası demetleşmesinin en iyi sentezde %30 oranında olduğu belirtilmiştir [31].

İzmir tez çalışmasında, kimyasal buhar çöktürme yöntemi ile bor karbür üretmiştir. Bor kaynağı olarak BCl_3 , karbon kaynağı olarak CCl_4 kullanarak sabit B/C oranında sıcaklığın ürün çeşidi ve ürün niteliği üzerindeki etkilerini incelemiştir. 1050-1325 °C aralığında çalışmıştır. XRD sonuçlarında bor karbür pikleri elde etmiş, sıcaklık artışının ürün kaplama yapısında çekirdeksel bir oluşum yerine amorf yapının oluşmasına neden olduğu saptanmıştır [32].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmada ilk olarak polimerden seramiğe dönüşüm esnasında PVA içeren borun termal bozunma prosesini inceleyerek bor karbür üretilmesi amaçlanmıştır. Piroliz esnasında bekleme sıcaklıklarının ve bekleme sürelerinin etkileri ile son seramik ürün incelenmiştir. Daha sonra sitrik asit ve borik asit kullanılarak bor karbür üretilmesi ve son ürünün incelenmesi amaçlanmıştır. Üretim yöntemi olarak sol-jel tekniği kullanılmıştır. Yapılan çalışma ile ilgili detaylı bilgi aşağıda verilmiştir.

3.1. Kullanılan Başlangıç Malzemeleri

3.1.1. Borik asit

Borik asit Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğünden temin edilmiştir. Özellikleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Borik asitin kimyasal ve fiziksel özellikleri

Kimyasal Özellikler: (Tipik)	
Saflık, %, en az	99,90
B ₂ O ₃ , %, en az	56,25
SO ₄ , ppm, en çok	500
Fiziksel Özellikler	
Molekül Ağırlığı	61,81
Özgül Ağırlık	1,435 g/cm ³
Yığın Yoğunluğu	0,7 g/cm ³
Tane Boyutu	+1 mm 0% -0,060 mm 30% en az

3.1.2. Polivinil alkol

Polivinil alkol Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir. + %99 hidroliz olmuş, molekül ağırlığı yaklaşık 145 000’dir.

3.1.3. Sitrik asit

Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir. Formülü $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$, molekül ağırlığı 210,14 g olan sitrik asit kullanılmıştır.

3.2. Deneyin Yapılışı

3.2.1. PVA-Borik asit jelinin oluşturulması

PVA 0,0002:15,5 mol/mol oranında saf su içerisinde, 1 saat boyunca sürekli karıştırılarak 95 °C'de, Borik asit 0,2:10,1 mol/mol oranında saf su içerisinde 90 °C'de karıştırılarak çözülmüştür. Borik asit çözeltisi karışmakta olan PVA çözeltisine yavaşça eklenerek bir jel elde edilmiştir. İyi bir karıştırma sağlandıktan sonra çözeltinin içinde oluşan jel faz ayrılmıştır. Oluşan jel fotoğraf Resim 3.1'de gösterilmektedir.



Resim 3.1. Elde edilen PVA- borik asit jeli

Kurutma ve öğütme

Elde edilen ürün etüvde 100 °C’de 48 saat kurutulmuş ve kurutulan ürün halkalı öğütütücüde toz haline getirilmiştir. Elde edilen bu ön madde PVAB olarak isimlendirilmiştir.

PVA-Borik asit jelinin pirolizi

Öğütülen toz 50 ml/min N₂ akış hızında, sıcaklığı, ısıtma hızı ve piroliz süresi Çizelge 3.2’de gösterildiği gibi değiştirilerek Protherm marka yüksek sıcaklık tüp fırında seramik kayıkçık içinde pirolize uğratılmıştır. Bu sürenin sonunda 3 °C/min soğutma hızı uygulanmıştır. Siyah toz halinde ürün elde edilmiştir.

Çizelge 3.2. Piroliz sıcaklıkları, ısıtma hızları, piroliz süresi ve kodları

Kodlama	Sıcaklık °C	Isıtma Hızı °C/min	Bekleme Süresi Saat
PVAB/450/3/3	450	3	3
PVAB/450/3/1	450	3	1
PVAB/750/3/3	750	3	3
PVAB/750/3/1	750	3	1
PVAB/450/5/2	450	5	2
PVAB/800/5/2	800	5	2
PVAB/1150/5/2	1150	5	2
PVAB/450/5/4	450	5	4
PVAB/800/5/4	800	5	4
PVAB/1150/5/4	1150	5	4
PVAB/450/5/6	450	5	6
PVAB/800/5/6	800	5	6
PVAB/1150/5/6	1150	5	6

3.2.2. Sitrik asit-borik asit jelinin oluşturulması

Sitrik asit ve borik asit 12:7 mol/mol oranında karıştırılarak saf suda çözülmüştür. % 25'lik amonyak çözeltisi ile ortamın pH'ının 2-3 olması sağlanarak, karışım 100 °C'de ısıtıcı tablada kuruluğa kadar ısıtılmıştır. Elde edilen jel oda koşullarında kurutularak havanda öğütölmüştür. Elde edilen bu ön madde Ba-Sa olarak isimlendirilmiştir.

Sitrik Asit-Borik Asit Jelinin Pirolizi

Öğütölen toz ürün Ar ortamında 10 °C/min ısıtma hızında, 2 saat, 4 saat, 6 saat bekleyerek 1400 °C'de pirolize uğratılmıştır. Siyah toz halinde ürün elde edilmiştir.

3.3. Karakterizasyon Teknikleri

X- ışını kırınımı (XRD)

Deneyler sonunda numunelerin kristal yapısını belirlemek amacıyla RIGAKU marka, D/MAX 2200 model X-Işınları Difraktometresi ile Cu, K α ışınları kullanılarak, 0,05 derece/saniye hızla, $0 < 2\theta < 60$ aralığında XRD grafikleri çekilmiştir.

Fourier transform infrared spektrumu (FTIR)

Deneyler sonucunda FT-IR analizleri Jasco FT-IR-480+ cihazı ile yapılmıştır. Ölçömler KBr pelletler içinde 4000-400 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında, 16 cm⁻¹ çözönlörlökte gerçekteştirilmiştir. Elde edilen FT-IR grafiklerinden numunelerin bağ yapıları hakkında bilgi edinilmiştir.

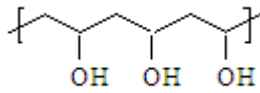
Termal analizler (TGA-DSC)

Numunelerin TGA-DSC analizleri Seteram setsys 1750 model cihazında, 30 °C'den 750 °C'ye 3, 5, 20 °C/min ısıtma hızlarında ve 30 °C'den 1400 °C'ye 3, 5, 10, 20 °C/min ısıtma hızlarında, 20 ml/min azot-argon gazı akışında yapılmıştır. Elde edilen termogramlardan, numunelerin camsı geçiş sıcaklıkları (Tg) ve bozunma sıcaklıkları karşılaştırılmıştır.

4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

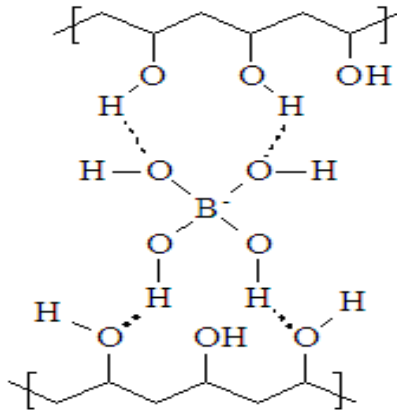
4.1. PVAB'nin Oluşturulması

Ana zinciri karbon olan, sayısız hidroksil (OH) gruplarının bağlı olduğu, uzun zincirli bir polimer olan Polivinil alkol zinciri Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Polivinil alkol, ana zinciri boyunca uzanan çok miktardaki alkol gruplarına rağmen suda çözünebilen bir polimerdir.



Şekil 4.1 Polivinil alkol zinciri

Borik asit çözeltisinin sıvı polimere eklenmesiyle hidrojen bağı etkileşimleri polimer zincirlerini Şekil 4.2'de gösterildiği gibi çapraz bağla bir arada tutar. Çapraz bağlanma zayıf hidrojen bağları ve güçlü olmayan kovalent bağlar arasında olduğundan oluşan polimer karışımı sert bir katıdan ziyade bir jeldir.

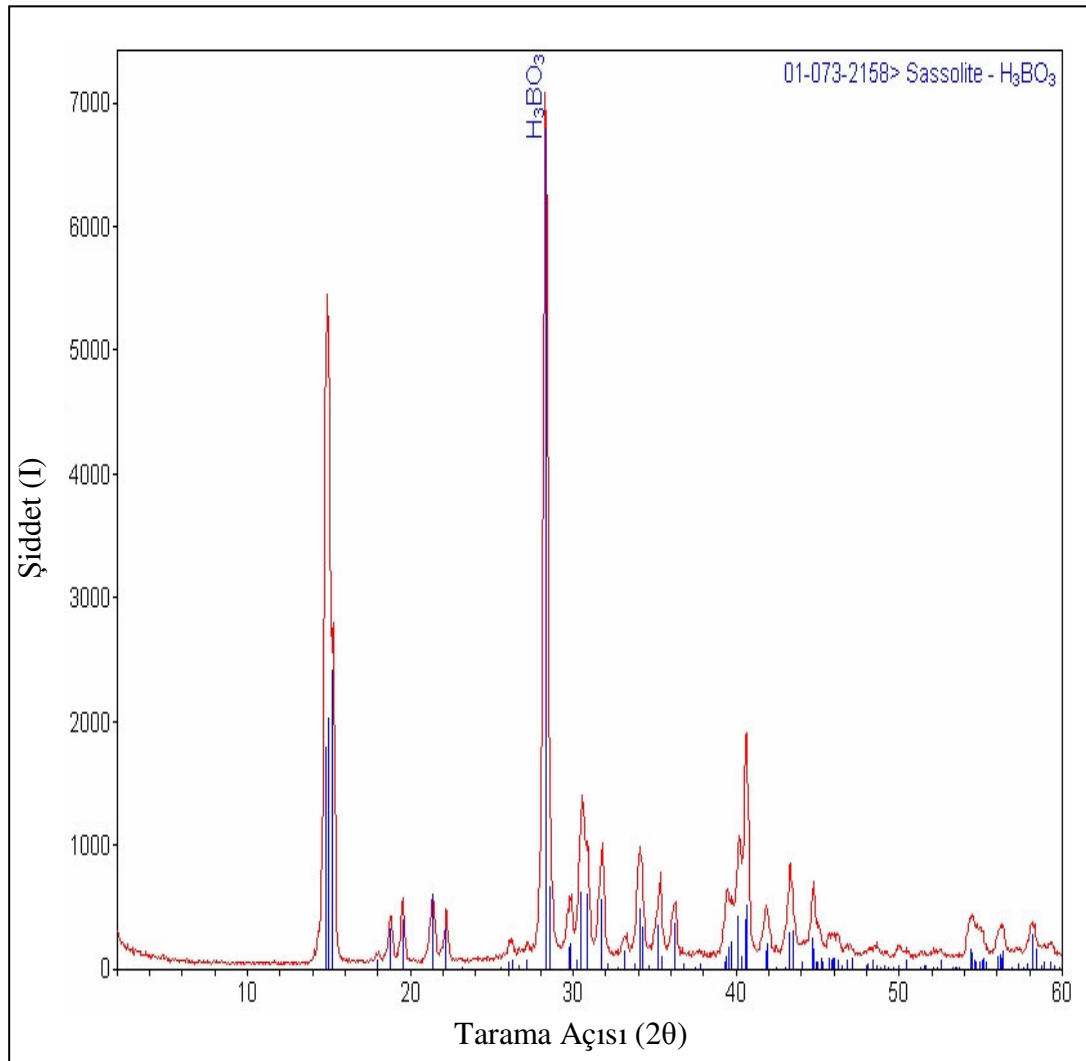


Şekil 4.2 Polivinil alkol – Borat iyonu arasındaki bağlar

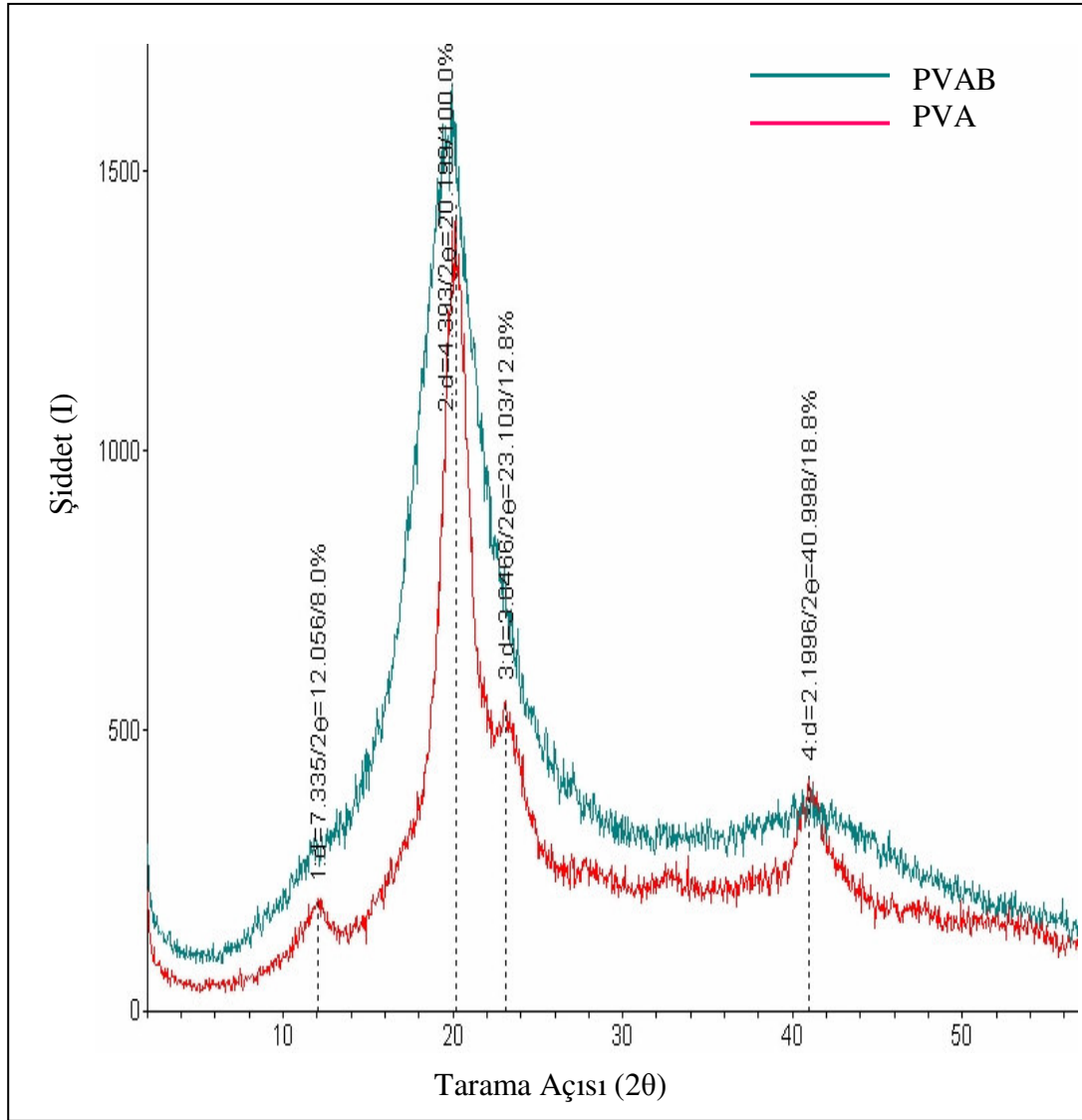
Hidrojen bağları birbirinden ayrılabilir fakat sonra tekrar oluşabilir. Bunlar jele basit sıvı polimer çözeltilerinden çok daha farklı olarak alışılmadık özellikler katar. Bu bağlar bir kuvvet uygulandığında esnemeyi de sağlarlar.

4.2. PVAB'nin Karakterizasyonu

PVA ve borik asit karışımından elde edilen jel faz 100°C'de kurutulmuş ve öğütülerek toz haline getirilmiştir, bu tozun karakterizasyonu için X – ışını kırınımı ve FT-IR analizi yapılmıştır. Sırasıyla sonuçlar verilecektir. Öncelikli olarak hammadde olarak kullanılan borik asitin ve PVA'nın XRD analizleri yapılmıştır. Şekil 4.3'de borik asitin XRD grafiği çizilmiştir. Ek-1'de borik asite ait ayrıntılı XRD bilgileri verilmiştir. Şekil 4.4'de gösterildiği gibi PVA'nın ve PVAB'nin XRD grafikleri karşılaştırılmıştır. PVAB ile farklı bir yapı elde edildiği görülmektedir. PVA'nın tipik d değerleri ve 2θ açıları Çizelge 4.1'de, ayrıntılı kütüphane bilgileri de Ek-1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.3. Borik asitin XRD grafiği

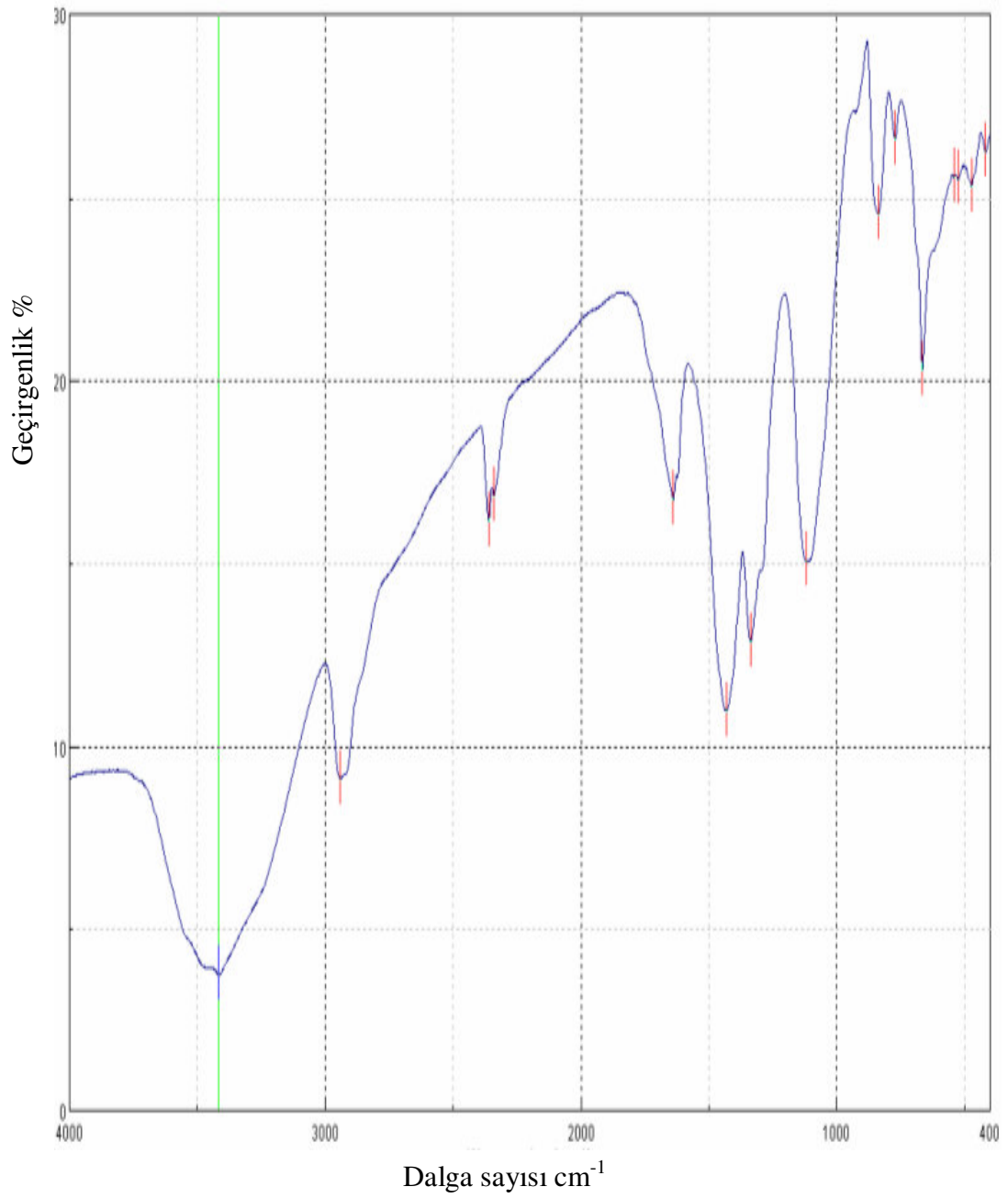


Şekil 4.4. %99,9 Hidroliz edilmiş saf PVA'nın ve PVAB'nin XRD grafiği

Çizelge 4.1. %99,9 Hidroliz edilmiş saf PVA'nın tipik d ve 2 θ değerleri

Pik	d değerleri	2 θ açıları
1	7,33	12,05
2	4,39	20,19
3	3,05	23,10
4	2,19	40,99

Kurutulmuş ve öğütülmüş PVA-Borik Asit Jelinin FTIR spektrumu Şekil 4.5’de gösterilmiştir. PVA ana zincirinin karakteristik absorpsiyonlarının yerleri 3417 cm^{-1} ’de O-H titreşimi, 2940 cm^{-1} ’de C-H titreşimi vardır. 1030 cm^{-1} ’de B-O-C bağlarının gerilmesi vardır bu da PVA ile borik asit arasındaki çapraz bağlara dikkat çeker. 1450 cm^{-1} ’deki band B-O gerilme titreşimine işarettir [12].



Şekil 4.5 PVAB’nin FTIR spektrumu

Termal analizler

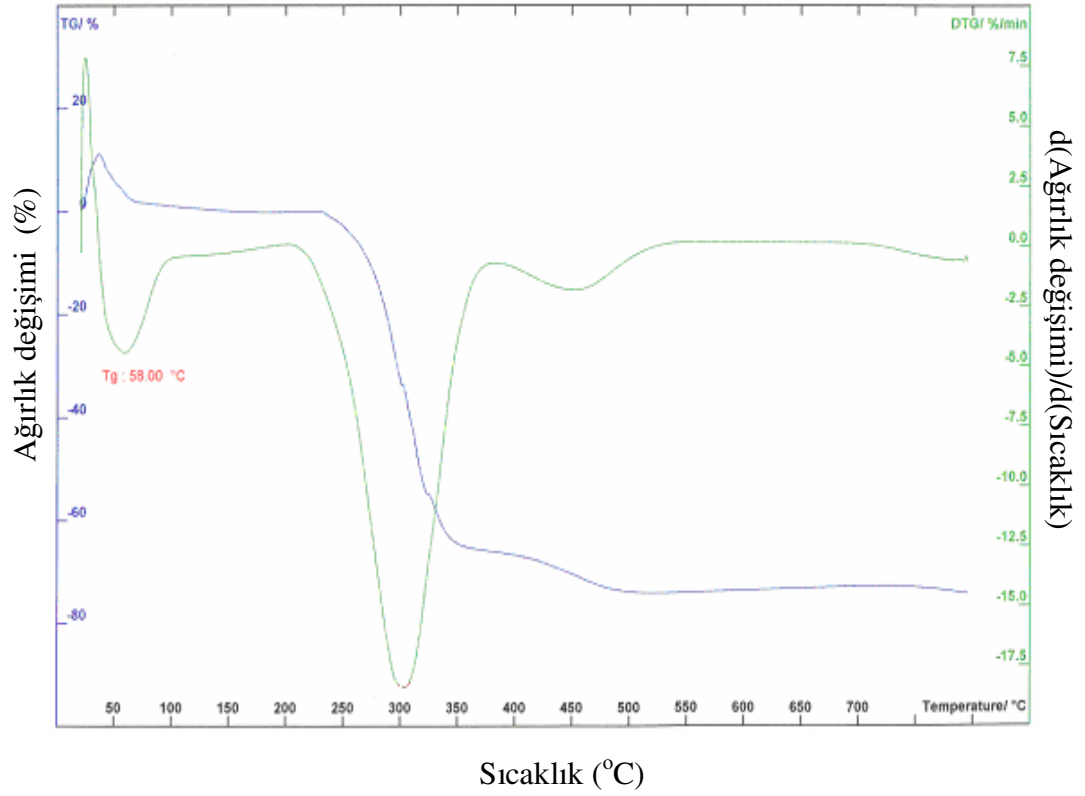
Kurutulmuş ve öğütülmüş PVA-Borik Asit Jelinin TGA analizleri Seteram marka, setsys 1750 model cihazında, 30 °C'den 750 °C'ye 3, 5, 20 °C/min ısıtma hızlarında yapılmıştır. Bu çalışmada 100 °C'de 48 saat kurutulmuş ve öğütülmüş numuneler ile çalışılmıştır. Termal bozunma prosesinin aktivasyon enerjileri, farklı ısıtma hızlarında elde edilen termogravimetrik eğrilerden yarılanan, dinamik bir metot olan Ozawa metoduna göre hesaplanmıştır. Eş. 4.1 ısıtma hızının logaritması ve verilen bir ağırlık kaybına karşı mutlak sıcaklık değerlerinin ilişkisini göstermektedir.

$$d\log\beta/d(1/T) = - 0,457 AE/R \quad (4.1)$$

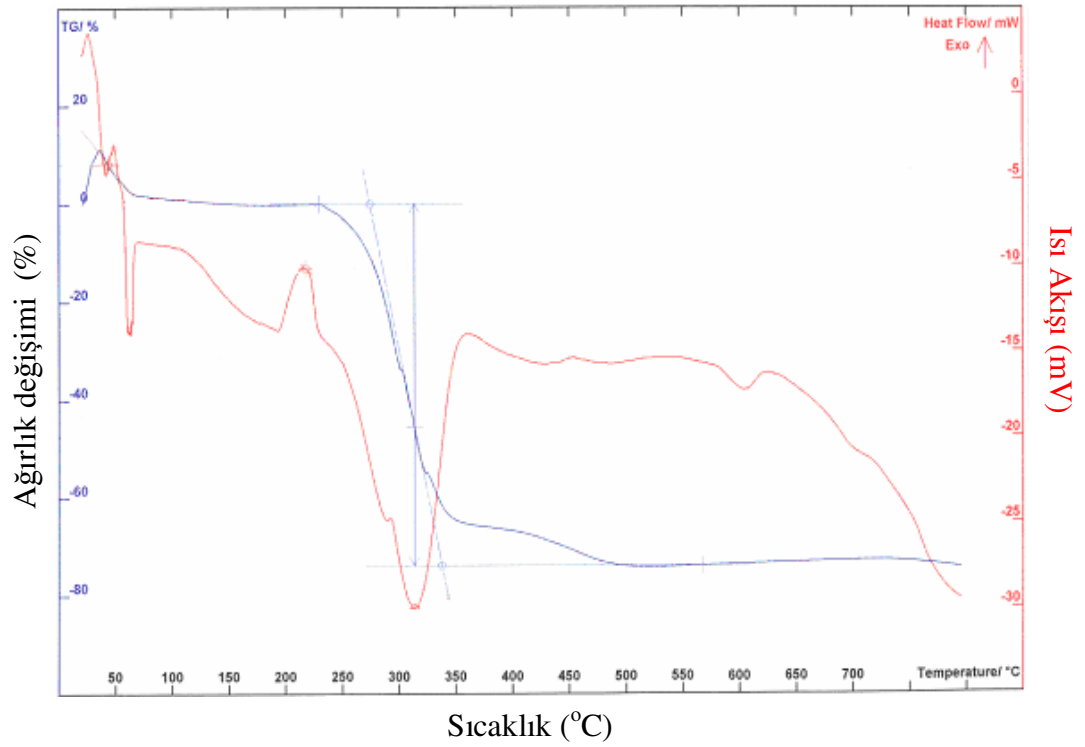
Ağırlık kaybı Eş. 4.2'de gösterildiği gibi bozunma esnasındaki ağırlık kesridir.

$$1 - \alpha = 1 - (W_0 - W_t) / (W_0 - W_f) \quad (4.2)$$

Şekil 4.6 ve 4.7'de PVA'nın TGA – DSC analizi grafikleri çizilmiştir. PVA için asıl ağırlık kaybı 250-400 °C arasında olmuştur. 400°C ile 500°C arasında daha düşük bir oranda ağırlık kaybı devam etmiştir. Yan grupların düşük sıcaklıktaki bozunmasını yüksek sıcaklıklarda polimerin ana zincirinin bozunması takip etmektedir [18]. Şekil 4.6 ve 4.7'den de görüldüğü gibi PVA'nın camsı geçiş sıcaklığı (T_g) 58 °C ve bozunma sıcaklığı (T_b) 360 °C'dir.

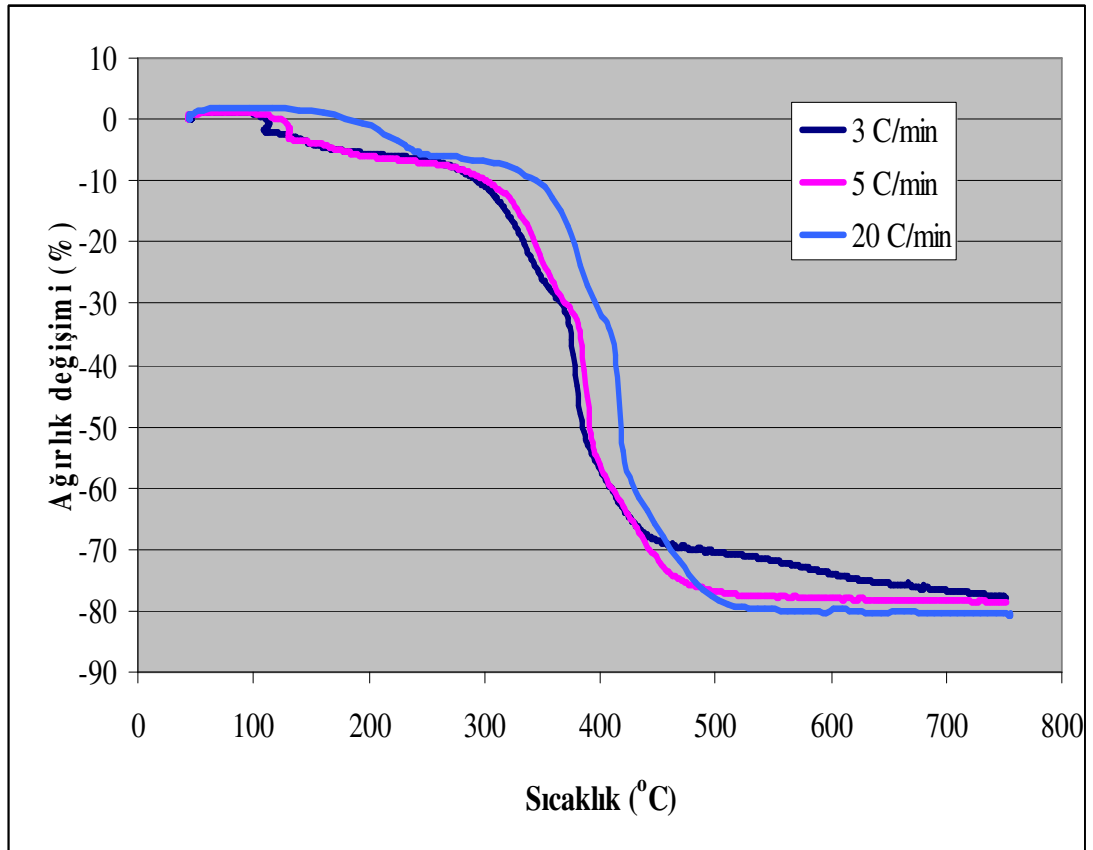


Şekil 4.6. Polivinil alkol'ün 20°C/min ısıtma hızında TGA termogramı

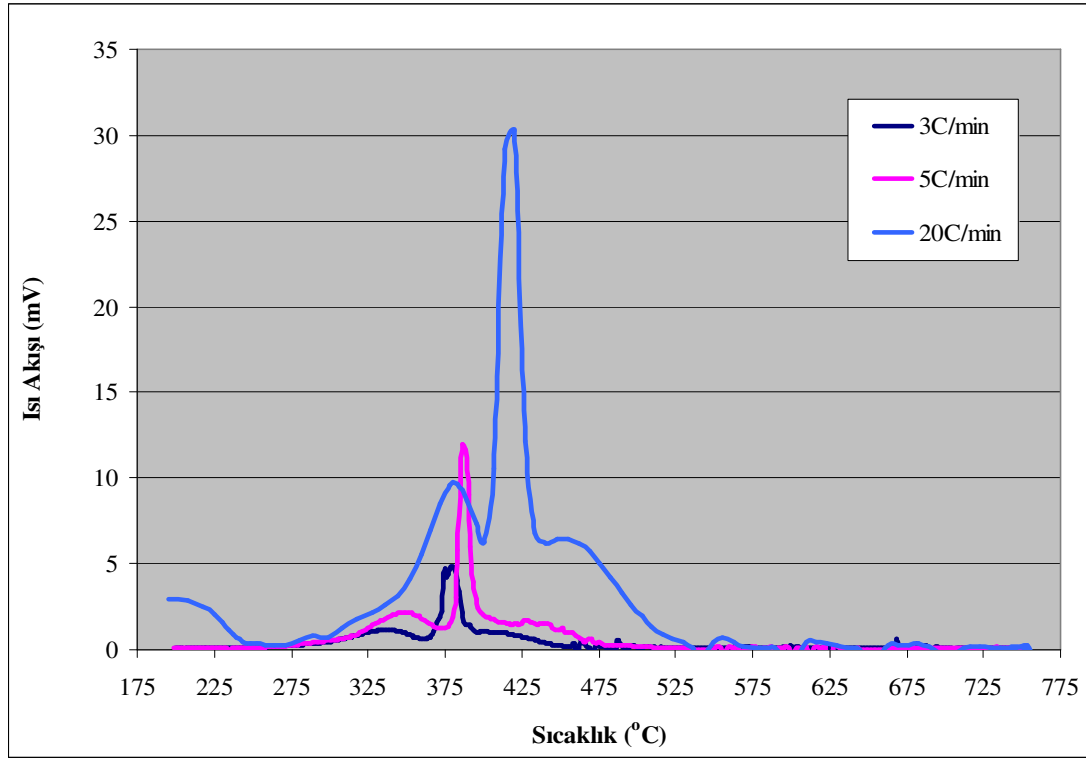


Şekil 4.7. Polivinil alkol'ün 20°C/min ısıtma hızında TGA – DSC termogramı

PVAB 3, 5, 20 °C/min ısıtma hızlarında ısıtılarak Şekil 4.8 ve Şekil 4.9’da gösterildiği gibi TGA ve DSC termogramları çizilmiştir. Isıtma hızları ve T_{max} değerleri Çizelge 4.2’de verilmektedir. Her ısıtma hızı için elde edilen TGA-DSC termogramları Ek-2’de verilmiştir. Ek-2’deki termogramlardan alınan camsı geçiş sıcaklığı ve bozunma sıcaklığı değerleri Çizelge 4.3’de bulunmaktadır.



Şekil 4.8. PVAB’nin farklı ısıtma hızlarında TGA termogramları



Şekil 4.9 PVAB'nin farklı ısıtma hızlarında DSC termogramları

Çizelge 4.2. PVAB'nin TGA-DSC'de ısıtma hızları ve T_{max} değerleri

Isıtma hızı °C/min	1. pik T_{max} °C	2. pik T_{max} °C	3. pik T_{max} °C
3	337	380	420
5	349	387	430
20	384	420	470

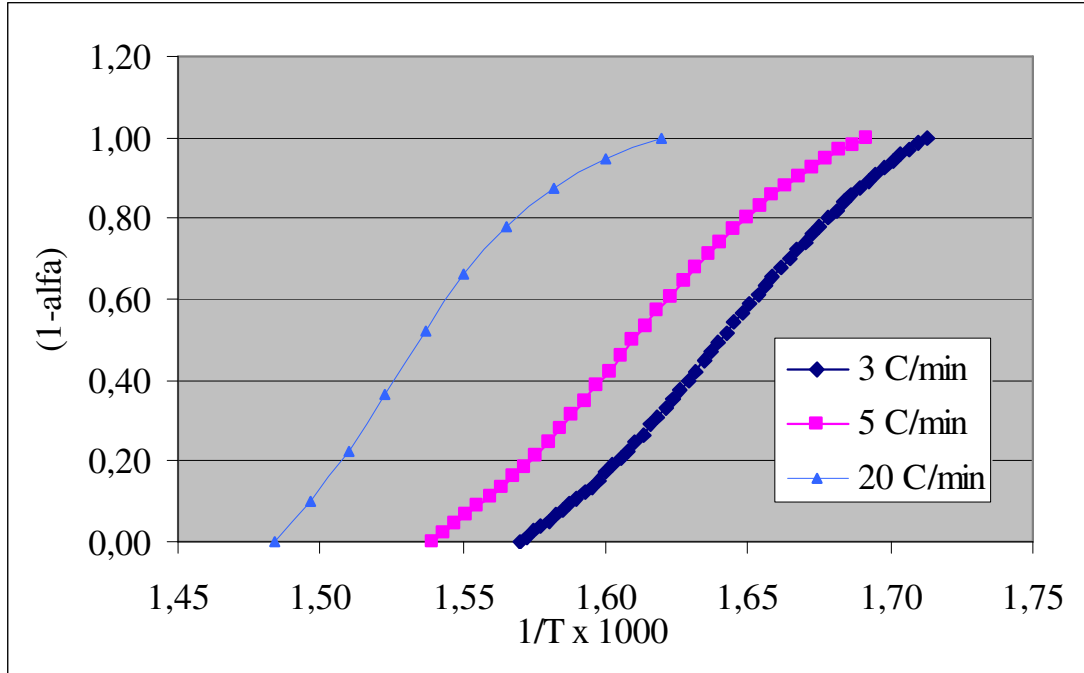
Çizelge 4.3. PVAB'nin DSC sonuçları

Isıtma hızı °C/min	Camsı geçiş sıcaklığı (Tg) °C	Bozunma Sıcaklığı °C
3	225	380
5	225	387
20	230	420

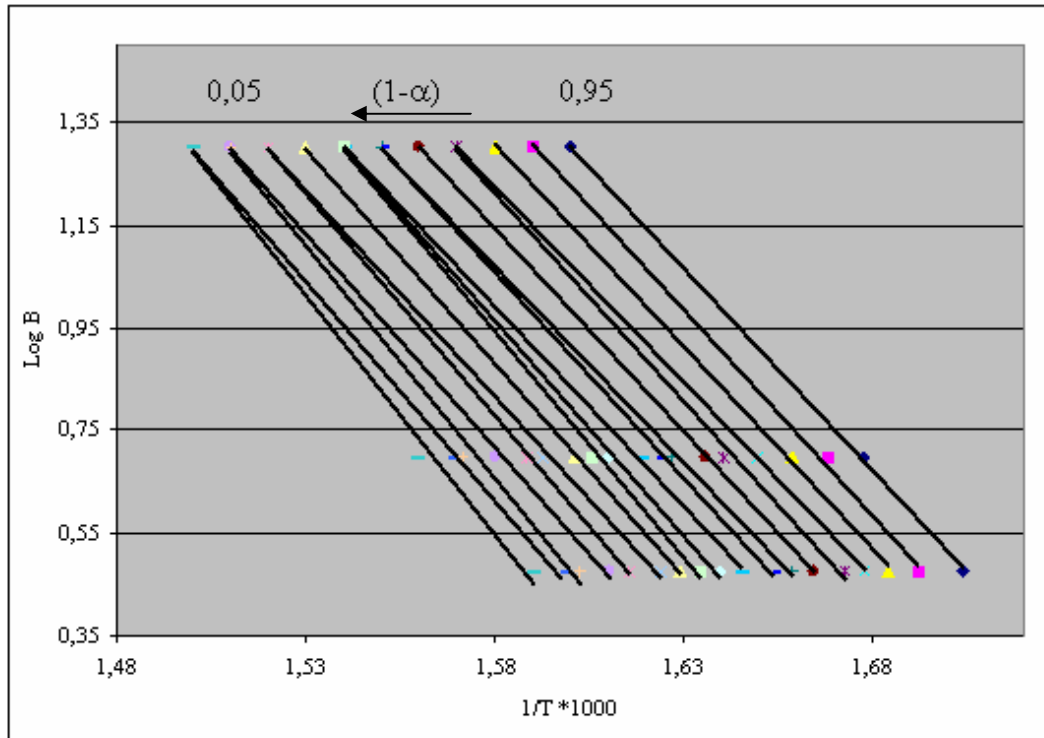
PVAB, PVA'dan daha iyi bir termal stabiliteye sahiptir. Bunun sebebi PVAB'nin sahip olduğu çapraz bağ zellikli B-O bağlarının PVA'daki C-O bağlarına göre daha iyi termal rezistansa sahip olmasıdır.

Buradan da görüleceği gibi T_{max} , ısıtma hızının artmasıyla  bozunma basamağında da artar. T_{max} 'taki bu değişiklikler analiz edilen numunedeki partiküller çok küçük boyutlu olduğundan onlara olan ısı akışının çok yavaş olmasıyla ilgili olabilir [17].

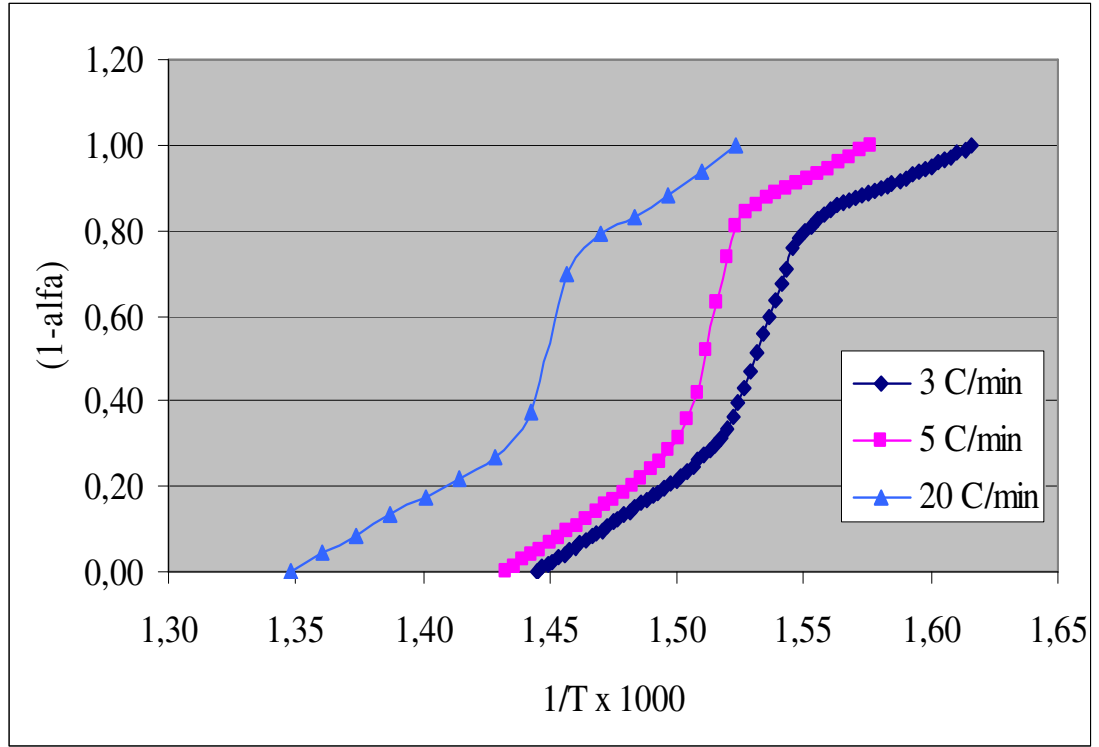
Aktivasyon enerjisi değerleri elde edilen deneysel veriler ve Ozawa metodu kullanılarak hesaplanmıştır. Bu hesaplamaları göstermek için PVAB'nin birinci, ikinci ve nc bozunma basamağındaki veriler şekil 4.10-15'de gösterilmiştir. Eş. 4.1 ve şekil 4.11'de her bir $(1-\alpha)$ değerinin eğimi kullanılarak birinci basamağın aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. İkinci ve nc basamaklardaki aktivasyon enerjileri de aynı şekilde hesaplanmıştır. Her basamakta, her $(1-\alpha)$ değerini için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri izelge 4.4'te gösterilmektedir. 1. ve 3. basamaklardaki aktivasyon enerjileri 150 ve 135 kJ/mol'dür. Birinci bozunma basamağında $(1-\alpha)$ değerleri azalırken aktivasyon enerjisi artmıştır. Bu bozunma prosesinde en aktif ya da en inert zincir ya da grubun ilk önce bozulacağını gösterir. Yani bu grup en küçük aktivasyon enerjisine sahiptir. 2. basamakta diğerlerinden daha farklı bir durum gözlenir. Proses hızına bağlı olarak neredeyse sabit olan değerler şekil 4.9'da grldği gibi daha ince bir pik gösterir ve aktivasyon enerjisi 191 kJ/mol'dür.



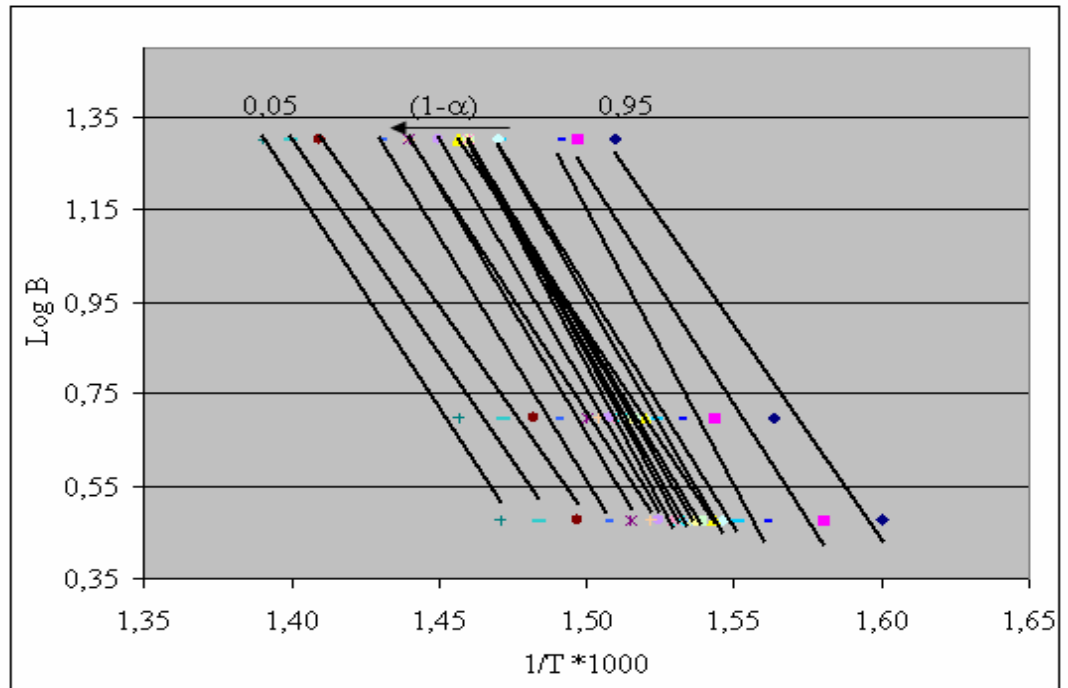
Şekil 4.10. PVAB'nin birinci bozunma basamağı için ağırlık kesri – 1/sıcaklık grafiği



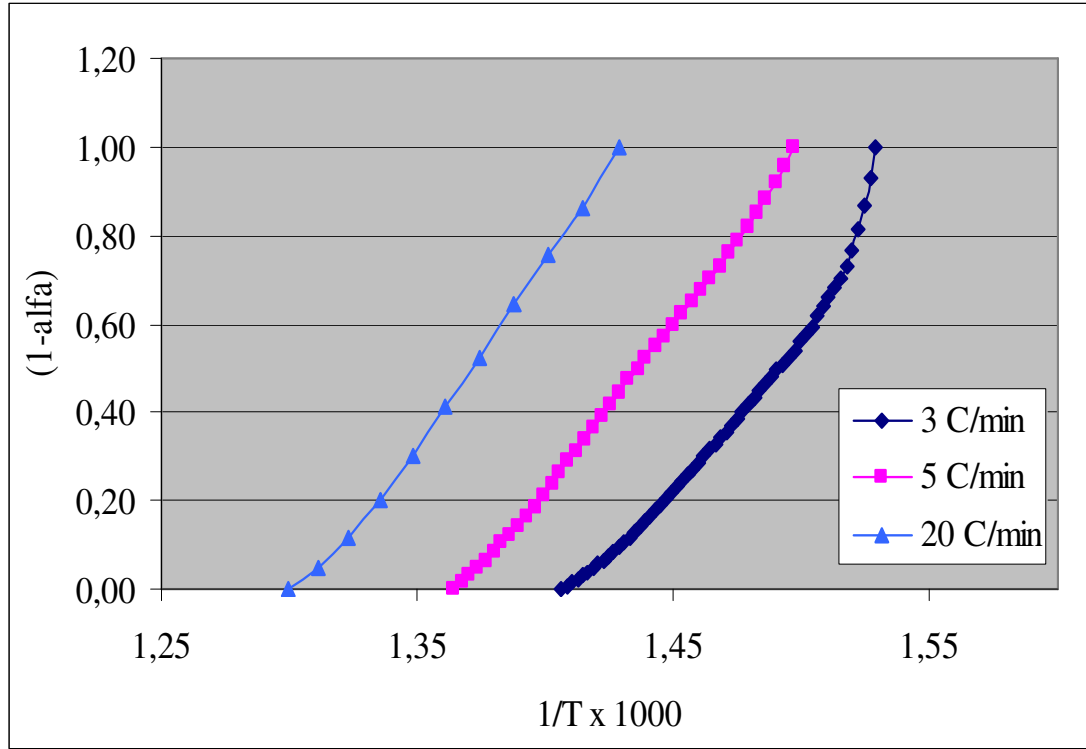
Şekil 4.11. PVAB'nin birinci bozunma basamağı için ısıtma hızının logaritması – 1/sıcaklık grafiği



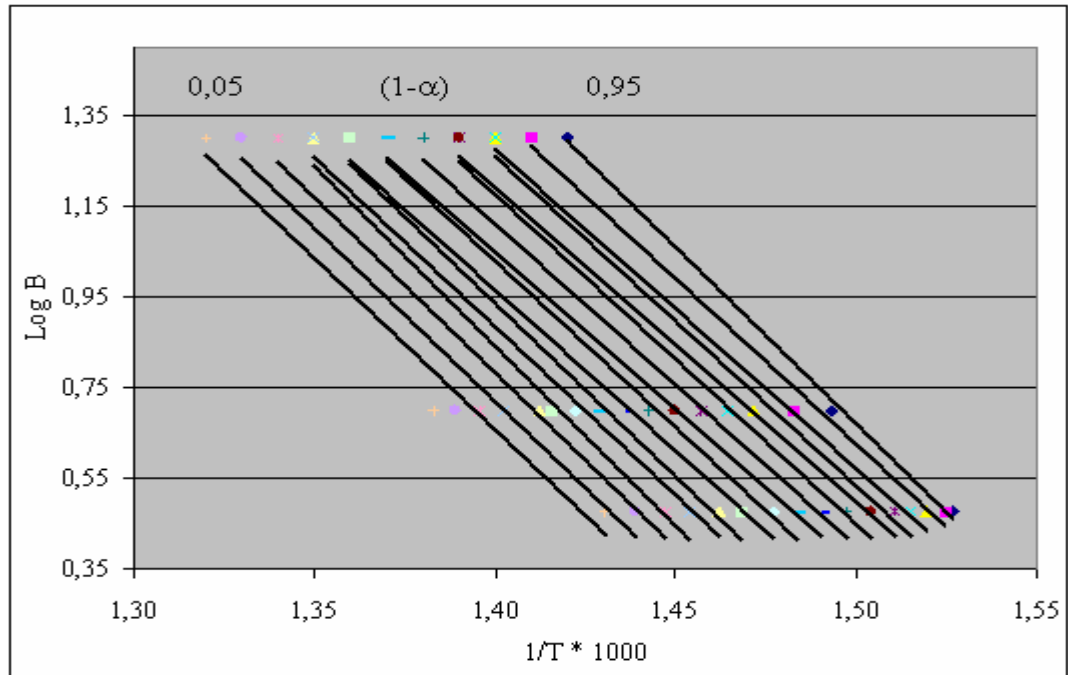
Şekil 4.12. PVAB'nin ikinci bozunma basamağı için ağırlık kesri – $1/\text{sıcaklık}$ grafiği



Şekil 4.13. PVAB'nin ikinci bozunma basamağı için ısıtma hızının logaritması – $1/\text{sıcaklık}$ grafiği



Şekil 4.14. PVAB'nin üçüncü bozunma basamağı için ağırlık kesri – $1/\text{sıcaklık}$ grafiği



Şekil 4.15. PVAB'nin üçüncü bozunma basamağı için ısıtma hızının logaritması – $1/\text{sıcaklık}$ grafiği

PVA için birinci bozunma basamağı 150 kJ/mol'dür[11]. Bu PVAB'nin birinci bozunma basamağındaki değerle eşitir. PVA için birinci bozunma basamağı, yan grupların, su, asetik asit gibi uçucu grupların, doymuş ve doymamış aldehit ve ketonların eliminasyonu ile sonuçlanır. C-O ve C-H band enerjilerinden (360-412 kJ/mol) daha düşük olan aktivasyon enerjilerinin (136 kJ/mol-132 kJ/mol) büyüklük sıraları bandların kopmasından ziyade kinetik kabuller ile açıklanan bir bozunma prosesi önerilir.

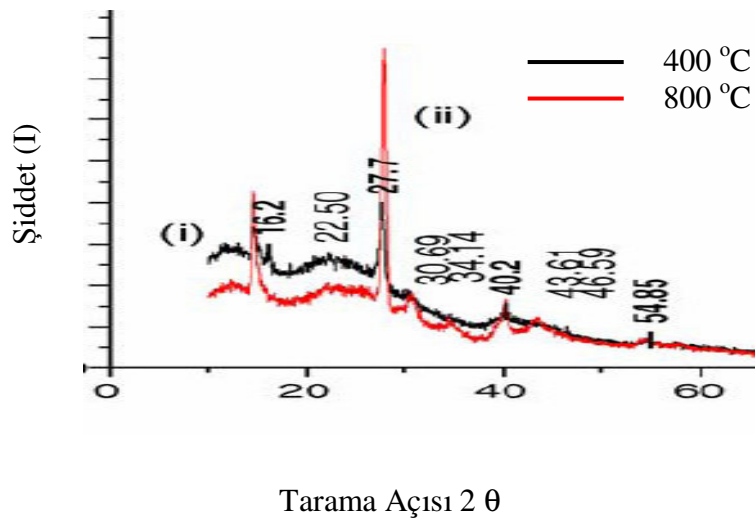
Çizelge 4.4 PVAB'nin Ozawa aktivasyon enerjileri

(1- α)	Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)		
	Birinci bozunma basamağı	İkinci bozunma basamağı	Üçüncü bozunma basamağı
0,95	144	169	142
0,90	145	183	142
0,85	143	217	133
0,80	139	189	133
0,75	148	202	127
0,70	144	173	132
0,65	139	192	126
0,60	146	197	132
0,55	142	205	129
0,50	152	210	126
0,45	160	219	133
0,40	152	199	129
0,35	146	180	139
0,30	157	194	136
0,25	150	193	145
0,20	164	165	141
0,15	155	170	139
0,10	169	179	138
Ortalama	150	191	135

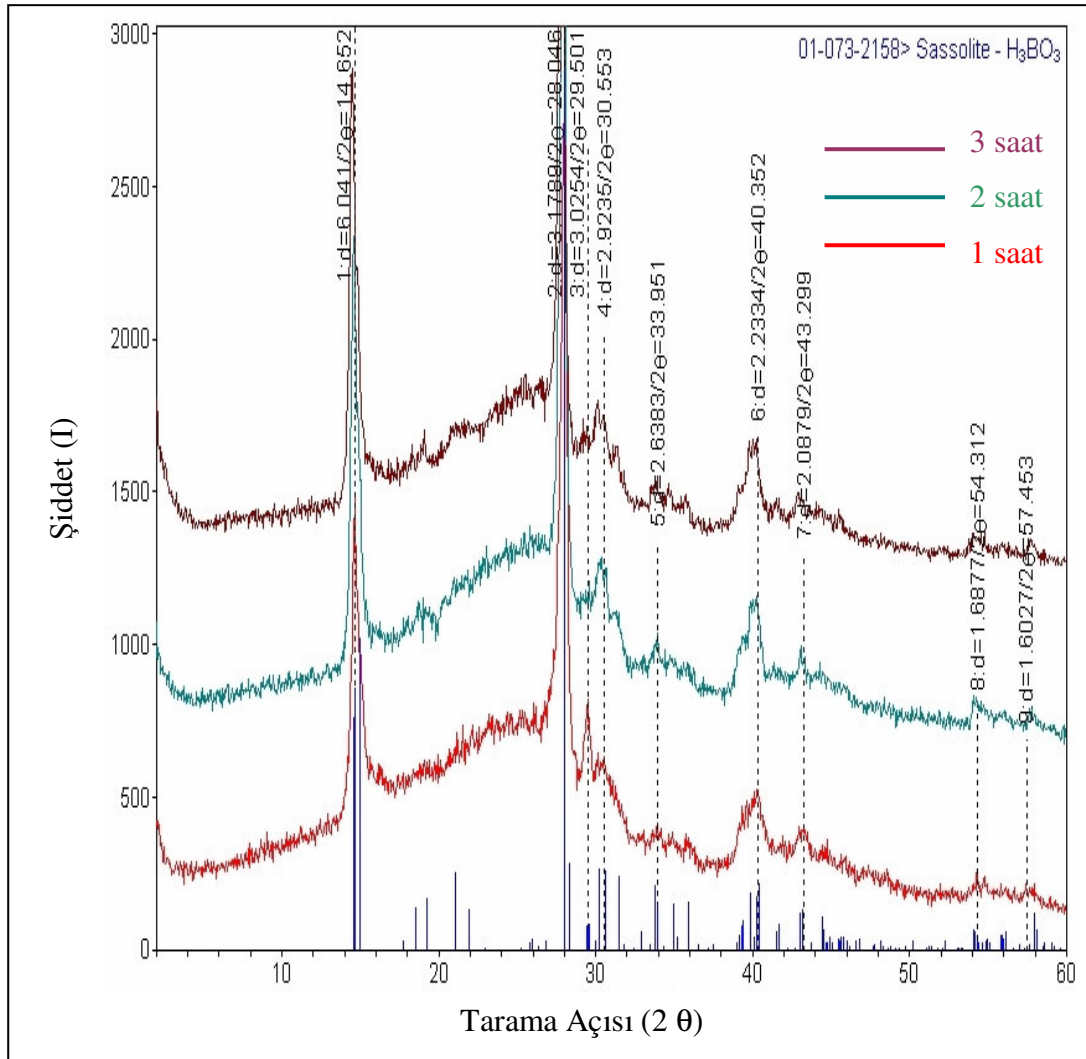
PVAB'nin 2. ve 3. termal bozunma basamaklarındaki aktivasyon enerjileri (191, 135 kJ/mol) C-C bağının kopması için gerekli enerjiden (348 kJ/mol) oldukça küçüktür ki bu da polimerin ana zincirini kırmak için gerekli enerjidir. Sonuç olarak PVAB bozunması kinetik kabuller ile ilerlemektedir.

4.3. Pirolize Uğramış PVAB'nin Karakterizasyonu

Jelin kurutulup öğütülmesinden sonra elde edilen PVAB 450°C'den 1150°C'ye kadar Çizelge 3.2'de belirtilen şartlarda 50 ml/min azot gazı akışında pirolizi yapılmıştır. Bu numunelerin X – ışını kırınımı ve FT – IR analizleri sırasıyla yapılmıştır. Şekil 4.16'de 400 °C ve 800 °C'de yapılan literatür araştırmasının, Şekil 4.17 ve 4.18'de ise pirolize uğramış PVAB numunelerinin XRD grafikleri gösterilmektedir. Bu sonuçlar Şekil 4.16'da gösterilen literatür sonuçları ile uyumludur. Aynı yerde pikler elde edilmiştir. Tam olarak kristal bir yapı elde edilemediğinden XRD ile “Joint Committee on Powder Diffraction Standards” (JCPDS) kütüphanesine uygun herhangi bir bor karbür formülasyonu eşleştirilememiştir. Elde edilen yapının borik asite benzer olduğu görülmüştür. Şekil 4.17'de grafik üzerinde gösterilen d ve 2θ açıları Çizelge 4.5'de, Şekil 4.18'de grafik üzerinde gösterilen d ve 2θ açıları Çizelge 4.6'da gösterilmiştir, borik asitin ayrıntılı XRD verileri Ek-1'de verilmiştir. B-C bağlarını görmek için FT-IR analizi yapılmıştır.



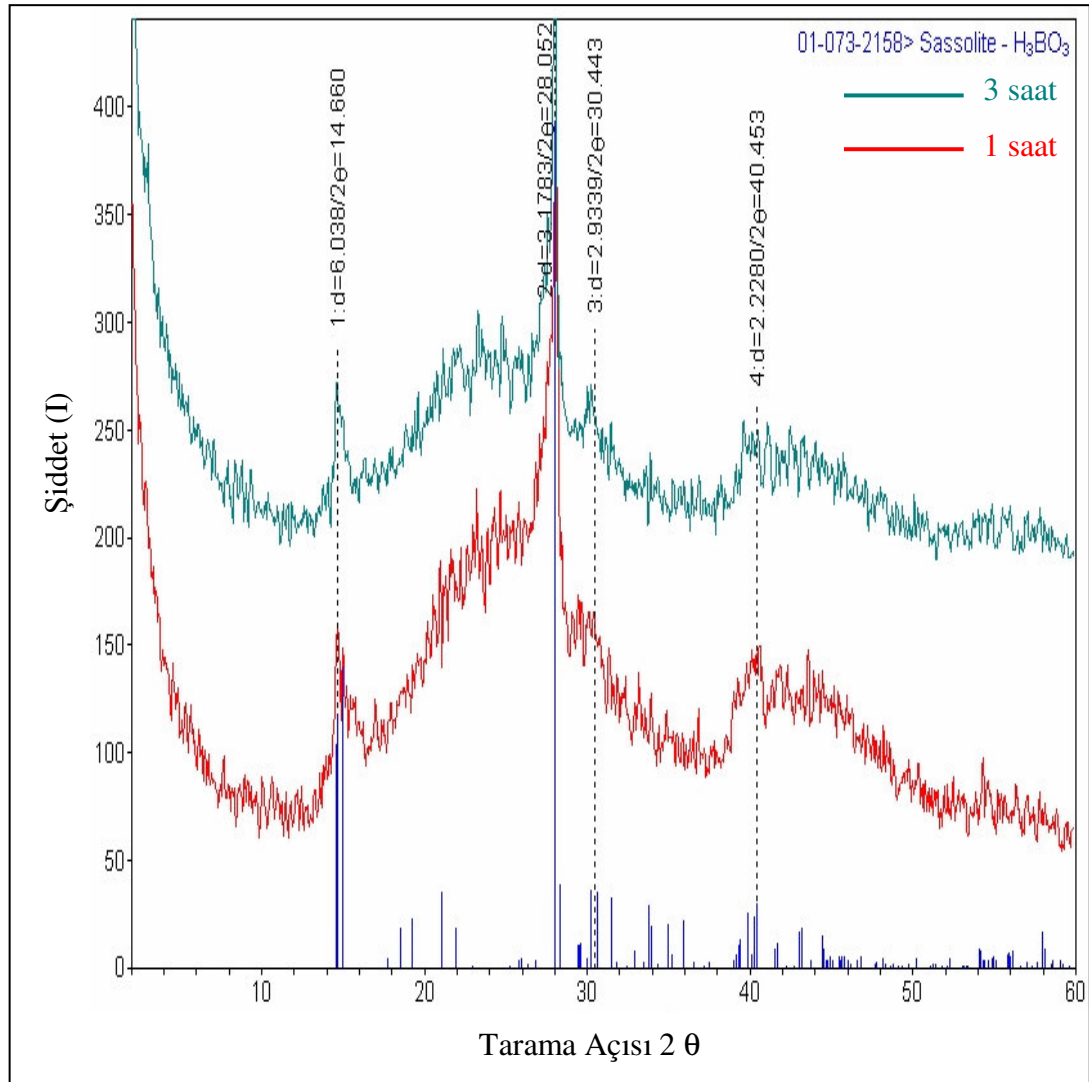
Şekil 4.16. Pirolize uğramış PVAB'nin XRD grafiği [9]



Şekil 4.17. 450 °C 1 saat, 2 saat ve 3 saat pirolize uğramış PVAB'nin XRD grafiği

Çizelge 4.5. 450 °C'de pirolize uğramış PVAB'nin XRD verileri

Pik	d değerleri	2 θ açıları
1	6,04	14,65
2	3,17	28,04
3	3,02	29,50
4	2,92	30,55
5	2,63	33,95
6	2,23	40,35
7	2,08	43,29



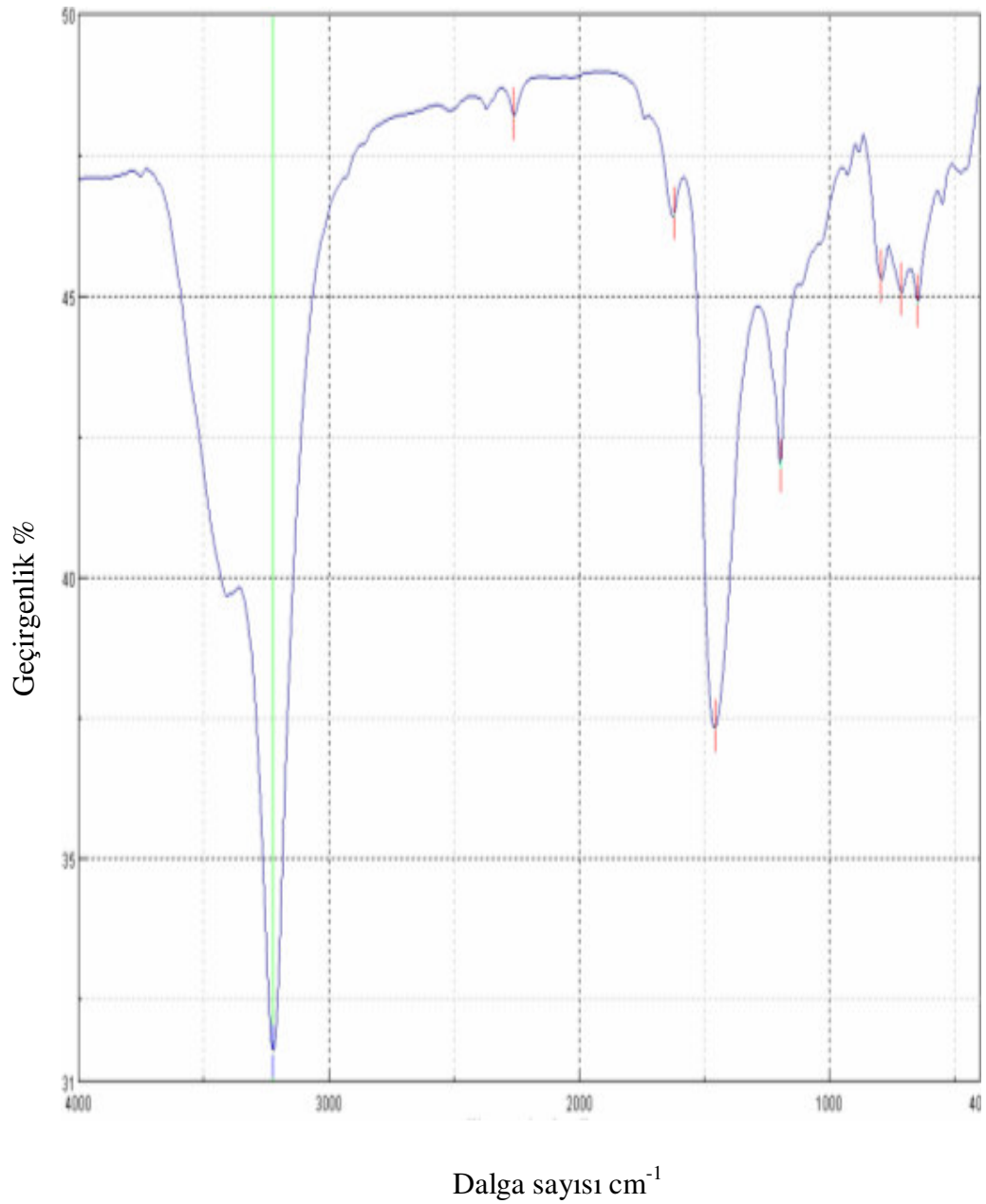
Şekil 4.18. 750 °C’de 1 saat ve 3 saat pirolize uğramış PVAB’nin XRD grafiği

Çizelge 4.6. 750 °C’de pirolize uğramış PVAB’nin XRD verileri

Pik	d değerleri	2 θ açıları
1	6,04	14,66
2	3,17	28,06
3	2,93	30,44
4	2,22	40,45

Fourier Transform Infrared Spektrumu

Şekil 4.19'da 750 °C'de 3 saat pirolize uğramış PVAB'nin FTIR spektrumu gösterilmektedir. 3224 cm^{-1} 'de OH gerilmesi, 1457 cm^{-1} 'de BO gerilmesi, 1195 cm^{-1} 'de CBC kuvvetli gerilmesi vardır. CBC bağlarının görülmesi bor karbür üretimi için bir ön madde elde edildiğinin göstergesidir.



Şekil 4.19. 750 °C'de 3 saat pirolize uğramış PVAB'nin FTIR spektrumu

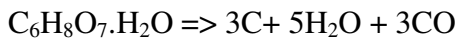
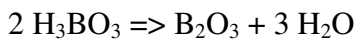
4.4. Borik Asit Sitrik Asit Jelinin Karakterizasyonu

Sitrik asit ve borik asit 12:7 mol/mol oranında karıştırılarak saf suda çözülmüştür. % 25'lik amonyak çözeltisi ile ortamın pH'ının 2-3 olması sağlanarak, karışım 100 °C'de hot platte jel haline gelene kadar karıştırılarak bekletilmiştir. Elde edilen jel oda koşullarında kurutularak havanda öğütülmüştür. Elde edilen bu ön madde Ba-Sa olarak isimlendirilmiştir. Öğütülen toz ürün Ar ortamında 10 °C/min ısıtma hızında, 2 saat, 4 saat, 6 saat bekleyerek 1400 °C'de pirolize uğratılmıştır. Siyah toz halinde ürün elde edilmiştir.

Termal Analizler

Ek-2'de borik asitin 10°C/min ısıtma hızında TGA grafiği verilmiştir. 125-200°C arasında ikili endotermik pik vererek bozunmuş ve 220°C'de erimiştir.

Ek-2'de borik asit – sitrik asit jelinin 3-5-10-20 °C/min ısıtma hızlarında TGA-DSC termogramları verilmiştir, ısıtmanın başlamasıyla 38 °C'de dehidrasyon görülmektedir. 180°C'de tane şeklinin değişmesi ile bir şekil değişikliği görülmektedir. Şekil değişikliğinin devamında özellikle ısıtma hızının nispeten yavaş olduğu çalışmalarda üçlü bozunma görülmüştür. Ek-2'deki DSC termogramlarından elde edilen camsı geçiş sıcaklığı, erime sıcaklığı ve bozunma sıcaklığı değerleri Çizelge 4.7'de verilmektedir. Sitrik asitin erime noktası 157 °C, bozunma noktası 220 °C'dir. Borik asit ve sitrik asitin bozunma reaksiyonları aşağıda verildiği gibidir.



TGA termogramlarında ısınmanın başlamasıyla H₂O kaybına bağlı olarak keskin bir düşüş görülür ve düzensiz bir ağırlık kaybı vardır. 1000 °C'nin üzerinde görülen keskin düşüş CO gazı çıkışına bağlanabilir. 1400 °C'de 3 °C/min hızla % 67,7; 5 °C/min hızla % 55,01; 10 °C/min hızla % 77,58; 20 °C/min hızla % 56,66 ağırlık

kaybı gözlenmiştir. Teorik kütle kaybı % 75 olarak hesaplanmıştır. Bu değerden daha yüksek kütle kayıpları B_2O_3 ve B_2O_2 'nin buharlaşmasına bağlanabilir. C'nun reaksiyonu hem sıvı B_2O_3 hem de gaz B_2O_2 ile gerçekleşmiş olabilir. Gaz B_2O_2 'nin oluşum hızı sıcaklığın artmasıyla artar. Bu da B_4C oluşumunun gaz fazdaki B_2O_2 ile olduğuna dikkat çeker.

Çizelge 4.7. Ba-Sa'nın DSC sonuçları

Isıtma hızı °C/min	Camsı geçiş sıcaklığı (T _g) °C	Bozunma Sıcaklığı °C
3	190	339
5	197	351
10	200	355
20	210	382

TGA termogramlarında bozunma reaksiyonlarından dolayı piklerin maksimum gösterdiği yerler Çizelge 4.8'de ısıtma hızları ile birlikte gösterilmektedir. Isıtma hızının artmasıyla 1. ve 3. T_{max} değerleri görülmemektedir.

Çizelge 4.8. Ba-Sa'nın TGA-DSC'de ısıtma hızları ve T_{max} değerleri

Isıtma hızı °C/min	1. pik T _{max} °C	2. pik T _{max} °C	3. pik T _{max} °C
3	339	377,87	413,43
5	355,8	382,61	430
10	346,56	397,42	-
20	-	418	-

Aktivasyon enerjisi değerleri Ozawa metodu kullanılarak hesaplanmıştır. Eşitlik 4.1 ve elde edilen deneysel veriler kullanılarak her pikin maksimum olduğu sıcaklık değeri için bulunan eğimden yararlanarak 1., 2. ve 3. basamaklarda elde edilen

aktivasyon enerjileri Çizelge 4.9'da gösterilmektedir. 1. ve 3. basamaklarda AE'ler 82 ve 112 kJ/mol'dür.

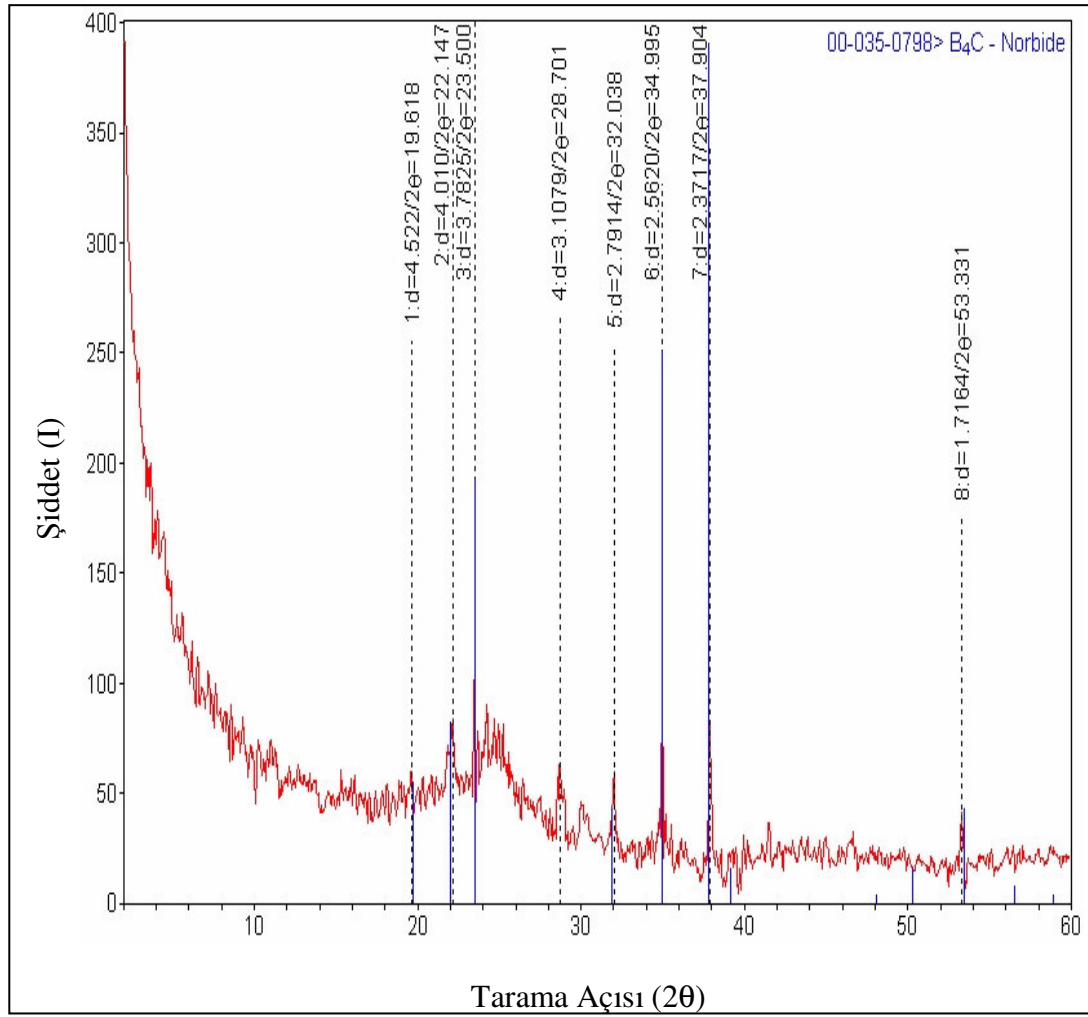
Çizelge 4.9 Ba-Sa'nın Ozawa aktivasyon enerjileri

	1. pik T max °C	2. pik T max °C	3. pik T max °C
Ozawa aktivasyon enerjisi kJ/mol	82	157	112

4.5. Pirolize Uğramış Borik Asit Sitrik Asit Öncü Maddesinin Karakterizasyonu

X-ışını kırınımı

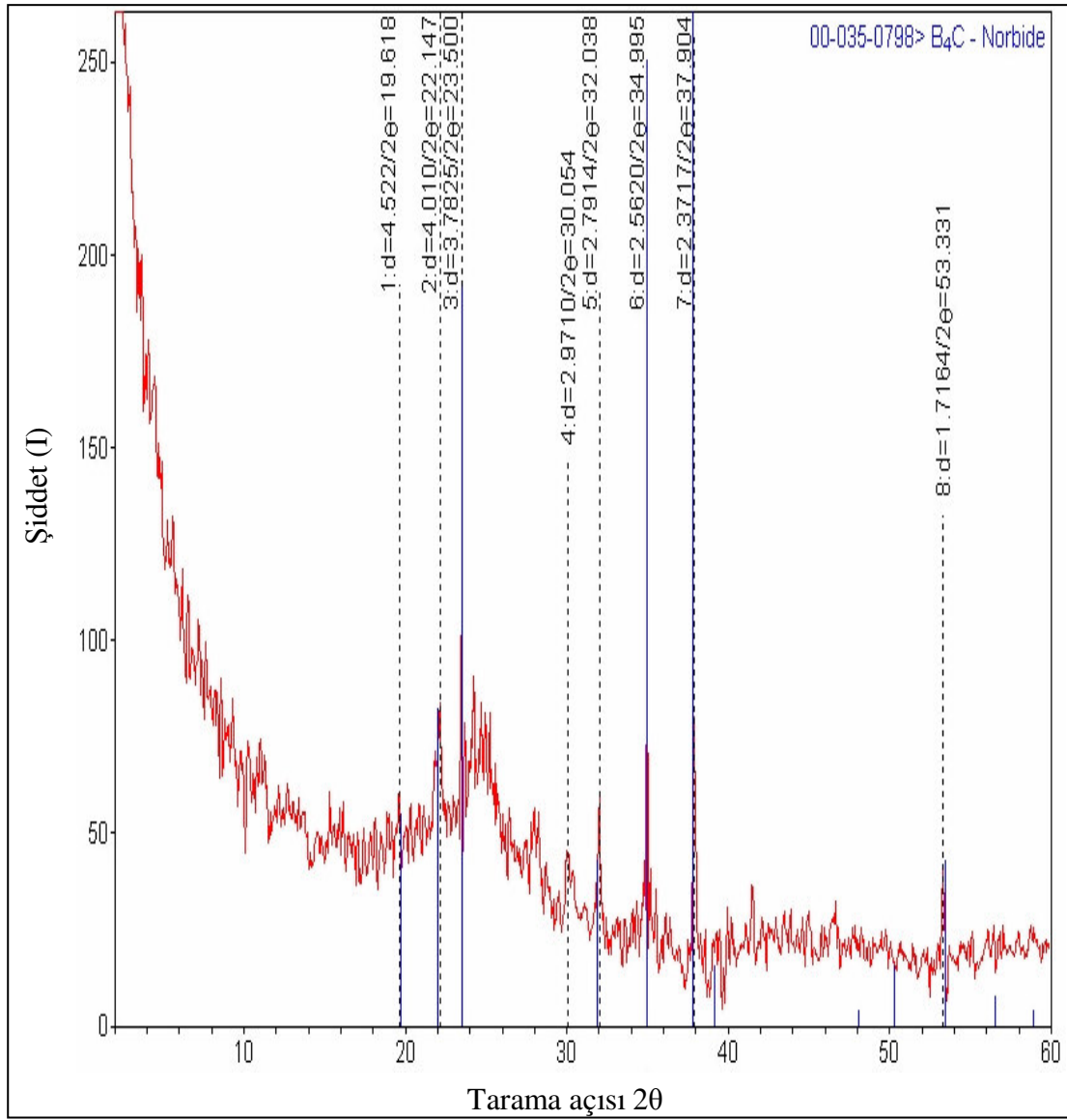
Borik asit - sitrik asit öncü maddesinin farklı sürelerde 1400°C'de pirolize uğramasıyla elde edilen XRD grafikleri Şekil 4.20-22'de görülmektedir. Elde edilen piklerin B₄C'ye ait olduğu görülmektedir. XRD grafikleri üzerinde görülen bor karbüre ait d ve 2 θ açıları Çizelge 4.10'da verilmiştir. Bor karbür ile ilgili detaylı XRD verileri Ek-1'de verilmiştir.



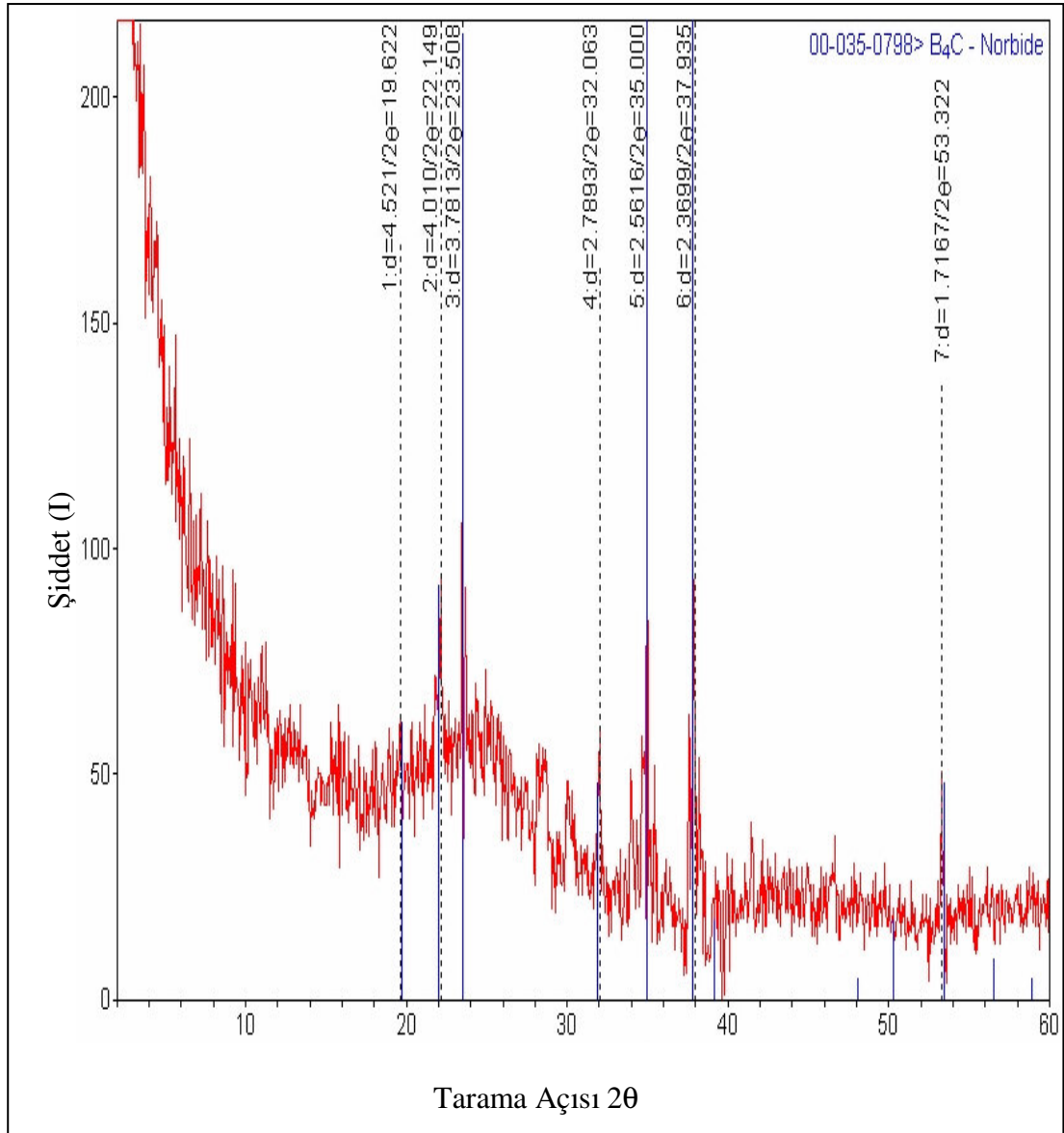
Şekil 4.20. 1400 °C’de 2 saat pirolize uğramış Ba-Sa’nın XRD grafiği

Çizelge 4.10. 1400 °C’de pirolize uğramış Ba-Sa’nın XRD verileri

Pik	d değerleri	2 θ açıları
1	4,52	19,61
2	4,01	22,14
3	3,78	23,50
4	3,10	28,70
5	2,79	32,03
6	2,56	34,99
7	2,37	37,90
8	1,71	53,33



Şekil 4.21. 1400 °C’de 4 saat pirolize uğramış Ba-Sa’nın XRD grafiği



Şekil 4.22. 1400 °C’de 6 saat pirolize uğramış Ba-Sa’nın XRD grafiği

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Deneyisel çalışma sonucunda bor kaynağı olarak borik asit, karbon kaynağı olarak polivinil alkol ve sitrik asit kullanarak bor karbür ön maddesi elde edilmiştir.

Polivinil alkol ana zinciri karbon olan, sayısız hidroksil (OH) gruplarının bağlı olduğu, uzun zincirli bir polimer olmasına rağmen suda çözünür. Borik asitin sıvı polimere eklenmesiyle hidrojen bağı etkileşimleri polimer zincirlerini çapraz bağla bir arada tutar. Hidrojen bağları birbirinden ayrılabilir fakat sonra tekrar oluşabilir.

Kurutulmuş ve öğütülmüş PVA-Borik Asit Jelinin TGA ve DSC analizleri, 30 °C'den 750 °C'ye 3, 5, 20 °C/min ısıtma hızlarında yapılmıştır. 100 °C'de 48 saat kurutulmuş ve öğütülmüş numuneler ile çalışılmıştır. Ozawa metoduna göre aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Farklı ısıtma hızlarında benzer aralıkta ağırlık kaybı gözlenmiştir. DTA eğrilerinde bozunma reaksiyonlarının olduğu yerlerde pikler görülmektedir. İlki 330-390 °C aralığında ikincisi 380-470 °C arasındadır. 1. ve 3. basamaklarda AE'ler 150 ve 135 kJ/mol'dür. Bu bozunma prosesinde en aktif ya da en inert zincir ya da ağ biriminin ilk önce bozulacağını gösterir. Yani bu birim en küçük aktivasyon enerjisine sahiptir. 2. basamakta diğerlerinden daha farklı bir durum gözlenir. Proses hızına bağlı olarak neredeyse sabit olan değerler Şekil 4.9'da görüldüğü gibi daha ince bir pik gösterir ve aktivasyon enerjisi 191 kJ/mol'dür.

PVAB, PVA'dan daha iyi bir termal stabilizeye sahiptir. Bunun sebebi PVAB'nin sahip olduğu çapraz bağ özellikli B-O bağlarının PVA'daki C-O bağlarına göre daha iyi termal dayanıma sahip olmasıdır.

PVAB'nin 2. ve 3. termal bozunma basamaklarındaki AE'ler (191, 135 kJ/mol) C-C bağının kopması için gerekli enerjiden (348 kJ/mol) oldukça küçüktür ki bu da polimerin ana zincirini kırmak için gerekli enerjidir. Sonuç olarak PVAB bozunması kinetik kabuller ile ilerlemektedir.

PVAB farklı sıcaklıklarda pirolize uğratarak XRD ve FT-IR kullanılarak karakterizasyon yapılmıştır. 750 °C'de 1, 2, 3 saat süre ile piroliz edilen ürünlerde, XRD sonuçlarında borik asit uygun pikler elde edilmiştir. FT-IR sonuçlarında 1195 cm^{-1} 'de CBC bağlarının görülmesi bor karbür ön maddesinin elde edildiğinin göstergesidir.

Sitrik asit, çok değerlikli metal iyonları ile şelatları oluşturacak pek çok kompleksler verirler. Bu önemli özelliğinden dolayı, sitrik asit veya sitratlar metal bulaşmasının kontrolünde kullanılır.

Sitrik asit borik asit jeli oda koşullarında kurutulmuş ve 3 °C/min, 5 °C/min, 10 °C/min, 20 °C/min ısıtma hızlarında TGA-DSC analizleri yapılmıştır. Geçiş sıcaklıkları bu numunede en iyi 3 °C/min ısıtma hızında çalışıldığında görülmektedir. Ozawa metodu ve elde edilen deneysel veriler kullanılarak aktivasyon enerjisi 157 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu PVAB'nin aktivasyon enerjisinden daha düşüktür.

Borik asit - sitrik asit öncü maddesinin farklı sürelerde 1400°C'de pirolize uğramasıyla elde edilen XRD grafiklerinde piklerin B_4C 'ye ait olduğu görülmektedir. Bekleme süresinin artmasıyla amorf yapı artmıştır.

Polivinil alkol ile yapılan çalışmada başlangıçta ve karakterizasyon aşamasında çeşitli zorluklarla karşılaşmıştır. Bu zorluklar ve öneriler şu şekilde sıralanabilir. Polivinil alkol ve borik asit üretiminde önce çelik reaktör kullanılmıştır. Ancak yüksek sıcaklıklara çıkıldığında reaktörün çok büyük oranda safsızlıklara neden olduğu ortaya çıkmıştır. Bu sebeple reaksiyonlar daha sonra seramik kayıkçıklarda yapılmıştır. Ayrıca polivinil alkol ile yüksek sıcaklıklarda (>1000°C) çalışmak mümkün değildir. TGA analizlerinden de görüldüğü gibi maddenin büyük bir kısmı sıcaklığın artmasıyla uçmaktadır. Kapalı kaplarda çalışmak uygun olabilir. Ayrıca oluşan madde çok sert olduğu için bir kısmı seramik kayıkçığa yapışmıştır.

Sitrik asit ile yapılan çalışmada da başlangıçta ve karakterizasyon aşamasında çeşitli zorluklarla karşılaşmıştır. Sitrik asit ve borik asit ile yapılan çalışmalarda sitrik

asitin çok korozyon verdiğini, çalışılan fırında ısıçifte zarar verdiğini görülmüştür. Bu sebeple çok az miktarlarda numune ile çalışılmıştır.

TG-DTA analizlerinde her iki başlangıç maddesiyle yapılan çalışmalarda da analiz edilen numunenin partikül büyüklüğü ve miktarının çok önemli olduğu görülmüştür. Yaklaşık aynı miktar ve 10 μm 'nin altında numuneler ile çalışılması sonuçların daha iyi olmasını ve yorumlamasını sağlayacaktır.

KAYNAKLAR

1. Demir C., “Bor Minerallerinin Enerji Kaynağı Olarak Değerlendirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 1-10 (2006).
2. Roskill Information Services Ltd., “The Economics Of Boron”, *Roskill ISBN 0 86214 516-3, London*, 24 (2006).
3. İnternet : Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü “Bor Ürünleri Hakkında Genel Bilgi”, www.etimaden.gov.tr, (2006).
4. Türkiye Mühendisler ve Mimarlar Odası Birliği Metalurji Mühendisleri Odası, “Bor Raporu”, *TMMOB, Ankara*, 4-5,11-12 (2003).
5. Akovalı G., Pulat, E., Alyürük, K., “Temel ve Uygulamalı Polimer”, *Tümka*, Ankara, 374-375 (1984)
6. Addemir O., ”Bor Ürünlerinin Teknolojileri ve Türkiye’nin Durumu”, *1. Uluslararası Bor Sempozyumu*, Kütahya (2002).
7. Töre İ., Ay, N., “Borlu Seramiklerin Karakterizasyonu”, *Anadolu Üniversitesi Müh. Mim. Fak. Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü*, Eskişehir (2002).
8. Cho N., “Processing of Boron Carbide”, *School of Materials Science and Engineering Georgia Institute of Technology* (2006).
9. İnternet : Eti Holding A.Ş. Genel Müdürlüğü, “Bor Karbür Ön Fizibilite Etüdü”, www.kutso.org.tr/dosyalar/yatirim/borkarbur.doc (2003).
10. Skoog D.A., Holler F.J., Nieman, T.A., “Principles of Instrumental Analysis 5th ed.”, *Saunders College Publishing*, London, 798-808, 546-553 (1998)
11. Saçak M., “Polimer Kimyası”, *Gazi Kitabevi*, Ankara, 85-87 (2002)
12. Altan C., “Preperation and Characterization of Glass fiber Reinforced Poly(ethylene Terephthalate)”, Yüksek Lisans Tezi, *ODTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 20-22 (2004)
13. Goodman S. H., “Hanbook of Thermoset Plastics 2nd ed.”, *Noyes Publications*, New Jersey, 193-268, (1998)
14. Hurley S. A., “The Use of Epoxy, Polyester and Similar Reactive Polymers in Construction Volume 3 Materials Technolgy”, *CIRIA Project Report 79, London*, 29-36 (2002)

15. Savasçı, T., Uyanık, N. , Akovalı, G. , “Ana Hatları ile Plastikler ve Plastik Teknolojisi”, *Çantay Kitabevi*, İstanbul, (1998)
16. Mondal, S., Banthia, A.K., “Low-temperature synthetic route for boron carbide”, *Journal of the European Ceramic Society*, 25: 287-291 (2004).
17. Barros M., Yoshida P., Schiavon A., “Boron-containing poly(vinyl alcohol) as a ceramic precursor”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352: 3444–3450 (2006).
18. B.J. Holland, J.N. Hay “The thermal degradation of poly(vinyl alcohol)”*Polymer*, 42: 6775-6783 (2001).
19. Sinha, A., Mahata T., Sharma B.P., “Carbothermal route for preparation of boron carbide powder from boric acid–citric acid gel precursor”, *Journal of Nuclear Materials*, 301:165-169 (2002).
20. Khanra A.K., “Production of boron carbide powder by carbothermal synthesis of gel material”, *Bull. Mater. Sci.*, 30:93-96 (2007).
21. Shi, L., Gu Y., Chen L., Qian Y., Yang Z., Ma J., “A low temperature synthesis of crystalline B₄C ultrafine powders” , *Solid State Communications*, 129:5-7 (2003).
22. Gu Y., Chen L., Qian Y., Zhang W., Ma J., “Synthesis of Nanocrystalline Boron Carbide via a Solvothermal Reduction of CCl₄ in the Presence of Amorphous Boron Powder.”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 88: 225-227 (2005).
23. Alizadeh A., Taheri-Nassaj E., Ehsani N., “Synthesis of boron carbide powder by a carbothermic reduction method”, *Journal of the European Ceramic Society*, 24:3227-3234 (2004).
24. Chen, S., Wang D.Z., Huang J.Y., Ren Z.F., “Synthesis and characterization of boron carbide nanoparticles”, *Appl. Phys. A*, 79:1757-1759 (2004).
25. He J.L., Shen Z.Q., Wu E., Liu Z.Y., He L.L., Yu D.L., Guo L.C., Wu Q.H., Luo X.G., Hu Q.K., Li D.C., Yanagisawa O., Tian Y.J., “Carbon-rich boron carbide in the eutectic product synthesized by resistance heating of B₂CN in graphite”, *Journal of Alloys and Compounds*, 437: 238-246 (2007).
26. Deng. F., Xie H.Y., Wang L., “Synthesis of submicron B₄C by mechanochemical method”, *Materials Letters*, 60: 1771-1773 (2006).
27. Mohanty R., Balasubramanian K., Seshadri S., “Multiphase formation of boron carbide in B₂O₃–Mg–C based micropyretic process”, *Journal of Alloys and Compounds*, 441:85-93 (2007).

28. Todorovic-Marcovic B., Draganic I., Vasilyevic-Radovic D., Romcevic N., Dramicanin M., Markovic Z., “Synthesis of amorphous boron carbide by single and multiple charged boron ions bombardment of fullerene thin films”, *Applied Surface Science*, 253:4029-4035 (2007).
29. Oyama T., Takeuchi K., “Gas-phase synthesis of crystalline B₄C encapsulated in graphitic particles by pulsed-laser irradiation”, *Carbon*, 37:433-436 (1999).
30. Ma R., Bando Y., “High purity single crystalline boron carbide nanowires”, *Chemical Physics Letters*, 364, 314–317 (2002).
31. Carlsson M., Francisco Javier Garcia-Garcia, Johnsson M., “Synthesis and characterisation of boron carbide whiskers and thin elongated platelets”, *Journal of Crystal Growth*, 236 : 466–476 (2002).
32. İzmir A.İ., “Kimyasal Buhar Çöktürme Yöntemi İle Bor Karbür Üretimi”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara (2001)

EKLER

EK-1 XRD cihazının kütüphane verileri

PDF#01-073-2158: Sassolite, syn H₃BO₃
 Radiation=CuK α 1 Lambda=1.54060 Filter=
 Calibration= 2 θ =14.575-70.926 I/I_c(RIR)=1.46
 Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++

Triclinic - (Unknown), P-1 (2) Z=4 mp=
 CELL: 7.039 x 7.053 x 6.578 <92.58 x 101.17 x 119.83>
 P.S=aP28 (?)

Density(c)=1.498 Density(m)=1.460 Mwt=61.83
 vol=274.07 F(30)=150.1(.0059,34/0)

Ref: Zachariasen, W.H.

Acta Crystallogr., v7 p305 (1954)

Strong Lines: 3.18/X 5.91/4 6.03/3 6.07/3 3.15/1 3.15/1
 2.96/1 2.92/1

FIZ=024711: PICT.

At least one TF missing.

ITF See PDF 00-030-0199.

H-positions from xy-Delta-Fourier.

The Precise Structure of Orthoboric Acid

2-Theta	d(Å)	I(f)	(h k l)	Theta	1/(2d)	2pi/d
14.575	6.0726	26.4	(-1 1 0)	7.287	0.0823	1.0347
14.670	6.0335	29.7	(0 1 0)	7.335	0.0829	1.0414
14.969	5.9135	35.4	(1 0 0)	7.485	0.0846	1.0625
17.733	4.9977	1.0	(-1 0 1)	8.866	0.1000	1.2572
18.492	4.7941	4.7	(0-1 1)	9.246	0.1043	1.3106
19.270	4.6024	5.7	(-1 1 1)	9.635	0.1086	1.3652
21.084	4.2104	8.8	(1-1 1)	10.542	0.1188	1.4923
21.901	4.0550	4.6	(0 1 1)	10.951	0.1233	1.5495
22.923	3.8766	0.1	(1 0 1)	11.461	0.1290	1.6208
25.260	3.5228	0.1	(-1 2 0)	12.630	0.1419	1.7836
25.794	3.4512	0.8	(-2 1 0)	12.897	0.1449	1.8206
25.959	3.4296	1.1	(1 1 0)	12.979	0.1458	1.8320
26.388	3.3748	0.4	(-1-1 1)	13.194	0.1482	1.8618
26.843	3.3187	0.9	(-2 1 1)	13.421	0.1507	1.8933
28.020	3.1819	100.0	(0 0 2)	14.010	0.1571	1.9747
28.321	3.1487	9.8	(1-2 1)	14.160	0.1588	1.9955
28.321	3.1487	9.8	(-1 0 2)	14.160	0.1588	1.9955
29.457	3.0298	2.6	(0-1 2)	14.729	0.1650	2.0738
29.457	3.0298	2.6	(-2 2 0)	14.729	0.1650	2.0738
29.511	3.0244	2.7	(-1 2 1)	14.755	0.1653	2.0775
29.587	3.0168	2.9	(0 2 0)	14.794	0.1657	2.0828
29.956	2.9804	1.0	(-2 0 1)	14.978	0.1678	2.1081
30.202	2.9567	9.1	(2 0 0)	15.101	0.1691	2.1250
30.589	2.9202	8.9	(0-2 1)	15.295	0.1712	2.1516
30.589	2.9202	8.9	(-1 1 2)	15.295	0.1712	2.1516
31.472	2.8403	8.3	(-2 2 1)	15.736	0.1760	2.2122
31.802	2.8115	0.5	(2-1 1)	15.901	0.1778	2.2348
32.455	2.7564	0.1	(1 1 1)	16.228	0.1814	2.2795
32.893	2.7207	2.0	(1-1 2)	16.446	0.1838	2.3094
33.500	2.6728	0.5	(-1-1 2)	16.750	0.1871	2.3508

EK-1(Devam) XRD cihazının kütüphane verileri

33.793	2.6503	7.2	(2-2 1)	16.896	0.1887	2.3707
33.937	2.6394	4.9	(0 1 2)	16.969	0.1894	2.3806
34.358	2.6080	0.3	(-2 1 2)	17.179	0.1917	2.4092
34.939	2.5660	5.1	(0 2 1)	17.469	0.1949	2.4487
35.175	2.5493	1.4	(1 0 2)	17.588	0.1961	2.4647
35.909	2.4989	5.4	(-2 0 2)	17.954	0.2001	2.5144
36.535	2.4575	0.5	(2 0 1)	18.267	0.2035	2.5568
37.176	2.4165	0.1	(1-2 2)	18.588	0.2069	2.6001
37.490	2.3970	0.5	(0-2 2)	18.745	0.2086	2.6212
39.014	2.3068	0.8	(-1 2 2)	19.507	0.2167	2.7237
39.014	2.3068	0.8	(-2 3 0)	19.507	0.2167	2.7237
39.128	2.3003	1.5	(-2-1 1)	19.564	0.2174	2.7314
39.128	2.3003	1.5	(-1 3 0)	19.564	0.2174	2.7314
39.293	2.2911	2.6	(-1-2 1)	19.646	0.2182	2.7425
39.407	2.2847	3.2	(-3 1 1)	19.704	0.2188	2.7501
39.856	2.2600	6.3	(1 2 0)	19.928	0.2212	2.7802
39.856	2.2600	6.3	(-3 2 1)	19.928	0.2212	2.7802
40.089	2.2474	1.4	(-3 1 0)	20.045	0.2225	2.7958
40.275	2.2374	5.9	(2 1 0)	20.138	0.2235	2.8082
40.402	2.2307	7.5	(1-3 1)	20.201	0.2241	2.8167
41.553	2.1715	2.1	(-2 3 1)	20.777	0.2303	2.8934
41.665	2.1659	2.9	(2-3 1)	20.833	0.2308	2.9009
42.202	2.1396	0.2	(2-1 2)	21.101	0.2337	2.9366
42.737	2.1141	0.2	(0-1 3)	21.369	0.2365	2.9721
43.000	2.1018	4.2	(-1 3 1)	21.500	0.2379	2.9895
43.000	2.1018	4.2	(2-2 2)	21.500	0.2379	2.9895
43.182	2.0933	4.5	(-2-1 2)	21.591	0.2389	3.0016
43.182	2.0933	4.5	(1 1 2)	21.591	0.2389	3.0016
43.757	2.0671	0.8	(-1-2 2)	21.879	0.2419	3.0396
43.757	2.0671	0.8	(-3 1 2)	21.879	0.2419	3.0396
44.409	2.0383	3.7	(3-2 1)	22.205	0.2453	3.0826
44.490	2.0347	2.2	(-3 0 1)	22.245	0.2457	3.0880
44.490	2.0347	2.2	(-1-1 3)	22.245	0.2457	3.0880
44.658	2.0275	0.8	(0 2 2)	22.329	0.2466	3.0990
44.734	2.0242	0.7	(-3 3 0)	22.367	0.2470	3.1040
44.919	2.0163	1.3	(0-3 1)	22.459	0.2480	3.1161
45.040	2.0112	0.7	(0 3 0)	22.520	0.2486	3.1241
45.040	2.0112	0.7	(-3 2 2)	22.520	0.2486	3.1241
45.461	1.9935	1.2	(1 2 1)	22.731	0.2508	3.1518
45.557	1.9895	0.9	(-2 1 3)	22.779	0.2513	3.1581
45.667	1.9850	1.3	(3-1 1)	22.834	0.2519	3.1653
45.777	1.9805	1.3	(-3 3 1)	22.889	0.2525	3.1725
46.007	1.9712	0.9	(-2 0 3)	23.003	0.2537	3.1876
46.007	1.9712	0.9	(3 0 0)	23.003	0.2537	3.1876
46.218	1.9626	0.4	(2 1 1)	23.109	0.2548	3.2014
46.551	1.9494	0.9	(1-1 3)	23.276	0.2565	3.2232
46.551	1.9494	0.9	(1-3 2)	23.276	0.2565	3.2232
46.833	1.9383	1.2	(2 0 2)	23.416	0.2580	3.2416
47.711	1.9046	0.4	(0 1 3)	23.856	0.2625	3.2989
47.799	1.9013	0.5	(-3 0 2)	23.900	0.2630	3.3046
48.127	1.8891	1.0	(0-2 3)	24.064	0.2647	3.3260
48.341	1.8813	0.4	(3-3 1)	24.170	0.2658	3.3398

EK-1(Devam) XRD cihazının kütüphane verileri

48.618	1.8712	0.2	(-2 3 2)	24.309	0.2672	3.3578
48.816	1.8641	0.3	(2-3 2)	24.408	0.2682	3.3707
49.075	1.8549	0.1	(1-2 3)	24.537	0.2696	3.3874
49.075	1.8549	0.1	(1 0 3)	24.537	0.2696	3.3874
49.382	1.8440	0.1	(0-3 2)	24.691	0.2711	3.4073
49.722	1.8322	0.4	(0 3 1)	24.861	0.2729	3.4293
50.186	1.8164	1.0	(-2 2 3)	25.093	0.2753	3.4592
51.070	1.7870	0.2	(-1 3 2)	25.535	0.2798	3.5161
51.250	1.7811	0.4	(-3 3 2)	25.625	0.2807	3.5277
51.250	1.7811	0.4	(-1 2 3)	25.625	0.2807	3.5277
51.363	1.7775	0.3	(-2-1 3)	25.681	0.2813	3.5349
51.823	1.7628	0.2	(3 0 1)	25.912	0.2836	3.5644
51.823	1.7628	0.2	(-2 4 0)	25.912	0.2836	3.5644
52.082	1.7546	0.1	(-4 2 1)	26.041	0.2850	3.5810
52.264	1.7489	1.0	(-3 1 3)	26.132	0.2859	3.5926
52.264	1.7489	1.0	(-1-2 3)	26.132	0.2859	3.5926
53.025	1.7256	0.1	(-4 2 0)	26.512	0.2898	3.6412
53.144	1.7220	0.1	(3-2 2)	26.572	0.2904	3.6488
53.286	1.7178	0.1	(2-4 1)	26.643	0.2911	3.6578
53.385	1.7148	0.1	(2 2 0)	26.692	0.2916	3.6640
54.090	1.6941	2.2	(-1-3 1)	27.045	0.2951	3.7088
54.090	1.6941	2.2	(-3 2 3)	27.045	0.2951	3.7088
54.180	1.6915	1.9	(-4 1 1)	27.090	0.2956	3.7145
54.180	1.6915	1.9	(-3 4 0)	27.090	0.2956	3.7145
54.323	1.6874	0.9	(-2-2 2)	27.162	0.2963	3.7236
54.416	1.6847	0.8	(-1 4 0)	27.208	0.2968	3.7295
54.641	1.6783	0.8	(-4 3 1)	27.321	0.2979	3.7438
54.641	1.6783	0.8	(1-4 1)	27.321	0.2979	3.7438
54.838	1.6728	1.0	(-4 3 0)	27.419	0.2989	3.7562
54.915	1.6706	1.2	(3-1 2)	27.458	0.2993	3.7611
54.915	1.6706	1.2	(2-2 3)	27.458	0.2993	3.7611
55.083	1.6659	0.7	(-3 0 3)	27.541	0.3001	3.7716
55.786	1.6466	1.5	(-4 1 0)	27.893	0.3037	3.8160
55.786	1.6466	1.5	(2 1 2)	27.893	0.3037	3.8160
55.936	1.6425	1.6	(-1 0 4)	27.968	0.3044	3.8254
55.936	1.6425	1.6	(3-3 2)	27.968	0.3044	3.8254
56.019	1.6402	1.2	(3 1 0)	28.010	0.3048	3.8306
56.135	1.6371	2.0	(1-3 3)	28.068	0.3054	3.8379
56.135	1.6371	2.0	(-3-1 2)	28.068	0.3054	3.8379
56.639	1.6238	0.2	(3-4 1)	28.319	0.3079	3.8695
56.639	1.6238	0.2	(-4 1 2)	28.319	0.3079	3.8695
57.026	1.6137	0.6	(-1-3 2)	28.513	0.3099	3.8937
57.026	1.6137	0.6	(0 2 3)	28.513	0.3099	3.8937
57.342	1.6055	0.1	(0-1 4)	28.671	0.3114	3.9135
57.636	1.5980	0.6	(-1-1 4)	28.818	0.3129	3.9319
57.636	1.5980	0.6	(0-3 3)	28.818	0.3129	3.9319
57.917	1.5909	4.1	(0 0 4)	28.959	0.3143	3.9494
58.144	1.5853	2.2	(0 3 2)	29.072	0.3154	3.9635
58.474	1.5771	0.4	(-4 3 2)	29.237	0.3170	3.9840
58.586	1.5744	0.8	(-2 0 4)	29.293	0.3176	3.9909
58.586	1.5744	0.8	(-1 1 4)	29.293	0.3176	3.9909
59.037	1.5634	0.8	(4-3 1)	29.519	0.3198	4.0189

EK-1(Devam) XRD cihazının kütüphane verileri

59.037	1.5634	0.8	(1-4 2)	29.519	0.3198	4.0189
59.249	1.5583	0.4	(2-3 3)	29.625	0.3209	4.0321
59.592	1.5502	0.1	(2 0 3)	29.796	0.3225	4.0532
60.279	1.5341	0.3	(-3 3 3)	30.139	0.3259	4.0956
60.411	1.5311	0.5	(1 3 1)	30.206	0.3266	4.1038
60.647	1.5257	0.4	(-4 0 1)	30.324	0.3277	4.1183
60.647	1.5257	0.4	(0-4 1)	30.324	0.3277	4.1183
60.746	1.5235	0.2	(-2-2 3)	30.373	0.3282	4.1243
60.980	1.5182	0.4	(-4 4 0)	30.490	0.3293	4.1387
61.119	1.5150	0.5	(0-2 4)	30.559	0.3300	4.1472
61.119	1.5150	0.5	(3 0 2)	30.559	0.3300	4.1472
61.298	1.5110	0.7	(-3 4 2)	30.649	0.3309	4.1582
61.298	1.5110	0.7	(4-1 1)	30.649	0.3309	4.1582
61.418	1.5084	0.5	(0 4 0)	30.709	0.3315	4.1655
61.418	1.5084	0.5	(1-1 4)	30.709	0.3315	4.1655
62.175	1.4918	0.7	(-4 0 2)	31.087	0.3352	4.2118
62.175	1.4918	0.7	(-1 3 3)	31.087	0.3352	4.2118
62.549	1.4838	0.6	(-2-1 4)	31.275	0.3370	4.2346
62.805	1.4784	0.6	(0 1 4)	31.403	0.3382	4.2501
62.805	1.4784	0.6	(4 0 0)	31.403	0.3382	4.2501
62.868	1.4770	0.7	(3-4 2)	31.434	0.3385	4.2539
62.868	1.4770	0.7	(-4 1 3)	31.434	0.3385	4.2539
63.546	1.4629	0.3	(-2 2 4)	31.773	0.3418	4.2951
63.546	1.4629	0.3	(-1-3 3)	31.773	0.3418	4.2951
63.682	1.4601	0.4	(0-4 2)	31.841	0.3424	4.3033
63.682	1.4601	0.4	(-1-2 4)	31.841	0.3424	4.3033
64.260	1.4484	0.1	(4-4 1)	32.130	0.3452	4.3381
64.260	1.4484	0.1	(1 0 4)	32.130	0.3452	4.3381
64.746	1.4387	0.5	(3-2 3)	32.373	0.3475	4.3674
65.544	1.4231	0.3	(-1 4 2)	32.772	0.3514	4.4153
65.544	1.4231	0.3	(-3 0 4)	32.772	0.3514	4.4153
65.696	1.4201	0.4	(-4 4 2)	32.848	0.3521	4.4244
65.891	1.4164	0.4	(-4 3 3)	32.945	0.3530	4.4360
65.891	1.4164	0.4	(0 4 1)	32.945	0.3530	4.4360
66.566	1.4037	0.3	(3-3 3)	33.283	0.3562	4.4763
66.566	1.4037	0.3	(-2-3 1)	33.283	0.3562	4.4763
66.739	1.4004	0.9	(4-3 2)	33.369	0.3570	4.4865
66.739	1.4004	0.9	(-3 5 0)	33.369	0.3570	4.4865
67.010	1.3954	0.5	(3-1 3)	33.505	0.3583	4.5027
67.010	1.3954	0.5	(-5 3 1)	33.505	0.3583	4.5027
67.541	1.3858	0.1	(2-4 3)	33.770	0.3608	4.5341
67.541	1.3858	0.1	(-4 0 3)	33.770	0.3608	4.5341
68.035	1.3769	0.1	(-5 3 0)	34.017	0.3631	4.5633
68.035	1.3769	0.1	(2 1 3)	34.017	0.3631	4.5633
68.298	1.3722	0.1	(3-5 1)	34.149	0.3644	4.5788
68.457	1.3694	0.1	(1-3 4)	34.229	0.3651	4.5882
68.604	1.3669	0.1	(4 0 1)	34.302	0.3658	4.5968
68.604	1.3669	0.1	(-5 2 0)	34.302	0.3658	4.5968
68.810	1.3633	0.1	(0-3 4)	34.405	0.3668	4.6089
68.810	1.3633	0.1	(-3 5 1)	34.405	0.3668	4.6089
68.977	1.3604	0.1	(3 2 0)	34.488	0.3675	4.6187
68.977	1.3604	0.1	(2-2 4)	34.488	0.3675	4.6187

EK-1(Devam) XRD cihazının kütüphane verileri

69.484	1.3517	0.1	(-5 3 2)	34.742	0.3699	4.6485
69.484	1.3517	0.1	(0 3 3)	34.742	0.3699	4.6485
69.711	1.3478	0.1	(2-1 4)	34.855	0.3710	4.6617
69.901	1.3446	0.1	(-2 5 1)	34.951	0.3719	4.6728
70.163	1.3402	0.1	(4-1 2)	35.082	0.3731	4.6881
70.163	1.3402	0.1	(-3 4 3)	35.082	0.3731	4.6881
70.251	1.3388	0.1	(0-4 3)	35.125	0.3735	4.6932
70.454	1.3354	0.2	(-2-2 4)	35.227	0.3744	4.7050
70.454	1.3354	0.2	(-1-4 1)	35.227	0.3744	4.7050
70.741	1.3307	0.3	(-4 5 0)	35.370	0.3757	4.7217
70.741	1.3307	0.3	(-5 1 1)	35.370	0.3757	4.7217
70.926	1.3277	0.3	(1 1 4)	35.463	0.3766	4.7324
70.926	1.3277	0.3	(3 1 2)	35.463	0.3766	4.7324

EK-1(Devam) XRD cihazının kütüphane verileri

POLY VINYLALCOHOL

SCAN: 2.0/60.0/0.05/0.5(sec), Cu(40kV,30mA),
I(max)=1420,

PEAK: 27-pts/Parabolic Filter, Threshold=3.0,
Cutoff=0.1%, BG=3/1.0, Peak-Top=Summit

NOTE: Intensity = Counts, 2 θ (0)=0.0(deg), wavelength to
Compute d-Spacing = 1.54059Å (Cu/K- α 1)

2-Theta	d(Å)	BG	Height	H%	Area	A%	FWHM
12.056	7.3349	144	56	8.0	837	5.3	0.637
20.199	4.3928	720	700	100.0	15685	100.0	0.953
23.103	3.8466	463	90	12.8	1136	7.2	0.539
40.998	2.1996	283	131	18.8	2500	15.9	0.810

EK-1(Devam) XRD cihazının kütüphane verileri

PDF#00-035-0798: Boron Carbide B4C Greenish black
 Radiation=CuK α 1 Lambda=1.5405981 Filter=Graph
 Calibration=Internal(Si) 2 θ =19.715-80.782 I/Ic(RIR)=
 Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, v21 p43 (1985)

Rhombohedral - Powder Diffraction, R-3m (166) Z=9
 mp=

CELL: 5.6003 x 5.6003 x 12.086 <90.0 x 90.0 x 120.0>
 P.S=hr15 (B13 C2)

Density(c)=2.515 Density(m)=2.66A Mwt=55.25
 vol=328.27 F(25)=58.0(.0127,34/0)

Ref: Clark, H., Hoard, J.

J. Am. Chem. Soc., v65 p2115 (1943)

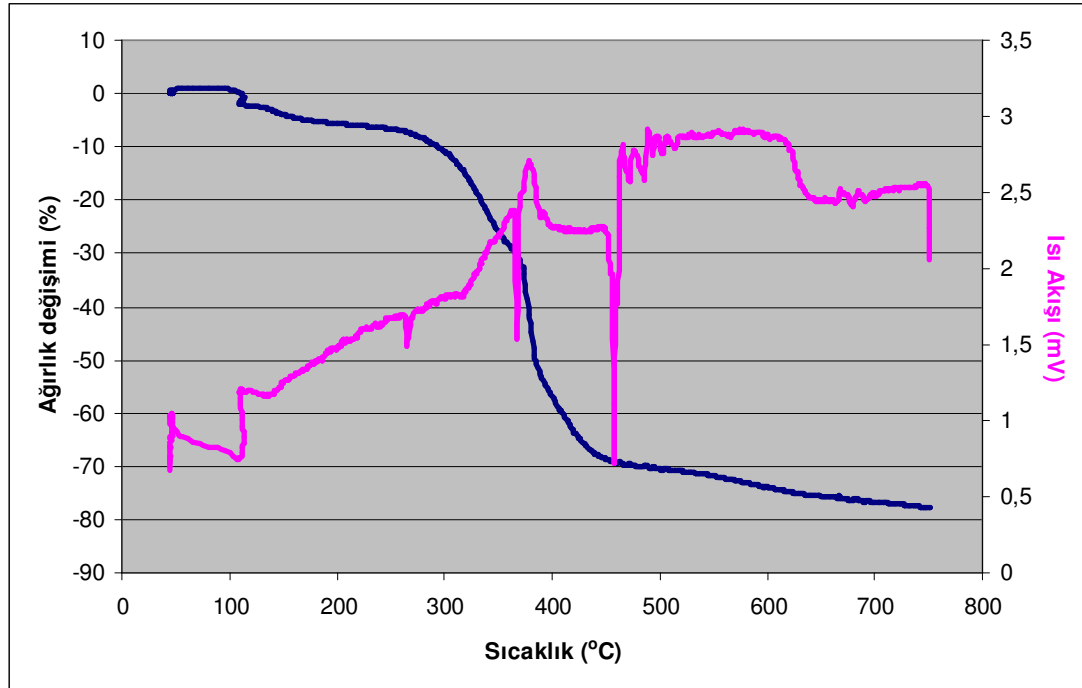
Strong Lines: 2.38/X 2.56/6 3.78/5 4.03/2 4.50/1 1.46/1
 1.40/1 1.71/1

NOTE: The compound was obtained from the Aesar Division
 of Johnson Matthey, Inc., Seabrook, New Hampshire, USA.
 The mean temperature of data collection was 23.5 C.
 To replace 00-006-0555.

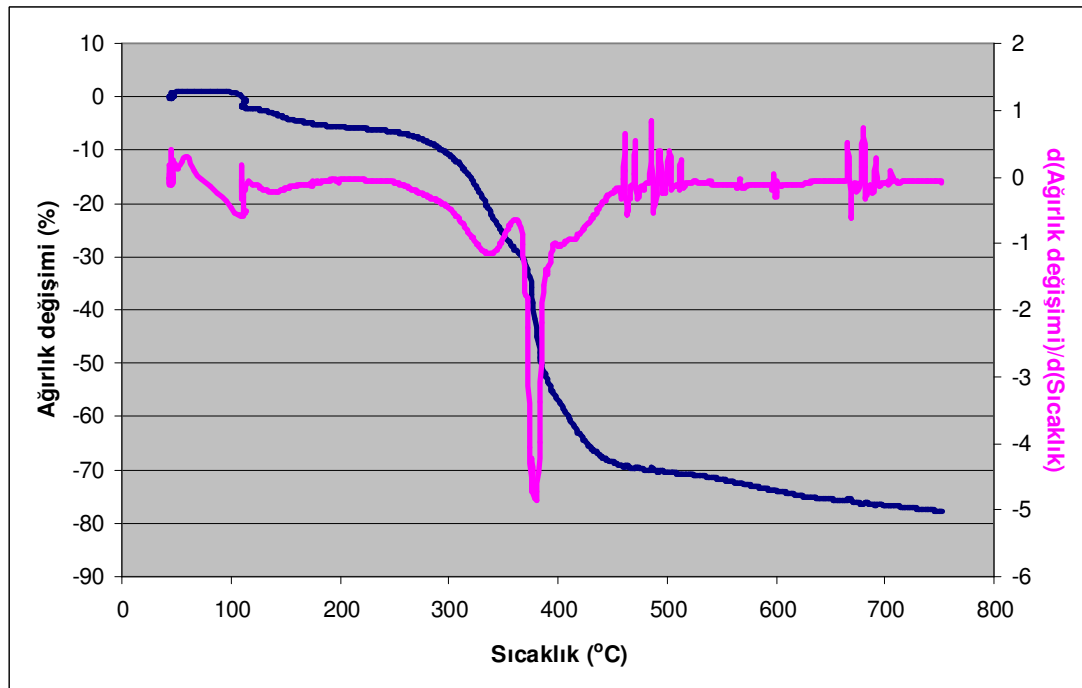
Rhombohedral cell: a=5.166, \$GA=65.65.

2-Theta	d(Å)	I(f)	(h k l)	Theta	1/(2d)	2pi/d
19.715	4.4995	14.0	(1 0 1)	9.857	0.1111	1.3964
22.022	4.0330	21.0	(0 0 3)	11.011	0.1240	1.5579
23.499	3.7828	49.0	(0 1 2)	11.749	0.1322	1.6610
31.900	2.8031	11.0	(1 1 0)	15.950	0.1784	2.2415
34.957	2.5647	64.0	(1 0 4)	17.478	0.1950	2.4499
37.819	2.3769	100.0	(0 2 1)	18.909	0.2104	2.6434
39.133	2.3001	4.0	(1 1 3)	19.566	0.2174	2.7317
48.087	1.8906	<1	(0 2 4)	24.043	0.2645	3.3233
50.293	1.8127	4.0	(2 1 1)	25.146	0.2758	3.4661
53.480	1.7120	11.0	(2 0 5)	26.740	0.2921	3.6701
56.551	1.6261	2.0	(1 0 7)	28.275	0.3075	3.8640
58.872	1.5674	<1	(2 1 4)	29.436	0.3190	4.0087
61.782	1.5004	9.0	(3 0 3)	30.891	0.3333	4.1878
63.662	1.4605	13.0	(1 2 5)	31.831	0.3423	4.3021
64.563	1.4423	10.0	(0 1 8)	32.281	0.3467	4.3564
66.789	1.3995	12.0	(2 2 0)	33.395	0.3573	4.4896
70.363	1.3369	8.0	(1 3 1)	35.181	0.3740	4.6997
71.230	1.3228	7.0	(2 2 3)	35.615	0.3780	4.7501
71.854	1.3128	8.0	(3 1 2)	35.927	0.3809	4.7861
73.863	1.2820	2.0	(2 0 8)	36.931	0.3900	4.9011
75.338	1.2605	3.0	(3 0 6)	37.669	0.3967	4.9846
75.577	1.2571	6.0	(2 1 7)	37.789	0.3977	4.9981
78.986	1.2112	<1	(1 1 9)	39.493	0.4128	5.1877
79.350	1.2065	1.0	(4 0 1)	39.675	0.4144	5.2076
80.782	1.1887	4.0	(0 4 2)	40.391	0.4206	5.2856

EK-2 Termal karakterizasyon sonuçları

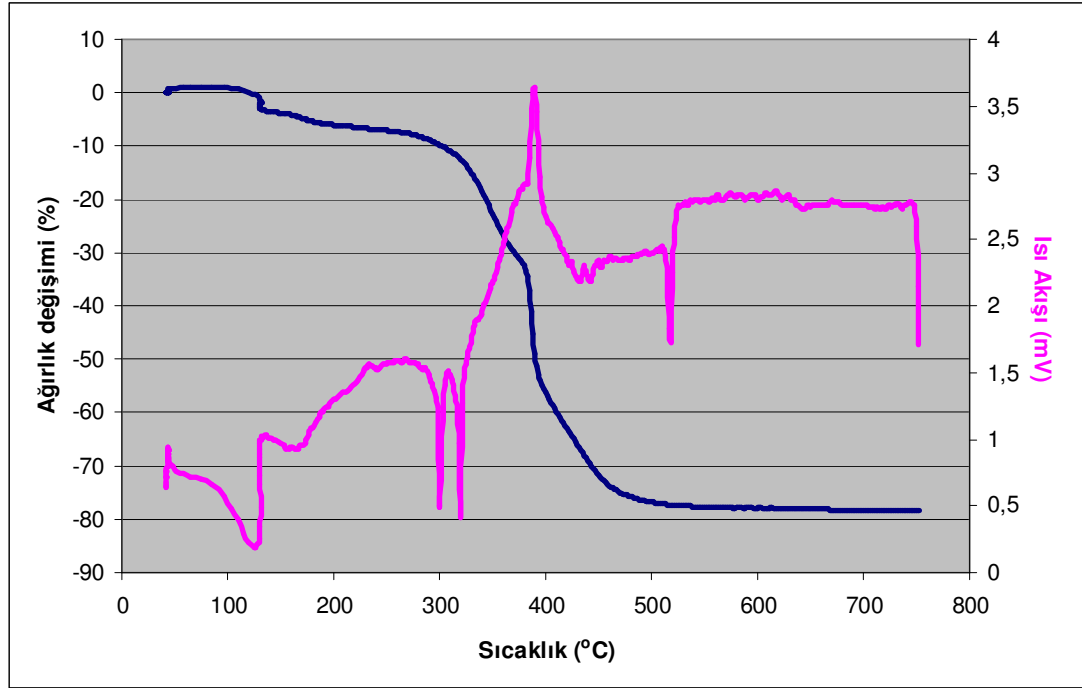


Şekil 2.1. PVAB 3 °C/min hızla TGA-DSC termogramı

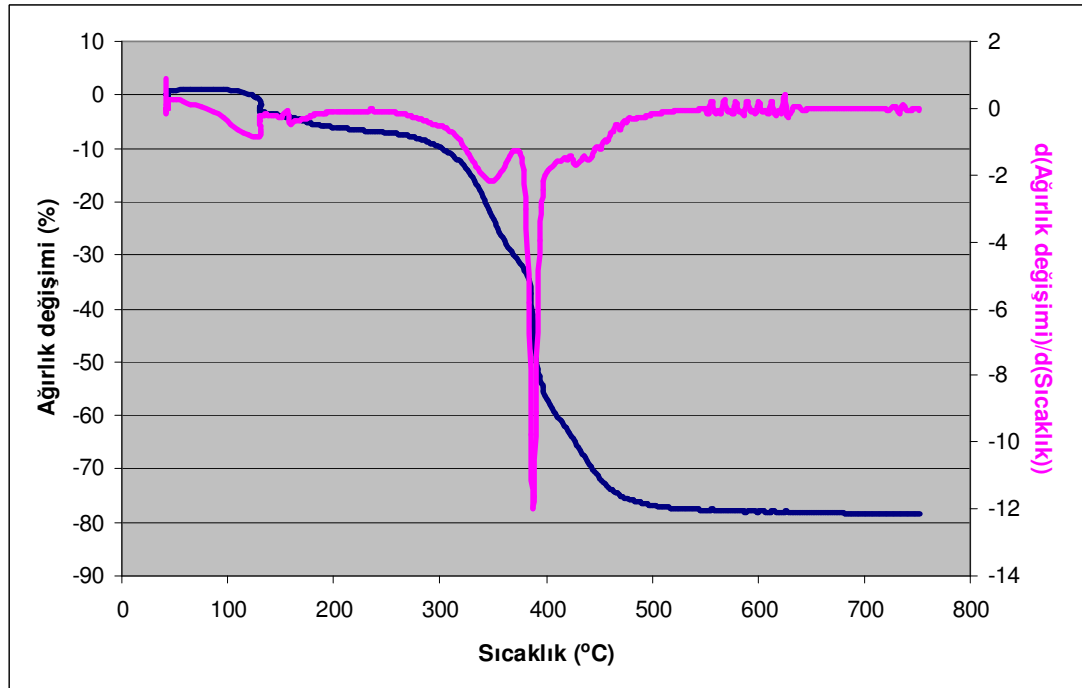


Şekil 2.2. PVAB 3 °C/min hızla TGA termogramı

EK-2 (Devam) Termal karakterizasyon sonuçları

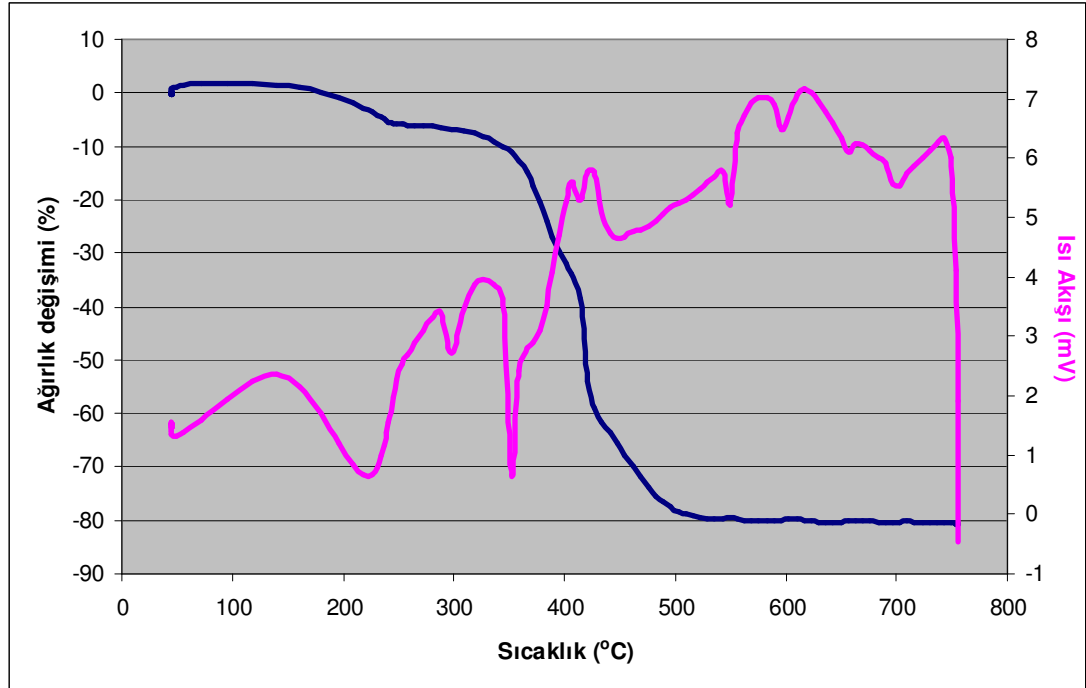


Şekil 2.3. PVAB 5 °C/min hızla TGA-DSC termogramı

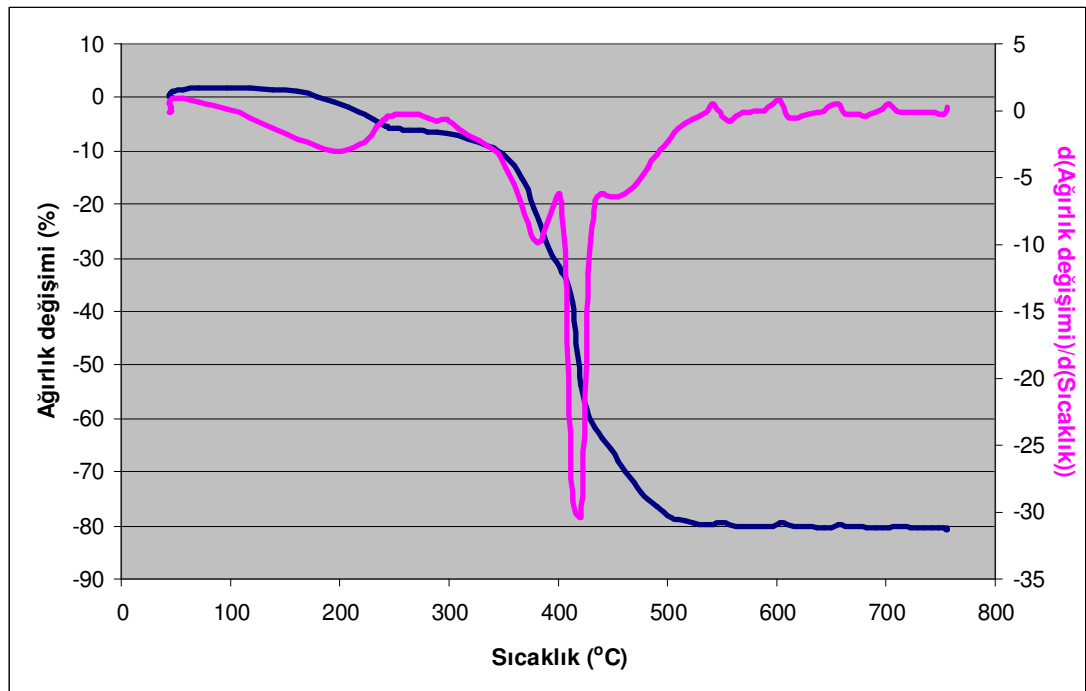


Şekil 2.4. PVAB 5 °C/min hızla TGA termogramı

EK-2 (Devam) Termal karakterizasyon sonuçları

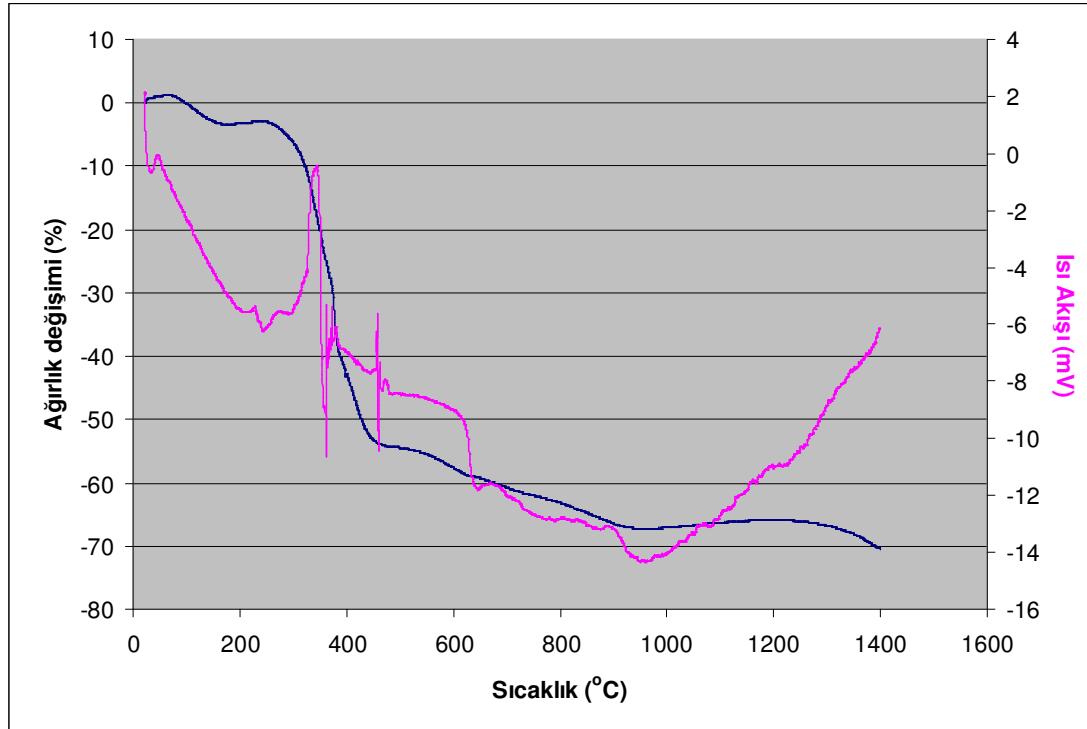


Şekil 2.5. PVAB 20 °C/min hızla TGA-DSC termogramı

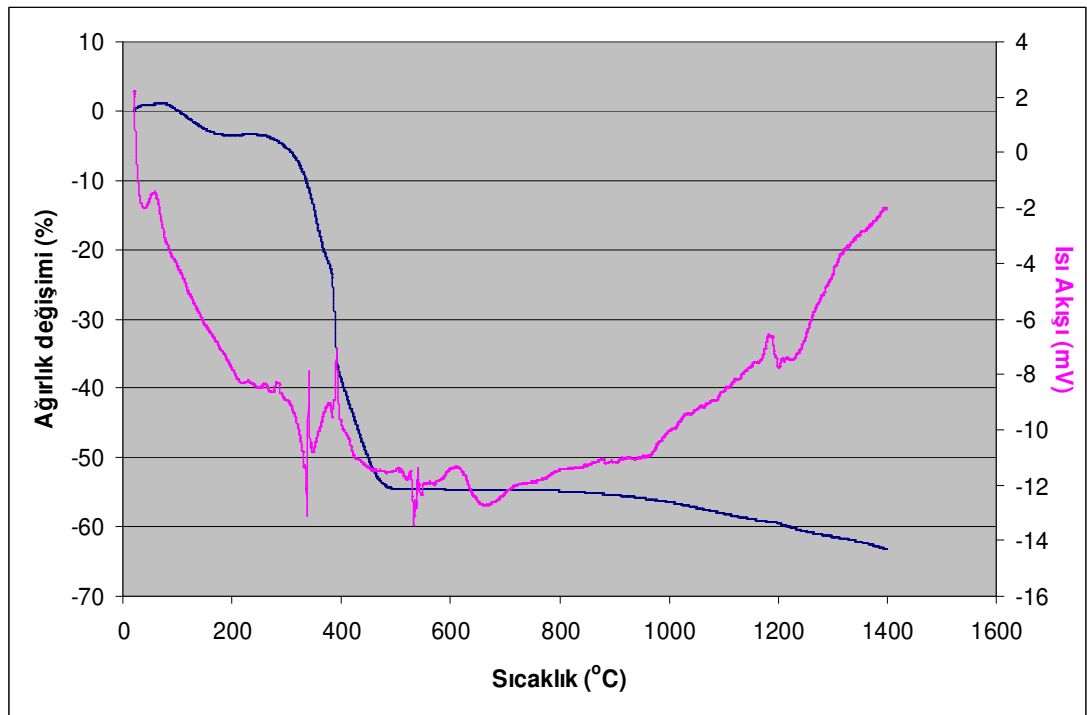


Şekil 2.6. PVAB 20 °C/min hızla TGA termogramı

EK-2 (Devam) Termal karakterizasyon sonuçları

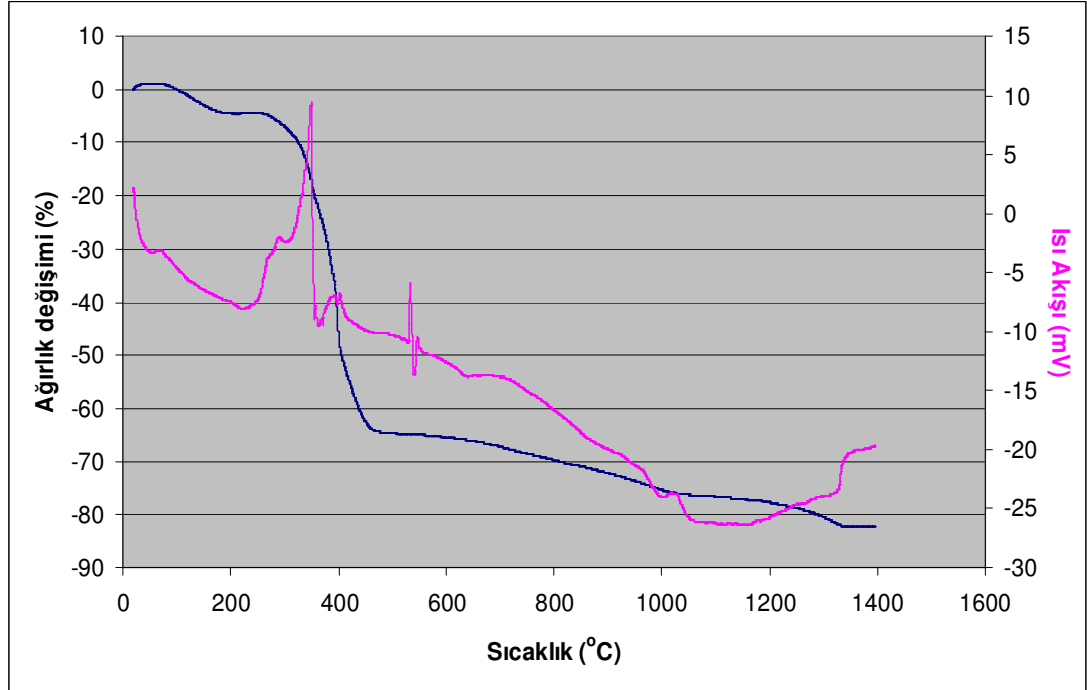


Şekil 2.7. Ba-Sa 3 °C/min hızla TGA-DSC termogramı

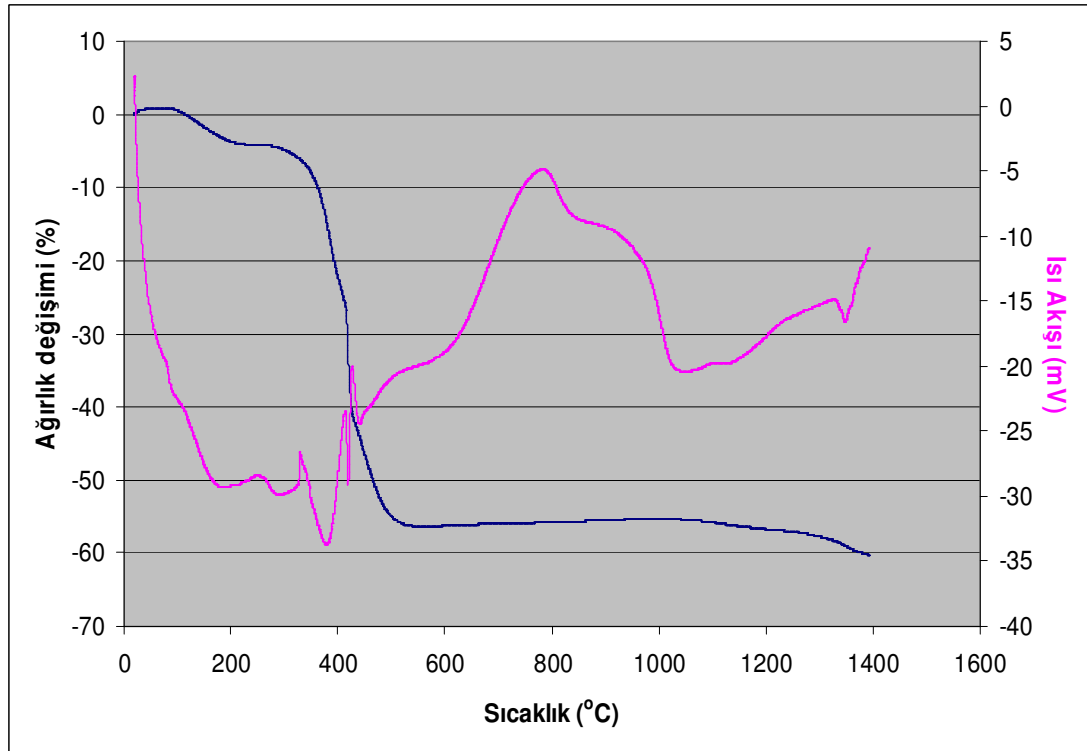


Şekil 2.8. Ba-Sa 5 °C/min hızla TGA-DSC termogramı

EK-2 (Devam) Termal karakterizasyon sonuçları



Şekil 2.9. Ba-Sa 10 °C/min hızla TGA-DSC termogramı



Şekil 2.10. Ba-Sa 20 °C/min hızla TGA-DSC termogramı

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : KARAÇAY, Ebru
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 24.11.1981 Balıkesir
 Medeni hali : Evli
 Telefon : 0 (312) 479 44 32
 e-mail : ebrukarakuzu@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği Bölümü	2008
Lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği Bölümü	2003
Lise	Eskişehir H. Ahmet Yesevi Lisesi	1999

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2004-2005	Eti Maden İşletmeleri Genel Müd./ Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları	Kimya Mühendisi
2005-	Eti Maden İşletmeleri Genel Müd./ Teknoloji Geliştirme Dai. Bşk.	Kimya Mühendisi

Yabancı Dil

İngilizce