

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**BOR KARBÜR KATKILI PMMA (POLİMETİL METAKRİLAT) POLİMER
KOMPOZİTLERİN ATRP METODU İLE SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Duygu TULUK TÜRKMANİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

OCAK 2023

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**BOR KARBÜR KATKILI PMMA (POLİMETİL METAKRİLAT) POLİMER
KOMPOZİTLERİN ATRP METODU İLE SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Duygu TULUK TÜRKMANİ
(506191407)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Cüneyt ARSLAN
Eş Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nilgün BAYDOĞAN**

OCAK 2023

ISTANBUL TECHNICAL UNIVERSITY ★ GRADUATE SCHOOL

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF BORON CARBIDE
ADDITIVED PMMA (POLYMETHYL METHACRYLATE) POLYMER
COMPOSITES BY ATRP METHOD**

M.Sc. THESIS

**Duygu TULUK TÜRKMANI
(506191407)**

Department of Metallurgical and Materials Engineering

Materials Engineering Programme

**Thesis Advisor: Prof. Dr. Cüneyt ARSLAN
Thesis Co-Advisor: Prof. Dr. Nilgün BAYDOĞAN**

JANUARY 2023

İTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 506191407 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Duygu TULUK TÜRKMANI, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “BOR KARBÜR KATKILI PMMA (POLİMETİL METAKRİLAT) POLİMER KOMPOZİTLERİN ATRP METODU İLE SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Cüneyt ARSLAN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Eş Tez Danışmanı: **Prof. Dr. Nilgün BAYDOĞAN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENÖĞLU**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Uğur YAŞI
Marmara Üniversitesi

Doç. Dr. Kaan KEÇECİ
İstanbul Medeniyet Üniversitesi

Teslim Tarihi : 28 Aralık 2022
Savunma Tarihi : 19 Ocak 2023





Bilimin gücüne inanan herkese,



ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasını gerçekleştirmek istediğim andan itibaren beni daima destekleyen tez danışmanım İTÜ Kimya Metalurji Fakültesi Öğretim Üyesi Prof.Dr. Cüneyt Arslan'a ve eş tez danışmanım İTÜ Enerji Enstitüsü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Nilgün BAYDOĞAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım. Bu tezin karakterizasyon çalışmaları kapsamında verdikleri destek ve harcadıkları zaman için Marmara Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü öğretim üyesi Prof.Dr. Uğur YAHŞİ'ye, İTÜ Mem-Tek mensubu Yüksek Çevre Mühendisi Bahriye ERYILDIZ'a, Koç Üniversitesi mensubu Dr. Barış YAĞCI'ya, İTÜnano Nanoteknoloji Uyg-Ar Merkezi mensubu Dr. Türkan DOĞAN'a, İTÜ-Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü mensubu Arş. Gör Mertcan KABA'ya ve Arş. Gör. Erdem BALCI'ya teşekkürü bir borç bilirim. Sentezlenen örneklerin üretim aşamasında sağladığı yararlı yorumlar sebebiyle Ecem ERMAN'a en içten sevgilerimi iletirim. Ayrıca tez çalışmam boyunca beni destekleyen biricik aileme ve tüm arkadaşlarıma özellikle hayat arkadaşım şükranlarımı sunarım.

Aralık 2022

Duygu TULUK TÜRKMANI



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	ix
İÇİNDEKİLER	xi
KISALTMALAR	xiii
SEMBOLLER	xv
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xvii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xix
ÖZET.....	xxiii
SUMMARY	xxvii
1. GİRİŞ	1
1.1 Bor Karbür Özellikleri	1
1.2 Bor Karbür Kullanım Alanları	2
1.3 Bor Karbür Ürün Çeşitleri	4
1.4 Bor Karbür Faz Diyagramı ve Kristal Yapısı	5
1.5 PMMA Özellikleri.....	7
1.6 ATRP Metodu	11
2. LİTERATÜR TARAMASI VE ÇALIŞMANIN ÖZGÜNLÜĞÜ	15
2.1 Bor Karbür Katkılı Polimer Kompozitleri Literatürü	15
2.2 Seramik Katkılı PMMA Kompozitleri Literatürü	23
2.3 Çalışmanın Özgünlüğü.....	24
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	27
3.1 B ₄ C Katkılı PMMA Kompoziti Sentez Rotası.....	27
3.1.1 Katı hammaddelerin tartımı	27
3.1.2 Sıvı hammaddelerin tartımı	28
3.1.3 Hammaddelerin karıştırılması ve numune dökümü.....	28
3.1.4 Vakumlama ve kalıptan çıkarma	29
3.2 Kompozit Sentezinin Parametreleri.....	30
3.3 B ₄ C Katkılı PMMA Kompozit Sentezi Boyunca Yapılan Çıkarımlar	31
3.4 X-ışını Kırınımı (XRD) Analizi.....	34
3.5 SEM (Taramalı Elektron Mikroskopu) Analizi	36
3.6 Temas Açısı Ölçümü	38
3.7 Sertlik Ölçümü	40
3.8 FTIR (Fourier Transform Infrared) Analizi	43
3.9 Stereomikroskop Görüntüleri.....	44
3.10 Raman Analizi.....	45
3.11 PALS Analizi (Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy)	46
3.12 TGA (Termogravimetrik Analiz)	48
3.13 X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) (XPS) Analizi.....	49
4. SONUÇLAR	51
4.1 B ₄ C Toz Hammaddelerinin XRD Analizi	51
4.2 B ₄ C Toz Hammaddelerinin SEM Görüntüleri.....	53

4.3 B ₄ C Toz Hammaddelerinin Temas Açısı Ölçümü.....	54
4.4 B ₄ C Toz Hammaddelerinin Boraks-PMMA Kompoziti Yüzeyindeki Temas Açısı Ölçümleri	55
4.5 B ₄ C Toz Hammaddelerinin TGA Analizi	57
4.6 B ₄ C Toz Hammaddelerinin Raman Analizi	59
4.7 B ₄ C Katkılı PMMA Kompozitlerinin Sertlik Ölçümü Sonuçları	63
4.8 B ₄ C Katkılı PMMA Kompozitlerinin FTIR Analizi Sonuçları.....	64
4.9 B ₄ C Katkılı PMMA Kompozitlerinin XRD Analizi Sonuçları.....	66
4.10 B ₄ C Katkılı PMMA Kompozitlerinin Stereomikroskop Görüntüleri	67
4.11 B ₄ C Katkılı PMMA Kompozitlerinin Temas Açısı Ölçümü	69
4.12 B ₄ C Katkılı PMMA Kompozitlerinin PALS Ölçümü.....	71
4.13 B ₄ C Katkılı PMMA Kompozitlerinin TGA Analizi.....	74
4.14 B ₄ C Katkılı PMMA Kompozitlerinin SEM Analizi.....	76
4.15 B ₄ C Katkılı PMMA Kompozitlerinin RAMAN Analizi	77
4.16 B ₄ C Katkılı PMMA Kompozitlerinin XPS Analizi.....	78
5. TARTIŞMA	83
6. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	85
KAYNAKLAR.....	89
ÖZGEÇMİŞ.....	97

KISALTMALAR

ADSA-D	: Eksenel damla şekli analiz profili
Ag	: Gümüş
ATRP	: Atom Transfer Radikal Polimerizasyon
B	: Bor
B₄C	: Borkarbür
B₄C-1	: F100 Tozu
B₄C-2	: 325F Tozu
B₄C-3	: F1200 Tozu
BaSO₄	: Baryumsülfat
Bi	: Bizmut
BN	: Bornitrür
Bu₄NBr	: Tetra-n-butilamonyum Bromür
C	: Karbon
C₁₁H₈N₂	: Dietilmetilbenzadiamin
C₅H₈O₂	: Glutardialdehit
CCD	: Yük bağlaşımlı cihaz
Co	: Kobalt
Cr	: Krom
Cu	: Bakır
CuBr	: Bakır Bromür
CVD	: Kimyasal buhar biriktirme
Dk	: Dakika
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
EBIB	: Etil-2-bromoizobütirat
Fe	: Demir
FEPA	: Avrupa Aşındırıcı Üreticileri Federasyonu
FIR	: Uzak kızılötesi
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Infrared
g	: Gram
Gd	: Gadolonyum

Gd₂O₃	: Gadolinyumoksit
GPa	: Gigapaskal
H	: Hidrojen
H₃BO₃	: Borikasit
HDPE	: Yüksek yoğunluklu polietilen
LDPE	: Düşük yoğunluklu polietilen
MIR	: Orta kızılötesi
MMA	: Metil Metakrilat
MMA	: Metilmetakrilat
Nd	: Neodimyum
NIR	: Yakın kızılötesi
Ni	: Nikel
O	: Oksijen
Θ	: Teta
Pa	: Pascal
PALS	: Pozitron Yokolma spektroskopisi
Pd	: Paladyum
PEEK	: Polietereterkeon
PMDETA	: Pentametildietilentriamin
PMMA	: Poli (metil metakrilat)
PV	: Fotovoltaik
PVD	: Fiziksel buhar biriktirme
Rpm	: Dakikada tur sayısı
Ru	: Rutenyum
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
Sm	: Samaryum
Sm₂O₃	: Samaryumoksit
TGA	: Termogravimetrik Analiz
Ti	: Titanyum
UV	: Ultra Viyole (Mor Ötesi)
UV	: Ultraviole
XRD	: X-ışını Kırınımı
Zn	: Çinko

SEMBOLLER

cm	: Santimetre
g	: Gram
K	: Dielektrik Sabiti
m_e	: Efektif kütle
nm	: Nanometre
kW	: Kilowatt
µm	: Mikrometre
V	: Potansiyel
λ	: Dalga Boyu
V	: Hız
t	: Zaman
µm	: Mikrometre
d	: Uzunluk
θB	: Bragg Açısı
ε	: Dielektrik Katsayısı
d	: Uzunluk
GPa	: gigapaskal
°C	: Santigrat derece
µV K⁻¹	: Seeback Katsayısı
MPa	: Megapaskal
%	: Yüzde
g/cm³	: Yoğunluk
W/m.K	: Termal iletkenlik
J/g.°C	: Özgül ısı
Mⁿ-Y/ligand	: Ligand bileşeni
M_t	: Geçiş Metali
R•	: Aktif radikal
kV	: Kilovolt
mA	: Miliamper
°	: Derece

cm⁻¹ : Dalga sayısı
kgf : Kilokuvvet
mm : Milimetre



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1 : PMMA mekanik özellikleri.....	8
Çizelge 1.2 : PMMA termal özellikleri.	9
Çizelge 2.1 : B ₄ C katkılı polimer kompozitleri literatürü özet tablosu.	16
Çizelge 2.2 : B ₄ C katkılı polimer kompozitleri literatürü özet tablosu.	18
Çizelge 2.3 : B ₄ C katkılı polimer kompozitleri literatürü özet tablosu.	20
Çizelge 2.4 : B ₄ C katkılı polimer kompozitleri literatürü özet tablosu.	22
Çizelge 2.5 : Seramik katkılı PMMA kompozitleri literatürü özet tablosu.	24
Çizelge 3.1 : Yapılan tüm deneyler ve sonuçları.....	32
Çizelge 3.2 : B ₄ C-1 Tozu ile Yapılan Deneyler.	33
Çizelge 3.3 : B ₄ C-2 Tozu ile Yapılan Deneyler.	33
Çizelge 3.4 : B ₄ C-3 Tozu ile Yapılan Deneyler.	34
Çizelge 3.5 : Rockwell sertlik ölçekleri.....	42
Çizelge 4.1 : B ₄ C Toz çeşitlerinin temas açısı ölçüm sonuçları.	55
Çizelge 4.2 : B ₄ C-3 tozunun kompozitler üzerindeki temas açısı değerleri.	56
Çizelge 4.3 : B ₄ C-2 tozunun kompozitler üzerindeki temas açısı değerleri.	56
Çizelge 4.4 : Dalga sayılarına göre moleküler yapıda oluşan PMMA'nın karakteristik FT-IR bağları.....	66
Çizelge 4.5 : Dalga sayılarına göre moleküler yapıda oluşan B ₄ C'nin karakteristik FT-IR bağları.....	66
Çizelge 5.1 : Literatür araştırması sonucunda elde edilen bilgilerin bu tez ile karşılaştırılmasına ait özet çizelge.....	84



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : B ₄ C tozu.	2
Şekil 1.2 : B ₄ C'nin sektörlere göre kullanım alanları.	3
Şekil 1.3 : B ₄ C ürün kataloğu.	4
Şekil 1.4 : Çeşitli B ₄ C tozlarının kullanıldıkları sektörler ile eşleştirilmesi.	5
Şekil 1.5 : B-C faz diyagramında faz homojenliği aralığı.	5
Şekil 1.6 : B ₄ C kristal yapısı (solda), kristal yapıda rastgele yer alan B ₁₂ veya B ₁₁ C ikozahedronlar ve CBC, CBB ve BB lineer zincirleri.	6
Şekil 1.7 : MMA monomeri bağ yapısı.	7
Şekil 1.8 : PMMA bağ yapısı.	7
Şekil 1.9 : Sıcaklığa bağlı olarak PMMA'nın termal iletkenlik ölçümleri, sembollere göre sonuçların gösterimi.	9
Şekil 1.10 : Elektromanyetik spektrum.	10
Şekil 1.11 : ATRP metodunun kimyasal dönüşümünün şematik gösterimi.	12
Şekil 1.12 : ATRP metodunun polimerleşme mekanizmasının detayları.	13
Şekil 3.1 : B ₄ C katkılı PMMA kompozit sentezinin şematik gösterimi.	28
Şekil 3.2 : B ₄ C katkılı PMMA kompozit sentezi rotasının fotoğraflar ile gösterimi.	29
Şekil 3.3 : Soldan sağa %60 ve %50 B ₄ C-1 katkılı PMMA kompozit numunelerinin cam kalıptan çıkarılma anı.	30
Şekil 3.4 : Kütlece %35,%38,%40,%50 ve %60 B ₄ C içeren kompozitler.	30
Şekil 3.5 : Kütlece %40 ve %50 B ₄ C -2 tozu içeren kompozitler.	31
Şekil 3.6 : Kütlece %15,%18 ve %50 B ₄ C-3 tozu içeren kompozitler.	31
Şekil 3.7 : XRD Analizinin temel prensibinin şematik gösterimi.	35
Şekil 3.8 : Malzeme yüzeyine gönderilen X-ray ışınının kırınımı.	35
Şekil 3.9 : Elektron tabancası.	36
Şekil 3.10 : Elektromanyetik lensler.	36
Şekil 3.11 : Elektronların numune ile etkileşimi ve numuneden yayılan sinyaller. ..	37
Şekil 3.12 : SEM cihazı bileşenlerinin tümü.	37
Şekil 3.13 : Lotus yaprağı ve su böceği.	38
Şekil 3.14 : Soldan sağa sırasıyla %2, 7.5 ve 10 boraks katkısı içeren Boraks- PMMA kompozitleri.	39
Şekil 3.15 : Soldan sağa sırasıyla B ₄ C-2 ve B ₄ C-3 tozlarını içeren poşet ve karıştırma işlemi resimleri.	39
Şekil 3.16 : Karıştırma işlemi sonrası Boraks-PMMA kompozit yüzeyi.	39
Şekil 3.17 : Temas Açısı ölçüm cihazı.	40
Şekil 3.18 : Temas açısı ve hidrofobik-hidrofilik yüzeyler arasındaki ilişki.	40
Şekil 3.19 : İndentör şekilleri ve numune üzerindeki izleri: Vickers, Knoop, Rockwell ve Brinell.	41
Şekil 3.20 : Sertlik ölçüm cihazı ve ölçüm esnası.	42
Şekil 3.21 : Yakın kızılötesi (NIR), orta kızılötesi (MIR) ve uzak kızılötesi (FIR) için dalga boylarını (nm) ve dalga sayılarını (cm) gösteren spektral aralık.	43
Şekil 3.22 : FTIR analizi cihazı.	44

Şekil 3.23 : Stereomikroskop ile görüntü alma sistemi.	45
Şekil 3.24 : Raman spektrometresi ana bileşenleri.	46
Şekil 3.25 : Pozitronun yokolma olayı esnasında yakındaki bir elektronla hızla etkileşime girişinin şematik gösterimi.	47
Şekil 3.26 : PALS Spektrometresinin şematik gösterimi.	47
Şekil 3.27 : TGA sisteminin şematik gösterimi.	48
Şekil 4.1 : Karakteristik B ₄ C XRD pikleri.	51
Şekil 4.2 : Karakteristik B ₂ O ₃ XRD pikleri.	52
Şekil 4.3 : Karakteristik grafit ve grafit oksit XRD pikleri.	52
Şekil 4.4 : B ₄ C-2 tozu XRD sonucu.	53
Şekil 4.5 : B ₄ C-3 Tozu XRD Sonucu.	53
Şekil 4.6 : B ₄ C-1 Tozu SEM görüntüsü.	53
Şekil 4.7 : B ₄ C-2 Tozu SEM görüntüsü.	54
Şekil 4.8 : B ₄ C-3 Tozu SEM görüntüsü.	54
Şekil 4.9 : B ₄ C Toz çeşitlerinin temas açısı ölçümü fotoğrafları. a-) B ₄ C-3, b-) B ₄ C-2 ve c-) B ₄ C-1.	55
Şekil 4.10 : B ₄ C-3 tozunun a-) %7.5 ve b-) %10 boraks katkılı kompozit üzerindeki temas açısı resmi.	56
Şekil 4.11 : B ₄ C-2 tozunun a-) %2.5 ve b-) %7.5 boraks katkılı kompozit üzerindeki temas açısı resmi.	56
Şekil 4.12 : B ₄ C-1 tozunun TGA grafiği.	57
Şekil 4.13 : B ₄ C-2 tozunun TGA grafiği.	57
Şekil 4.14 : B ₄ C-3 tozunun TGA grafiği.	58
Şekil 4.15 : Karakteristik D ve G bantlarını gösteren C'nun tipik Raman spektrumu.	60
Şekil 4.16 : B ₄ C-1 tozunun Raman grafiği.	60
Şekil 4.17 : B ₄ C-2 tozunun Raman grafiği.	61
Şekil 4.18 : B ₄ C-3 tozunun Raman grafiği.	61
Şekil 4.19 : Düzlem boyunca B ₄ C'de görülen amorf kayma bandı.	62
Şekil 4.20 : Rombohedral (kırmızı) ve hekzagonal (mavi) birim hücreler arasındaki korelasyonu gösteren B ₄ C kafes yapısı.	63
Şekil 4.21 : %35, %38, %40 ve %50 B ₄ C-1 ve %50 B ₄ C-2 katkılı kompozitlerin Rockwell-R biriminde sertlik ölçümü sonuçları.	64
Şekil 4.22 : %15 ve %18 B ₄ C-3, %40 ve %50 B ₄ C-2, %37, %38, %40 ve %50 B ₄ C-1 içeren kompozitlerinin FT-IR spektrası.	65
Şekil 4.23 : %15 B ₄ C-3, %40 ve %50 B ₄ C-2, %37, %38, %40 ve %50 B ₄ C-1 içeren kompozitlerinin XRD grafiği.	67
Şekil 4.24 : a-) %15 ve b-) %18 B ₄ C-3 tozu katkılı kompozitlerin stereomikroskop 30x görüntüleri.	68
Şekil 4.25 : a-) %35, b-) %40, c-) %50 ve d-) %60 B ₄ C-1 kompozitlerin stereomikroskop 30x görüntüleri.	68
Şekil 4.26 : %50 B ₄ C-2 tozu katkılı kompozitin stereomikroskop 30x görüntüsü.	69
Şekil 4.27 : Kütlece %35, %38, %40 ve %50 B ₄ C-1 ve %50 B ₄ C-2 katkılı PMMA'nın temas açısı ölçümü sonuçları.	70
Şekil 4.28 : Kütlece a-) %35, b-) %38, c-) %40 ve d-) %50 B ₄ C-1 katkılı PMMA'nın temas açısı ölçümü fotoğrafları.	70
Şekil 4.29 : Kütlece %50 B ₄ C-2 katkılı PMMA'nın temas açısı ölçümü fotoğrafı.	71
Şekil 4.30 : %37 ve %50 B ₄ C-1 katkılı kompozitlerin sıcaklığa bağlı %I3 değişimi.	71

Şekil 4.31 : %40 ve %50 B ₄ C-2 katkılı kompozitlerin sıcaklığa bağlı % I3 değişimi.	72
Şekil 4.32 : %15 ve %50 B ₄ C-3 katkılı kompozitlerin sıcaklığa bağlı %I3 değişimi.	72
Şekil 4.33 : %50 B ₄ C-1, %50 B ₄ C-2 ve %50 B ₄ C-3 katkılı kompozitlerin sıcaklığa bağlı serbest hacim değişimi.	73
Şekil 4.34 : %50 ve %37 B ₄ C-1 katkılı kompozitlerin sıcaklığa bağlı Tau3 (ns) değişimi.	73
Şekil 4.35 : %50 ve %40 B ₄ C-2 katkılı kompozitlerin sıcaklığa bağlı Tau3 (ns) değişimi.	74
Şekil 4.36 : %50 ve %15 B ₄ C-3 katkılı kompozitlerin sıcaklığa bağlı Tau3 (ns) değişimi.	74
Şekil 4.37 : %15 B ₄ C-3, %50 B ₄ C-3, %40 B ₄ C-2 ve %50 B ₄ C-1 içeren kompozitlerin TGA analizi.	75
Şekil 4.38 : a-) %15 B ₄ C-3, b-) %50 B ₄ C-3, c-) %40 B ₄ C-2 ve d-) %50 B ₄ C-1 içeren B ₄ C/PMMA kompozitlerinin SEM görüntüleri.	76
Şekil 4.39 : %15 B ₄ C-3 içeren kompozitin a-) Stereomikroskop b-) SEM görüntüsü.	77
Şekil 4.40 : %50 B ₄ C-1 içeren kompozitin a-) Stereomikroskop b-) SEM görüntüsü.	77
Şekil 4.41 : Kütlece farklı oranda B ₄ C içeren kompozitlerin Raman sonuçları.	78
Şekil 4.42 : %40 B ₄ C-2 (solda) ve %50 B ₄ C-1(sağda) içeren kompozitlerin XPS Survey sonuçları.	79
Şekil 4.43 : %50 B ₄ C-3 (solda) ve %15 B ₄ C-3 (sağda) içeren kompozitlerin XPS Survey sonuçları.	79
Şekil 4.44 : XPS Cu2p sonuçları %40 B ₄ C-2 (solda) ve %50 B ₄ C-1(sağda) içeren kompozitler.	80
Şekil 4.45 : XPS Cu2p sonuçları %50 B ₄ C-3 (solda) ve %15 B ₄ C-3 (sağda) içeren kompozitler.	80
Şekil 4.46 : XPS C1s sonuçları %50 B ₄ C-3 (solda) ve %15 B ₄ C-3 (sağda) içeren kompozitler.	81
Şekil 4.47 : XPS C1s sonuçları %40 B ₄ C-2 (solda) ve %50 B ₄ C-1(sağda) içeren kompozitler.	81



BOR KARBÜR KATKILI PMMA (POLİMETİL METAKRİLAT) POLİMER KOMPOZİTLERİN ATRP METODU İLE SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Günümüzde ivmelenen bir hızla gelişen uzay teknolojisi beraberinde zorlu koşullara daha dayanıklı malzeme ihtiyacının doğmasına sebep olmaktadır. Bu durum uzaydaki çevre koşulları ile yakından ilgili olup yoğunluğu ve maliyeti düşük ancak mekanik, sıcaklık ve kimyasal dayanımı ayrıca kozmik radyasyonu sönmüleme özellikleri yüksek alternatif malzemeleri endüstriyel ölçekte üretme hedefini zorunlu hale getirmektedir. Bu bağlamda seramik katkı polimer matriksli kompozitler önemli bir yere sahiptir. Bu çalışmada seramik malzeme sınıfına dahil B_4C tozu ile yaygın endüstriyel uygulama alanı bulunan Poli (metil metakrilat) (PMMA) kompozit olarak sentezlenmiştir. Çalışmanın amacı yeni nesil bu malzemenin uygulanabilirliğini karakterizasyon sonuçları ile açıklanabilen malzeme özellikleri ile desteklemektir. Bor karbür kovalent bağlı, seramik malzeme grubuna dahil mekanik dayanımı oldukça yüksek bir bileşiktir. Poli (metil metakrilat) (PMMA) ise polimer malzeme grubundan termoplastik polimerler sınıfına dahil olan yüksek mukavemet ve ısı direnci özellikleri gösteren bir malzemedir. B_4C 4 adet bor ve 1 adet karbon atomundan oluşması nedeniyle kimyasal bağları hayli güçlüdür. Bor ve Karbon atomlarının yarıçapları birbirine çok yakın olduğundan elektronegativite değerleri de birbirine oldukça benzer olup bu iki atomun bir araya gelerek bileşik yapması çok yüksek enerji ve sıcaklık ihtiyacının karşılanmasını gerektirmektedir. Günümüz koşullarında B_4C üretimi esnasındaki yüksek enerji ve sıcaklık ihtiyacı sebebiyle B_4C tozu yüksek maliyetli ürün sınıfına girmektedir. B_4C yüksek mukavemeti ve düşük yoğunluğu sayesinde personel zırhlarında, zırhlı taktik araçlarda, yüksek sıcaklık dayanımı ve yüksek sıcaklıkta artan elektrik iletkenliği sayesinde elektronik cihazlardaki kaplamalarda, Bor elementinin doğal nötron absorblama özelliği sebebiyle nükleer alanda radyasyon zırhlama ve tıp alanında bor nötron yakalama terapisinde kullanılmaktadır. Bu çalışmada farklı partikül boyutuna sahip 3 çeşit B_4C tozu sentez parametrelerine ve kompozit içerisine katılanma miktarlarına göre incelenmiş ve farklı partikül boyutuna sahip B_4C tozu ailesinin ürün sentezine etkileri farklı karakterizasyon yöntemleri ile kıyaslanmıştır. PMMA ise yüksek optik geçirgenlik özelliği sebebiyle camsı akrilat olarak da adlandırılmaktadır. PMMA, mor ötesi ışınlar ve atmosfer koşullarına karşı duyarlılık göstermesi sebebiyle esnek cam üretimi, gıda sanayi, sağlık uygulamaları, otomotiv ve uçak sanayinde, mor ötesi ışın ve radyasyon zırhlama uygulamalarında kullanılmakta olup kullanım alanları yaygınlaştırılmaya çalışılmaktadır. Bu amaç ile PMMA içerisine farklı metal, nanomalzeme veya seramiklerin eklenmesi sonrası PMMA matriksli kompozitler üretilmeye çalışılmaktadır. Bu tez çalışması boyunca B_4C , PMMA polimer yapısına katkı malzemesi olarak farklı oranlarda eklenmiş ve kompozit sentezlenmeye çalışılmıştır. PMMA ise üretilen kompozitlerin matriksi olup, B_4C katkısı sonrası kompozit yapının değişen özellikleri incelenmiştir. Bu amaçla kompozitlerin mekanik, yüzey ve sıcaklık dayanımı özellikleri çeşitli

karakterizasyon yöntemleri ile incelenip B₄C katkısının etkileri analiz edilmiştir. Atom Transfer Radikal Polimerizasyon (ATRP) yöntemi kullanılarak sentezlenen kompozitlerin iç yapılarının, bağlarının ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla X-ışınları Difraksiyon (XRD) analizi, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FTIR), Raman, Termal Gravimetri (TGA) ve Pozitron Yokolma Ömrü Spektrometresi (PALS) analizleri yapılmıştır. Üretilen kompozitlerin yüzey özelliklerinin tespit edilmesi amacıyla Stereomikroskop ve SEM görüntüleri alınmış ve temas açısı ölçümü ile kompozit yüzeylerinin hidrofilik veya hidrofobik özellikte olup olmadığı incelenmiştir. Sertlik ölçümü yapılarak kompozitlerin mekanik dayanım değerleri kıyaslanmıştır. Kütlece farklı miktarlarda B₄C takviye edilen bu çalışmada, en büyük partikül boyutuna sahip B₄C tozu B₄C-1 olarak, en küçük partikül boyutuna sahip B₄C tozu ise B₄C-3 olarak isimlendirilmiştir. İkisi arasında kalan B₄C tozu ise B₄C-2 olarak adlandırılmıştır. PMMA matrisine B₄C-1 katkısı kütlece %35, %38, %40, %50 ve %60 oranında B₄C-2 katkısı %40 ve %50, B₄C-3 katkısı ise %15, %18 ve %50 oranlarında eklenmiştir. Partikül boyutu küçüldükçe PMMA matrisine B₄C katkısı eklemenin zorlaştığı ve katkı başarısının düştüğü görülmüştür. Partikül boyutu en büyük olan B₄C-1 ise çeşitli oranlarda ve çok daha kısa sürelerde PMMA matrisine ilave edilebilmiştir. Karakterizasyon sonuçlarından sertlik sonucu baz alındığında mekanik dayanımı en yüksek kompozitin %35 B₄C-1 katkısı yapılarak sentezlendiği ve B₄C-1 katkısı artırıldıkça mekanik dayanımın düştüğü görülmüştür. Bu duruma Stereomikroskop ve SEM ile alınan görüntülerden anlaşılan topaklanmanın sebep olduğu düşünülmektedir. B₄C-1 katkısı artıkça topaklaşma artmıştır, buna ek olarak B₄C-1'e göre daha düşük partikül boyutuna sahip B₄C-2 tozundan kütlece aynı miktarda eklendiğinde, B₄C-1 içeren yapının daha çok topaklandığı Stereomikroskop görüntülerinden anlaşılmaktadır. Benzer topaklaşma mikroyapısına sahip %35 B₄C-1 katkılı kompozit ile %50 B₄C-2'nin sertlik sonuçlarının çok yakın olmasının mikroyapı kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Topaklaşma ile B₄C etkisi azalmış ve daha heterojen bir mikroyapı elde edilmiştir. Daha büyük partikül boyutlu B₄C-1'den B₄C-2'ye göre daha az miktarda eklenerek aynı mekanik dayanımın elde edildiği anlaşılmaktadır. Temas açısı ölçümü yapılarak B₄C-1 katkısı kompozit içerisinde artıkça kompozit yüzeyinde su damlacıklarının yayılmadığı daha da hidrofobik yüzeylerin oluştuğu fark edilmiştir. Ayrıca aynı katkı miktarına sahip %50 B₄C-1 ve %50 B₄C-2 tozlarından partikül boyutu daha büyük olan B₄C-1'in stereomikroskop görüntülerinde görülen daha fazla topaklaşma gene numune yüzeyinin daha fazla hidrofobikleşmesine sebep olmuştur. Yapılan XRD, FTIR ve Raman analizlerinde ise B₄C-1 ve B₄C-2 katkılı kompozitlerde PMMA ve B₄C pikleri B₄C-3 katkılı kompozitlere göre daha yüksek şiddette ve belirgin olarak görülmekte olup bu sebeple partikül boyutu düştükçe zorlaşan kompozit sentezinin safsızlık veya reaksiyonun veriminden olumsuz etkilendiği tahmin edilmektedir. Yapılan TGA analizinde ise %50 B₄C-1 içeren kompozit benzer katkı oranlarına sahip daha düşük partikül boyutlu B₄C-2 ve B₄C-3 katkılı kompozitlere göre daha fazla kütle kaybı yaşamış ve sıcaklık dayanımının daha düşük olduğu sonucuna varılmıştır. Dolayısıyla daha küçük partikül boyutuna sahip B₄C çeşitlerinin sıcaklık dayanımını daha fazla geliştirdiği anlaşılmıştır. PALS (Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy) diğer adıyla pozitron yokolma ömrü spektroskopisi ölçümü ile B₄C-1 katkılı B₄C/PMMA kompozitlerinin sıcaklığa bağlı pozitronyumun ömrü artış göstermiş ve böylece serbest hacim büyümesinin sıcaklığa bağlı arttığı anlaşılmıştır. B₄C-2 ve B₄C-3 katkılı numunelerde ise tam tersi durum tespit edilmiştir. Bu yeni Bor Karbür- PMMA kompoziti radyasyondan korunma özelliği ile uzay çalışmalarında kullanılabilecek yeni bir malzeme adayı olma potansiyelini taşımaktadır. Nano boyutlu Bor Karbür

tozlarının kullanıldığı farklı çalışmalar literatürde yer almakta olup, bu çalışmada üretim maliyetini düşürmek ve endüstriyel uygulama alanını genişletmek amacıyla ortalama partikül boyutu mikron metre olan Bor karbür tozu çeşitlerinin kullanımı çalışmanın endüstriyel ölçeğe geçebilmesini sağlayabilecek faktörlerden biridir. Sentezlenen bu kompozit uzay araçlarında ve uydu yapısal malzeme çeşitlerinde radyasyon kalkanı olarak da alternatif olarak kullanıma aday bir malzeme olabilecektir.





SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF BORON CARBIDE ADDITIVED PMMA (POLYMETHYL METHACRYLATE) POLYMER COMPOSITES BY ATRP METHOD

SUMMARY

Today, the rapidly developing space technology causes the need for materials that are more resistant to difficult conditions. This situation is closely related to the environmental conditions in space and makes it necessary to produce alternative materials on an industrial scale with low density and cost, but high mechanical, temperature and chemical resistance as well as cosmic radiation damping properties. In this context, ceramic-doped polymer matrix composites have an important place. In this study, Poly (methyl methacrylate) (PMMA), which has a common industrial application area with B₄C powder, which is included in the ceramic material class, is synthesized as a composite. The aim of the study is to support the applicability of this new generation material with material properties that can be explained by characterization results. Boron carbide (B₄C) is a compound with a fairly high mechanical strength included in the group of ceramic materials covalently bonded. Poly (methyl methacrylate) (PMMA) is a material that shows high strength and heat resistance properties from the polymer material group that is included in the class of thermoplastic polymers. B₄C is composed of 4 boron and 1 carbon atom and its chemical bonds are quite strong. Since the radii of the boron and carbon atoms are very close to each other, the electronegativity values are quite similar to each other and the combination of these two atoms requires meeting the need for very high energy and temperature. In today's conditions, B₄C powder is classified as a high-cost product due to the high energy and temperature requirement during the production of B₄C. B₄C is used in personnel armor thanks to its high strength and low density, in armored tactical vehicles, in coatings in electronic devices thanks to its high temperature resistance and high temperature increased electrical conductivity, in radiation armoring in the nuclear field due to the natural neutron absorption property of boron element and in boron neutron capture therapy in the medical field. The boron ore of our country corresponds to approximately 70% of the total boron ore reserve in the world, and therefore boron-based material groups are very critical for the permanent development of domestic technologies. Currently, boron ores produced with domestic means in our country, various boron-based product groups, such as boric acid (H₃BO₃) and boron oxide (B₂O₃), are mainly offered to the world market in the detergent, pharmaceutical and fertilizer sectors. Boron carbide can be obtained industrially by reducing boric acid and carbon at high temperatures, at approximately 2000°C, by carbothermic reduction of boric acid. Boron carbide is obtained as a semi-finished product in powder form as a result of the process and is divided into various groups according to particle size and chemical content. In this study, 3 kinds of B₄C powder with different particle sizes were examined according to their synthesis parameters and the amount of their contribution into the composite and the effects of B₄C powder family with different particle sizes on product synthesis were compared with different characterization methods. PMMA is also called glassy acrylate due to its high optical transmittance

property. PMMA is used in flexible glass production, food industry, health applications, automotive and aircraft industry, ultraviolet beam and radiation armoring applications due to its adaptability to ultraviolet rays and atmospheric conditions, and its areas of use are tried to be expanded. For this purpose, PMMA matrix composites are tried to be produced after adding different metals, nanomaterials or ceramics into PMMA. During this thesis study, B₄C was added to the PMMA polymer structure as an additive material at different rates and the composite was tried to be synthesized. PMMA is the matrix of the composites produced, and the changing properties of the composite structure after B₄C additive were investigated. For this purpose, the mechanical, surface and temperature resistance properties of composites were examined by various characterization methods and the effects of B₄C additive were analyzed. X-ray Diffraction (XRD) analysis, Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR), Raman, Thermal Gravimetry (TGA) and Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy (PALS) analyzes to determine the internal structures, bonds and chemical properties of composites synthesized by Atom Transfer Radical Polymerization method. In order to determine the surface properties of the produced composites, stereomicroscope and SEM images were taken and it was examined whether the composite surfaces were hydrophilic or hydrophobic with contact angle measurement. The mechanical strength values of the composites were compared by measuring the hardness. In this study, B₄C powder with the largest particle size was named as B₄C-1 and B₄C powder with the smallest particle size was named B₄C-3. The B₄C powder between the two is called B₄C-2. In the PMMA matrix, B₄C-1 contribution is 35%, 38%, 40%, 50% and 60% by mass, B₄C-2 contribution is 40% and 50%, and B₄C-3 contribution is 15 %, 18% and 50%. As the particle size decreased, it was seen that it became more difficult to add a B₄C additive to the PMMA matrix and the additive success decreased. B₄C-1, which has the largest particle size, could be added to the PMMA matrix at various rates and in much shorter periods. It is foreseen that the coarse size B₄C-1 powder, which has a lower cost, can be expanded in this way. Based on the hardness result from the characterization results, it was seen that the composite with the highest mechanical strength was synthesized by making 35% B₄C-1 additive and the mechanical strength decreased as B₄C-1 additive was increased. The hardness measurement was performed on the Rockwell R scale and a value of 116.7 was reached for composite containing 35% B₄C-1 powder and the lowest value was reached for a larger volume sample containing 50% B₄C-1 powder. When the hardness relationship between B₄C percentage was evaluated; it was measured that while the hardness value of composites containing 35-40% B₄C-1 powder was close to each other, the hardness suddenly decreased by about 17% when B₄C-1 powder increased to 50%. It is thought that this situation is caused by agglomeration, which can be understood from the images taken with the stereomicroscope and SEM. As the B₄C-1 contribution increased, agglomeration increased, it can be seen from the stereomicroscope images that when the same amount of B₄C-2 powder, which has a lower particle size compared to B₄C-1, is added, the structure containing B₄C-1 is more agglomerated. It is thought that the hardness results of 35% B₄C-1 added composite and 50% B₄C-2, which have similar clumping microstructure, are very close due to microstructure. With agglomeration, the effect of B₄C is reduced and a more heterogeneous microstructure is obtained. It is understood that the same mechanical strength is obtained by adding a smaller amount from the larger particle size B₄C-1 to B₄C-2. By making contact angle measurement, it was noticed that as the B₄C-1 additive increased in the composite, more hydrophobic surfaces were formed on the composite surface where water droplets did not spread.

Samples with 35%, 38%, 40% and 50% B₄C -1 powder and 50% B₄C-2 powder by mass were examined by measuring the contact angle. The surface contact angle values of B₄C/PMMA composites doped by mass 35%, 38%, 40% and 50% B₄C-1 powder and 50% B₄C-2 powder are 109.9°, 104.9°, 112.1°, 122.2°, and 113.3°, respectively. In addition, more agglomeration seen in stereomicroscope images of B₄C-1, which has a larger particle size than 50% B₄C -1 and 50% B₄C -2 powders with the same additive amount, also caused more hydrophilization of the sample surface. In XRD, FTIR and Raman analyzes, PMMA and B₄C peaks in B₄C -1 and B₄C -2 added composites are observed to be higher and more pronounced than B₄C-3 added composites. For this reason, it is estimated that the composite synthesis, which becomes more difficult as the particle size decreases, is negatively affected by the impurity or the efficiency of the reaction. When the peaks in the XRD graphs are examined, peaks with the characteristic highest intensity of B₄C are seen at 34° and 37°. The different peaks with lower intensity values in the range of 60° and 70° also belong to the characteristic peaks of B₄C, and these peaks are also included in the graph. PMMA polymer, on the other hand, does not form a peak with a very high intensity value in XRD analysis due to its amorphous structure. In XRD analysis, low peak values of 15° and 30° 2 θ indicate PMMA polymer. In the results of FTIR analysis, in B₄C/PMMA composites containing 15% and 18% B₄C-3, 3408 cm⁻¹, 2950 cm⁻¹, 1723 cm⁻¹, 1435 cm⁻¹, 1240 cm⁻¹, 1145 cm⁻¹, 985 cm⁻¹, 841 cm⁻¹ and 749 cm⁻¹ wavelengths, in B₄C/PMMA composites containing 40% and 50% B₄C-2, 2950 cm⁻¹, 1719 cm⁻¹, 1435 cm⁻¹, 1240 cm⁻¹, 1145 cm⁻¹, 1055 cm⁻¹, 841 cm⁻¹ and 699 at cm⁻¹ wavelengths and 3200 cm⁻¹, 2950 cm⁻¹, 1725 cm⁻¹, 1435 cm⁻¹, 1240 cm⁻¹, 1145 cm⁻¹, 985 cm⁻¹, 840 cm⁻¹ and 750 cm⁻¹ wavelengths in B₄C/PMMA composites containing 37%, 38%, 40% and 50% B₄C-1 Peak values of decreased transmittance are observed. The peak values at which the permeability decreases for all samples are ~ 2950 cm⁻¹~ 1720 cm⁻¹, ~ 1435 cm⁻¹, ~ 1240 cm⁻¹, ~ 1144 cm⁻¹, ~ 985 cm⁻¹~ 840 cm⁻¹ 750 cm⁻¹ wave number. In the TGA analysis, it was concluded that the most composite containing 50% B₄C-1 experienced more mass loss and had lower temperature resistance than the composites with lower particle size B₄C-2 and B₄C-3 additives with similar contribution rates. Therefore, it is understood that B₄C varieties with smaller particle sizes improve temperature resistance more. According to the results, mass loss due to temperature occurred in two stages. After initially some mass loss in the range of 1 50 °C to 2 80 °C, the actual mass loss was between 380 °C and 4 5 0 °C for 15% B₄C-3, 50% B₄C-3, 40% B₄C-2 doped composites and between 300 °C and 420 °C for 50% B₄C-1 doped composite. All four samples experienced mass loss against the increased temperature throughout the entire analysis. The most mass loss was seen in B₄C/PMMA composite with at least B₄C doped 15% B₄C-3 doped. The least mass loss was achieved in 40% B₄C-2 doped composite. When two of the samples with 50% B₄C-1 and 50% B₄C-3 doped samples with the same ratio of B₄C doped were compared, the composite with 50% B₄C-3 doped experienced less mass loss. With the measurement of PALS (Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy) the temperature-dependent positronium lifetime (ortho-Ps) of B₄C-1 doped B₄C/PMMA composites has increased and thus it has been understood that free volume growth increases depending on temperature. The opposite was found in B₄C-2 and B₄C-3 doped samples. This new Boron Carbide-PMMA composite can have radiation protection so that it has the potential to become a new material candidate that can be used in space studies. Different studies using nano-sized Boron Carbide powders are included in the literature, and in this study, the use of boron carbide powder varieties with an average particle size of micron meters is one of the factors that can enable the

study to pass to industrial scale in order to reduce the production cost and expand the industrial application area. This synthesized composite may be a candidate material for use as an alternative as a radiation shield in spacecraft and satellite structural material types.



1. GİRİŞ

Malzeme bilimi günümüz teknolojisinde hızla ilerleyen ve bir çok farklı disiplinden araştırmacanın ilgi odağı olan bir alandır. Malzeme bilimi temel fizik ve kimya bilimini endüstriyel uygulamalar ile buluşturan hem pratik hem teorik çeşitliliğe sahip diğer bir anlamda deneysel uygulama alanıdır. Bu sebeple artan teknolojik ihtiyaçlar çeşitli malzemelerin endüstriyel boyutta üretilmesini gerekli kılmakta bu bağlamda yeni malzeme teknolojileri geliştirilmektedir. Malzeme grupları arasında önemli bir yeri olan kompozitler artan bu ihtiyaç ile üzerinde daha çok çalışılan bir malzeme çeşidi halini almaktadır. Metalik, seramik, polimerik veya biyomalzeme katkılı çok çeşitli kompozitler kullanım alanına ve koşullarına göre geliştirilmektedir. Matris yapısı ve katkı malzemesinden oluşan kompozit malzemelerde çok çeşitli sentez çalışmaları mevcuttur. Düşük maliyeti ve laboratuvar koşullarında ortam koşullarında üretilibilmeleri sayesinde polimer türleri çeşitli katkılar yapılar mekanik, termal veya radyasyon dayanımı özellikleri geliştirilebilmektedir. Mekanik dayanımı en yüksek malzeme çeşitlerinden olan seramiklerin polimer matrislere eklenmesi ile seramik katkılı polimer kompozitlerin üretimi mümkün olmaktadır. Bu bağlamda bu tez kapsamında seramik sınıfına dahil Bor Karbür bileşiği katkısı ile polimer grubundan PMMA matrisi birleştirilerek seramik katkılı kompozit sentezlenmeye çalışılmış ve karakterize edilmiştir.

1.1 Bor Karbür Özellikleri

Bor karbür, dört Bor ve bir Karbon atomunda oluşan formülü B_4C olan kovalent bağlı bir seramik malzemedir. Bor karbürün oldukça ilgi çekici özellikleri vardır. Bor Karbür'ün sertlik değeri 29.1 GPa olup elmas ve kübik Bor nitrürden sonra en sert üçüncü malzeme olarak yer almaktadır. Bor karbür; yoğunluğu 2.52 g/cm^3 olup yüksek sertlik ve aynı zamanda düşük yoğunluk özelliklerini bünyesinde barındırması sayesinde mukavemet/kütle oranı en yüksek malzemelerden biridir [1]. Bor karbür ergime sıcaklığı yaklaşık olarak $2450 \text{ }^\circ\text{C}$ [2]. Bor karbür aynı zamanda yüksek Seebach katsayına sahiptir. Bu değer $300 \text{ } \mu\text{V K}^{-1}$ büyüklüğü ile ifade edilmektedir. Bu

özellik sıcaklık farklarının doğrudan elektriğe dönüştürülmesi anlamına gelen katsayı olup yüksek sıcaklıkta Bor karbürü artan elektriksel iletkenlik özelliği sağlamaktadır [3]. Bor karbürün diğer bir ilgi çekici özelliği ise yüksek nötron sönümleme kabiliyetidir ve yapısında bulunan Bor-10 izotopu sayesinde bu özelliği ortaya çıkmaktadır [4]. Bor karbürün nötron absorpsiyon kesiti 600 barn büyüklüğü ile ifade edilmektedir [5]. Aşağıda şekil 1.1’de Bor karbür tozu görüntüsü paylaşılmıştır [6].



Şekil 1.1 : B₄C tozu.

1.2 Bor Karbür Kullanım Alanları

Bor karbür oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptir. Bor karbür toz bir hammadde olduğu için sinterlenmiş biçimde personel ve tank koruma zırhlarında kullanıldığı gibi, ayrıca termokupl ve elektrot gibi yüksek operasyon sıcaklığına sahip cihazlarda tozun cihaz yüzeylerine kaplanması sonucu kaplama ürünü olarakta kullanılmaktadır [7-8]. Bor karbür otomotiv sektöründe Alüminyum metal matriks yapılara katkı maddesi olarak ilave edilerek kompozit malzemeler oluşturulmakta bu sayede Alüminyum ve Bor karbürün yüksek mukavemet ve düşük kütle sağlamaları sayesinde arabaların silindirik motorlarında Alüminyum-Bor Karbür kompoziti yapı malzemesi olarak kullanılmaktadır [9]. Bor karbür nükleer endüstrisinde nükleer atıkların depolandığı sistemlerde katkı malzemesi olarak ve nükleer reaktörlerde açığa çıkan gaz miktarını kontrol etmek amaçlı nükleer reaktör kontrol çubuklarında kullanılmaktadır [10]. Tıp endüstrisinde, bor nötron yakalama terapisi umut verici ve üzerinde çalışmalar yapılan bir uygulamadır. Bu tedavi yönteminin prensibi bor- 10 izotopu nötronları absorblarken belirli nötron tiplerinde alfa parçacıklarının salındığı ilkesine dayanmaktadır. Literatürde nano boyutlu B₄C tozlarının bu yöntem için alternatif olarak kullanıldığına dair çalışmalar mevcuttur [11]. Ayrıca B₄C havacılık sektöründe de yüksek sıcaklık dayanımı ve düşük termal genleşme katsayısı özellikleri sayesinde kullanılabilir. Uzay araştırmalarında, çeşitli malzeme grupları uzay radyasyonuna maruz kalmaktadır. Nötron ise uzay radyasyonunun içerisindeki

parçacıklardan birisidir. Bor karbür yüksek nötron absorplama özelliği sayesinde polimer malzemelerle birleştirilip uzay radyasyonundan korunma amacı ile tasarlanan kompozit sentezlerinde kullanılmaktadır [12]. Aşağıda şekil 1.2 ‘de bor karbür tozunun kullanım alanları sektörler göre özetlenmiştir. Bu sektörler savunma sanayii, elektronik, otomotiv, nükleer endüstri & tıp, uzay-havacılık ve refrakter-aşındırıcı sektörleridir. Sektörlerde bor karbürden mamul en yaygın ürünler resimleriyle birlikte gösterilmiştir.

Savunma Sanayii			Tank Koruma Zırhı
Elektronik			Diyyot
Otomotiv			Motor silindir Kesici karbür uç takımları
Nükleer Endüstri & Tıp			Nükleer reaktör kontrol çubuğu
Uzay & Havacılık			Uzay mekiği dış yüzey kaplama Radyasyon koruyucu
Refrakter & Aşındırıcı			Su jeti kesici Fırın refraktör malzemesi

Şekil 1.2 : B₄C’nin sektörler göre kullanım alanları.

1.3 Bor Karbür Ürün Çeşitleri

Bor karbür tozu seramik bir toz olup endüstriyel anlamda toz partikül boyutuna göre sınıflandırılmaktadır. Bu konuda FEPA standartlarına uygun partikül boyutları numaralandırılması yaygın bir kullanıma dahildir. Aşağıdaki resim 3M Bor karbür ürün toz kataloğundan alınmıştır. Aşağıdaki Şekil 1.3'den anlaşıldığı üzere F-10 ile başlayan kaba partikül boyutu F-1200'e kadar FEPA standartları ile gösterilmekte olup, partikül boyutları ortalama 2000-3µm aralığındadır. Ardından FEPA standartları dışında 1500F ve 2000F bor karbür ürün gösterimleri olup partikül boyutu mikron altı büyüklüğe doğru incelmektedir. Bu tez çalışmasında F100, 325F ve F1200 partikül boyutu tanımı ile gösterilen üç farklı toz kullanılmıştır. Bu tozların ortalama partikül boyutu sırasıyla F-1200: 3 µm, 325F:25 µm ve F-100:120 µm olarak belirtilmektedir. Bu çeşitteki tozları kullandıkları endüstriler ile eşleştirecek olursak; F100 tozu aşındırıcı olarak ve refraktör tuğlası yapımında, 325F ve F1200 tozları balistik sınıfı tozlar olup tank ve personel korumasında kullanılan kompozit zırhlarında yapı malzemesi olarak değerlendirilmektedir. Çeşitli Bor karbür tozların kullandıkları sektörler ile eşleştirildiği özet mahiyetindeki Şekil 1.4'de aşındırıcı, balistik tenör ve mikron altı bor karbür ürün çeşitleri şematik olarak gösterilmiştir. Çalışma boyunca F100 tozu B₄C-1, 325F tozu B₄C-2 ve F1200 tozu B₄C3 olarak isimlendirilecektir.

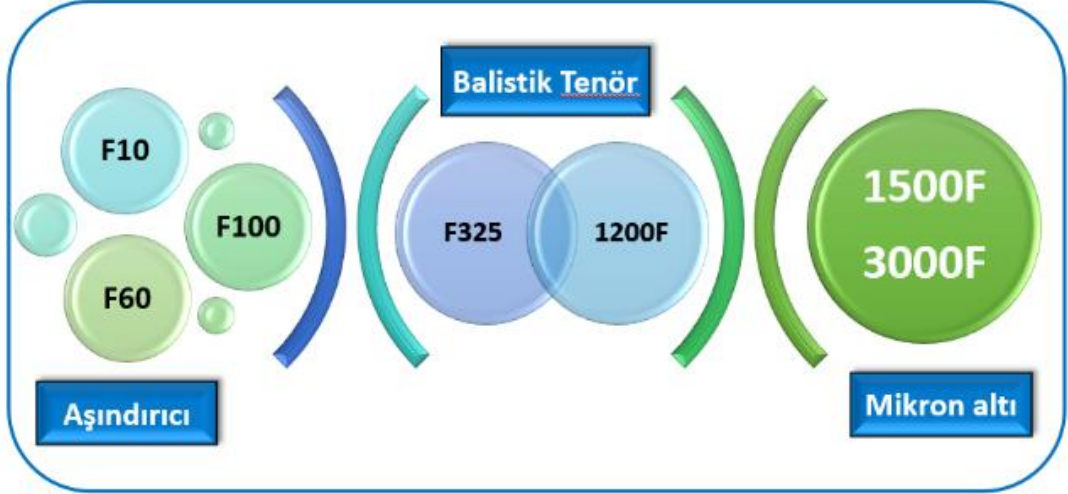
FEPA Standard Grain Sizes (Not for specification purposes)

	Grain Designation	Mean Diameter
Macrosift	F-10	2360 – 1700 µm
	F-20	1180 – 850 µm
	F-40	500 – 355 µm
	F-60	300 – 212 µm
	F-80	212 – 160 µm
	F-100	150 – 106 µm
	F-150	106 – 63 µm
	F-180	90 – 53 µm
Microsift	F-220	75 – 45 µm
	F-240	70 – 28 µm
	F-280	59 – 22 µm
	F-320	49 – 16,5 µm
	F-360	40 – 12 µm
	F-400	32 – 8 µm
	F-500	25 – 5 µm
	F-600	19 – 3 µm
	F-800	14 – 2 µm
	F-1000	10 – 1 µm
	F-1200	7 – 1 µm

Non-standard Grain Sizes

Grain Designation	Mean Diameter
1500 F	Approximately 5 µm and finer
3000 F	Approximately 0.8 µm

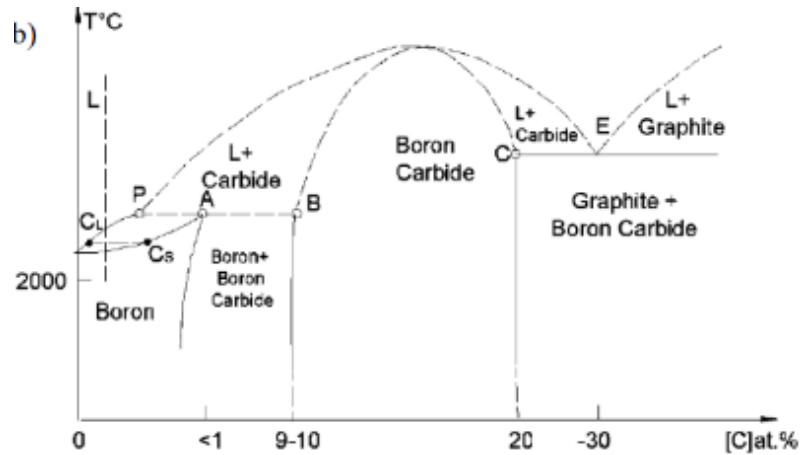
Şekil 1.3 : B₄C ürün kataloğu.



Şekil 1.4 : Çeşitli B₄C tozlarının kullanıldıkları sektörler ile eşleştirilmesi.

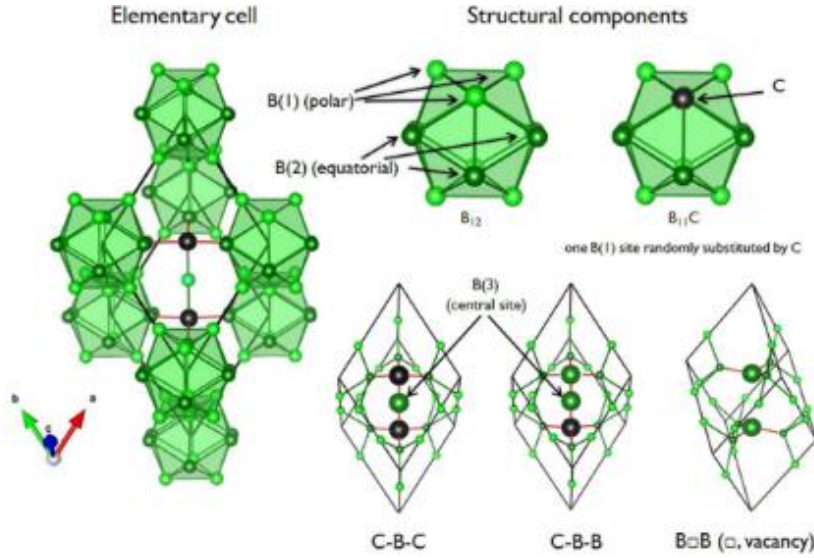
1.4 Bor Karbür Faz Diyagramı ve Kristal Yapısı

Bor karbür, dört Bor ve bir Karbon atomunda oluşan formülü B₄C olan kovalent bağlı bir seramik malzemedir. Bor karbürün oldukça ilgi çekici özellikleri vardır. Bu özelliklerin anlaşılabilmesi ve istenilen özellikte B₄C üretimi için malzeme içerisinde yer alan B-B atomları ve B-C atomları arasındaki bağın dikkatlice incelenmesi gerekmektedir. Bor karbür geniş bir bileşim aralığında olup B_{10,4}C ve B₄C arasında bileşikler bu bileşim aralığına dahil olup bor karbür ismi ile anılmaktadır. Özet olarak söylemek gerekirse; aşağıda yer alan Şekil 1.5 'deki Bor-Karbon faz diyagramından anlaşılacağı üzere %9.5-20 Karbon barındıran bileşikler bor karbür fazına denk gelmektedir [13]. Ancak tüm bu çözünürlük bölgesine dahil olan farklı Bor ve Karbon katsayılı bileşikler arasında B₄C daha üstün mekanik ve termal özellikler göstermektedir.



Şekil 1.5 : B-C faz diyagramında faz homojenliği aralığı.

Bor karbürün karbon içeriği büyük ölçüde bileşiğin yapısı ve özelliklerini değiştirmektedir. Bu sebeple B/C oranının bilgisi oldukça önemlidir. Ancak B-C sisteminin analitik çalışması, bor ve bor karbür fazlarının aşırı sertliği ve kimyasal kararlılığı sebebiyle oldukça zordur.



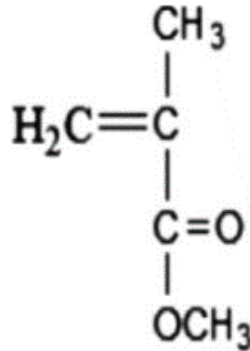
Şekil 1.6 : B_4C kristal yapısı (solda), kristal yapıda rastgele yer alan B_{12} veya $B_{11}C$ ikozahedronlar ve CBC, CBB ve BB lineer zincirleri.

Bor karbürün en yaygın kabul gören kristal yapısı rombohedral kristaldir. Şekil 1.6’da görüldüğü üzere bu yapıda birim hücrenin köşelerinde bulunan 12 atomlu ikozahedronlar mevcuttur [14]. Bu ikozahedronlar B_{12} ve $B_{11}C$ olabilmektedir. Birim hücrenin en uzun köşegeninde ise üç atomlu bir zincir C-B-C, C-B-B veya B-B, ki iki Bor atomu arasında bir boşluk olacak şekilde, bulunabilmektedir. Üç atomlu zincirlerin dağılımı Karbon konsantrasyonuna bağlı olarak değişmektedir. B_4C %20C içeren bileşikte $B_{11}C$ ikozahedra ve C-B-C zinciri bulunmaktadır. Kimyasal içerik bor bakımından zenginleştikçe, $B_{11}C$ ikozahedranın karbonu korunurken, C-B-C zincirindeki karbon atomu ile B yer değiştirir ve $B_{13}C_2$ bileşiğinde yapı $B_{11}C$ icosahedra ve C-B-B zincirlerinden oluşur. Eğer ki daha da çok karbon azaltımı yapıp, bor oranı artırılır ise bazı $B_{11}C$ ikozahedra yapılar C-B-B’yi tutan B_{12} ikozahedra ile yer değiştirir. Karbon-bor bağları içeren C-B-C zinciri bor-bor bağlarını içeren C-B-B zincirinden ve İkosahedra arası bağlar ikosahedra içi bağlardan daha güçlüdür. Karbon oranı arttıkça birim hücrenin lattice parametresi azalmakta ve yoğunluk düşmektedir. Ayrıca karbon oranı arttıkça mekanik özellikler en yüksek değerine ulaşmaktadır. Bu sebeple içerisinde maksimum karbon çözünürlüğü olan %20’yi barındıran B_4C bileşiği çözünürlük aralığında yer alan diğer

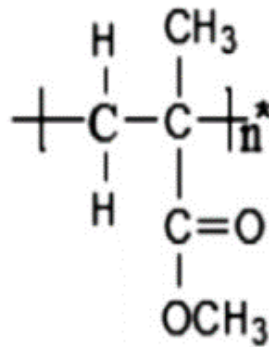
Bor ve Karbon katsayılı bor karbür bileşiklere göre en yüksek mekanik dayanım özelliklerini sağlamaktadır [15].

1.5 PMMA Özellikleri

Metil metakrilat monomerinin polimerizasyonu ile sentezlenen bir polimer olan PMMA termoplastik bir malzemedir. İlk olarak 1930'ların başında İngiliz bilim adamları John Crawford ve Rowland Hill tarafından keşfedilmiştir [16]. PMMA olağanüstü şeffaflıkta olup hava koşullarına, kimyasallara ve darbeye karşı oldukça dayanıklı özellikler gösteren inorganik camlar arasında yer alır. Ayrıca ultraviyole radyasyona karşı yüksek dirençli olup aynı zamanda hafif bir malzemedir. PMMA sert bir malzeme olup buna ek olarak düşük yoğunlukta olduğundan, çok çeşitli uygulamalarda kullanılabilir. Bu uygulamalara örnek olarak optik malzemeler, sensörler, otomotiv ve havacılık endüstrisinde kullanılan cam yapılar, radar ekranları, teleskop üretimi ve optik lensler verilmektedir [17].



Şekil 1.7 : MMA monomeri bağ yapısı.



Şekil 1.8 : PMMA bağ yapısı.

Şekil 1.7 ve 1.8 'de görüldüğü üzere monomer MMA'ın formülü (C₅H₈O₂) olup polimer PMMA'nın gösterimi (C₅H₈O₂)_n şeklinde yapılmaktadır [18]. PMMA yoğunluğu 1.19 g/cm³ olup cam geçiş sıcaklığı 105-115 °C aralığındadır [19].

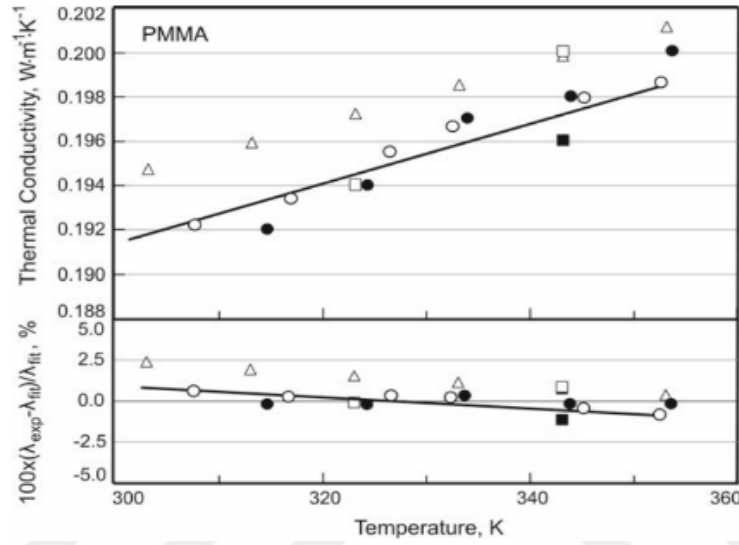
PMMA'nın erime sıcaklığı 160 °C ve kaynama sıcaklığı 200 °C'dir. PMMA mekanik özellikler bakımından dayanıklı olmasına rağmen kırılğan bir polimerdir. Elastisite modülü yaklaşık 2850 MPa olup diğer polimer gruplarına göre daha yüksek bir değerdedir ve bu da aynı zamanda PMMA'nın esnemeye karşı yüksek direnç gösterdiğini ifade etmektedir. Yoğunluğunun suyun yoğunluğuna yakın bir değerde olması PMMA'nın alternatif olarak kaplama veya zırh malzemesi gibi sertlik/yoğunluk oranının yüksek olma talebini içeren uygulamalarda kullanılabilmesine olanak sağlamaktadır. PMMA'nın mekanik özellikleri aşağıdaki Çizelge1.1 'de detaylandırılmıştır [20].

Çizelge 1.1 : PMMA mekanik özellikleri.

Mekanik özellikler	Değerler
Sertlik	90 Rockwell
Young Modülü	2855 MPa
Poisson Oranı	0.35-0.4
Basma Dayanımı	117.5 MPa
Gerilme Dayanımı	75 MPa
Uzama miktarı	%4.5
Eğilme dayanımı	110 MPa

PMMA alternatif bir termo plastik olmasına rağmen ortalama mekanik özellik değerleri onun, tek başına uzun süreli kullanım gerektiren yüksek teknoloji içerikli uygulamalarda yer almasını kısıtlamaktadır. Bu sebeple PMMA içerisine nano parçacıklar eklenerek yüksek mekanik dayanım özellikli çeşitli kompozitlerin sentezlendiği deneysel çalışmalar literatürde yer almaktadır [21]. PMMA'nın ayrıca optik geçirgenliği de yüksek olup görünür ışık bölgesinde yer alan ışık dalgalarına karşı %90 civarında geçirgenlik göstermektedir. Bu özelliği sayesinde cama yakın optik özellikler sergilemekte ve camsı akrilat olarak da adlandırılmaktadır. Görünür ışık bölgesinden daha düşük dalga boylu ve dolayısıyla daha yüksek enerjili olan yakın kızılötesi olarak adlandırılan ışık dalga boylarına maruz kalan PMMA için ise geçirgenlik bir miktar azalmaktadır. Yüksek saydamlık, düşük hafiflik ve mekanik dayanımı sayesinde cama alternatif olarak farklı kullanım alanlarında kendine yer bulabilmektedir [22].

PMMA, diğer bir çok malzeme grubunda olduğu gibi artan uygulama sıcaklıkları karşısında sünmektedir. Termoplastik bir malzeme olduğu için camsı geçiş sıcaklığı mevcut olup bu değer yaklaşık 107 °C [23]. Deforme olmaya başladığı sıcaklık aralığı 95 – 100 °C aralığıdır. Maksimum çalışma sıcaklığı 90 °C’dir ve bu sıcaklıktan daha yüksek sıcaklıklarda mekanik mukavemeti artık uygulamalarda kullanılamayacak kadar düşmektedir [24]. Diğer polimer çeşitlerine kıyasla PMMA’nın termal iletkenliği düşüktür.



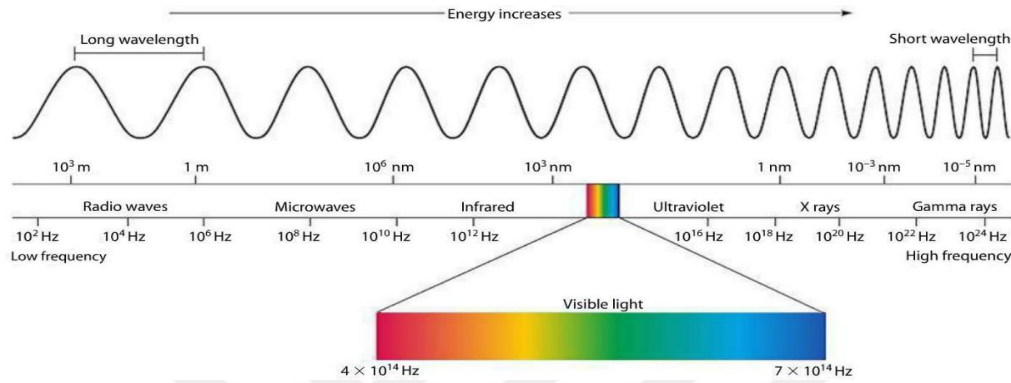
Şekil 1.9 : Sıcaklığa bağlı olarak PMMA'nın termal iletkenlik ölçümleri, sembollere göre sonuçların gösterimi.

Şekil 1.9’de görüldüğü üzere PMMA’nın termal iletkenliği 27-182 °C sıcaklık aralığında ölçülmüş ve 0.19 ile 0.20 W/m.K aralığında termal iletkenlik değeri gözlenmiştir [25]. Buradaki farklı üç çalışma semboller ile gösterilerek farklı deneysel çalışmaların sonuçları tek bir grafikte toparlanmıştır. PMMA’nın termal özellikleri aşağıda çizelge 1.2’de detaylandırılmıştır.

Çizelge 1.2 : PMMA termal özellikleri.

Termal özellikler	Değerler
Termal iletkenlik	0.17-0.19 W/m.K
En yüksek çalışma sıcaklığı	90 °C
Camsı geçiş sıcaklığı	110 °C
Özgül ısı	1.5 J/g.°C

PMMA'nın radyasyondan koruma özelliği de bulunmaktadır. Radyasyondan koruma özelliğinin anlaşılabilmesi için elektromanyetik spektrumdan bahsedilmesi gerekmektedir. Elektromanyetik spektrum elektromanyetik dalgaların sahip oldukları özelliklere göre sınıflandırıldığı ve frekans değerlerine göre adlandırıldığı bir nevi tablodur. Aşağıdaki Şekil 1.10'da elektromanyetik spektrum içerisinde yer alan çeşitli dalgalar ve temsil ettikleri bölgeler gösterilmiştir [26].



Şekil 1.10 : Elektromanyetik spektrum.

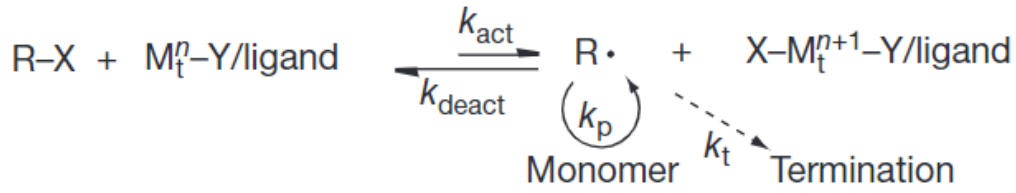
Şekil 1.10'da dalga boylarına göre 400 nm'den 700 nm'ye kadar olan bölgenin görünür ışık spektrumu, 750 nm'den 1500 nm'ye olan bölgenin ise yakın kızılötesi ışık aralığı olarak isimlendirildiği belirtilmiştir. Elektromanyetik spektrum farklı ışınlardan oluşmakta olup bu ışınlardan elektromanyetik dalgaların veya parçacıkların bir madde ya da ortamdan yayınlanmasıdır. Işınlamaların dalga boyu küçüldükçe taşıdıkları enerji büyüklüğü artmaktadır, dalga boyu büyüdüğünde ise tam tersi olarak taşıdıkları enerji miktarı düşmektedir. Elektromanyetik spektrum şemasından anlaşılacağı üzere en küçük dalga boylu ve en yüksek enerjili olan spektrum gamma ışınları ile başlamaktadır. Ardından giderek dalga boyu büyümekte ve televizyon dalgaları en düşük enerjili ışın grubuna dahil olarak ifade edilmektedir. PMMA'nın ise Ultraviyole yani mor ötesi bölge ışınlarına karşı koruma özelliği taşımaktadır, UV-B ve UV-C ışınlarına maruz bırakıldığında ise PMMA'nın mekanik ve optik özelliklerinde bir miktar değişiklik gözlenmektedir. Beta ve alfa parçacıklarına karşı zırhlama özelliği olmasına karşın X-ışınlarına maruz kaldığında PMMA'nın molekül zincirlerinde bozunmalar gerçekleşmeye başlamaktadır [27]. PMMA'nın radyasyondan korunma özelliğinin geliştirilmesi amacı ile içerisine Bor (B), Gadolinyum(Gd), Samaryum (Sm), Nd (Neodimyum) ve Bi(Bizmut) gibi elementler ve bu elementlerin farklı bileşikler katkı olarak eklenerek radyasyon koruma özelliği yüksek kompozitler sentezlenebilmektedir [28].

1.6 ATRP Metodu

Polimerizasyon yöntemleri adımli büyüme polimerizasyonu ve zincir büyüme polimerizasyonu olarak temel iki kategoriye ayrılmaktadır. ATRP kontrollü veya diğer bir ifade ile canlı bir radikal polimerizasyon türüdür. ATRP açılımı atom transfer radikal polimerizasyonudur. Bu polimerizasyon yöntemi Matyjaszewski ve ekibi tarafından detaylıca üzerinde çalışılmış ve reaksiyon mantığı incelenmiştir [29].

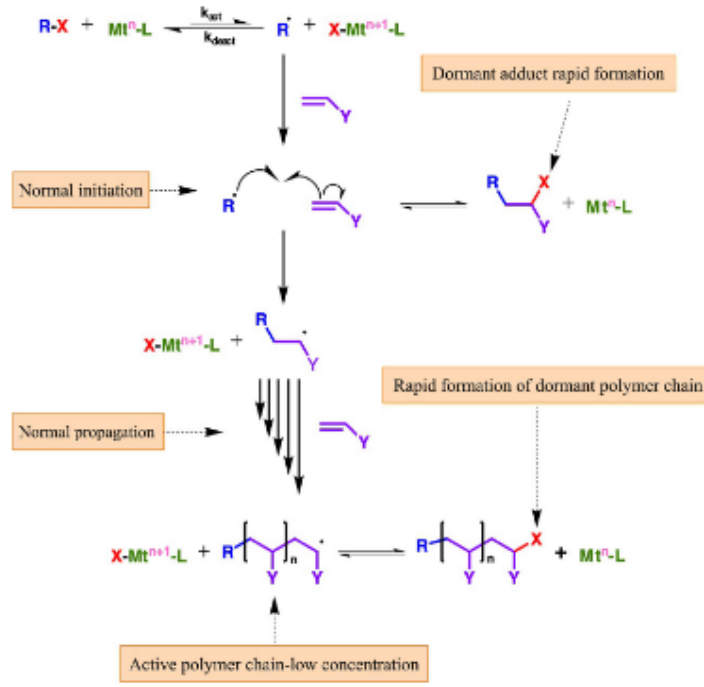
Bu üretim metodunda başlatıcı, ligand, katalizör, monomer, çözücü ve monomere eklenmesi istenilen katkı maddelerinin bulunması gerekmektedir. Katalizör olarak genellikle geçiş elementi olan Titanyum (Ti), Demir (Fe), Rutenyum (Ru), Kobalt (Co), Nikel (Ni), Bakır (Cu), Paladyum (Pd), Krom (Cr), Gümüş (Ag) ve Çinko (Zn) gibi elementlerin oksijen veya brom içeren bileşikleri kullanılabilmektedir. [30]. Katalizör polimerizasyonun gerçekleşmesi için gerekli enerji miktarını düşüren ve tepkimeden etkilemeden çıkan bileşen grubunun ismidir. Polimerizasyonun sürekliliği ve polimer zinciri oluşumunun devamlılığı açısından katalizör varlığı ATRP metodunda kritik bir öneme sahiptir. Ligand olarak kullanılan bileşenler ise katalizörün kararlılığını, aktifliğini ve sistem içerisindeki çözünürlüğünü kontrol ederek bir anlamda polimerizasyonun gidişatını kontrol etmektedir. Çözücü olarak kullanılan yapılar polimerleşme reaksiyonunun hızını artırmakta ve daha çok monomerin reaksiyona katılmasına ve buna bağlı olarak polimer zincirinin büyümesine katkı yapmaktadır. Son olarak ATRP yöntemiyle polimer üretebilmek için gereken monomer bileşeni karbonlu radikaller ile birlikte fenil ya da karbonil gibi dengeleyici özelliğe sahip grupların bulunduğu monomerlerden seçilebilmektedir. Bu tez çalışmasında kullanılan MMA monomeri de bu gruba dahildir [31].

Doğada bazı reaksiyonlar kendiliğinden gerçekleşirken bazı tepkimeler ise bir takım itici güçlere ihtiyaç duymaktadır. ATRP metodunda sentezlenen yapıların kendiliğinden oluşabilmesi doğal olarak mümkün olmadığından başlatıcı bileşenler sisteme dahil edilmektedir. Başlatıcı bileşen miktarına bağlı olarak büyüyen polimer zincirinin sayısı değişmektedir. Her reaksiyonda olduğu gibi sıcaklık, ortam basıncı ve zaman reaksiyonun gerçekleşmesi esnasında dikkate alınması gereken diğer parametrelerdir. ATRP yöntemi ile sentez yapılırken oluşan yapıların şematik gösterimi Şekil 1.11’de mevcuttur [32].



Şekil 1.11 : ATRP metodunun kimyasal dönüşümünün şematik gösterimi.

Şekil 1.11’den de anlaşıldığı üzere geçiş metalinin bulunduğu katalizör bileşen ve katalizörün sistem içerisindeki davranışını kontrol eden ligand bileşeni bir kompleks yapı oluştururken $\text{M}_t^n\text{-Y/ligand}$ olarak gösterilmiştir. Burada M_t harfi geçiş metalini, n harfi oksidasyon durumuna geçen geçiş elementinin elektron değerliğini sembolize etmektedir. Başlatıcı olarak kullanılan alkali halojen geçiş metali katalizörü ve ligantının oluşturduğu kompleks yapı ile tepkimeye girerek aktif bir radikal oluşturmakta ve bu yapı $\text{R}\cdot$ ile gösterilmektedir. Bu radikal daha sonra çoğalabilir, sonlanabilir veya halojenür başlıklı atıl zincir oluşturmak için tersine çevrilebilir şekilde devre dışı bırakılabilir. Ardından bu radikal gruba tipik olarak bir veya birkaç monomer ilavesinden sonra, radikal grubu yeniden devre dışı kalabilir ve makro alkil halojenürler oluştururlar. Özet olarak söylemek gerekirse halojen grupları içeren radikallerin geçiş metali olan katalizörler ile aralarındaki elektron alışverişi ile polimerizasyon işlemi gerçekleşmektedir. Aşağıda Şekil 1.12’den görüldüğü üzere radikal grubu monomer ile bağlandıktan sonra başlatıcı içerisinde yer alan alkali halojen içerisindeki halojen yüksek elektronegativitesi sebebiyle tekrardan kompleks yapıdan ayrılarak radikal ve monomere katılmaktadır [33]. Geçiş metalinin tersine çevrilebilir redoks reaksiyonu sebebiyle yani oksidasyon seviyesindeki -1 veya +1 değişikliğe karşı halojen yapının cevap vermesi sayesinde bu etkileşim polimerleşmenin ilerlemesindeki ana unsuru oluşturmaktadır.



Şekil 1.12 : ATRP metodunun polimerleşme mekanizmasının detayları.



2. LİTERATÜR TARAMASI VE ÇALIŞMANIN ÖZGÜNLÜĞÜ

2.1 Bor Karbür Katkılı Polimer Kompozitleri Literatürü

Literatürde bor karbür tozu ve çeşitli polimer hammaddelerinin farklı yöntemlerle karıştırılıp şekillendirildiği çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Literatürde LDPE (Düşük yoğunluklu polietilen), poliamid, polieter-eter-keton (PEEK), epoksi reçine, kauçuk, polieter-poliüretan, silikon RTV2, borasit, polietilen, polietilen parafin gibi birçok polimer malzeme kompozit sentezinde matriks olarak kullanılmıştır. Kompozit içerisine takviye malzemesi olarak B_4C , kil, samaryum oksit (Sm_2O_3), gadolinyum oksit (Gd_2O_3), grafen, elemental bor (B) ve baryum sülfat ($BaSO_4$) gibi malzemelerden yararlanılmıştır. Literatürden incelenen çalışmalar tablolar halinde makale ismi, yayın tarihi, sentezlenen malzeme ve sonuçlar başlıkları çerçevesinde detaylıca özetlenmiştir. Çizelge 2.1’de satır sırasına göre literatürdeki çalışmalar kısaca izah edilecektir [34-35].

İncelenen literatürdeki çalışmalardan birinde PMMA polimeri içerisine bor cevherlerinden biri olan kolemanit eklenerek ATRP yöntemi ile üretilen kompozitin gama ve nötron absorblama katsayısı ölçülmüştür. %40 Kolemanit içeren numune optimum özellikleri göstermiş olup tek başına PMMA’nın gösterdiği nötron absorblama kabiliyetine %34, gama absorblama kabiliyetine ise %11 artış sağlayarak katkı yapmıştır. Ayrıca numuneye XRD, FTIR, SEM ve TGA karakterizasyon yöntemleri uygulanmıştır. [34]. Başka bir çalışmada ise LDPE matriksi içerisine 250 nm ortalama partikül boyutuna sahip B_4C tozu %0.6, 1 ve 1.7 oranlarında takviye edilmiştir. Çalışmada hammaddeler termokinetik mikserde 210 °C’de karıştırılmış, Ardından soğuması beklenen hammadde karışımı, 150°C’de sıcak pres sinterlemede basılmıştır. Sentezlenen numunelerden %1.7 B_4C içeren numune en yüksek nötron absorblama artışı sağlamış olup, LDPE’nin tek başına sağladığı nötron absorblama yeteneğine %39 artış ile katkı sağlamıştır. Ayrıca Charpy darbe testi, kırılma tokluğu ölçümü ve çekme testi uygulanarak kompozitin mekanik özellikleri de değerlendirilmiştir.

Literatürde yer alan bir diğer çalışmada polyamid 6/66 kopolimer ve B₄C üç boyutlu yazıcı ile sentezlenmiş. Çalışmada sadece %25 B₄C içeren kompozit sentezinden bahsedilmiştir. Kompozitin nötron transmisyonu ve nötron saçılması özellikleri ölçülmüş, grafikler ile sonuçlar paylaşılmıştır. Grafiklerden iyileşme olduğu görülmektedir ancak yüzde kaç değerinde iyileşme olduğu belirtilmemiştir [35].

Çizelge 2.1 : B₄C katkılı polimer kompozitleri literatürü özet tablosu.

Makale İsmi	Yayın Tarihi	Sentezlenen Malzeme	Sonuçlar
Radiation shielding properties of poly (methyl methacrylate) / colemanite composite for the use in mixed irradiation fields of neutrons and gamma rays	2018	%5, 15, 30 ve 40 kolemanit ve PMMA	%40 kolamanit içeren numunede gama absorblama %11 ve nötron absorblama %34 artış göstermiş.
Processing and properties of boron carbide (B ₄ C) reinforced LDPE composites for radiation shielding	2019	LDPE Matrix+ B ₄ C partikülleri (%0.6, 1 ve 1.7 B ₄ C)	%1.7 B ₄ C içeren numunede Nötron absorblama %39 artış göstermiş
Understanding neutron absorption and scattering in a polymer composite material	2020	%25 B ₄ C + 75% poliamid 6/66 kopolimer	Grafiklerden iyileşme olduğu görülüyor, yüzdelik iyileşme belirtilmemiş.

Literatürde yer alan bir diğer çalışmada B₄C ve PEEK (polieter-eter-keton) kütlece %10, %20 ve %30 B₄C olacak şekilde kompozit sentezleri yapılmıştır. Sentezler esnasında ortalama partikül boyutu 1.2 µm olan B₄C kullanılmıştır, bu değer FEPA partikül boyutu standartına göre yaklaşık F1500'e denk gelmektedir. Deneysel süreçte hammaddelere vakum kurutma yapılmış ardından karıştırılmış ve ekstrüzyon ile numunelere form verilmiştir. Numuneler içerisinde %30 B₄C içeren numune optimum özellikleri sağlamış ve %88.6 nötron absorblayabilmiştir. [36]. Bir diğer akademik çalışmada B₄C ve poliamid B₄C'nin kütlece %15, %30, %40, %45 ve %50 oranlarında dahil edilmesi ile kompozit sentezi gerçekleştirilmiş. Polimer kısım yerinde deney olurken sentezlenmiş ve B₄C'nin silan bağlama maddesi ile yüzeyi aktifleştirilmiştir. Poliamid içeren asit çözeltisi ile B₄C oda sıcaklığında 10 saat karıştırıldıktan sonra karışım cam altlık üzerine dökülmüş ve son aşamada 5 saat boyunca etüv içinde tutularak solüsyon uzaklaştırılmıştır. Numunelere yapılan karakterizasyon çalışmaları ile kütlece %50 B₄C içeren numunede cam geçiş sıcaklığının 225°C'den 275°C'e

çıkıldığı, ve çekme mukavemetinin 600 MPa 'dan 85 MPa'ya kadar düştüğü ölçülmüştür. Mekanik özelliklerin düşmesinin sebebi olarak matriks ve B₄C'nin temas ettiği yüzeylerde mikro streslerin artması sebep gösterilmiştir. Numuneler arasında nötron absorblama yeteneği B₄C miktarı ile doğru orantılı olarak artmış. Optimum nötron absorblama ve mekanik dayanım özellikleri %30 B₄C içeren kompozitte ölçülmüştür. [37]. Literatürde yer alan başka bir çalışmada nano partikül boyutlu B₄C ile epoksi reçine matriks olarak, kütlece %5, %10, %15, %20, %25 B₄C içeren numuneler hammaddeler karıştırılıp silindir kalıp içerisine enjekte edilerek elde edilmiştir. Kütlece %25 B₄C içeren kompozitte %94 oranında daha az nötron geçirgenliği olduğu ölçülmüştür. [38] Bir diğer çalışmada kütlece %60 Kauçuk ve %40 HDPE içerisine kütlece %5,%10,%15 ve %20 oranlarında B₄C eklenerek tüm bileşenler 55 rpm döndürme hızında, 15 dakika boyunca ve 135°C'de karıştırılmış ve 15*15 cm ebatlarında numuneler basılmıştır. Numunelere uygulanan karakterizasyon testleri sonrası kütlece B₄C oranı arttıkça nötron transmisyonu azalmış ve kırılma esnasında uzama değerleri azalmıştır. Bunun sebebi olarak matriks ve B₄C arası kuvvetlerin, matriksin dislokasyon hareketini engellemesi gösterilmiştir. Ancak çekme mukavemeti 3.9MPa iken,%20 B₄C içeren kompozitte 1.82 Mpa'ya kadar düşmüş; bu durum B₄C oranı arttıkça B₄C'nin matriks içerisinde aglomere olması ve matriksle arasındaki bağın azalması kaynaklı olarak açıklanmıştır. [39]. Bu çalışmalardan birinde parafin, HDPE (Yüksek yoğunluklu polietilen) ve kütlece %13, %25, %38, %51 B₄C, stearik asit hammaddeleri karıştırılmış ve belirli bir karıştırma süresinden sonra karışım sıcak pres yöntemi ile şekillendirilmiştir. Yapılan karakterizasyon çalışmaları ile HDPE'nin değişmeden kaldığı, B₄C'nin matriks içerisinde disperse olduğu, TGA analizi ile B₄C'nin kütlece yüzdesi arttıkça kütle kaybının daha yüksek sıcaklıkta gerçekleştiği, B₄C oranı arttıkça genel olarak mekanik özelliklerin arttığı ancak debonding mekanizması sebebiyle %30-40 arası B₄C içeren numunelerde bazı mekanik özelliklerin azaldığı tespit edilmiştir. Mekanik özelliklerin azalmasının sebebi olarak çekme kuvvetinin matriks ve B₄C arası yapışma kuvvetini aşması gösterilmiştir. Ayrıca hızlı nötron sönümleme özelliğini en iyi sağlayan kütlece %10 B₄C içeren kompozit göstermiştir [40]. Çizelge 2.2'de özet halinde literatür detayları paylaşılmıştır [36-40].

Çizelge 2.2 : B₄C katkılı polimer kompozitleri literatürü özet tablosu.

Makale İsmi	Yayın Tarihi	Sentezlenen Malzeme	Sonuçlar
Neutron Shielding Performance of 3D-Printed Boron Carbide PEEK Composites	2020	B ₄ C + polyether-etherketone (PEEK) kompozit	%30 B ₄ C içeren numune %88.6 nötron absorblamış.
High temperature resistant polyimide/boron carbide composites for neutron radiation shielding	2019	B ₄ C + poliamid (matriks)	Kütlece %50 B ₄ C içeren numunede cam geçiş sıcaklığı 225°C'den 275°C'e çıkmış ve çekme mukavemeti 600 MPa 'dan 85 MPa'ya kadar düşmüş, Optimum özellikler kütlece %30 B ₄ C katkısında sağlanmış.
Preparation of boron carbide nanosheets with high neutron-shielding properties based on reduced graphene oxide aerogel	2020	Nano B ₄ C + Epoksi reçine (matriks)	Kütlece %25 B ₄ C içeren kompozitte %92 oranında daha az nötron geçirgenliği ölçülmüş.
Neutron attenuation and mechanical properties of polymer composites filled with boron carbide particles	2019	Kauçuk, HDPE (matriks) ve B ₄ C	Yüzdece B ₄ C arttıkça nötron transmisyonu ve kırılma esnasında uzama değerleri azalmış. %20 B ₄ C içeren kompozitte çekme muvemeti 1.82 Mpa'ya kadar düşmüş. FTIR analizi ile, HDPE'nin değişmeden kaldığı, B ₄ C 'nin matrix içinde disperse olduğu gösterilmiş.
On the physical, chemical, and neutron shielding properties of polyethylene/boron carbide composites	2019	Parafin, HDPE (matriks), B ₄ C, stearik asit	B ₄ C arttıkça genel olarak mekanik özellikler artmış ancak, %30-40 B ₄ C içeren numunelerde bazı mekanik özellikler azalmış. Hızlı nötron sönümleme özelliği en yüksek %10 B ₄ C içeren kompozitte görülmüş.

Literatürdeki çalışmalardan birinde Silikon kauçuk matriks olarak kullanılmış ve içerisine kütlece %3, %9 ve %27 oranında B₄C, B₄C hariç Sm₂O₃, Gd₂O₃ ve grafen katkıları da eklenerek farklı numuneler sentezlenmiştir. Çalışmada kullanılan ortalama

B₄C partikül boyutu 50 nm'den küçüktür. Yapılan karakterizasyon çalışmalarında %10 Gd₂O₃ ve %2 B₄C içeren kompozitin nötron ve gama ışını sönümleme için en iyi bileşimi barındıran kompozit olduğu, nötron geçirgenliğinin en düşük kütlece %3 Sm₂O₃ içeren kompozitte ölçüldüğü ve grafinin kompozit sentezinde herhangi bir olumlu katkısının gözlenmediği belirtilmiştir [41]. Literatürde yer alan bir diğer çalışmada, polieter-poliürethan matriks içerisine kütlece %21.9 B₄C veya %20.4 C (grafit) eklenerek kompozit sentezi yapılmıştır. Kullanılan B₄C hammaddenin ortalama partikül boyutu 10 µm'den küçük olup but oz FEPA partikül boyutu standartına göre F1000'e eşdeğer olmaktadır. Yapılan karakterizasyon çalışmalarında cam geçiş sıcaklığında belirgin bir değişiklik ölçülmemiş, grafit katkı malzemesinin nötron absorblamada herhangi bir katkısının olmadığı tespit edilmiştir [42].

Bir diğer çalışmada, iki bileşenli silikon elastomer bir polimer olan Silikon RTV2 kalıp içerisine toplamda kütlece %20 B₄C ve BaSO₄ olacak şekilde katkı maddeleri eklenerek kompozit sentezi yapılmıştır. B₄C ve BaSO₄'ün kompozit içerisinde kütlece yüzdelik alt kırılımları verilmemiştir. Sentez sonrasında yapılan karakterizasyon çalışmalarında, nötron sönümleme kabiliyetinin B₄C katkılı kompozitte BaSO₄ katkılı kompozitten, onun ise tek başına polimer yapıdan daha yüksek olduğu anlaşılmıştır. Gama ışını sönümleme kabiliyeti ölçümünde ise B₄C katkılı kompozitin, tek başına polimer yapıdan, onun ise BaSO₄ katkılı kompozitten daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır [43].

Literatürdeki bir diğer akademik çalışmada, epoksi reçine içerisinde kütlece %3 B, B₄C veya Gd katkısı eklenerek kompozit sentezi yapılmıştır. Epoksi kürleme için dietil metil benzadiamin (C₁₁H₁₈N₂) kullanılmış, epoksi malzemesi kalıp içine konularak şekil verilmiş ve ısı-vakum takviyeli reçine transfer kalıplama ile kompozit panel üretilmiştir. Yapılan karakterizasyon çalışmalarında, nötron sönümleme katsayısı ölçümünde B katkılı kompozit, B₄C katkılı kompozitten ve B₄C katkılı kompozit Gd katkılı kompozitten daha yüksek çıkmıştır. Numuneler radyasyona maruz bırakılmadan önce numunelerin basma dayanımı ölçülmüş ve Gd katkılı kompozit hariç, epoksi numuneye göre diğer hammadelerin katkılандığı kompozitlerde hafif artış ölçülmüştür. Radyasyona maruz bırakılan numunelerin basma dayanımı ölçümünde ise büyükten küçüğe doğru sıralama B₄C katkılı kompozit, B katkılı kompozit, Epoksi ve Gd katkılı kompozit şeklinde gerçekleşmiştir [44]. Çizelge 2.3 'de özet halinde literatür detayları paylaşılmıştır [41-44].

Çizelge 2.3 : B₄C katkılı polimer kompozitleri literatürü özet tablosu.

Makale İsmi	Yayın Tarihi	Sentezlenen Malzeme	Sonuçlar
Computational and experimental comparison of boron carbide, gadolinium oxide, samarium oxide, and graphene platelets as additives for a neutron shield	2019	Silikon kauçuk(matriks)+ B ₄ C, Sm ₂ O ₃ , Gd ₂ O ₃ , grafen	%10 Gd ₂ O ₃ ve %2 B ₄ C içeren kompozit nötron ve gama ışını sönümleme için en iyi bileşimi oluşturmuş. Grafinin olumlu bir katkısı olmamış.
Neutron radiation shielding with PUR composites loaded with B ₄ C or graphite	2019	Polieter-poliüretan matriks + %20 B ₄ C veya %20 C (grafit)	Grafit dolgu malzemesinin nötron absorblamada herhangi bir katkısı olmamış. Matriks malzeme aynı tutularak, B ₄ C, B(amorf), BN nötron absorblama değerleri kıyaslanmış Amorf B> B ₄ C >BN sırası ölçülmüş.
Production of Barite and Boron carbide Doped Radiation Shielding Polymer Composite Panels	2017	Silikon kalıp (iki bileşenli silikon elastomer) %20 B ₄ C ve BaSO ₄	Nötron sönümlemede B ₄ C katkısı BaSO ₄ katkısından daha fazla etki etmiş. Gama ışını sönümlemede ise B ₄ C katkılı kompozit > polimer > BaSO ₄ katkılı kompozit şeklinde sıralama ölçülmüş.
Characterization of Nanoparticle Enhanced Multifunctional Sandwich Composites Subjected to Space Radiation	2016	Epoksi+ %3 B, B ₄ C veya Gd	Nötron sönümlemede: B katkılı kompozit> B ₄ C katkılı kompozit>Gd katkılı kompozit>Epoksi Radyasyona maruz bırakılmadan önce numunelerin basma dayanımı; Gd katkılı kompozit hariç, epoksi numuneye göre hafif artış göstermiş. Radyasyona maruz bırakılan numunelerin basma dayanımı; B ₄ C katkılı kompozit >B katkılı kompozit>Epoksi>Gd katkılı kompozit

Literatürdeki bir diğer akademik çalışmada, Borasit olarak da isimlendirilen Magnezyum borat minerali içeren polietilen ve kütlece %10,20,30,40 B₄C hammaddeleri kompozit sentezlenmiştir. Deneylerde ortalama partikül boyutu 5 µm olan B₄C kullanılmıştır. Bu partikül boyutu FEPA partikül boyutu standartlarına göre F1000 ürününe denk gelmektedir. Hammadde karışımının infiltre edildiği köpük formu Nikel'den imal edilen kalıbın ve B₄C'nin yüzeyi yüzey işlemine tabi tutulmuştur. B₄C ve polietilen manyetik karıştırıcıda 15 dk karıştırılmıştır. Son aşamada karışım 170°C'de eritilmiş ve nikel köpüğün üzerine negatif basınç ile infiltre

edilmiştir. Karakterizasyon ve Monte Carlo simülasyon çalışması ile yapılan analizlerde; %20 B₄C içeren kompozitte basma dayanımı maksimum değere ulaşmıştır. Simülasyon sonucunda B₄C oranı artıkça nötron geçirgenlik oranının azaldığı tespit edilmiştir [45].

Başka bir deneysel çalışmada, epoksi reçine içerisine kütlece %10, 20, 30, 40, 50, 60 B₄C tozu eklenerek kompozitler sentezlenmiştir. Kullanılan B₄C'nin ortalama partikül boyutu 3.5 ve 18 µm olup, FEPA partikül boyutu standartlarına göre bu büyüklük F1200 ve 325F skalasına dahildir. Epoksi sertleştirici olarak 5 farklı çeşit kimyasal kullanılmıştır. Sentez esnasında epoksi reçine, B₄C ve diğer reçine sertleştiriciler silindir değirmen içinde öğütülmüş, karışımın ortalama partikül boyutu 80 µm'nin altına indirilmiştir. Karışıma 70°C veya 130°C'de 5 saat boyunca kütleme yapılmıştır. Sentezlenen epoksi yapıştırıcı film 300 mikron metreye ulaştığında radyasyon koruma etkisi en yüksek seviyeye çıkmıştır. Keten yağı ile modifiye edilmiş Polyamide reçine sertleştirici ile en iyi kesme dayanımlı numune sentezlenmiş olup kütlece %30 B₄C içeren film en yüksek çekme-kesme dayanımını sağlamıştır. SEM analizi ile %0-40 arası B₄C içeren numuneler incelenmiş, %30 B₄C içeren numunede B₄C dispersiyonu daha başarılı olarak gözlenlenmiştir. Dispersiyon dağılımının iyi olması sebebi ile mekanik mukavemetin de diğer numunelere göre daha yüksek çıktığı yorumu yapılmıştır [46]. Literatürde yer alan başka bir çalışmada epoksi reçine içerisine kütlece %5,10 ve 20 oranlarında B₄C ve kütlece %3 oranında nano kil katkılandırması yapılmıştır. Kullanılan B₄C'nin ortalama partikül boyutu 2 ve 6 µm olup, FEPA partikül boyutu standartlarına göre bu büyüklük F1200'e eşdeğerdir. Sentez sürecinden kısaca bahsedilecek olunursa; kil 4 saat boyunca 60°C'de kurutulmuştur. Sonrasında Epoksi ilave edilip 1000 rpm karıştırma hızında 2 saat boyunca karıştırılmıştır. Ultrasonik banyoda 15 dk süresince ortam sıcaklığında bekletilmiştir. Ardından B₄C ilave edilip 1 saat 1500 rpm'de karıştırılmış ve kürleyici eklenip 2 dk daha karıştırma adımına devam edilmiştir. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra tüm karışım silikon kalıba enjekte edilmiş ve 20°C'de 24 saat boyunca kürlenmiştir. Final kısımda numuneler kalıptan çıkarılmıştır. Yapılan karakterizasyon çalışmaları ile B₄C oranı artıkça numunelerin çekme mukavemetinin düştüğü Young modülünün ise arttığı kanıtlanmıştır. B₄C oranı artıkça nötron absorblama kesit alanının arttığı gözlemlenmiştir. Yapılan TGA analizi ile B₄C 'nin sistemde matriks olarak kullanılan epoksinin termal kararlılığını artırdığı gösterilmiştir [47].

Bir diğer deneysel çalışmada, parafin ve kütlece % 80.64, %83.87 ve %86 oranlarında B₄C kullanılmıştır. Kullanılan B₄C'nin ortalama partikül boyutu 975 ve 1150 µm olup, FEPA partikül boyutu standartlarına göre bu büyüklük F20'e denk gelmektedir. Karışım 40 Mpa hidrolik preste basılarak numunelere şekil verilmiştir. En düşük nötron geçirgenlik oranı 12.5 g B₄C ve 3 g parafinin kullanıldığı pelette ölçülmüştür. Bu kütle oranı %80.64 B₄C katkısı oranını ifade etmektedir, dolayısıyla B₄C oranı düştükçe nötron geçirgenlik oranının düştüğü sonucu çıkarılmaktadır [48.] Çizelge 2.3 'de özet halinde literatür detayları paylaşılmıştır [45-48].

Çizelge 2.4 : B₄C katkılı polimer kompozitleri literatürü özet tablosu.

Makale İsmi	Yayın Tarihi	Sentezlenen Malzeme	Sonuçlar
Boracic polyethylene/polyethylene wax blends and open-cell nickel foams as neutron-shielding composite	2018	Borasil(Magnezyum borat minerali) içeren polietilen ve B ₄ C	Basma dayanımı %20 B₄C kompozitinde maksimum değere ulaşmış. Simülasyon sonucunda B₄C oranı arttıkça nötron geçirgenlik oranı azalmış. Sentezlenen epoksi yapıştırıcı film 300 mikron metreye ulaştığında radyasyon koruma etkisi en yüksek seviyeye çıkmış. Kütlece %30 B₄C içeren film en yüksek çekme-kesme dayanımını sağlamış.
The design study of a new nuclear protection material	2011	Epoksi+ B ₄ C	Keten yağı ile modifiye edilmiş Polyamide reçine sertleştirici ile en iyi kesme dayanımlı numune sentezlenmiş. SEM ile %0-40 arası B₄C içeren numuneler incelenmiş, %30 B₄C içeren numunede dispersiyon daha başarılı olarak gözlemlenmiş. B₄C oranı arttıkça numunelerin çekme mukavemeti düşerken, Young modülü artış göstermiş. B₄C oranı arttıkça nötron absorblama kesit alanında artış belirlenmiş. TGA analizi ile B₄C 'nin epoksi termal kararlılığını artırdığı gösterilmiş.
Preparation and characteristics of epoxy/clay/B ₄ C nanocomposite at high concentration of boron carbide for neutron shielding application	2017	Epoksi+ B ₄ C +kil	B₄C oranı arttıkça nötron absorblama kesit alanında artış belirlenmiş. TGA analizi ile B₄C 'nin epoksi termal kararlılığını artırdığı gösterilmiş.
Characterization of boron carbide particles and its shielding behavior against neutron radiation	2013	Parafin+ B ₄ C	En düşük nötron geçirgenlik oranı 12.5 g B₄C ve 3 g parafinin kullanıldığı pelette ölçülmüş.

2.2 Seramik Katkılı PMMA Kompozitleri Literatürü

Bor karbür ile farklı polimer malzemelerinin incelemesinin yapılmasının yanı sıra ayrıca PMMA ile çeşitli seramik bazlı hammaddelerin farklı yöntemlerle karıştırılıp şekillendirildiği çalışmalar da incelenmiştir. PMMA odaklı bakılan bu çalışmalardan birinde, PMMA polimeri Ag, TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, SiC, nano boyutlu SiC ve Si₃N₄ malzemeleri ile katkılandırılarak kompozitler sentezlenmiştir. Çalışmada akrilik reçine ısı ile polimerize edilmiş. Akrilik reçine pres ile şekillendirildikten sonra 8 saat boyunca termostatik su banyosunda polimerize edilmiştir. Ardından 2 saat boyunca kaynatılmış ve oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Toz hammaddelerin daha güçlü bağ kurabilmesi için silanlaştırma işlemi yapılmıştır. Katkı malzemeleri PMMA içerisine eklenip karıştırılmış ve 1 saat boyunca fırında bekletilmiştir. Yapılan karakterizasyon çalışmaları ile termal iletkenlik ölçümü sonuçlarında tüm katkı maddelerinin termal iletkenliği artırdığı görülmüş ancak SEM Analizinde Si₃N₄, SiC ve Al₂O₃ tozlarının kompozit içerisinde daha homojen dağıldığı ve bu sebeple termal iletkenliği daha fazla artırdığı ölçülmüştür. Yapılan mekanik testte eğilme mukavemetinde SiC katkısı dışındaki diğer katkılar ile yapılan kompozit sentezlerinde düşüş görülmüştür. [49] SiC'nin katkılандığı başka bir çalışmada TGA, eğme mukavemeti ve yoğunluk ölçülmüş. Reaksiyon bağlı seramik kompozit tepkimesiyle yapılan bu çalışmada farklı partikül boyutlu SiC tozları arasından partikül boyutu daha küçük olan toz ile daha kolay sentez yapılmış [50].

PMMA polimerine SiC katkısının eklendiği başka bir çalışmada genel olarak, TGA analizi ile PMMA matrisine dolgu maddesinin katılmasının nanokompozitlerin termal kararlılığını arttırdığı gösterilmiştir. Yapılan FTIR ve XRF analizi ile PMMA ve SiC'nin iyi bir modifikasyon örneği olduğu ve PMMA'nın ışık geçirgenlik özellikliğinin daha da geliştiği ispatlandı [51]. Çizelge 2.5 'de literatür çalışmaları detaylıca aktarılmıştır [49-51].

Çizelge 2.5 : Seramik katkılı PMMA kompozitleri literatürü özet tablosu.

Makale İsmi	Yayın Tarihi	Sentezlenen Malzeme	Sonuçlar
Evaluation of thermal conductivity and flexural strength properties of poly (methyl methacrylate) denture base material reinforced with different fillers	2016	PMMA+ farklı katkıları: Ag, TiO ₂ , ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ , SiC, nano SiC, Si ₃ N ₄	Si ₃ N ₄ , SiC ve Al ₂ O ₃ tozlarını içeren numunelerin kompozit içerisinde termal iletkenliği daha fazla artırdığı görülmüş. Eğilme mukavemeti ölçümünde ise SiC hariç katkıları sonrası düşüş görülmüş.
Fabrication and characterization of reaction-bonded silicon carbide with poly (methyl methacrylate) as pore-forming agent	2012	PMMA+SiC	Yüksek yoğunluklu ve eğme mukavemetine sahip RBBC kompozitleri sentezlenmiş ve daha küçük partikül boyutlu SiC ile daha verimli tepkime gerçekleşmiş
Poly (Methyl Methacrylate)-SiC Nanocomposites Prepared Through in Situ Polymerization	2018	PMMA+SiC	TGA analizi ile PMMA matrisine dolgu maddesinin katılmasının nanokompozitlerin termal kararlılığını artırdığı gösterilmiştir.

2.3 Çalışmanın Özgünlüğü

PMMA (Polimetil metakrilat) ve Bor Karbür malzemelerini birleştirerek kompozit bir malzeme sentezi yapılması polimer-seramik bileşenli kompozitlere yeni bir katkı sağlayacak olup bu çalışmanın temel özgünlüğünü oluşturmaktadır. PMMA temel polimer malzeme grubunun termoplastik alt malzeme sınıfına dahildir. PMMA ışığı yüksek seviyede geçirgen ve hafif bir malzeme olmasının yanı sıra ultraviyole radyasyona karşı yüksek dirence sahiptir. Ancak polimer malzeme olması sebebiyle mekanik özellikleri çok yüksek olmayıp yüksek teknoloji içeren uygulamalarda uzun süreli kullanıma elverişli değildir [52].

Bu çalışma boyunca, PMMA'nın uzun süreli kullanılamamasına sebep olan mekanik özelliklerinin telafi edilebilmesi için aynı anda hem nötron soğurma hem de yüksek mekanik özelliklere sahip Bor karbür seramik malzemesi PMMA'ya katkı malzemesi olarak eklenerek PMMA matrisli kompozitler sentezlenmiştir. Kompozit sentezi boyunca ATRP (Atom transfer radikal polimerizasyon) metodu kullanılmıştır. Bu metot sayesinde polimerin molekül ağırlığı ve uç grup işlevselliği kontrollü biçimde

yönetilerek monomer olarak eklenen hammaddenin herhangi bir zaman kısıtı olmadan canlı polimerizasyon süreci ilerletilmiştir. Bu polimer sentezi yönteminde, monomer sistemde mevcut olduğu sürece herhangi bir zincir sonlandırması veya transferi olmaksızın polimer zinciri büyümektedir [53].

Bu yeni Bor Karbür- PMMA kompoziti eş zamanlı olarak radyasyondan korunma ve yüksek mekanik özellikleri birleştirerek uzay çalışmalarında kullanılabilecek yeni bir malzeme adayı olma kapasitesini içermektedir. Nano boyutlu Bor Karbür tozlarının farklı polimer ile birlikte kullanıldığı çalışmalar ve çalışmaların sonuçları literatürde yer almakta olup, bu çalışmada üretim maliyetini düşürmek ve endüstriyel uygulama alanını genişletmek amacıyla ortalama partikül boyutu mikron metre olan Bor karbür tozu çeşidinin kullanımı çalışmanın endüstriyel ölçeğe geçebilmesine sebep olabilecek faktörlerden biridir. Bu gelecek vadeden yeni malzeme uzay araçlarında ve uydu yapısal malzeme çeşitlerinde radyasyon kalkanı olarak da alternatif olarak kullanılabilecektir.



3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Yapılan tez çalışması kapsamında ATRP yöntemi ile sentezlenen, katkı maddesi miktarı kütlece %15-%60 oranında değişen Bor karbür içeren PMMA/B₄C polimer kompozitleri karakterizasyonu yapılmıştır. Deneyler boyunca kullanılan farklı partikül boyutuna sahip B₄C toz hammaddelerinin karakterizasyon çalışmaları kapsamında ise XRD, FT-IR, RAMAN, temas açısı ölçümü, SEM, TGA ve DSC analizleri yapılmıştır.

3.1 B₄C Katkılı PMMA Kompoziti Sentez Rotası

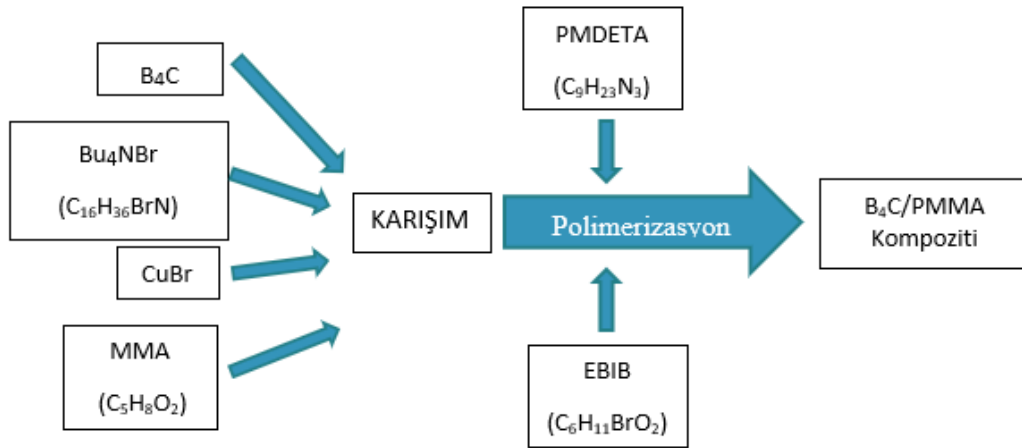
PMMA-B₄C kompozit sentezi rotasının şematik diyagramı Şekil 3.1'de ve kompozit sentezi rotasının fotoğraflar ile gösterimi Şekil 3.2'de mevcuttur. Kompozit sentez rotası beş farklı adımdan oluşmaktadır. Bu adımlar sırasıyla hammadde tartımı, karıştırma, döküm, vakumalama ve kalıptan çıkarmadır.

3.1.1 Katı hammaddelerin tartımı

Bor karbür PMMA kompozitini sentezlemek için ilk adım olarak Argon gazı akışı altında bir AtmosBag içinde katı ve sıvı hammaddelerin tartımı yapıldı. Atmosbag içerisinde katı ham maddeler tartılmadan önce vakum pompası ile içerideki mevcut hava çekilmiştir, ardından saf Argon gazı ile Atmosbag doldurulmuştur. Katı tartım adımında sırasıyla Bor karbür, sentez esnasında çözücü görevi olan Bu₄NBr ve katalizör olarak görev alan CuBr tartılmıştır. Yapılan deneyler boyunca üç farklı partikül boyutunda bor karbür tozu kullanılmıştır. Tozların (D50) ortalama partikül boyutları 3 µm, 25 µm ve 120 µm'dir. Azalan partikül boyutuna göre B₄C-1, B₄C-2 ve B₄C-3 olarak ifade edildiler. Bu farklı partikül boyutlu bor karbür tozları, farklı konsantrasyonlarda, çözücü görevi olan Bu₄NBr ve katalizör olarak görev alan CuBr ile beraber tartımı yapıldıktan sonra bir tüpe ilave edildi. Katı tartım bittikten sonra tüp tıpa ile kapatılmıştır ve ardından parafilm ile tıpanın etrafı sarılarak tüp içerisine hava girmesi engellendi.

3.1.2 Sıvı hammaddelerin tartımı

Farklı bir Atmos-Bag içerisinde sıvı tartımlar da tamamlandı. Katı tartımın yapıldığı Atmos-bag içerisinde alınan tüp diğer Atmos-Bag'e alındıktan sonra vakum pompası ile içerideki mevcut hava çekilmiştir, ardından saf Argon gazı ile Atmosbag doldurulmuştur. Sıvı hammadde tartımlarında da katı hammadde tartımları ile aynı prosedür uygulandı. Sıvı tartımı esnasında tüp içerisine sırası ile monomer olarak Metil metakrilat (MMA), Pentametil dietilen triamin (PMDETA) ve EBIB (Etil-2-bromoizobütirat) eklenmiştir. Pentametil dietilen triamin (PMDETA) düşük maliyetli ATRP ligandı olarak kompozit sentezine eklenmiştir. EBIB ise polimerizasyon işleminin sıcaklık kontrolünü sağlamak için başlatıcı olarak tüpe ilave edilmiştir. Sıvı ve katı hammaddeleri kolayca karıştırmak için tüpün içine manyetik balık karıştırıcı konulmuştur. Tüp Atmosbag'den çıkarılmadan önce açık olan ağzına balon geçirilmiş ve ardından tüp içerisine hava girişini engellemek amacıyla parafilm ile tüpün etrafı çevrelenmiştir.



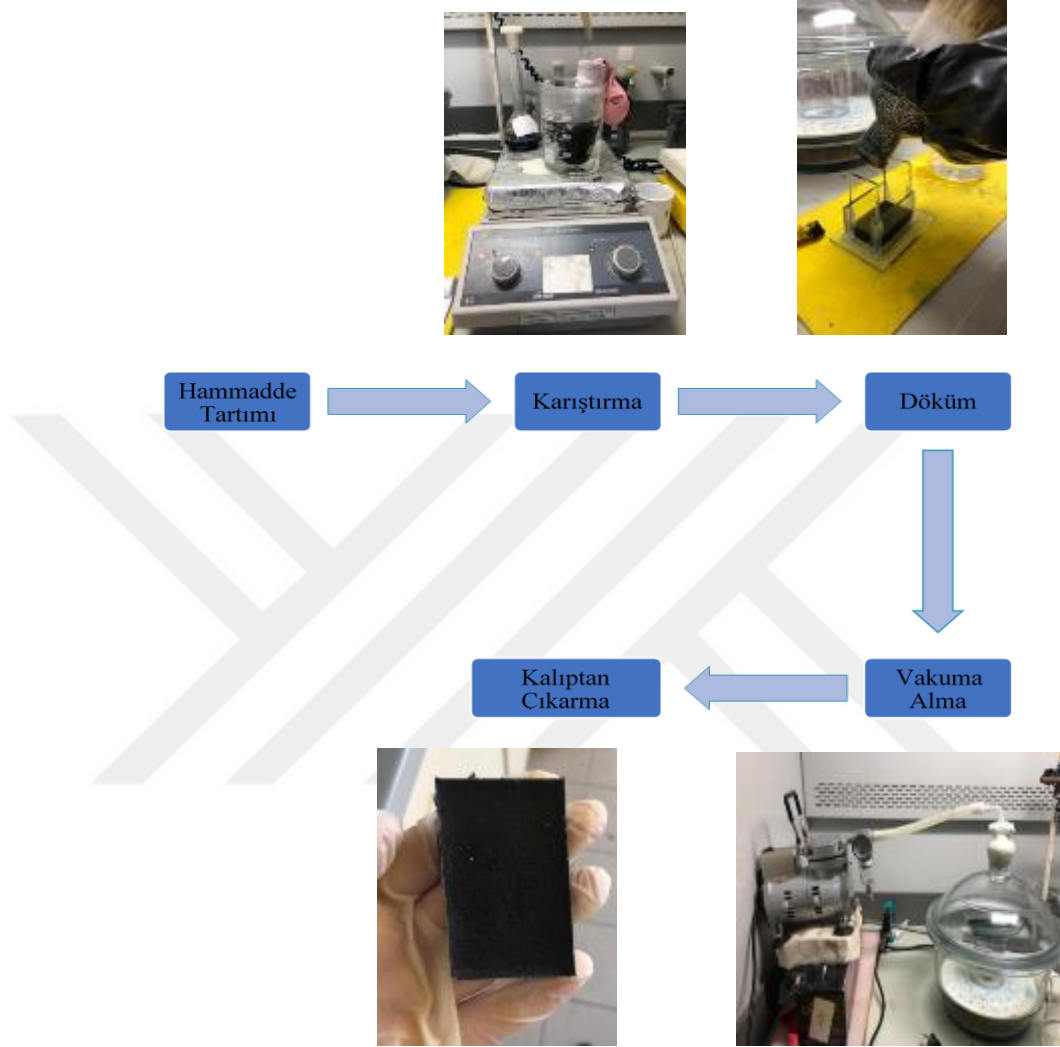
Şekil 3.1 : B₄C katkılı PMMA kompozit sentezinin şematik gösterimi.

3.1.3 Hammaddelerin karıştırılması ve numune dökümü

Tüp beher içerisine alınarak manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilmiş ve tüpün konulduğu beher içerisine 80-90 °C sıcaklığa sahip sıcak su eklenmiştir. Böylelikle polimer kürlleme işlemi başlatılmıştır. Manyetik karıştırıcı üzerindeki tüp içerisinde karışımın yeterli süre boyunca karışmasının ardından numuneler bir kalıba dökülmüştür.

Karıştırma süreleri karışımın viskozitesi ve tüp içerisindeki hareketi gözlemlenerek belirlenmiştir. Dolayısıyla yeterli karıştırma süresi yüzdece Bor karbür oranına göre

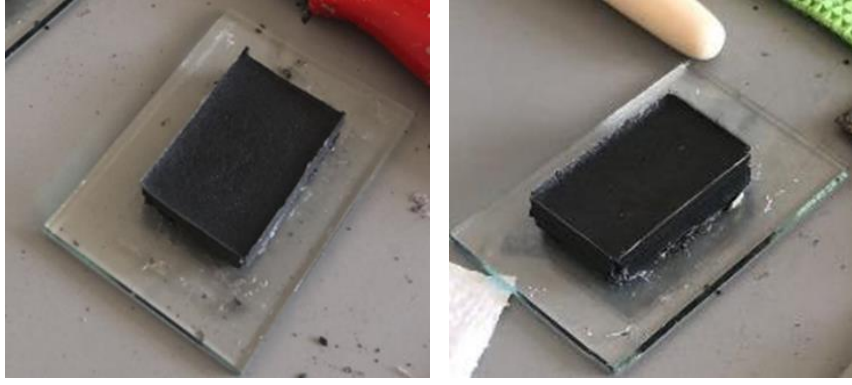
değişkenlik göstermiştir. Yeterli karıştırma işlemi sonrası numuneler cam kalıplara dökülmüştür. Cam kalıplar benzer ebatlardaki cam parçaların silicon tabancası ile birleştirilmesi ile elde edilmiştir.



Şekil 3.2 : B₄C katkılı PMMA kompozit sentezi rotasının fotoğraflar ile gösterimi.

3.1.4 Vakumlama ve kalıptan çıkarma

Dökümü tamamlanan numuneler desikatör içerisinde oda sıcaklığında 1 saat boyunca vakum pompası yardımı ile vakum altına alınmıştır. Böylelikle numune içerisinde sıkışan havanın uzaklaştırılması sağlanmıştır. Vakum altına alınan numunelerin konulduğu desikatör kapağı parafilm ve bant yardımı ile çevrelenerek desikatör içerisine hava girmesi engellenmiştir. Yeterli süre desikatör içinde kurumaya bırakılan numunelerin katılaşmasının tamamlanıp tamamlanmadığı yüzeyine dokunularak belirlenir ardından silikon ile yapılmış cam kalıp dikkatlice çıkarılır. Şekil 3.3’de numunelerin kalıptan çıkarılma anı gösterilmiştir.



Şekil 3.3 : Soldan sağa %60 ve %50 B₄C-1 katkılı PMMA kompozit numunelerinin cam kalıptan çıkarılma anı.

3.2 Kompozit Sentezinin Parametreleri

Katı hammaddelerden Bor Karbür Çizelge 3.1’de özetlenen yüzdece kütle oranına göre katı-sıvı karışıma eklenmiştir. Bor Karbür harici katı ve sıvı hammaddeler her denemede aynı miktarda karışıma eklenmiştir. Deneyler boyunca sadece Bor Karbür’ün yüzdece kütle oranı değiştirilmiştir. Karıştırma süresi, kompozitin katılaşmasını anlamak için çok önemli bir parametredir. Karıştırma aşaması gereğinden fazla sürerse, tüp içerisinde fazla katılaşan karışım döküm işlemi gerçekleştirilemeden tüp içerisinde donup kalabilmektedir. Yapılan 31 tane deney Çizelge 3.1’de detaylıca özetlenmiştir. içerisinde deney parametreleri; bor karbür tipleri, yüzde kütle oranı ve karıştırma süresi olacak şekilde gruplandırılmıştır. Ayrıca her bir Bor Karbür çeşidi ile yapılan deneyler 3 farklı tablo içerisinde aynı deney parametreleri gruplandırılarak özetlenmiştir. Böylelikle tüm Bor Karbür çeşitleri ile yapılan deneyler tek bir tablonun yanı sıra ayrı alt tablolar ile de detaylıca aktarılmaya çalışılmıştır.



Şekil 3.4 : Kütlece %35,%38,%40,%50 ve %60 B₄C içeren kompozitler.

Deneyler boyunca sadece Bor Karbür'ün yüzde kütle oranı değiştirildiği için Şekil 3.4, Şekil 3.5 ve Şekil 3.6'da B₄C-1, B₄C-2 ve B₄C-3 tozu ile sentezlenen numuneler içerdikleri yüzde B₄C oranına göre isimlendirilmiştir.



Şekil 3.5 : Kütlegece %40 ve %50 B₄C -2 tozu içeren kompozitler.



Şekil 3.6 : Kütlegece %15,%18 ve %50 B₄C-3 tozu içeren kompozitler.

3.3 B₄C Katkılı PMMA Kompozit Sentezi Boyunca Yapılan Çıkarımlar

Bor karbür partikül boyutu küçüldükçe kompozit içerisine Bor karbür entegrasyonun kolaylaştığı tahmin edilmektedir çünkü Bor karbür partikül boyutu küçüldükçe karıştırma süresinin azaldığı yapılan deneyler boyunca gözlemlenmiştir. Savunma sanayi endüstrisindeki kompozit zırh uygulamalarında, havacılık ve nükleer

uygulamalarda düşük partikül boyutlu Bor karbür tozu çeşitleri kullanılmaktadır ve bu toz çeşidinin maliyeti büyük partikül boyutlu Bor karbür tozlarına göre daha yüksektir. Ancak bu çalışmada büyük partikül boyutlu Bor karbür tozlarının Bor karbür-PMMA kompozitinin sentezi aşamasında hammadde karıştırma süresini düşürmesi sebebiyle, büyük boyutlu ve düşük maliyetli Bor karbür tozu çeşitleri kompozit sentezi açısından tercih edilebilir bir kullanım sağlamak ve kompozit sentezini maliyet açısından düşürmekte. Sonuç olarak büyük partikül boyutlu Bor karbür tozları kompozit sentezinin endüstriyel boyutta yapılabilmesi için önemli bir avantaj sağlamaktadır.

Çizelge 3.1 : Yapılan tüm deneyler ve sonuçları.

Tarih	B ₄ C Çeşidi	Kütlece %B ₄ C	Karıştırma süresi (Saat)	Sonuçlar
19.10.2021	B ₄ C -3	10	1.5	Katılma gözlenmedi
26.10.2021	B ₄ C -3	10	7	Katılma gözlenmedi
09.11.2021	B ₄ C -2	20	8	Katılma gözlenmedi
16.11.2021	B ₄ C -1	40	3	Katılma gözlenmedi
16.11.2021	B ₄ C -1	60	3	Katılma gözlenmedi
23.11.2021	B ₄ C -1	60	0.5	Katılma gözlendi
23.11.2021	B ₄ C -1	50	0.5	Katılma gözlendi
02.12.2021	B ₄ C -1	40	1	Katılma gözlendi
13.12.2021	B ₄ C -1	30	11.5	Katılma gözlenmedi
13.12.2021	B ₄ C -1	15	13	Katılma gözlenmedi
15.12.2021	B ₄ C -2	40	3	Katılma gözlenmedi
15.12.2021	B ₄ C -3	40	6	Katılma gözlenmedi
24.12.2021	B ₄ C -1	38	1.2	Katılma gözlendi
24.12.2021	B ₄ C -1	35	1.5	Katılma gözlendi
31.12.2021	B ₄ C -2	50	2.25	Katılma gözlendi
07.01.2021	B ₄ C -3	60	0.25	Katılma gözlenmedi
04.02.2022	B ₄ C -3	50	2.25	Homojen katılma gözlenmedi
11.02.2022	B ₄ C -3	25	6	Katılma gözlendi
11.02.2022	B ₄ C -3	15	6	Katılma gözlendi
24.02.2022	B ₄ C -3	20	6	Desikatörde bekletildi, katılma görülmedi
24.02.2022	B ₄ C -3	10	6	Desikatörde bekletildi, katılma görülmedi
03.03.2022	B ₄ C -3	13	5	Desikatörde bekletildi, katılma görülmedi
03.03.2022	B ₄ C -3	18	5	Katılma gözlendi
17.03.2022	B ₄ C -2	25	5	Katılma gözlenmedi
17.03.2022	B ₄ C -2	30	5	Katılma gözlenmedi
24.03.2022	B ₄ C -2	35	5	Desikatörde bekletildi, katılma görülmedi
24.03.2022	B ₄ C -2	45	5	Desikatörde bekletildi, katılma görülmedi
31.03.2022	B ₄ C -1	39	5.75	Katılma gözlendi
31.03.2022	B ₄ C -1	37	5.75	Desikatörde bekletildi, katılma görülmedi
07.04.2022	B ₄ C -1	37	0.9	Katılma gözlendi
07.04.2022	B ₄ C -3	17	4.5	Desikatörde bekletildi, katılma görülmedi

Yapılan deneyler boyunca kullanılan en düşük partikül boyutlu Bor karbür çeşidi kompozite kütle yüzde miktarı büyük partikül boyutlu Bor karbür çeşitlerine göre daha düşük miktarlarda entegre edilebilmiş ancak karıştırma süresi daha uzun olup, karıştırma sürecinin sonunda dahi katılaşma gözlenmemektedir. Bu sebeple en düşük partikül boyutu ile yapılan sentezlerde cam kalıp yerine kapalı cam kaplara döküm yapılmış ve kap içerisinde katı-sıvı karışımın katılaşmaya devam etmesi beklenmiştir. Özet olarak söylemek gerekirse; karıştırma süresinin düşük olması için büyük partikül boyutlu Bor karbür çeşitleri, yüzdece Bor karbür miktarının düşük seviyelerde tutulabilmesi için ise küçük partikül boyutlu Bor karbür çeşitlerinin kullanılması Bor karbür- PMMA kompozitinin sentezlenebilmesi için uygundur.

Deneyler aşamasında kullanılan 120 µm partikül boyutuna sahip B₄C-1 tozu ile yapılan deneyler aşağıda Çizelge 3.2’de özetlenmiştir.

Çizelge 3.2 : B₄C-1 Tozu ile Yapılan Deneyler.

Tarih	B ₄ C Çeşidi	Kütlece %B ₄ C	Karıştırma süresi (Saat)	Sonuçlar
16.11.2021	B ₄ C -1	40	3	Katılaşma gözlenmedi
16.11.2021	B ₄ C -1	60	3	Katılaşma gözlenmedi
23.11.2021	B ₄ C -1	60	0.5	Katılaşma gözlemedi
23.11.2021	B ₄ C -1	50	0.5	Katılaşma gözlemedi
02.12.2021	B ₄ C -1	40	1	Katılaşma gözlemedi
13.12.2021	B ₄ C -1	30	11.5	Katılaşma gözlenmedi
13.12.2021	B ₄ C -1	15	13	Katılaşma gözlenmedi
24.12.2021	B ₄ C -1	38	1.2	Katılaşma gözlemedi
24.12.2022	B ₄ C -1	35	1.5	Katılaşma gözlemedi
31.03.2022	B ₄ C -1	39	5.75	Katılaşma gözlemedi
31.03.2022	B ₄ C -1	37	5.75	Katılaşma gözlenmedi
07.04.2022	B ₄ C -1	37	0.9	Katılaşma gözlemedi

Deneyler aşamasında kullanılan 25 µm partikül boyutuna sahip B₄C-2 tozu ile yapılan deneyler aşağıda Çizelge 3.3’de özetlenmiştir.

Çizelge 3.3 : B₄C-2 Tozu ile Yapılan Deneyler.

Tarih	B ₄ C Çeşidi	Kütlece %B ₄ C	Karıştırma süresi (Saat)	Sonuçlar
09.11.2021	B ₄ C -2	20	8	Katılaşma gözlenmedi
15.12.2021	B ₄ C -2	40	3	Katılaşma gözlemedi
31.12.2021	B ₄ C -2	50	2.25	Katılaşma gözlemedi
17.03.2022	B ₄ C -2	25	5	Katılaşma gözlenmedi
17.03.2022	B ₄ C -2	30	5	Katılaşma gözlenmedi
24.03.2022	B ₄ C -2	35	5	Desikatörde bekletildi, katılaşma görülmedi
24.03.2022	B ₄ C -2	45	5	Desikatörde bekletildi, katılaşma görülmedi

Deneyler aşamasında kullanılan 3 µm partikül boyutuna sahip B₄C-3 tozu ile yapılan deneyler aşağıda çizelge 3.4’de özetlenmiştir.

Çizelge 3.4 : B₄C-3 Tozu ile Yapılan Deneyler.

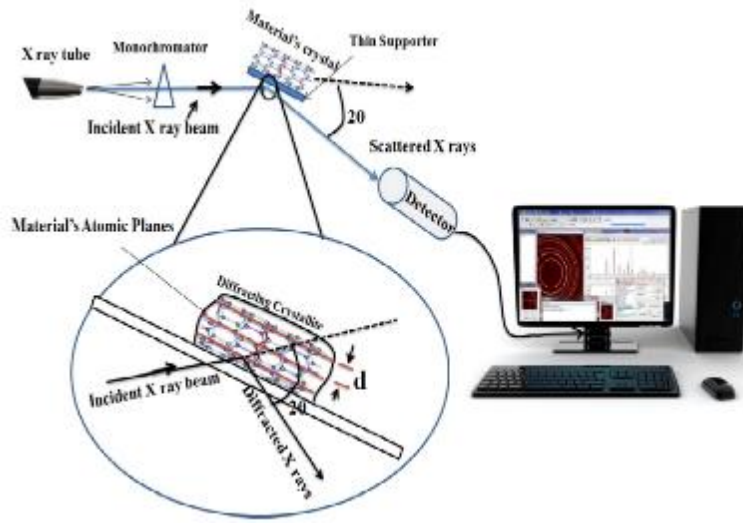
Tarih	B ₄ C Çeşidi	Kütlece %B ₄ C	Karıştırma süresi (Saat)	Sonuçlar
19.10.2021	B ₄ C -3	10	1.5	Katılma gözlenmedi
26.10.2021	B ₄ C -3	10	7	Katılma gözlenmedi
15.12.2021	B ₄ C -3	40	6	Katılma gözlenmedi
07.01.2022	B ₄ C -3	60	0.5	Katılma gözlenmedi
04.02.2022	B ₄ C -3	50	2.25	Homojen katılma gözlenmedi
11.02.2022	B ₄ C -3	25	6	Katılma gözlendi
11.02.2022	B ₄ C -3	15	6	Katılma gözlendi
24.02.2022	B ₄ C -3	20	6	Desikatörde bekletildi, katılma görülmedi
24.02.2022	B ₄ C -3	10	6	Desikatörde bekletildi, katılma görülmedi
03.03.2022	B ₄ C -3	13	5	Desikatörde bekletildi, katılma görülmedi
03.03.2022	B ₄ C -3	18	5	Katılma gözlendi
07.04.2022	B ₄ C -3	17	4.5	Desikatörde bekletildi, katılma görülmedi

3.4 X-ışını Kırınımı (XRD) Analizi

Farklı partikül boyutuna sahip B₄C-1, B₄C-2 ve B₄C-3 tozlarının kristal yapısı ve karakteristik özellikleri hakkında bilgi sahibi olabilmek amacıyla X-ışını Kırınımı (XRD) analizi yapılmıştır. XRD cihazı moleküler ve kristal yapıların atomlarının uzayda konumlandığı koordinat sistemine bağlı olarak latis parametrelerinin karakteristik farklarının ayırt edilmesi prensibine dayanır. X-ışını grubuna dahil olan monokromatik X-ışını demetinin malzeme üzerine belirli θ açısıyla gönderilmesiyle ışınların malzeme içerisinde kırılarak yayılmasına bağlı olarak difraksiyon desenleri oluşur. Bu difraksiyon desenleri bahsi geçen latis parametresi ile direkt olarak ilişkilidir. Her malzemenin, kırılan ışınları referans veri tabanı ile karşılaştırarak malzemeyi tanımlayabilen ve sadece o malzemeye ait tolan benzersiz bir kırınım ışını vardır. Bu analiz yöntemi ile malzeme içerisinde hangi faz, element veya bileşik olduğu saptanabilir, Analiz sonucunda kalitatif bir sonuç elde edilir yani malzeme içerisinde tespit edilen bileşenlerin kütlece malzeme içerisindeki yüzdeleri hakkında herhangi bir bilgi edilemez. Şekil 3.7’de XRD cihazının temel prensibi resim ile aktarılmıştır [54].

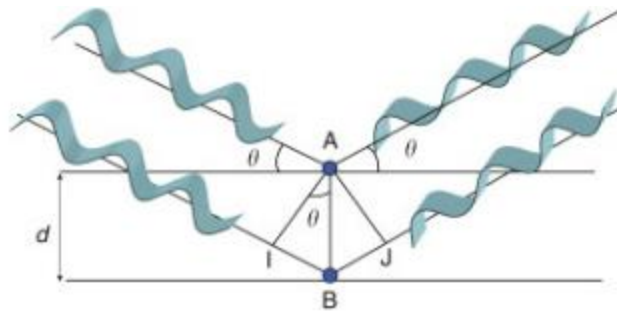
Bu analizde X-ışını oluşturabilmek için 40 kV gerilim ve 40 mA akım değerlerinde çalışılmıştır. Partikül tozlar üzerine tarama açısı 10° ve 90° aralığı boyunca 5° farklarla

X-ışını gönderilmiştir. X-ışınlarının kırınımı ve yansıması ise Bragg yasası ile açıklanmaktadır.



Şekil 3.7 : XRD Analizinin temel prensibinin şematik gösterimi.

Bragg yasası, kırınımlı bir ışının gözlemlenebileceği basit koşulun detaylarının izahatını yapmaktadır. Figür 18 'de d aralığına ve h, k, l indislerine sahip paralel latis atom düzlemlerine geliş açısı θ olan paralel X-ışınları demetinin geliş gösterilmektedir. Kafes düzlemleri bir ayna gibi davranarak X-ışınlarının düzlemlerin arasındaki d mesafesine bağlı olarak aynı açı ile yansıtmaktadır. Şekil 3.8'de bu fenomen gösterilmiştir [55]. Aşağıda denklem 3.1'de λ , malzeme yüzeyine gönderilen X-ışınının dalga boyu, d ise kristal katmanlarının arasındaki mesafe, θ X-ışınının saçılma düzlemi ile arasındaki açı ve n bir tamsayı olup, Bragg yasası olarak adlandırılmaktadır [56]. Denklemden anlaşılacağı üzere gelen X-ray ışının dalga boyu ve tamsayı çarpımı latis düzleri arasındaki d mesafesinin, X-ışınları kırınımı sonrası geri yansıyan ışınların paralel latis düzlemlerini kestiği açı ile çarpımının iki katına eşittir.



Şekil 3.8 : Malzeme yüzeyine gönderilen X-ray ışınının kırınımı.

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (3.1)$$

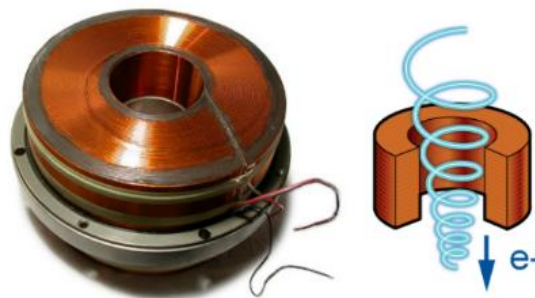
3.5 SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Analizi

Mikroskoplar ışın ve electron mikroskobu olmak üzere temelde ikiye ayrılmaktadır. Işık mikroskobu son iki yüzyıldır adından anlaşıldığı üzere görünür ışık bölgesine dahil ışık çeşidi ve lensler kullanılarak numunelerin büyütülmesi ve görüntü alınması prensibine dayanır. Optik mikroskopda büyütme oranı 400-1000X olarak yapılabilmektedir. Günümüzün daha yüksek teknoloji ürünleri olan elektron mikroskoplarında ise numune yüzeyine elektronlar gönderildikten sonra numuneden yansıyarak açığa çıkan farklı elektron ve ışınların toplanarak görüntü elde edilmesi prensibine dayanır. SEM mikroskobunda yer alan bileşenler: elektron tabancası, elektron detektörü, elektromanyetik lens, tarama bobinleri, elektronları iki veya daha fazla elektromanyetik lensden geçirmek için kullanılan sütun olarak sıralanabilir. Elektron tabancası numuneye gönderilecek elektronların üretimi için kullanılır. Şekil 3.9 ve 3.10'da SEM cihazı parçalarından bazıları paylaşılmıştır [57].



Şekil 3.9 : Elektron tabancası.

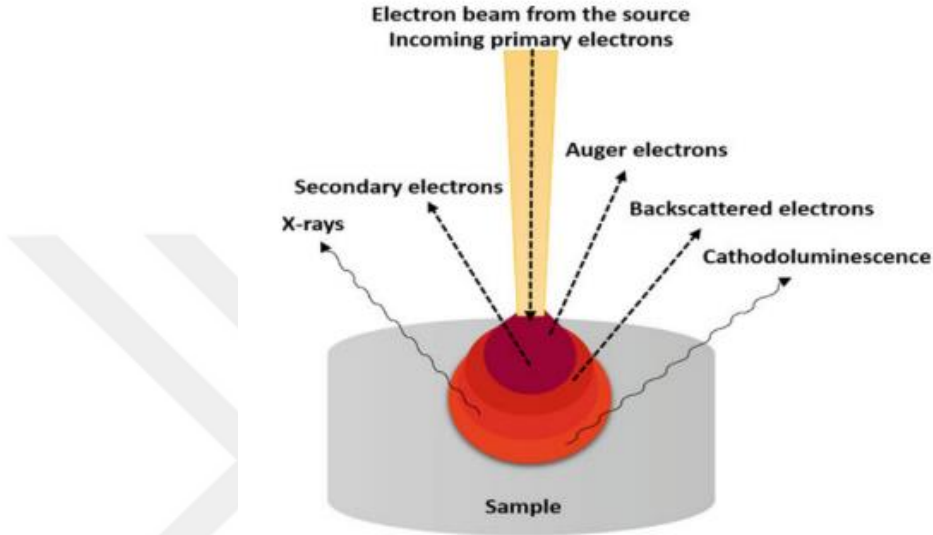
Üretilen elektronlar sırasıyla elektronların saçılmadan numune yüzeyine ulaşabilmesi için yoğunlaştırıcı lenslerden, saptırma bobininden ve final lensten geçerek numune yüzeyine ulaşır.



Şekil 3.10 : Elektromanyetik lensler.

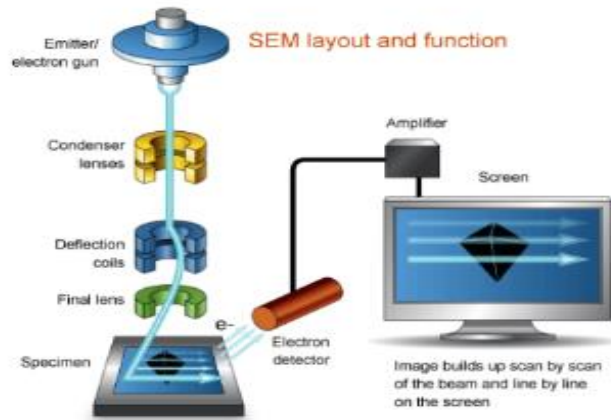
Numune, SEM'de yüksek enerjili elektron ışınına maruz bırakılarak malzemenin topoğrafyası, morfolojisi, bileşimi, tanelerin oryantasyonu ve kristalografik bilgileri

elde edilmektedir. Bu bilgilerin elde edilmesi numuneden yansıyan farklı türdeki elektronların ve ışınların analizi yapılarak sağlanmaktadır. SEM mikroskobunda büyütme oranı 3000000X değerine kadar ulaşabilmektedir. Numune yüzeyine elektronlar gönderildiğinde aşağıdaki şekil 3.11’de görüldüğü gibi X-ray, ikincil elektron, Auger elektron, geri saçılan elektron ve katodoluminesans açığa çıkmaktadır. Bu farklı tür ışın ve elektronlar farklı detektörler ile toplanmaktadır [58].



Şekil 3.11 : Elektronların numune ile etkileşimi ve numuneden yayılan sinyaller.

Sinyaller, gerekli görüntüyü oluşturmak için bilgisayar tarafından manipüle edilen elektron toplayıcılar tarafından toplanır. Toplanan bu elektron ve ışın demetleri tek tek taranarak numune görüntüsü piksel piksel oluşturulur. X-ışınları, ikincil ve geri saçılan elektronlardan alınan farklı enerjideki sinyaller yüzeyin tam bir topografyasının oluşturulabilmesini sağlamaktadır [59]. Şekil 3.12’de SEM cihaz bütünü şematik olarak verilmiştir [57].



Şekil 3.12 : SEM cihazı bileşenlerinin tümü.

3.6 Temas Açısı Ölçümü

Günümüzde yüzey işleme teknolojileri çok farklı kaplama uygulamaları içermektedir. Bunlara örnek olarak kimyasal buhar biriktirm (CVD), fiziksel buhar biriktirme (PVD) elektrolit kaplamalar temel başlıklar olarak verilebilir. Yapılan kaplamalar sonrası veya malzemenin yüzeyinin doğal oluşumuna göre yüzeyler hidrofilik veya hidrofobik olabilmektedir. Ayrıca giderek önemi artan nanoteknoloji uygulamalarında maddeyi kontrol etmek giderek kolaylaşmaktadır [60]. Nanoteknolojinin potansiyel uygulamalarından biri ise süperhidrofobik veya süperhidrofobik yüzeylerin gelişimidir. Yüzeylerin bu özelliğine bağlı olarak hidrofilik yüzeyler su ile temas ettiğinde su yüzeye yayılmakta iken hidrofobik yüzeylerde su malzeme yüzeyi üzerinde yayılmadan kalabilmektedir. Doğada hidrofobik yüzeylere en güzel örnekler lotus çiçeği ve suya batmadan yürüeyebilen su böceği olarak verilmektedir.Şekil 3.13’de resimler ile bu kavram anlatılmıştır [61].



Şekil 3.13 : Lotus yaprağı ve su böceği.

Temas açısı ölçümü yapılacak yüzeyin düzgün veya ideal olmasına bağlı olarak temas açısı ölçüm yöntemleri farklılaşmaktadır. Düzgün yüzeyler için su damlası profili, su damlası boyutu, Wilhelmy metot, dikey plakada kılcal yükselme metot ve mikroskopik yöntemler mevcuttur. Düzgün olmayan yüzeyler için ADSA-D (Eksenel damla şekli analiz profili) ve parçacıklar için kılcal penetrasyon yöntemi uygulanabilmektedir [62].

Bu tez çalışmasında Bor karbür tozlarının bu yüzey özelliğini belirleyebilmek için boraks katkılı olarak sentezlenen Boraks-PMMA kompozitleri yüzeyi düzgün ve ideal kabul edilerek su damlası profili ölçüm yöntemi seçilmiştir. Boraks katkılı kompozitler ve B₄C tozu çeşidi aynı poşet içerisinde konularak karıştırılmış ve ardından kompozit yüzeyinde kalan tozların temas açısı ölçümü yapılmıştır. Her bir poşet

içerisine 4 gr Bor karbür tozu eklenmiştir. Karıştırma işlemi bir dakika boyunca yapılmıştır.



Şekil 3.14 : Soldan sağa sırasıyla %2, 7.5 ve 10 boraks katkısı içeren Boraks-PMMA kompozitleri.



Şekil 3.15 : Soldan sağa sırasıyla B₄C-2 ve B₄C-3 tozlarını içeren poşet ve karıştırma işlemi resimleri.

Temas açısı ölçümü esnasında numune yüzeyine su damlatılarak numune yüzeyi ile suyun yaptığı açı ölçülmüştür. Kısacası su damlası profilinin fotoğrafları çekilerek yüzey ile yaptığı açı belirlenmiştir.



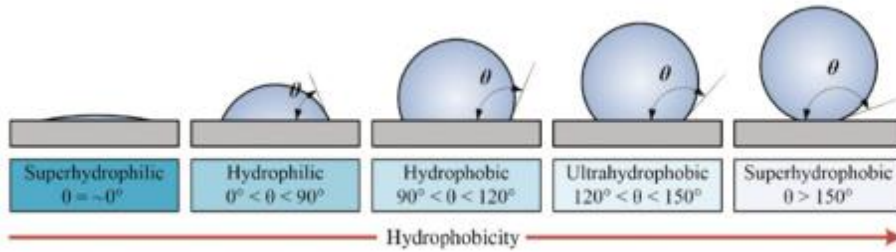
Şekil 3.16 : Karıştırma işlemi sonrası Boraks-PMMA kompozit yüzeyi.

Temas açısı ölçüm cihazına yerleştirilen numune yüzeyine bir damla su damlatılarak yüzey fotoğrafı numunenin yüzüğüyle 90° açı yapacak şekilde kesit alınarak çekilmektedir. Bilgisayara aktarılan fotoğraf üzerinden cihaz temas açısı değerini vermektedir. Şekil 3.17’de cihazın fotoğrafı paylaşılmıştır [63].



Şekil 3.17 : Temas Açısı ölçüm cihazı.

Hidroforik yüzeylerde temas açısı 90° ’den büyük olurken, hidrofilik yüzeylerde bu değer $0-90^\circ$ derece arasındadır. Bunun sebebi ise hidrofilik yüzeylerin suyun yüzeyde yayılmasına müsade etmesine karşılık hidroforik yüzeylerde tam tersi durumun geçerli olması gösterilmektedir. Temas açısı değeri ve yüzeydeki damla duruşu arasındaki ilişki Şekil 3.18’de gösterilmiştir [64].



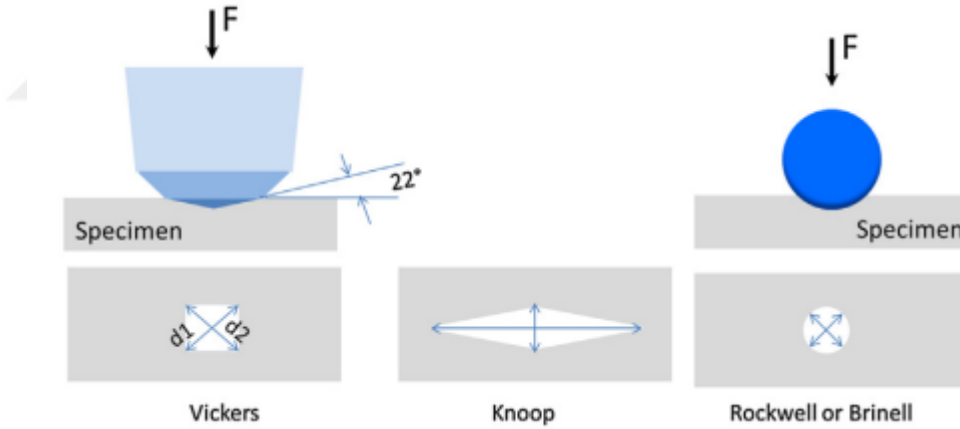
Şekil 3.18 : Temas açısı ve hidroforik-hidrofilik yüzeyler arasındaki ilişki.

3.7 Sertlik Ölçümü

Malzemelerin önemli mekanik özelliklerinden biri olan sertlik malzemenin üzerinde stress uygulandığın şekil değiştirmesine karşı gösterdiği direnci ifade etmektedir. Malzeme grupları kimyasal içeriğine ve üretilme yöntemine bağlı olarak çok fazla çeşitlilik gösterdiği için; malzemeleri sertlik özellikleri açısından kıyaslayabilmek adına farklı yükler altında ve farklı şekle sahip indentörler aracılığıyla çeşitli birimlerde sonuçlar elde edilmesini sağlayacak ölçüm cihazları geliştirilmiştir. Örneğin mekanik dayanımı diğer malzeme gruplarına göre görece daha düşük olan

polimerler için Shore sertlik testi uygulanırken, mekanik dayanımı daha yüksek olan seramik benzeri malzemelerde Rockwell sertlik ölçümü yapılmaktadır. Bunun dışında Vickers, Knoop ve Brinell biriminde yapılan sertlik ölçümleri de mevcuttur. Sertlik ölçüm yöntemleri, elmastan ya da çelikten üretilen piramit, koni ya da küre şeklindeki uçların sertliği ölçülecek malzemeye batırılması prensibiyle çalışmaktadırlar. Uçların malzemeye batma derinliği ve oluşan izin büyüklüğü sertlik değerinin hesaplanmasını ve belirlenmesini sağlamaktadır. Yumuşak malzemelerde ucun battığı derinlik daha fazla ve bıraktığı iz daha geniştir. Sert malzemelerde ise iz daha küçük ve derinlik daha azdır.

Sertlik ölçüm yöntemleri mikrosertlik ve makrosertlik ölçümü yapılması özelliğiyle iki kategoriye ayrılmıştır. Mikro sertlikte 1 kg ve üzerinde kuvvet uygulanırken mikrosertlik 1 kg'dan küçük yükler uygulanarak ölçüm yapılmaktadır. Rockwell, Brinell ve Vickers makrosertlik ölçüm metodu iken, Knoop ve Vickers'ın elmas ucu ile mikrosertlik ölçümü yapılabilmektedir. Sertlik ölçüm cihazından kullanılan uçların şematik görüntüsü Şekil 3.19'da verilmiştir [65].



Şekil 3.19 : İndentör şekilleri ve numune üzerindeki izleri: Vickers, Knoop, Rockwell ve Brinell.

Bu çalışmada sentezlenen kompozitler için Rockwell R biriminde ölçüm yapılmıştır. Rockwell metodunda elmas uç veya çelik top indenter kullanılabilirken, bu çalışmada Rockwell R birimi ölçümü için 60 kgf yük uygulanarak çelik top ile sertlik değeri ölçülmüştür. Rockwell ölçümü için kullanılan farklı uç ve yüklerin hangi Rockwell birimi ölçümünde kullanıldığı aşağıdaki Çizelge 3.5'de özetlenmiştir [66].

Çizelge 3.5 : Rockwell sertlik ölçekleri.

Ölçü sembolü	Uygulanan Kuvvet(kgf)	İndentör şekli	İndentör geometrik ölçüsü (mm)
A	60	Elmas	-
D	100	Elmas	-
E	100	Çelik top	3.175
F	60	Çelik top	1.588
G	150	Çelik top	1.588
H	60	Çelik top	3.175
K	150	Çelik top	3.175
L	60	Çelik top	6.350
M	100	Çelik top	6.350
P	150	Çelik top	6.350
R	60	Çelik top	12.70
S	100	Çelik top	12.70
V	150	Çelik top	12.70

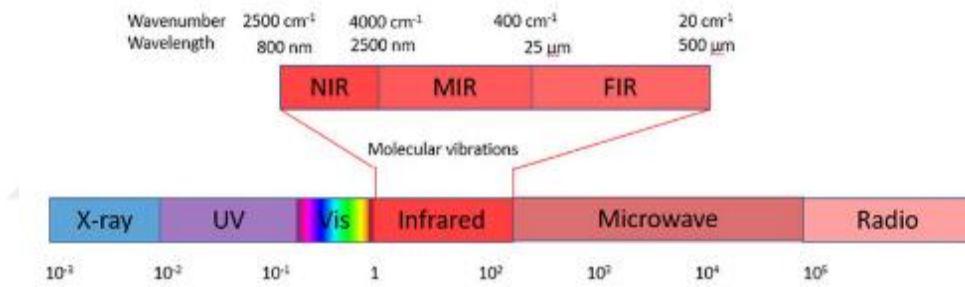
Ölçüm yapılan cihaz Zwick Roell marka olup farklı indentör uçlarına ve farklı yük uygulama kapasitesine sahiptir. Aşağıda Şekil 3.20’de sertlik ölçüm cihazı ve ölçüm anı paylaşılmıştır.



Şekil 3.20 : Sertlik ölçüm cihazı ve ölçüm esnası.

3.8 FTIR (Fourier Transform Infrared) Analizi

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi, malzeme içerisinde yer alan kimyasal bileşiklerin bağlarını hangi atomların oluşturduğunu ve bağların hangi sınıfa ait olduğunu belirlemek için kullanılan bir karakterizasyon yöntemidir. Numuneye kızılötesi ışınlar gönderilerek bu ışın enerjisinin malzeme içerisinde absorblanması ve titreşim yada dönme hareketi gibi bağ hareketliliğine sebep olması prensibine dayanır.[67] Kızılötesi ışınları mikrodalga ve görünür ışın spektrumlarının arasında kalan bir bölgede yer alır. Kızılötesi ışın bölgesi dalga sayısı $2500\text{--}20\text{ cm}^{-1}$ arasında olan ışınları kapsarken, ayrıca bu bölge dalga sayısına göre üç bölgeye ayrılmıştır. Yakın kızılötesi (near infrared) $2500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$, orta kızılötesi (middle infrared) $4000\text{--}40\text{ cm}^{-1}$ ve uzak kızılötesi (far infrared) $400\text{--}20\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısına sahip bölgeyi belirtmektedir. Aşağıdaki spektrumda Kızılötesi bölgenin içinde barındırdığı üç bölge şematik olarak Şekil 3.21’de gösterilmiştir [68].



Şekil 3.21 : Yakın kızılötesi (NIR), orta kızılötesi (MIR) ve uzak kızılötesi (FIR) için dalga boylarını (nm) ve dalga sayılarını (cm) gösteren spektral aralık.

Bir numune Kızılötesi ışın radyasyonuna maruz kaldığında, malzemeyi oluşturan moleküller belirli dalga boylarındaki radyasyonu emer ve bu moleküllerin dipol momentinin değişmeye başlamasına sebep olur. Sonuç olarak, moleküllerin titreşim enerji seviyeleri, temel halden uyarılmış bir duruma atlama yapar [69].

Bu titreşimsel enerji farklılığı, absorpsiyon piklerinin frekansını temsil eder. Kızılötesi radyasyon yapıcı ve yıkıcı girişim olarak ikiye ayrılır ve bu ayrılma sayesinde dalga üretilir. Dalgaların sıklığı ve malzemedeki moleküler düzen genellikle kızılötesi radyasyonun soğurulmasını sağlarken, bir kısım radyasyon numune üzerinden absorblanmadan geçerek dedektör ile toplanır ve Fourier dönüşümü uygulanır. Böylelikle numuneye özel karakteristik bir spektrum oluşturulur [70].

FTIR analizinin yapıldığı bir cihaz aşağıdaki fotoğrafta gösterilmiştir. Bu tez çalışmasında sentezlenen kompozitlere dalga sayısı 4000 ile 650 cm^{-1} arasında olan yani orta kızılötesi elektromanyetik ışınlar gönderilmiş ve yüzde yüz geçirgenlik oranından başlamak üzere yüzdeye kızıl ötesi radyasyon geçirgenlik değişimleri grafikleştirilmiştir. Şekil 3.22’de FTIR cihazı şematik olarak gösterilmiştir [71].

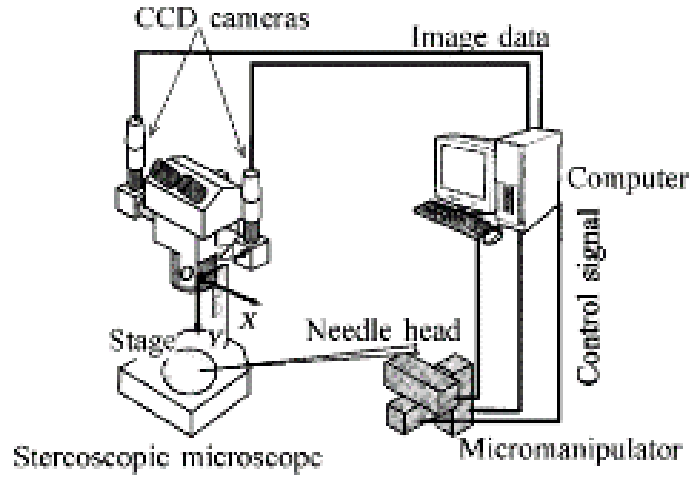


Şekil 3.22 : FTIR analizi cihazı.

3.9 Stereomikroskop Görüntüleri

Mikroskop çeşitlerinden malzeme yüzeyinden yansıyan ışınların toplanması ile görüntü elde edilen optik mikroskop çeşitlerinde daha çok yüzey pürüzlülüğü, yüzeyde oluşan çatlaklar veya malzeme içerisindeki katkıların homojen heterojen dağılımı ile ilgili yorumlar yapılabilmektedir. Optik mikroskop çeşitlerinden biri olan Stereomikroskop bu tez çalışmasında numune yüzeylerini incelemek amaçlı kullanılmıştır. Stereomikroskoplarda büyütme seviyesi 2.5X ve 100X arasında uygulanabilmektedir. Stereomikroskopdan bilgisayara görüntü aktarılırken kullanılan sistemde bir stereoskopik mikroskop, iki CCD kamera, bir mikromanipülatör ve bilgisayar kullanılır. Mikroskop numuneye odaklanır ve mikroskop üzerindeki kameralar bilgisayara sol ve sağ görüntüleri iletir. Şekil 3.26 ‘de şematik mikroskop cihazı paylaşılmıştır [72].

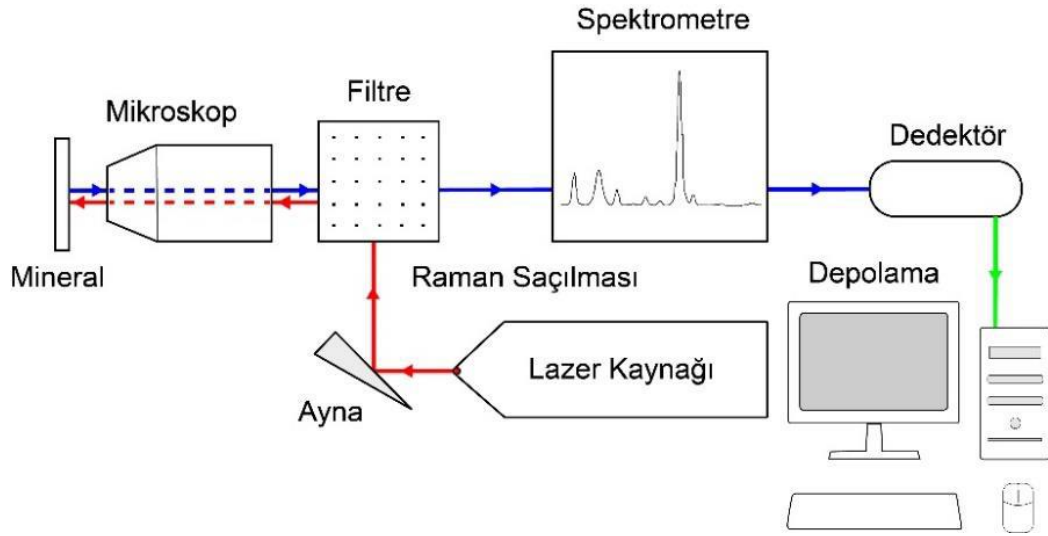
Bu tezde üretilen B_4C katkılı polimer kompozitlerin yüzeyi incelenirken B_4C ’nin PMMA yüzeyinde dağılımı ve kütlece farklı yüzdelerde B_4C içeren kompozitlerin üç boyutlu görüntüleri elde edilmiştir.



Şekil 3.23 : Stereomikroskop ile görüntü alma sistemi.

3.10 Raman Analizi

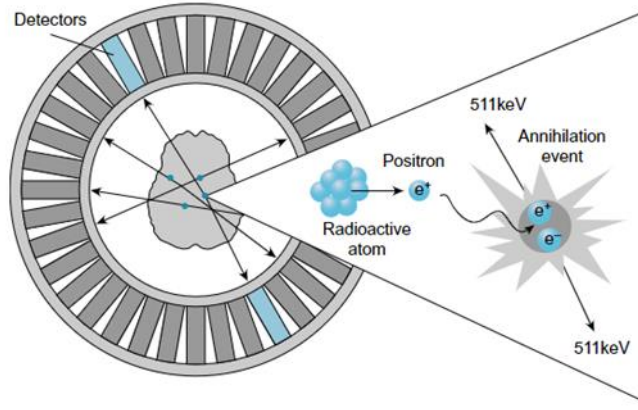
Raman analizi hemen hemen her boyutta tek kristal katı, sıvı ve gaz malzemelerde moleküllerin kimyasal yapısı hakkında önemli bilgiler vermektedir. Bu analiz katıların faz bileşiminin belirlenmesi, yüzey veya yüzeye yakın türlerin moleküler analizi, metal-ligand titreşimleri ve kafes titreşimleri için katılar hakkında düşük frekanslı titreşim bilgilerine erişmek gibi genel kullanım alanlarını kapsamaktadır. Raman spektroskopisi, birçok ışık saçılması olayından biridir. Bir ışık demeti, absorblanmadığı bir ortamdan geçtiğinde ölçülebilir bir şekilde enerjisi azalır. Kaybedilen enerji önemli ölçüde ısıya dönüşmez. Bunun yerine, ışık enerjisinin bir kısmı numuneyi çevreleyen boşluğa saçılır. İlk kez 1928'de Raman etkisi, C.V. Raman, K.S. Krishnan tarafından gözlemlenmiş ve bu buluş kendisine 1930 Nobel Fizik Ödülünü kazandırmıştır [73]. Rayleigh saçılmasında; saçılan ışığın dalga boyu, gelen ışığın dalga boyu ile eşitken, Raman saçılmasında saçılan ışığın dalga boyu ile gelen ışığın dalga boyunda fark oluşur. Saçılan ışığın dalga boyu gelen ışığın dalga boyundan büyük veya küçük olacak bir hal alır [74]. Yansıyan ışınların dalga boyları lazer ışınlarının dalga boyundan fazla ise Raman saçılımı gerçekleşmiş demektir. Absorblanan enerji molekülün titreşim hareketini değiştirir. FTIR analizinde olduğu Raman analizinde de kızıl ötesi ışınlar kullanılarak moleküllerin titreşmesi ile molekülün bağ yapısı hakkında bilgi sahibi olunur. Raman cihazının ana bileşenleri aşağıda Şekil 3.24'de gösterilmiştir [74].



Şekil 3.24 : Raman spektrometresi ana bileşenleri.

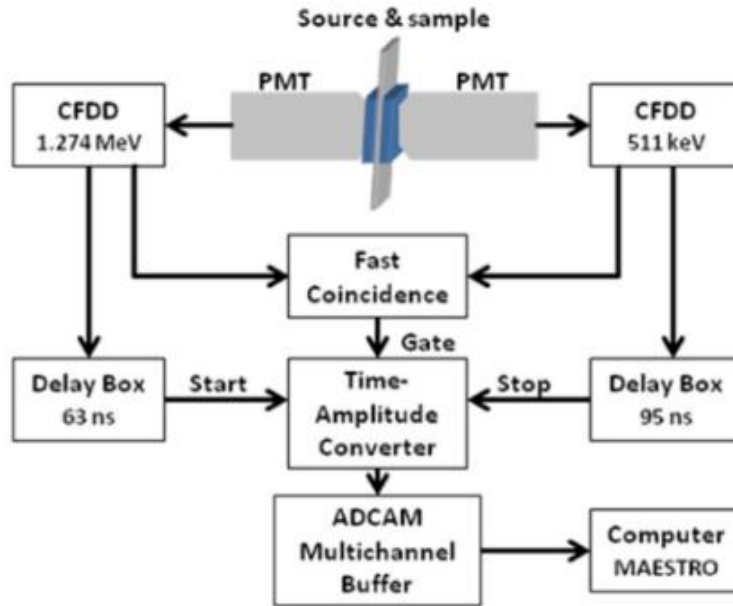
3.11 PALS Analizi (Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy)

PALS (Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy) diğer adıyla pozitron yokolma ömür spektroskopisi elektronun antiparçacığı olan pozitronun malzemeye gönderildiğinde termalize olduktan sonra pozitif çekirdeklerin negative afinitesinden dolayı boşlukları tercih edecektir. Bu boşluklarda yakaladığı elektronla oluşturacağı pozitronyum atomcuğu boşluk yapı içerisindeki ömrü boşluğun boyutuyla ilgili olacaktır. Diğer bir deyişle pozitron kendi elektronuyla bozunmadan önce cidardaki elektronlarla yok olacaktır. Pozitronyumun dalga fonksiyonu ile cidar elektronlarının dalga fonksiyonunun örtüşme integrasyonu bozunum hızıyla veya tersi ömrüyle ilişkili olacaktır. Pozitronun ömrü ölçülürse buradan küresel varsaydığımız veya eşdeğer küresel boşluğun boyutu hesaplanabilir. Buradan boşluk hacmi hesaplanır. Ayrıca analiz sonucu elde edilem pozitronyum yokolma şiddeti yapısal boşlukların miktarıyla ilişkili olacaktır. Pozitronun kullanıldığı diğer karakterizasyon yöntemleri yokolma radyasyonunun Doppler genişmesi ve Doppler genişmesi açısal korelasyonu spektroskopileridir. Bu spektrokopinin prensibi bir antiparçacık olan pozitronun, yoğun bir malzemede bir elektronla karşılaştığında, çoğunlukla zıt yönlerde iki foton yayarak birbirlerini yok etmesine dayanır. Bu fenomenin şematik gösterimi aşağıda şekil 3.25’de verilmiştir [75].



Şekil 3.25 : Pozitronun yokolma olayı esnasında yakındaki bir elektronla hızla etkileşime girişinin şematik gösterimi.

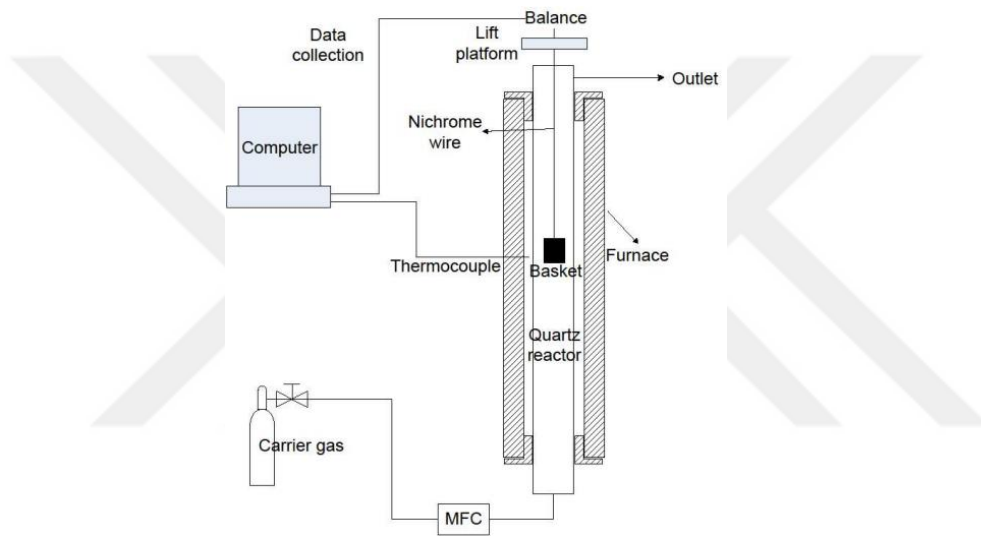
Bu fotonlar, yokolma bölgesindeki elektron yoğunluğu ve durumları hakkında bilgiler taşır. Yokolma radyasyonunun zaman, enerji ve açısal spektrumunun ölçülmesi bu bilgiyi çıkarmamıza izin verir. PALS'ta ortama giren her bir pozitronun ömrü ölçülür, yani pozitronun ortama girdiği an ile yokolduğu an arasındaki zaman farkı ölçülmüş olur. Pozitif çekirdekler tarafından uygulanan itme kuvveti nedeniyle pozitron, boşluklar ve açık hacim kusurları gibi kafes kusurlarında tutunur ve yokolana kadar boşlukta yüksek oranda lokalize olabilir. Pozitron ömrü pozitronun yokolduğu farklı kafes konumları arasında ayırım yapabilir ve sonuç olarak açık hacim kusurları hakkında bilgi verir [76]. Aşağıda PALS spektrometresinin şematik görünümü Şekil 3.26'da verilmiştir [77].



Şekil 3.26 : PALS Spektrometresinin şematik gösterimi.

3.12 TGA (Termogravimetrik Analiz)

Termogravimetrik analiz (TGA) numune kütlesini, süresini ve sıcaklığını kayıt altına alarak malzemenin sıcaklığa bağlı kütle değişimini tespit eder. Malzemenin erime veya diğer faz geçişleri ayrıca kimyasal bozunma veya oksidasyon gibi uğradığı değişimler sıcaklığa bağlı kütle değişiminin dramatik olarak değiştiği bölgelerden tahmin edilebilir. Analiz yapılırken fırın atmosferine verilen gaz ve fırın sisteminden çıkan gazlar ortamın inert biçimde kalmasına olanak sağlar. Genellikle azot veya argon gazı kullanılır [78]. Aşağıda Şekil 3.27’de TGA cihazının şematik gösterimi verilmiştir [79].



Şekil 3.27 : TGA sisteminin şematik gösterimi.

Polimer malzemeler için yaygın biçimde kullanılan karakterizasyon yöntemlerinden biri olan TGA’da çözücünün, karboksil grubunun ve karbonillerin karbondioksit olarak sistemden ayrılması ana polimer zincirinin kütle kaybının nedenleri olarak sayılabilir. TGA kimyasal bozunma davranışı ve kimyasal kinetiği incelenir. TGA her malzeme çeşidinde malzemeye özel bir sonuç verir. TGA sonuçlarının birden fazla bölümü vardır. Fiziksel olarak emilmiş su, düşük moleküler ağırlıklı uçucu bileşikler, çözücüler ve hapsolmuş gazlar kütle kaybı eğrisi düşmeye başladığı ilk kısımda ortaya çıkar. Ardından genelde artan bir ivme ile kütle kaybı çok bileşenli sistemlerin ve çeşitli reaksiyonların gerçekleşmesine bağlı olarak gerçekleşir. Sıcaklığın en yüksek olduğu son kısımda eğerki oksitleyici bir ortam mevcut ise, metalik bileşikler oksidasyon durumunu arttırır ve numune kütle kazanır. Atmosfer ortamı, ısıtma

hızı, termal iletkenlik, örnek boyutu, numune partikül boyutu, gaz akış hızı TGA sonuçlarını etkileyen başlıca faktörlerdendir.

3.13 X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) (XPS) Analizi

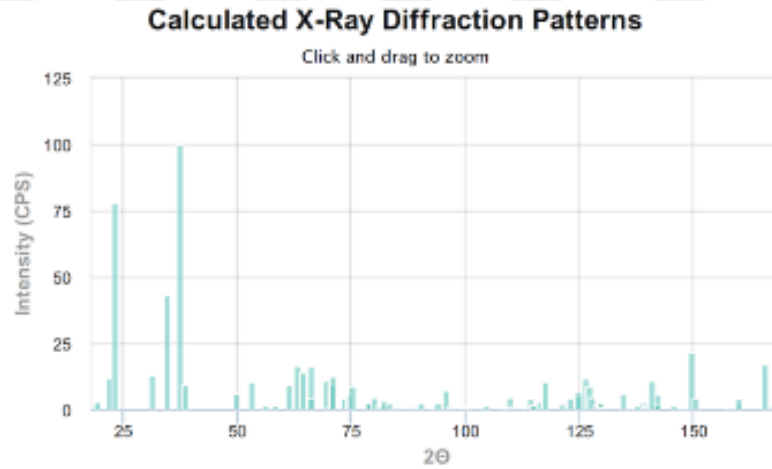
Fotoelektrik olay prensibine dayanan X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), yüzey analizi yöntemlerinden biridir. Bir malzemeye gönderilen ışınlar fotoelektrik olaya göre yeterli enerjiye sahip iseler o malzemenin atomlarından elektron koparabilir ve elektronu serbest hale getirebilirler. Malzeme yüzeyine gönderilen ışın malzemenin elektronların bağlanma enerjisi kadarlık bir enerjiyi elektrona aktarır ve elektronun o atomdan ayrılmasına sebep olur. Karakterizasyon yöntemlerinden biri olan XPS’de ise X-ışınları, sahip oldukları enerjiyi elektronlarla çarpışma esnasında elektronlara aktarır ve bu elektronları çekirdeğin yörüngesinden koparır. Bu olay sonucu kopan elektronlara fotoelektron ismi verilir. Fotoelektronlar bir elektron enerjisi analizcisinde toplanır ve bu fotoelektronların bağlanma enerjileri tespit edilir. XPS yöntemi ile analiz edilen örneğin yüzeyinde ya da içyapısında bulunan kimyasal bileşenler ve elementler tespit edilen bağlanma enerjisine göre tanımlanır. Her elementin atomlarından elektronları koparabilecek bağlanma enerjisi o elemente ait karakteristik bir özellik olduğundan bileşiğin ya da elementlerin içerisindeki atomların tespiti sağlanır. XPS cihazı; vakum sistemi, X-ışını kaynağı, elektron enerji analizcisi, Argon iyon kaynağı, nötürleştirici, elektronik kontrol sistemi ve bilgisayardan oluşmaktadır. XPS analizinde elde edilen spektrum grafiğinde gönderilen X-ışınlarının sayısına göre bağlanma enerjisinin yoğunluğu bulunmaktadır. Bu tez çalışması kapsamında XPS cihazı yardımı ile sentezlenen polimer matrisli kompozitlerin içerisinde oluşan bağların ve bu bağlarda Bor karbür miktarına bağlı olarak ortaya çıkan değişimler analiz edilmiştir.



4. SONUÇLAR

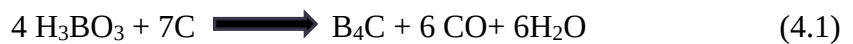
4.1 B₄C Toz Hammaddelerinin XRD Analizi

XRD analizi ile ortalama partikül boyutu 25 µm ve 3 µm olan B₄C-2 ve B₄C-3 tozları analiz edildi. Analiz sonrası ortaya çıkan pikler literatürdeki çalışmalar ile kıyaslanarak hammadde içeriği ile ilgili yorum yapıldı. Bor karbürün %9.5-20 Karbon barındıran bileşiklerin tamamını içeren faz bölgesinin ismi olduğu daha önceki bölümlerde belirtilmişti. Ayrıca tüm bu çözünürlük bölgesine dahil olan farklı Bor ve Karbon katkılı bileşikler arasında B₄C daha üstün mekanik ve termal özellikler göstermektedir. Literatürden kıyaslama yapabilmek için öncelikle karakteristik B₄C pikleri veri tabanlarından bulundu. Aşağıdaki şekil 4.1’de karakteristik B₄C XRD pikleri görülmektedir [80].

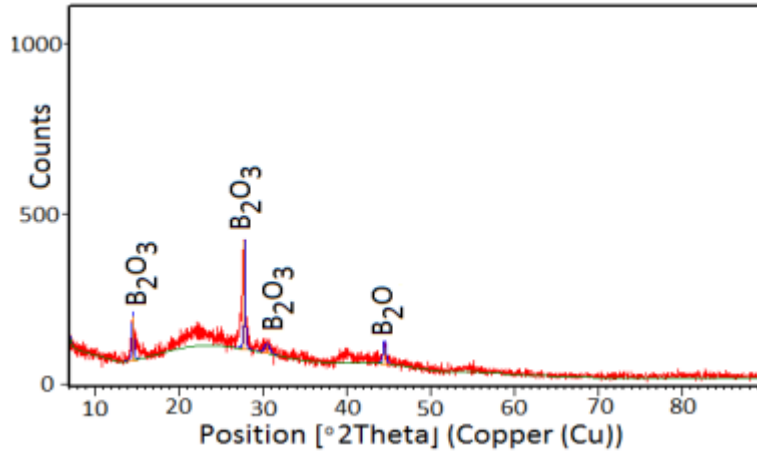


Şekil 4.1 : Karakteristik B₄C XRD pikleri.

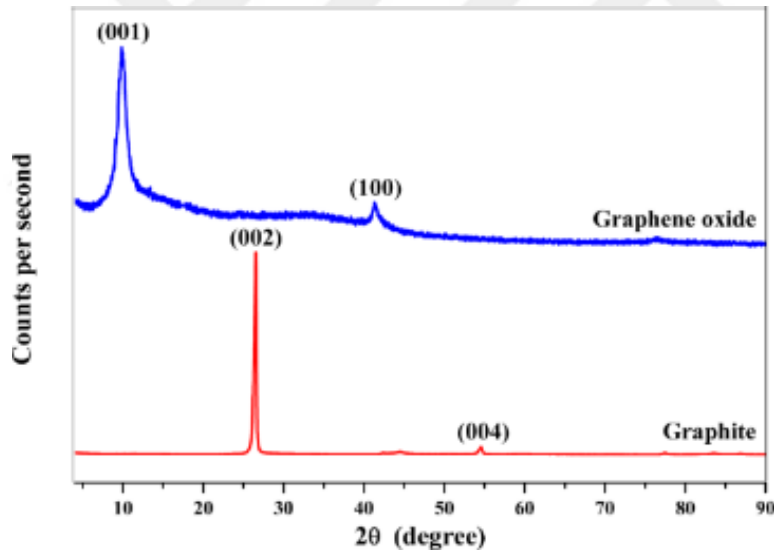
Şekil 4.1’den de anlaşıldığı üzere 22°, 23°, 34° ve 37°’lerde karakteristik pikler en yüksek yoğunluğa ulaşmaktadır. Bu çalışmalarda kullanılan B₄C tozları endüstriyel olarak en yaygın olarak uygulanan yöntem ile üretilmiştir. Bu üretim yönteminde Bor cevherinin yarı mamul ürünlerinden olan Borik asit (H₃BO₃) ve Karbon kaynağı olarak grafit ile 2000°C üzeri sıcaklıklarda redüklenerek aşağıdaki Denklem 4.1’e göre B₄C elde edilmiştir [81].



Bu üretim yönteminden ve kullanılan Borik asit hammaddesinden kaynaklı olarak final üründe Bor oksit (B_2O_3) ve Grafit gibi safsızlıkların arta kalması mümkündür [82]. Bu sebeple karakteristik Bor oksit ve grafit XRD pikleri de aşağıda Şekil 4.2 ve Şekil 4.3’de incelenmiştir [83-84].

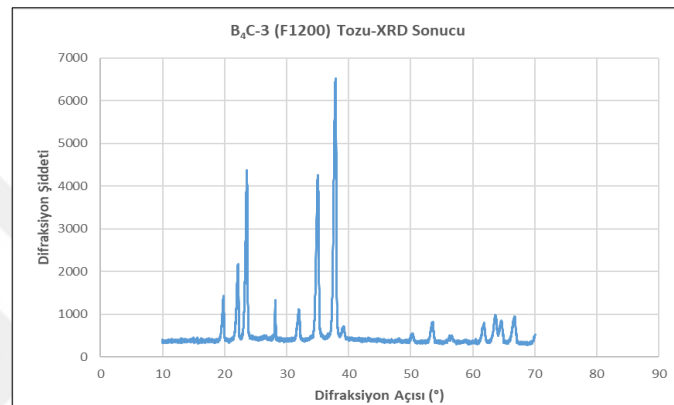
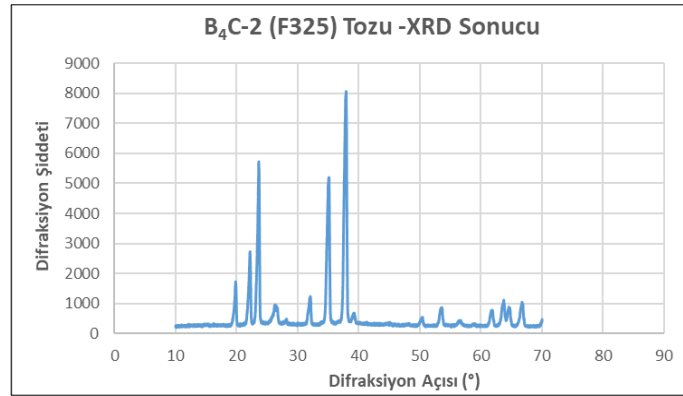


Şekil 4.2 : Karakteristik B_2O_3 XRD pikleri.



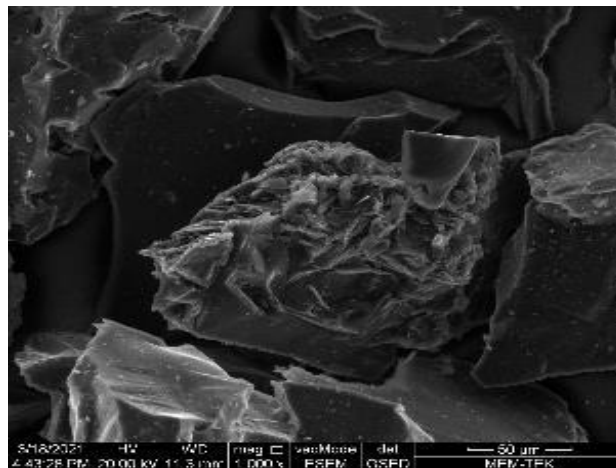
Şekil 4.3 : Karakteristik grafit ve grafen oksit XRD pikleri.

Ortalama partikül boyutu sırasıyla 25 μm ve 3 μm olan B_4C -2 ve B_4C -3 tozlarının XRD sonuçları aşağıdaki figürlerde verilmiştir. Şekil 4.4 ve 4.5’den anlaşılaçağı üzere 22°, 23°, 34° ve 37°’lerde karakteristik pikler en yüksek şiddete ulaşmaktadır. Ortalama partikül boyutu 25 μm olan B_4C -2 tozunda sadece grafit safsızlıkları tespit edilirken, ortalama partikül boyutu 3 μm olan B_4C -3 tozunda ise hem grafit hem de bor oksit XRD pikleri görülmüştür.



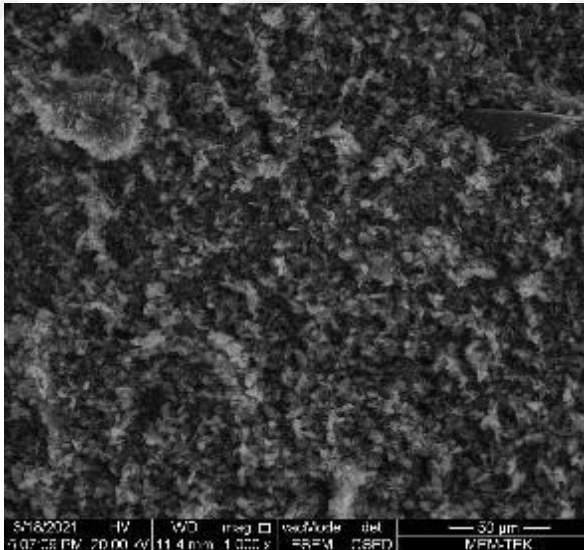
4.2 B₄C Toz Hammaddelerinin SEM Görüntüleri

Farklı partikül boyutuna sahip B₄C tozları deneysel çalışma boyunca kullanılmıştır. Bilinen ortalama partikül boyutlarını doğrulamak amacıyla SEM analizi yapılarak tozların partikül boyutu farklılığı kıyaslanmıştır. Şekil 4.6’da B₄C-1 tozunun SEM görüntüsü verilmiştir.





Şekil 4.7 : B₄C-2 Tozu SEM görüntüsü.



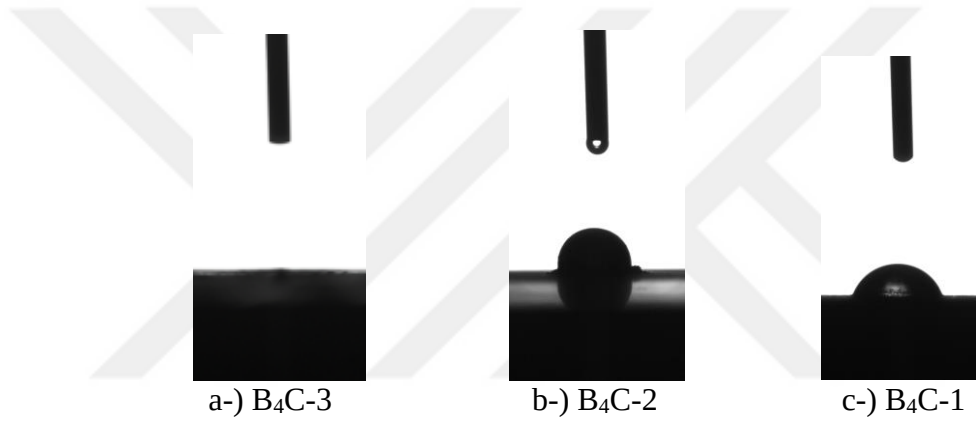
Şekil 4.8 : B₄C-3 Tozu SEM görüntüsü.

Farklı partikül boyutuna sahip B₄C tozlarını temas ölçümüne tabi tutulmuş. En büyük partikül boyutuna sahip B₄C-1 tozu en yüksek temas açısı değerini verirken en küçük partikül boyutuna sahip B₄C-2 tozu ise en düşük temas açısı değerini vermiştir. B₄C-1

için temas açısı değeri 101.8, B₄C-2 için 97.2 ve B₄C-3 için temas açısı değeri 0 olacak şekilde ölçüm tamamlanmıştır. Özet olarak söylemek gerekirse en büyük partikül boyutlu B₄C-1 tozu en hidrofobik toz olurken, en küçük partikül boyutlu B₄C-3 tozu en hidrofilik toz özelliğini taşımaktadır. Çizelge 4.1 ve Şekil 4.9’da cam taşıyıcı üzerindeki B₄C tozlarının ölçüm sonuçları tablo ve resimlerle gösterilmiştir.

Çizelge 4.1 : B₄C Toz çeşitlerinin temas açısı ölçüm sonuçları.

B ₄ C- Toz Çeşidi	Temas Açısı (°)
B ₄ C-1	101.8
B ₄ C-2	97.2
B ₄ C-3	0



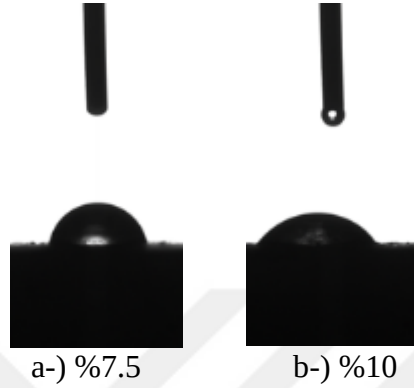
Şekil 4.9 : B₄C Toz çeşitlerinin temas açısı ölçümü fotoğrafları. a-) B₄C-3, b-) B₄C-2 ve c-) B₄C-1.

4.4 B₄C Toz Hammaddelerinin Boraks-PMMA Kompoziti Yüzeyindeki Temas Açısı Ölçümleri

B₄C toz hammaddeleri Boraks katkılanarak ATRP metodu ile sentezlenen Boraks-PMMA kompozitler ile birlikte ayrı ayrı poşet içerisine konularak karıştırılmış ve ardından kompozit yüzeyinde kalan tozların temas açısı ölçümü yapılmıştır. Kompozitler içerisinde ağırlıkça %2, 7.5 ve 10 boraks olup bu içeriğe bağlı olarak temas açısı değerlerinin değiştiği tahmin edilmektedir. En küçük ve orta partikül boyutuna sahip B₄C-3 ve B₄C-2 tozlarına bu ölçüm yapılmış olup, en küçük partikül boyutlu B₄C-3 tozunun %7.5 boraks katkılı kompozit yüzeyinde gösterdiği temas açısı en yüksek değer olup 78.6°'dir. B₄C-3 tozunun en düşük temas açısı gösterdiği numune ise %10 boraks katkılı numune olmuştur. Çizelge 4.2 ve Şekil 4.10’da ölçüm sonuçları tablo ve resimlerle gösterilmiştir.

Çizelge 4.2 : B₄C-3 tozunun kompozitler üzerindeki temas açısı değerleri.

Numune Boraks Katkısı	Temas Açısı (°)
%2.5 Boraks	65.4
%7.5 Boraks	78.6
%10 Boraks	60.2

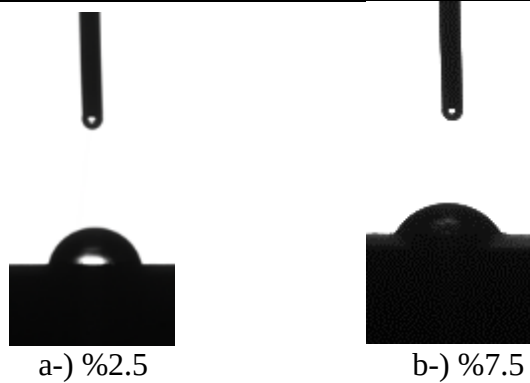


Şekil 4.10 : B₄C-3 tozunun a-) %7.5 ve b-) %10 boraks katkılı kompozit üzerindeki temas açısı resmi.

Orta partikül boyutuna sahip B₄C-2 tozunun en yüksek temas açısı gösterdiği numune ise %2.5 boraks katkılı kompozit olurken, en düşük temas açısı gösterdiği numune %7.5 boraks katkılı kompozit olmuştur. Çizelge 4.3 ve Şekil 4.11’de ilgili ölçümün sonuçları ve resimleri verilmiştir.

Çizelge 4.3 : B₄C-2 tozunun kompozitler üzerindeki temas açısı değerleri.

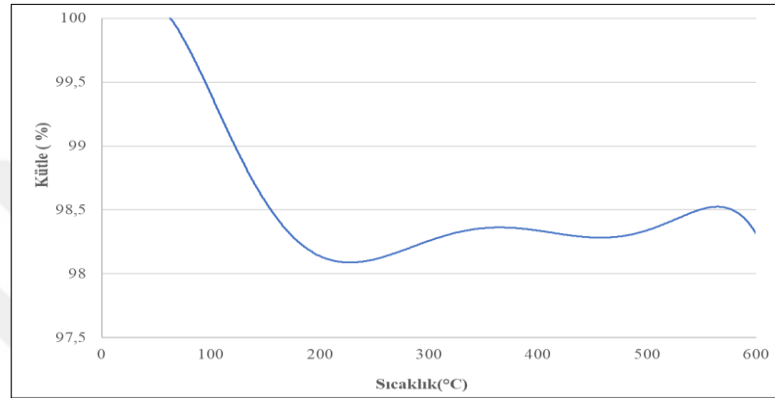
Numune Boraks Katkısı	Temas Açısı (°)
%2.5 Boraks	77.83
%7.5 Boraks	57.4
%10 Boraks	67.5



Şekil 4.11 : B₄C-2 tozunun a-) %2.5 ve b-) %7.5 boraks katkılı kompozit üzerindeki temas açısı resmi.

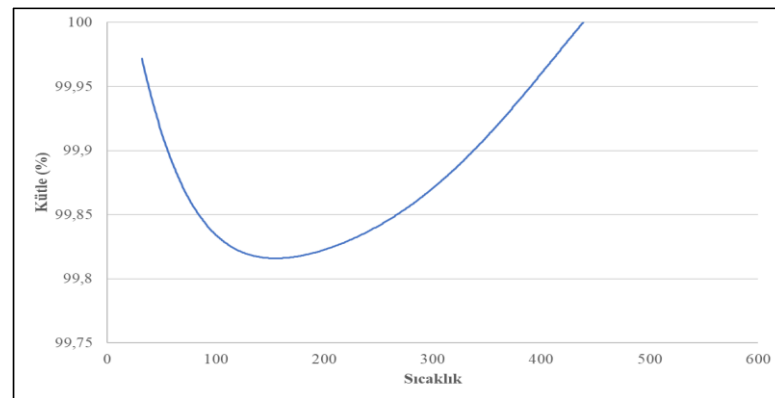
4.5 B₄C Toz Hammaddelerinin TGA Analizi

Bor karbür toz hammaddelerine termal gravimetri analizi (TGA) yapılarak toz hammaddelerde sıcaklığa bağlı olarak meydana gelen kütle değişim yüzdesi ölçülmüştür. Ölçüm 600 °C sıcaklığa ortam sıcaklığından başlanarak dakikada 5°C artış ile çıkmıştır. Analiz boyunca numunelerden Argon gazı geçirilerek ortam havasındaki oksijen kaynaklı oksitlenme engellenmeye çalışılmıştır. Şekil 4.12’de B₄C-1 tozunun TGA grafiği verilmiştir.



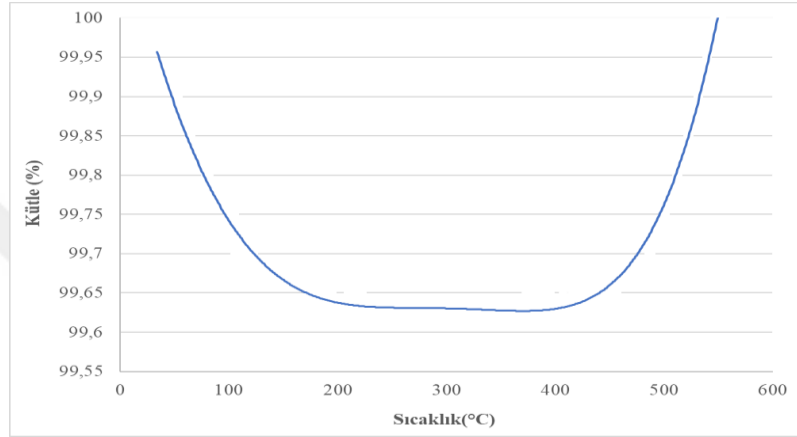
Şekil 4.12 : B₄C-1 tozunun TGA grafiği.

En büyük ortalama partikül boyutlu B₄C-1 tozunun analizinde grafikten de anlaşılacağı üzere sıcaklığa bağlı olarak yaklaşık 230°C’lere kadar kütlece numune miktarı %2 civarında düşmüş, ardından yaklaşık 500°C’ye kadar aynı kalmış. Yaklaşık 550°C’de kütlece yüzdelik değişim en düşük değeri ulaşmış ardından 600°C’ye kadar tekrardan düşüşe geçmiştir. Detay olarak rakamları belirtmek gerekirse ilk baştaki kütle düşüşü %2.2 olduğunda yani y eksenindeki değer % 98.22’yi gösterdiğinde sıcaklık 235°C ölçülmüştür. Kütle artışı 555°C’ye kadar devam etmiş burada kütlece yüzdelik değişim 98.44 olarak kayıt altına alınmıştır.



Şekil 4.13 : B₄C-2 tozunun TGA grafiği.

Ortalama partikül boyutuna sahip B₄C-2 tozunun analizinde Şekil 4.13'den anlaşılabacağı üzere sıcaklığa bağlı olarak yaklaşık 110°C'lere kadar kütlece numune miktarı %0.2 civarında azalmış, ardından analiz sonuna kadar yükselerek kütlece yüzdelik değişim artmış ve en yüksek sıcaklıkta ilk numune kütlesi ölçülmüştür. Detay olarak rakamları belirtmek gerekirse ilk baştaki kütle düşüşü %0.2 olduğunda yani y eksenindeki değer % 99.8'yi gösterdiğinde sıcaklık 114°C ölçülmüştür. Kütle artışı 600°C 'ye kadar yükselmiş ve 430°C sıcaklıkta %100 değerine ulaşmıştır.



Şekil 4.14 : B₄C-3 tozunun TGA grafiği.

Ortalama partikül boyutu diğer toz çeşitlerine göre en küçük olan B₄C-3 tozunun analizinde Şekil 4.14'den de anlaşılabacağı üzere sıcaklığa bağlı olarak yaklaşık 290°C'lere kadar kütlece numune miktarı %0.5 civarında azalmış, ardından 400°C'lere kadar sabit kalmış ve 455°C'den sonra artarak analiz sonuna kadar artış eğilimini devam ettirerek yaklaşık 550°C'de ilk numune kütlesi ölçülmüştür. Detay olarak rakamları belirtmek gerekirse ilk baştaki kütle düşüşü %0.39 olduğunda oldğunda sıcaklık 286°C olarak kayıt altına alınmıştır. Kütlenin neredeyse sabit kaldığı sıcaklık aralığı 290-450°C olmuştur. Ardından artış eğilimine geçen kütle miktarı 553°C'de en yüksek değeri olan 100'e ulaşmıştır. Tüm bu B₄C toz hammaddelerinin TGA analizi yorumlamak amacıyla literatürde yapılan analiz sonuçları incelenmiş ve mevcut grafikler ile kıyaslanmıştır. Literatürde yer alan bir çalışmada nanofiber şeklinde amorf bor ve karbon kullanılarak Bor karbür sentezlenmiş ardından 950°C'ye kadar TGA analizi yapılarak sentezlenen Bor karbür'ün yüksek sıcaklık esnasındaki davranışı yorumlanmıştır. Çalışmadaki grafikten anlaşılabacağı üzere 650°C'den sonra başlayan kütle artışı hep devam etmiş ve sonunda kütle değeri %240 ve 234 olarak ölçülmüştür [85].

Başka bir çalışmada ise borik asit ve karbon kullanılarak karbotermal redüksiyon yöntemiyle sentezlenen Bor karbür numuneleri analiz edilmiştir. Tez çalışması boyunca kullanılan bor karbür hammaddeleri endüstriyel ölçekte üretim yapan firmalardan alındığı için karbotermal yöntemle sentezlendikleri bilinmektedir. Yapılan çalışmada 1000°C'ye kadar çıkılarak TGA analizi yapılmış ve 600°C'den sonra kütle artışı görülerek en yüksek sıcaklıklarda %190-230 arasında kütle değerleri ölçülmüştür. Çalışmada bor karbürün oksitlenme reaksiyonunun bir yüzey reaksiyonu olduğu ve toz hammaddenin partikül boyutuna bağlı olarak oksitlenme miktarının değiştiği vurgulanmıştır. Oksitlenme sonrası sıvı B₂O₃ tabakasının tozu sardığı tahmin edilmektedir. Bu sebeple daha büyük partikül boyutlu tozun oksitlenme reaksiyonu daha küçük partikül boyutlu tozlara göre daha çabuk gerçekleşecektir [86].

XRD sonuçlarından çıkarıldığı üzere B₄C-3 tozunda B₂O₃ piki görülürken, B₄C-2 tozunda B₂O₃ piki görülmemiştir. Bu sebeple B₄C -3 tozunda oksitlenme direnci daha yüksek olmasına bağlı olarak TGA grafiğinde kütle artışının maksimum değerine B₄C-2'nin grafiğine göre 120°C daha yüksek seviyede ulaşmıştır. Literatürde yer alan bir başka çalışmada ise toz hammaddede yer alan C'nun CO ve CO₂ gibi gaz ürünlere dönüşerek numunede kütle miktarının düşmesine sebep olduğu ifade edilmiştir [87]. Buradan ise en büyük partikül boyutlu B₄C-1 tozunda Karbon miktarının B₄C-2 ve B₄C-3'den daha yüksek olmasına bağlı olarak kütle düşüşünün daha fazla olduğu ve partikül boyutu büyük olduğu için oksitlenme isteğinin diğer toz hammaddelere göre daha düşük olduğu ve bu sebeple diğer tozların kütle artışının B₄C-1'e göre daha yüksek olduğu sonucu çıkarılmıştır.

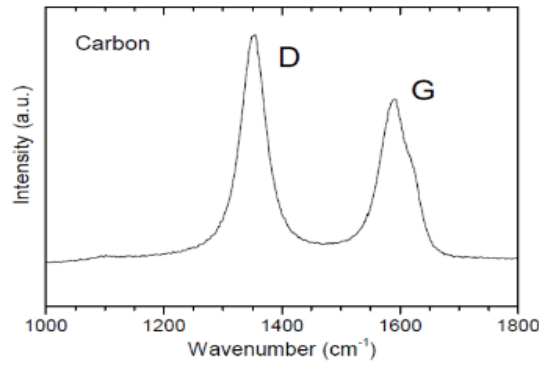
4.6 B₄C Toz Hammaddelerinin Raman Analizi

Bor karbür toz hammaddelerine Raman analizi yapılarak toz hammaddelerde yer alan bağ kuvvetlerine bağlı değişen pikler literatürdeki çalışmalar ile kıyaslanarak yorumlanmıştır. Literatürdeki bir çalışmada, kristal B₄C'ün karakteristik pikleri Raman kaymasında 270cm⁻¹, 320cm⁻¹, 481cm⁻¹, 531cm⁻¹, 728cm⁻¹, 830cm⁻¹, 1.000 cm⁻¹ ve 1.088cm⁻¹'de piklerinde ölçülmüştür [88].

Başka bir akademik çalışmada ise karakteristik B₄C pikleri 272.62 cm⁻¹, 320 cm⁻¹, 482.4 cm⁻¹, 534.3 cm⁻¹, 728 cm⁻¹, 834.4 cm⁻¹ ve 1078.9 cm⁻¹ Raman kayma değerlerinde görülmüştür [89].

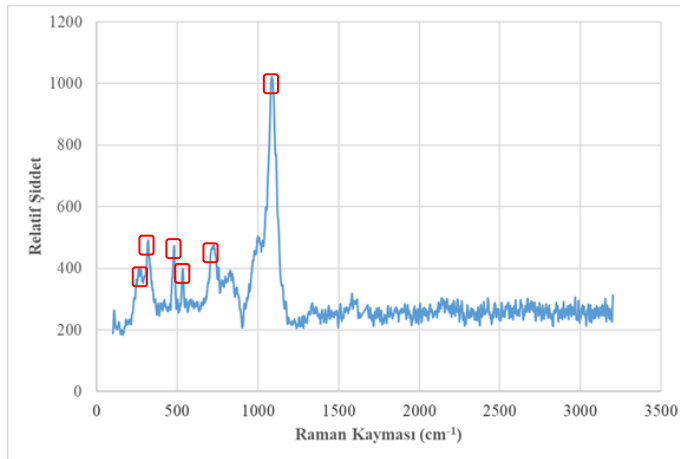
Ayrıca bir diğer çalışmada PVA ve H_3BO_3 karıştırılarak elde edilen B_4C tozları için Raman analizi yapılmış ve 1350 ve 1589 raman kaymalarının bor karbür tozunda serbest karbon varlığını temsil ettiğini vurgulanmıştır [90].

Bu tez çalışmasında kullanılan B_4C -1, B_4C -2 ve B_4C -3 tozlarının Raman sonuçlarında 1000 raman kaymasından sonra herhangi bir pik olmadığı için bu çalışmada Raman analizi ile serbest karbon belirlenmediği veya varsa bile serbest karbon miktarının Raman cihazının tayin edebileceğinden daha düşük olduğu sonucuna varılmıştır. Karbona ait Raman spektrumu aşağıda Şekil 4.15’de verilmiştir [90].



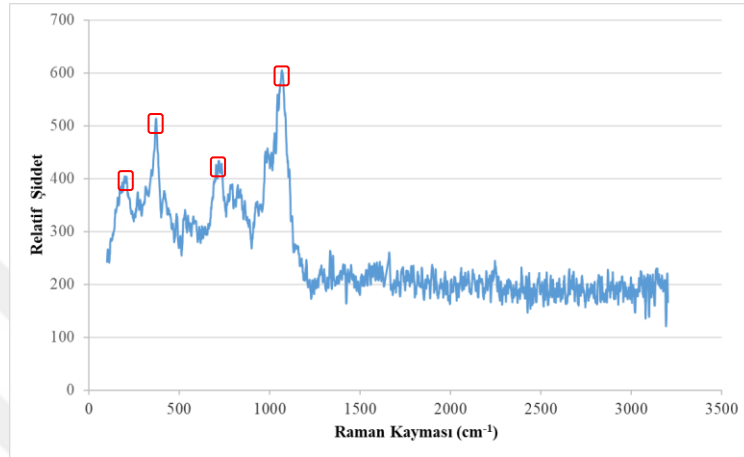
Şekil 4.15 : Karakteristik D ve G bantlarını gösteren C’nun tipik Raman spektrumu.

En büyük partikül boyutuna sahip B_4C -1 tozunun Raman analizi incelendiğinde 270 cm^{-1} , 320 cm^{-1} , 480 cm^{-1} , 530 cm^{-1} , 720 cm^{-1} , 830 cm^{-1} ve 1084 cm^{-1} değerlerinde Raman kaymaları literatürdeki çalışmalar ile eşleşme gösterecek şekilde ölçülmüştür. Raman sonuçlarında 1000 cm^{-1} raman kaymasından sonra herhangi bir pik olmadığı için bu tozda serbest karbon varlığı saptanamamıştır. Ancak XRD analizinde B_4C -2 ve B_4C -3 tozlarında grafit varlığı saptanmıştı. Şekil 4.16’da B_4C -1 tozunun Raman grafiği paylaşılmıştır.



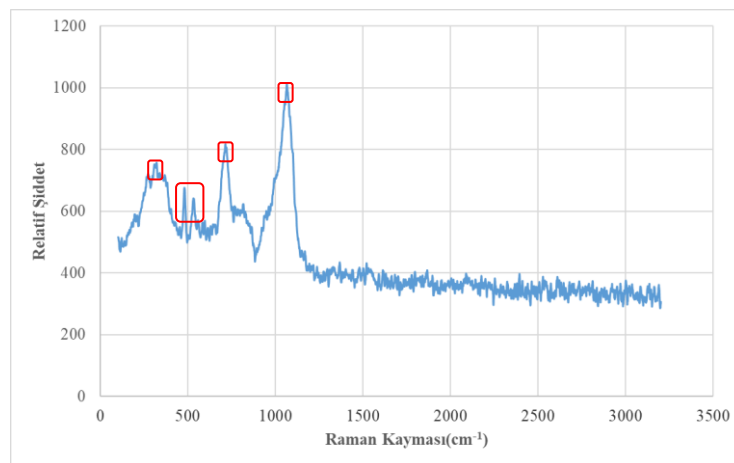
Şekil 4.16 : B_4C -1 tozunun Raman grafiği.

Ortalama partikül boyutuna sahip B₄C-2 tozunun Raman analizi incelendiğinde 210 cm⁻¹, 370 cm⁻¹, 720 cm⁻¹, 840 cm⁻¹ ve 1071 cm⁻¹ değerlerinde Raman kaymaları literatürdeki çalışmalar ile eşleşme gösterecek şekilde ölçülmüştür. Ancak 480 ve 530 cm⁻¹ raman kayma değerleri görülememiştir. Raman sonuçlarında 1000 cm⁻¹ raman kaymasından sonra herhangi bir pik olmadığı için bu tozda serbest karbon varlığı saptanamamıştır. Aşağıda Şekil 4.17’de B₄C-2 tozuna ait Raman grafiği verilmiştir.



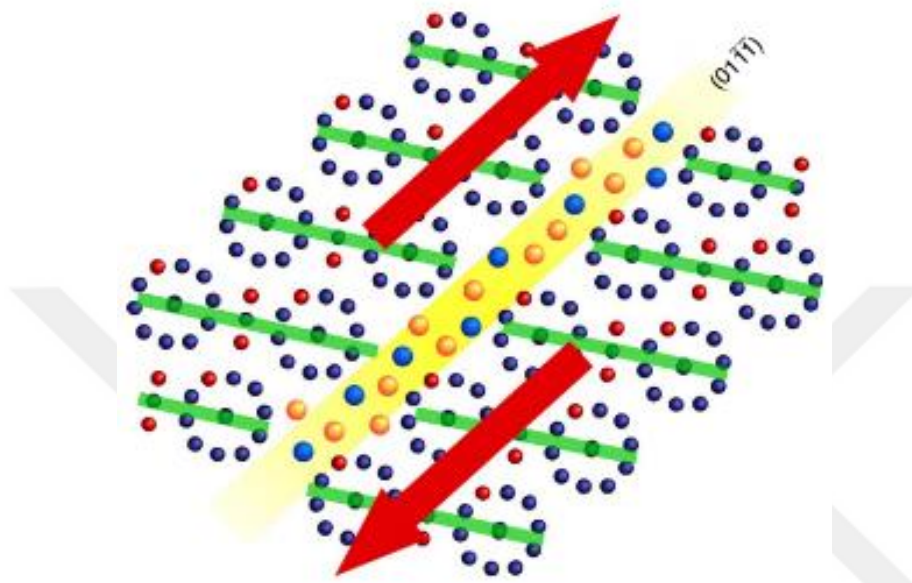
Şekil 4.17 : B₄C-2 tozunun Raman grafiği.

En küçük partikül boyutuna sahip B₄C-3 tozunun Raman analizi incelendiğinde 270 cm⁻¹, 370 cm⁻¹, 480 cm⁻¹, 530 cm⁻¹, 720 cm⁻¹, 815 cm⁻¹ ve 1084 cm⁻¹ değerlerinde Raman kaymaları literatürdeki çalışmalar ile eşleşme gösterecek şekilde ölçülmüştür. Raman sonuçlarında 1000 cm⁻¹ raman kaymasından sonra herhangi bir pik olmadığı için bu tozda serbest karbon varlığı saptanamamıştır. Aşağıda Şekil 4.18’de B₄C-3 tozuna ait Raman grafiği verilmiştir.



Şekil 4.18 : B₄C-3 tozunun Raman grafiği.

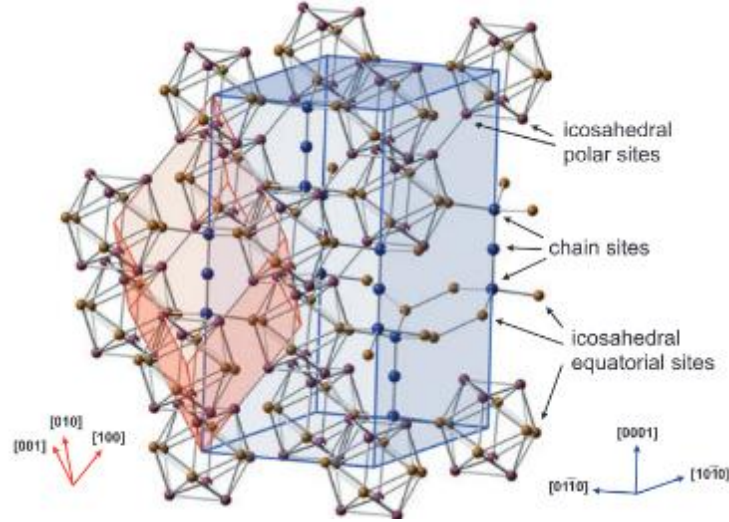
Raman spektrumlarında, düşük relative şiddette gözlenen pik noktaları yani 272.6, 320, 834.4 ve 1078.9 cm^{-1} değerleri B_4C kristalografik yapısına özgü C-B-C ve C-B-B zincirlerinin simetrik gerilmesinden kaynaklanmaktadır [89]. Tüm B_4C toz hammaddelerin benzer kristalografik yapısı olduğu için bu piklerin görülmesi beklenmelidir.



Şekil 4.19 : Düzlem boyunca B_4C ’de görülen amorf kayma bandı.

B_4C ’nin kristalografik yapısı sebebiyle Bor’un mavi ve Karbon’un kırmızı renk ile gösterildiği figür ‘de güçlü ve dış etkilere kapalı atomik bağa sahip küresel ikozahedrarlar ile kıyaslandığında üç atomlu zincirlerin bükülerek deforme olması ve kırılması daha az enerji gerektirmektedir. Kayma deformasyonu muhtemelen 0111 düzlemi boyunca, düşük sıcaklıklarda yüksek strese bağlı olarak dislokasyon kayması etkinleştirilemediğinde üç atomlu zincirlerin deformasyonu ve bağlarının ayrılmasıyla gerçekleşmektedir. Şekil 4.19’da amorf kayma bandı gösterilmiştir [88].

Raman analizinde 482.4, 534.3 ve 728’de ölçülen pikler ise C-B-B ve C-B-C zincirlerinin dönmesi ve buna bağlı olarak 11 Bor ve 1 Karbon içeren B_{11}C ikozahedronunun serbest bırakılması ve 12 bor atomu içeren B_{12} ikozahedronların hacimce genişlemesi vibrasyonu sebebiyle tespit edilir. Aşağıda Şekil 4.20’de B_4C ’nin kafes yapısı paylaşılmıştır [91].

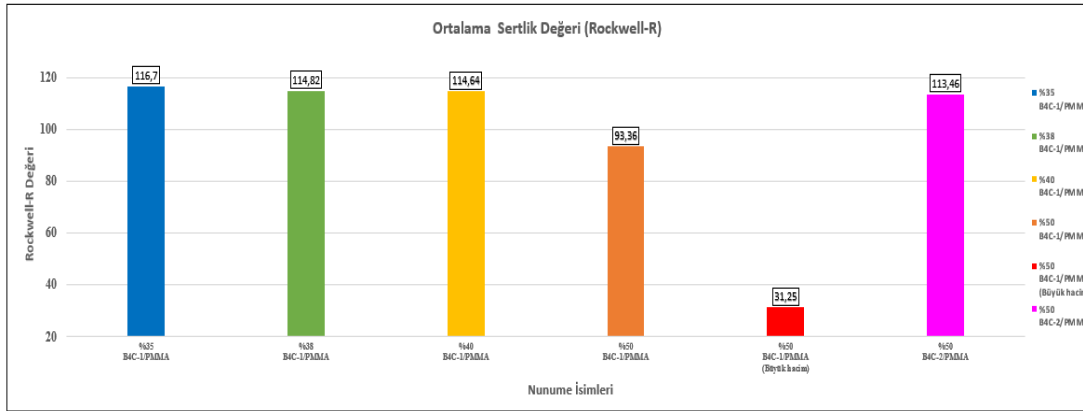


Şekil 4.20 : Rombohedral (kırmızı) ve hekzagonal (mavi) birim hücreler arasındaki korelasyonu gösteren B₄C kafes yapısı.

4.7 B₄C Katkılı PMMA Kompozitlerinin Sertlik Ölçümü Sonuçları

Farklı partikül boyutuna sahip B₄C tozlarını kullanılarak sentezlenen B₄C-PMMA kompozitleri sertlik ölçümü yapılarak mekanik dayanımı konusunda veriler elde edilmiştir. En büyük partikül boyutuna sahip B₄C-1 tozu kullanılarak sentezlenen kompozitlerin sertlik değeri daha yüksek olurken, küçük partikül boyutuna sahip B₄C-3 tozu kullanılarak sentezlenen kompozitlerin zımparalama esnasında biri kırılmış, diğeri ise yüzeyi düzgün olmadığı için sertlik ölçümü yapılamamıştır. Orta büyüklükte partikül boyutuna sahip B₄C-2 tozu kullanılarak sentezlenen kompozitler için ise sertlik değeri daha düşük yüzde miktarda B₄C-1 tozu kullanılarak sentezlenen kompozitlerin mekanik dayanımı ile benzer değer göstermiştir. Sertlik ölçümü sonucundan daha kolay ve kısa sürede kompozit sentezi sağlayan B₄C-1 tozunun mekanik dayanımı daha yüksek kompozitler sentezlenmesini sağladığı sonucu çıkarılmaktadır. Partikül boyutu küçüldükçe sentez esnasında hammadde karıştırma süresi uzadığı ve katılaşma davranışı daha yavaş görüldüğü için sentezlenen kompozitlerin mekanik dayanımının daha düşük olduğu varsayılmaktadır. Ayrıca, daha büyük partikül boyutlu B₄C-1 tozu aynı yüzde kullanıldığında ancak numune hacmi daha büyük yapılmaya çalışıldığında sentez esnasında hammadde karıştırma süresi uzadığı ve katılaşma davranışı daha yavaş görüldüğü gene mekanik dayanımı daha düşük olan kompozitler elde edilmiştir. Aşağıdaki grafikte farklı partikül boyutuna sahip B₄C tozları kullanılarak sentezlenen kompozitlerin sertlik değeri değişkenlikleri B₄C tozu çeşidi ve yüzde miktarına bağlı olarak paylaşılmıştır.

Sertlik ölçümü 60 kgf yük uygulanarak 12.77 mm çapa sahip çelik bilye ile Rockwell R biriminde yapılmıştır. Her bir numune için 5 adet ölçüm yapılmış ve bu ölçümlerin ortalama değerleri alınmıştır. Farklı ölçümler için numune yüzeyinde oluşan izin büyüklüğünün iki katı alan olacak şekilde boşluklar bırakılıp; numune yüzeyinin farklı noktalarından numune yüzeyi boyunca homojen bir sertlik ölçümü yapılması hedeflenmiştir. Aşağıda Şekil 4.21’de sentezlenen kompozitlerin sertlik değerleri paylaşılmıştır.

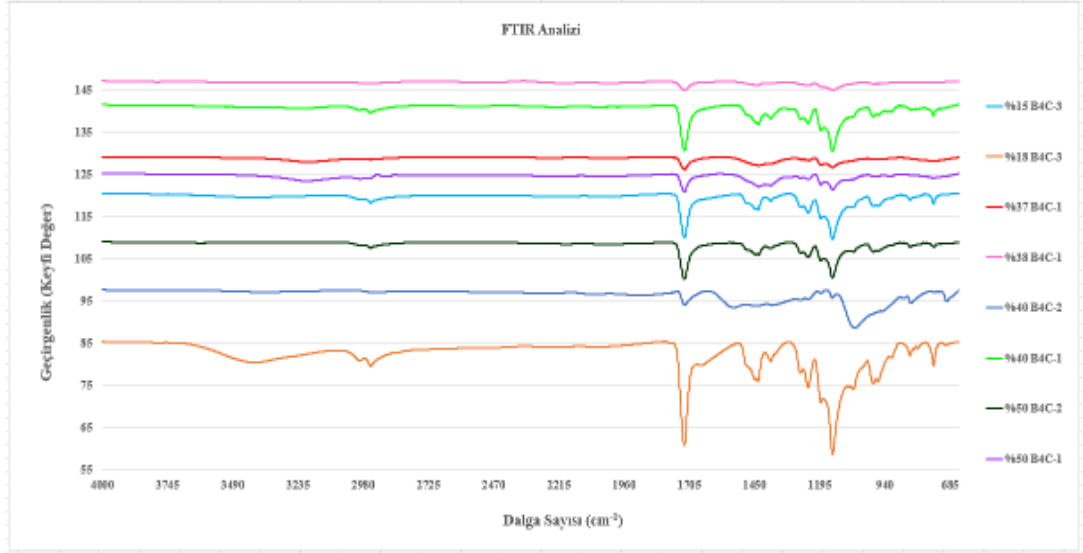


Şekil 4.21 : %35, %38, %40 ve %50 B₄C-1 ve %50 B₄C-2 katkıli kompozitlerin Rockwell-R biriminde sertlik ölçümü sonuçları.

Grafikten de anlaşılacağı üzere 116.7 değeri %35 B₄C-1 tozu içeren kompozit için, en düşük değer ise %50 B₄C-1 tozu içeren daha büyük hacimli numune için ölçülmüştür. B₄C yüzdesi ile sertlik ilişkisi değerlendirildiğinde; %35-40 B₄C-1 tozu içeren kompozitlerin sertlik değeri birbirine yakınken, B₄C-1 tozu %50’ye çıktığında sertliğin ani biçimde yaklaşık %17 oranında düştüğü ölçülmüştür.

4.8 B₄C Katkıli PMMA Kompozitlerinin FTIR Analizi Sonuçları

Tez çalışması kapsamında sentezlenen kompozitlere yüzde ağırlıkça farklı oranlarda B₄C eklenmiş ve kompozit sentezi esnasında oluşan ve ayrılan bağları belirlemek için FTIR Spektroskopisi ile karakterizasyon çalışması yapılmıştır. FTIR spektrumu, kompozitlerinde yapısındaki bilinmeyen bileşenlerin, numunelerde bulunan bağ sayısının belirlenmesini sağlamaktadır. FTIR analizi sonuçları, dalga boyu yatak ekseninde olacak şekilde ve buna karşılık gelen yatay ekseninde gösterilen yüzde geçirgenlik grafiklerinin tamamıdır. FTIR Spektrumu aşağıda Şekil 4.22’ de gösterilmiştir.



Şekil 4.22 : %15 ve %18 B₄C-3 ,%40 ve %50 B₄C-2 , %37, %38,%40 ve %50 B₄C-1 içeren kompozitlerinin FT-IR spektrası.

%15 ve %18 B₄C-3 içeren B₄C/PMMA kompozitlerinde 3408 cm⁻¹, 2950 cm⁻¹, 1723 cm⁻¹, 1435 cm⁻¹, 1240 cm⁻¹, 1145 cm⁻¹, 985 cm⁻¹, 841 cm⁻¹ ve 749 cm⁻¹ dalga boylarında, %40 ve %50 B₄C-2 içeren B₄C/PMMA kompozitlerinde ise 2950 cm⁻¹, 1719 cm⁻¹, 1435 cm⁻¹, 1240 cm⁻¹, 1145 cm⁻¹, 1055 cm⁻¹, 841 cm⁻¹ ve 699 cm⁻¹ dalga boylarında ve %37, %38, %40 ve %50 B₄C-1 içeren B₄C/PMMA kompozitlerinde 3200 cm⁻¹, 2950 cm⁻¹, 1725 cm⁻¹, 1435 cm⁻¹, 1240 cm⁻¹, 1145 cm⁻¹, 985 cm⁻¹, 840 cm⁻¹ ve 750 cm⁻¹ dalga boylarında geçirgenliğin azaldığı pik değerler görülmektedir. Tüm numuneler için geçirgenliğin azaldığı pik değerleri sırayla söylemek gerekirse; ~ 2950 cm⁻¹ ~ 1720 cm⁻¹, ~ 1435 cm⁻¹, ~ 1240 cm⁻¹, ~ 1144 cm⁻¹ 1, ~ 985 cm⁻¹ ~ 840 cm⁻¹ 750 cm⁻¹ dalga sayısıdır. Bu sonuçlar dikkate alındığında, 2950 cm⁻¹ dalga sayısı CH₃ radikal grubundaki C-H asimetrik gerilme titreşimini gösterirken 1722 cm⁻¹ C=O güçlü gerilme titreşimini ifade etmektedir ki bu PMMA da yer alan tipik bağ gerilmelerinden biridir. 1435 cm⁻¹ dalga sayısında C-H bükme veya makaslama titreşimi tespit edilirken, 1240 cm⁻¹ C-O gerilme titreşimi ve 1144 cm⁻¹ C-H₂ bükme titreşimini göstermektedir. 985 cm⁻¹ dalga sayısında BO₃ simetrik gerilme titreşimi ve 750 cm⁻¹ dalga sayısında ise C=O bükme titreşimi bulunmaktadır. Dalga boylarına karşılık gelen bağ türleri aşağıda Çizelge 4.4’de gösterilmiştir [92].

Çizelge 4.4 : Dalga sayılarına göre moleküler yapıda oluşan PMMA'nın karakteristik FT-IR bağları.

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Bağ türü
2950	C-H Asimetrik gerilme (CH ₂ ve CH ₃)
1720	C=O Karbonil grubu güçlü gerilme
1435	CH ₂ Bükme titreşimi
1240	C-O Gerilme
1144	C-O Titreşimi
985	C-C Gerilme
840	C-C Gerilme
750	CH ₂ Bükme titreşimi

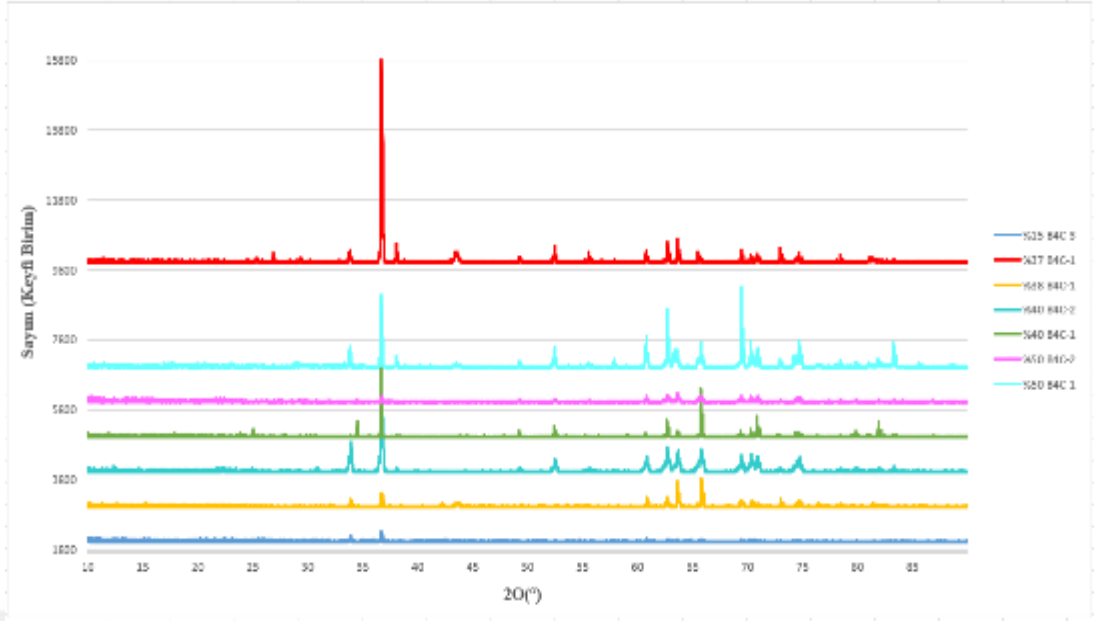
%37 ve %50 B₄C-1 içeren kompozitlerin analizinde görülen ~ 3200 cm⁻¹ dalga sayısı B-OH gerilme titrasyonunu, farklı partikül boyutlu B₄C tozlarının genelinde görülen 1100 cm⁻¹ dalga sayısı B-C gerilme titrasyonunu, %40 ve %50 B₄C-1, %50 B₄C-2 %15 ve %18 B₄C-3 içeren kompozitlerin analizinde 1300 cm⁻¹ dalga sayısında görülen pik B-O gerilme titrasyonunun karakteristik pikidir. Aşağıda Çizelge 4.5'de B₄C ile ilişkili karakteristik FTIR pikleri tablo halinde gösterilmiştir [94].

Çizelge 4.5 : Dalga sayılarına göre moleküler yapıda oluşan B₄C'nin karakteristik FT-IR bağları.

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Bağ türü
3200	B-OH gerilme
1300	B-O gerilme
1100	B-C gerilme

4.9 B₄C Katkılı PMMA Kompozitlerinin XRD Analizi Sonuçları

XRD sonuçları üretilen örneklerin yapısal karakterizasyonu ile ilgili bilgiler içermektedir. Malzemeye uygulanan X-ışınlarının kırınım değerleri olan 2θ açı değerleri malzemenin içerisinde bulunan bileşenlerin belirlenmesini sağlamaktadır. Bu tez çalışmasında farklı partikül boyutuna sahip B₄C hammaddelerinin kütlece farklı oranlarda katkılандığı B₄C/PMMA kompozitleri XRD analizi ile karakterize edilmiştir. Numunelerin XRD sonuçları aşağıda Şekil 4.23'de paylaşılmıştır.



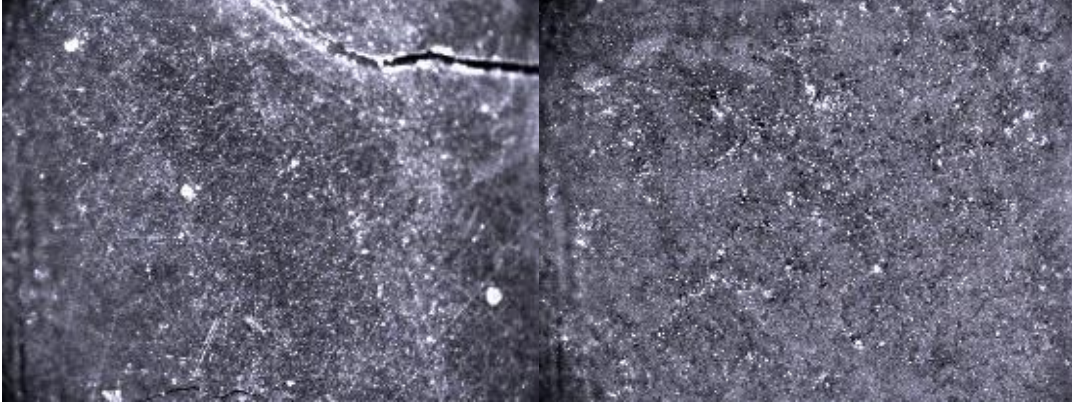
Şekil 4.23 : %15 B₄C-3 ,%40 ve %50 B₄C-2 , %37, %38,%40 ve %50 B₄C-1 içeren kompozitlerinin XRD grafiği.

XRD grafiklerindeki pikler incelendiğinde 34° ve 37°'lerde B₄C'nin karakteristik en yüksek sayım değerine sahip pikleri görülmektedir. 60° ve 70° aralığındaki daha düşük sayım değerine sahip farklı pikler gene B₄C'nin karakteristik piklerine ait olup, grafikte bu pikler de yer almaktadır [92]. PMMA polimeri ise amorf yapısı sebebiyle XRD analizinde çok yüksek sayım değerine sahip bir pik oluşturmamaktadır. XRD analizinde 15° ve 30° 2θ açısında oluşan sayım değeri düşük pik değerleri PMMA polimerini belirtmektedir [95].

4.10 B₄C Katkılı PMMA Kompozitlerinin Stereomikroskop Görüntüleri

Sentezlenen kompozitlerin yüzeyi ve katkı malzemesinin dağılımı ile ilgili bilgi alınması amacıyla Stereomikroskop cihazı ile inceleme yapılmıştır. Görüntü çözünürlüğünün en iyi olduğu ölçeklendirme 30x büyütme ölçeği olarak belirlendiği için tüm numuneler bu büyütme oranında görüntülerisi alınarak karşılaştırılmıştır.

%15 ve %18 B₄C-3 tozu katkılı kompozitlerin 30x büyütmede stereomikroskop görüntüleri aşağıda Şekil 4.24'de paylaşılmıştır.

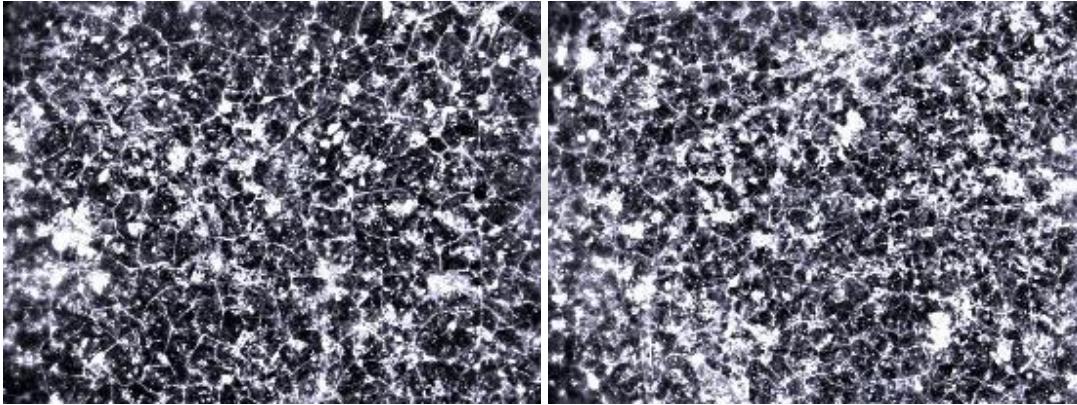


a-) %15 B₄C-3/PMMA

b-) %18 B₄C-3/PMMA

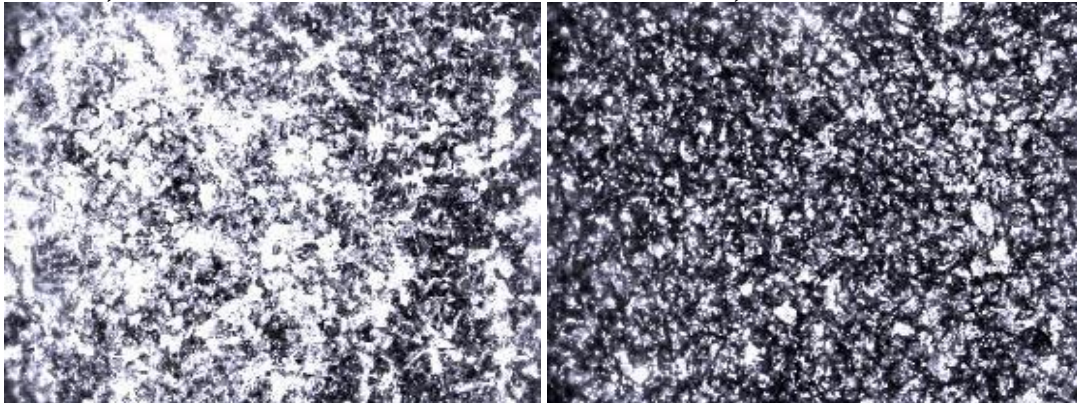
Şekil 4.24 : a-) %15 ve b-) %18 B₄C-3 tozu katkılı kompozitlerin stereomikroskop 30x görüntüleri.

%35, %40, %50 ve %60 B₄C-1 tozu katkılı kompozitlerin 30x büyütmede stereomikroskop görüntüleri Şekil 4.25’de paylaşılmıştır.



a-) %35 B₄C-1/PMMA

b-) %40 B₄C-1/PMMA



c-) %50 B₄C-1/PMMA

d-) %60 B₄C-1/PMMA

Şekil 4.25 : a-) %35, b-) %40, c-) %50 ve d-) %60 B₄C-1 kompozitlerin stereomikroskop 30x görüntüleri.

%50 B₄C-2 tozu katkılı kompozitin 30x büyütmede stereomikroskop görüntüleri Şekil 4.26’da paylaşılmıştır.

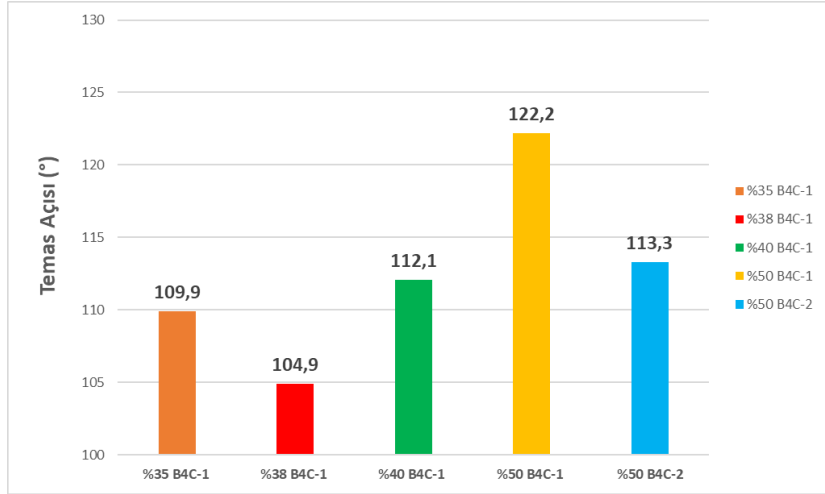


Şekil 4.26 : %50 B₄C-2 tozu katkıli kompozitin stereomikroskop 30x görüntüsü.

Bu görüntüler B₄C katkısının PMMA polimerinde düzenli ve homojen bir dağılıma sahip olduğunu göstermektedir. Farklı miktarlarda B₄C içeren B₄C/PMMA polimer kompozit numunelerinin yüzey görüntüleri incelendiğinde B₄C miktarındaki artış B₄C'nin topaklaşmasına sebep olmuştur. %15 ve %18 B₄C-3 katkıli kompozitlerin parlaklığı katkı miktarının az olması sebebiyle çok daha düşüktür. B₄C'nin doğal yapısı gereği mikroskop altında parlak bir görünüme sebep olmaktadır. %35, %40, %50 ve %60 B₄C-1 katkıli kompozitlerin görüntülerine bakıldığında içerisindeki katkı miktarı artıkça katkının topaklaştığı ve zincir yapısının daha görünmez olduğu anlaşılmaktadır. B₄C-1 katkısı topaklaştıkça mikroskop görüntüsündeki homojenlik azalmıştır. %50 B₄C-2 Tozu katkıli kompozit yüzeyi incelendiğinde gene bir zincir yapısı ve B₄C'nin parlaklığı anlaşılmaktadır. %50 B₄C-1 ve B₄C-2 katkıli görüntüler birlikte incelendiğinde ise, B₄C-1 tozunun partikül boyutu B₄C-2 tozundan daha büyük olduğundan B₄C-2 katkısına göre daha fazla topaklaştığı ve homojenliğinin daha fazla azaldığı görülmektedir.

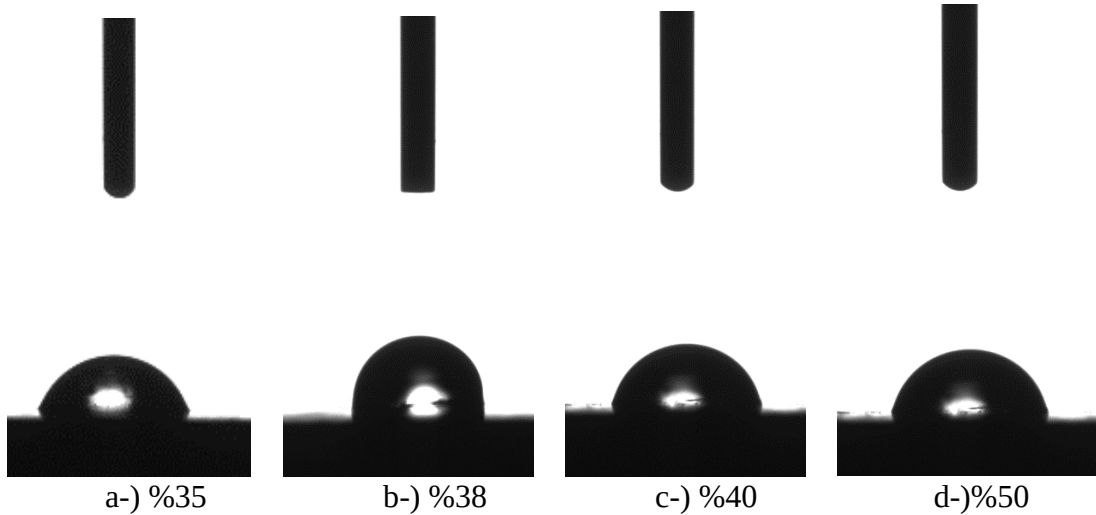
4.11 B₄C Katkıli PMMA Kompozitlerinin Temas Açısı Ölçümü

Temas açısı ölçümü numune yüzeylerinin su tutma , ıslanabilirlik seviyelerinin belirlenmesi ve katkı maddesinin oranının yüzey hidrofilitiklik veya hidrofobikliğine etkisinin görülmesi amacıyla yapılmıştır. Kütlece %35, %38, %40 ve %50 B₄C-1 tozu ve %50 B₄C-2 tozu katkıli numuneler temas açısı ölçülerek incelenmiştir. Kütlece %35, %38, %40 ve %50 B₄C-1 tozu ve %50 B₄C-2 tozu katkıli B₄C/PMMA kompozitlerinin su damlası kullanılarak ölçülen yüzey temas açısı değerleri sırasıyla, 109.9°, 104.9°, 112.1°, 122.2°, ve 113.3° şeklindedir. Aşağıda Şekil 4.27'de numunelerin temas açısı değerleri paylaşılmıştır.



Şekil 4.27 : Kütlece %35, %38, %40 ve %50 B₄C-1 ve %50 B₄C-2 katkılı PMMA'nın temas açısı ölçümü sonuçları.

B₄C-1 tozunun katkısının kütlece yüzde değerinin artması, temas açısı ölçüm değerlerinin artmasına ve daha hidrofobik yüzeyler elde edilmesine sebep olmuştur. Bu sonuçlar daha önce Stereomikroskop görüntüleri yardımıyla tespit edilen topaklaşmanın artıkça numune yüzeyinin hidrofobikleştiği de göstermektedir. Aynı katkı miktarına sahip %50 B₄C-1 ve %50 B₄C-2 tozlarından partikül boyutu daha büyük olan B₄C-1'in stereomikroskop görüntülerinde görülen daha fazla topaklaşma gene numune yüzeyinin daha fazla hidrofobikleşmesine sebep olmuştur. Kompozitlerin yüzey enerjisinin düşüşü hidrofobikliğin artmasına sebep olmuştur. Temas açısı ölçümlerinin fotoğrafları Şekil 4.28 ve 4.29'da paylaşılmıştır.



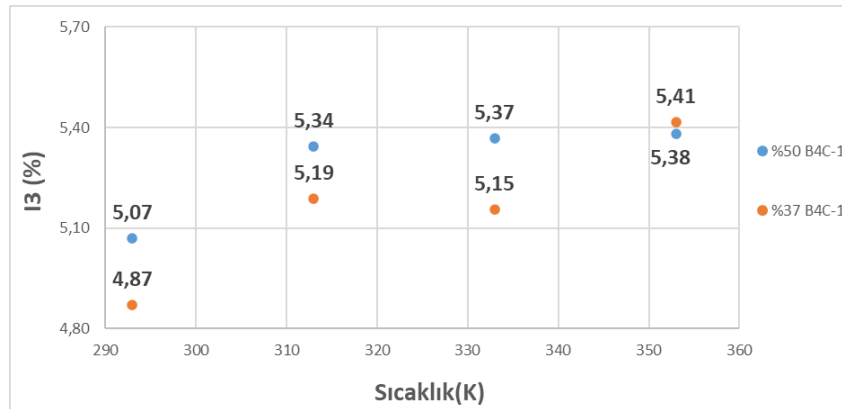
Şekil 4.28 : Kütlece a-) %35, b-) %38, c-) %40 ve d-) %50 B₄C-1 katkılı PMMA'nın temas açısı ölçümü fotoğrafları.



Şekil 4.29 : Kütlece %50 B₄C-2 katkılı PMMA'nın temas açısı ölçümü fotoğrafı.

4.12 B₄C Katkılı PMMA Kompozitlerinin PALS Ölçümü

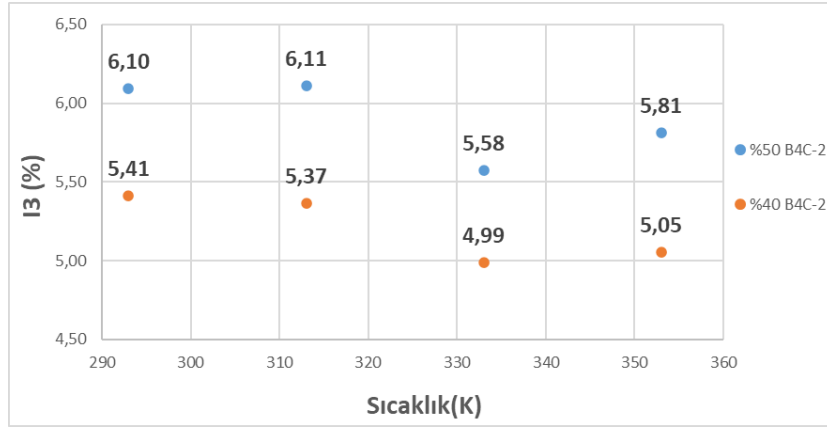
PALS (Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy) diğer adıyla pozitron yokolma ömrü spektroskopisi malzemede yer alan kusurların ve boşlukların büyüklükleri ve konsantrasyonları hakkında bilgiler veren bir karakterizasyon yöntemidir. Aşağıda Şekil 4.30'da %37 ve 50 B₄C-1 katkılı B₄C/PMMA kompozitlerinin sıcaklığa bağlı ortho-pozitronyum şiddeti artış göstermiş ve böylece boşluk sayısının sıcaklığa bağlı arttığı anlaşılmıştır. Oda sıcaklığından 313 K'ne kadar artarken daha yüksek sıcaklıklarda doyuma ulaşmaktadır.



Şekil 4.30 : %37 ve %50 B₄C-1 katkılı kompozitlerin sıcaklığa bağlı %I3 değişimi.

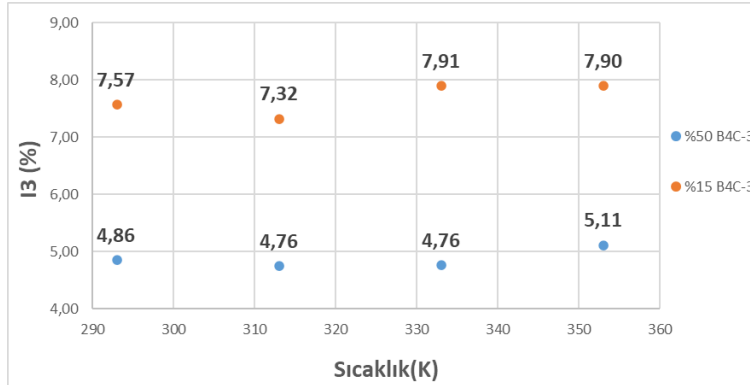
Aşağıda Şekil 4.31'de %40 ve %50 B₄C-2 katkılı B₄C/PMMA kompozitlerinin sıcaklığa bağlı o-Ps şiddeti 333K yani 60°C'ye kadar azalırken ardından 80°C'ye doğru artış yaşanmıştır. Böylece boşluk sayısının 60 °C'ye kadar olduğu ardından boşluk sayısının azalmaya başladığı anlaşılmıştır. Oda sıcaklığında %50 B₄C-2 katkılı

PMMA, %40 katkı olana göre yaklaşık %13 daha fazla boşluk sayısı olduğu görülmektedir. Diğer sıcaklıklarda da yaklaşık benzer farklılıklar oluşmuştur.



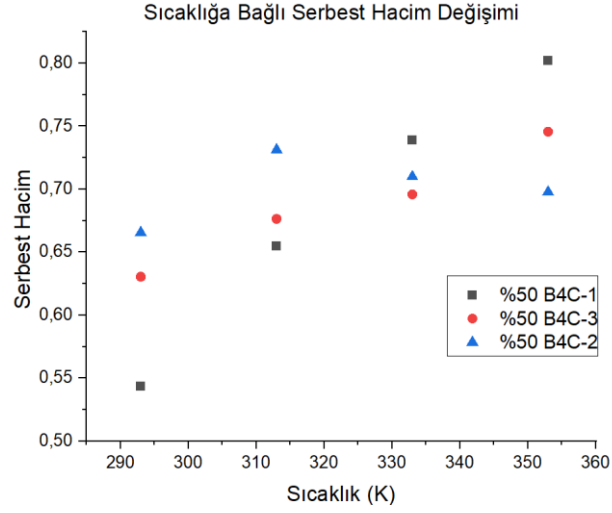
Şekil 4.31 : %40 ve %50 B₄C-2 katkıli kompozitlerin sıcaklığa bağlı % I3 değişimi.

Aşağıdaki Şekil 4.32’de %15 ve %50 B₄C-3 katkıli B₄C/PMMA kompozitlerinin sıcaklığa bağlı pozitron şiddeti 333K yani 60°C’ye kadar artış göstermiş ve ardından 80°C’ye doğru çıkıldıkça sabit kalmıştır. Böylece boşluk sayısının 60 °C’ye kadar arttığı ardından boşluk sayısının sabit kalmaya başladığı anlaşılmıştır. Oda sıcaklığında %50 B₄C-1 katkıli PMMA, %37 katkıli olana göre yaklaşık %4 daha fazla boşluk sayısı olduğu görülmektedir. Yüksek sıcaklıklarda da benzer davranış göstermektedir.



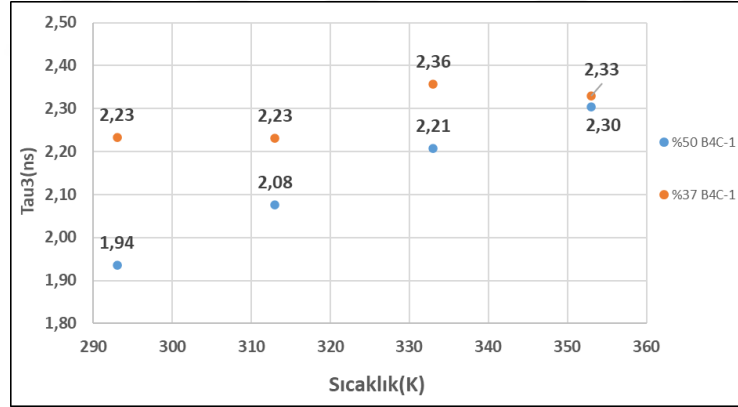
Şekil 4.32 : %15 ve %50 B₄C-3 katkıli kompozitlerin sıcaklığa bağlı %I3 değişimi.

Aşağıdaki Şekil 4.33’de %50 B₄C-1, %50 B₄C-2 ve %50 B₄C-3 katkıli B₄C/PMMA kompozitlerinin sıcaklığa bağlı serbest hacim değişimi paylaşılmıştır. Şekil 4.33’den anlaşılabileceği üzere %50 B₄C-1 ve %50 B₄C-3 katkıli kompozit sıcaklık artışıyla beraber sürekli artış göstermiş, %50 B₄C-2 katkıli kompozit 40 °C’ye kadar artış göstermiş ardından azalmaya başlamıştır.



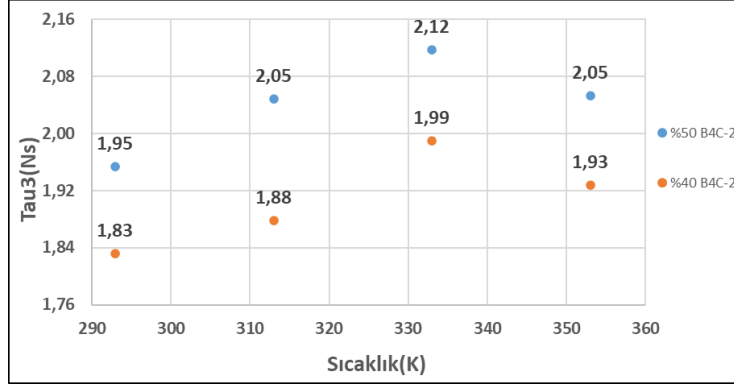
Şekil 4.33 : %50 B₄C-1, %50 B₄C-2 ve %50 B₄C-3 katkılı kompozitlerin sıcaklığa bağlı serbest hacim değişimi.

Aşağıdaki Şekil 4.34’de %50 B₄C-1 ve %37 B₄C-1 katkılı B₄C/PMMA kompozitlerinin sıcaklığa bağlı Tau3 (ns) değişimi paylaşılmıştır. Şekil 4.34’den anlaşılabacağı üzere %50 B₄C-1 katkılı kompozit sıcaklık artışıyla beraber sürekli artış göstermiş, %37 B₄C-1 katkılı kompozit ise 60 °C’ye kadar artış göstermiş ardından azalmaya başlamıştır.



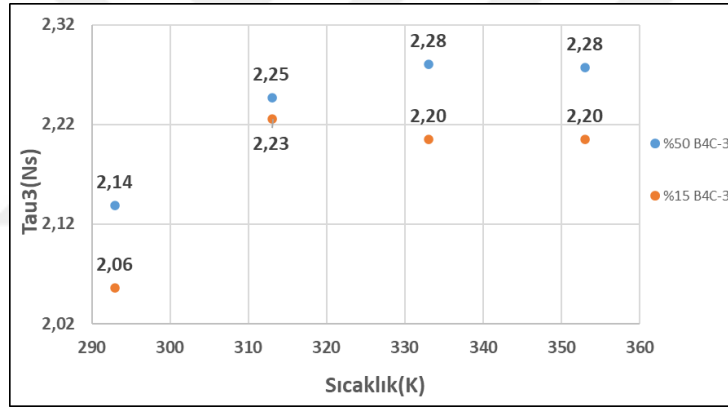
Şekil 4.34 : %50 ve %37 B₄C-1 katkılı kompozitlerin sıcaklığa bağlı Tau3 (ns) değişimi.

Aşağıdaki Şekil 4.35’de %50 B₄C-2 ve %40 B₄C-2 katkılı B₄C/PMMA kompozitlerinin sıcaklığa bağlı Tau3 (ns) değişimi paylaşılmıştır. Şekil 4.35’den anlaşılabacağı üzere %50 B₄C-2 ve %40 B₄C-2 katkılı kompozitlerde 60 °C’ye kadar artış gözlenmiş ardından azalmaya başlamıştır.



Şekil 4.35 : %50 ve %40 B₄C-2 katkılı kompozitlerin sıcaklığa bağlı Tau3 (ns) değişimi.

Aşağıdaki Şekil 4.36’de %50 B₄C-3 ve %15 B₄C-3 katkılı B₄C/PMMA kompozitlerinin sıcaklığa bağlı Tau3 (ns) değişimi paylaşılmıştır. Şekil 4.36’dan anlaşılacağı üzere %50 B₄C-3 ve %15 B₄C-3 katkılı kompozitlerde 60 °C’ye kadar artış gözlenmiş ardından sabit kalmıştır.

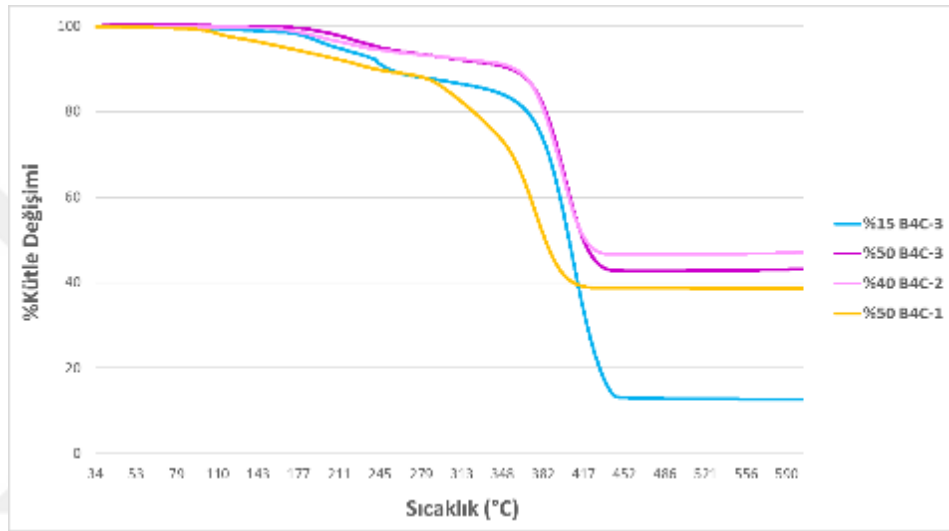


Şekil 4.36 : %50 ve %15 B₄C-3 katkılı kompozitlerin sıcaklığa bağlı Tau3 (ns) değişimi.

4.13 B₄C Katkılı PMMA Kompozitlerinin TGA Analizi

Sıcaklığa bağlı olarak malzemede meydana gelen yüzde kütle değişimini belirleyen termal gravimetrik analizde malzemenin sıcaklık dayanımı, camsı geçiş sıcaklığı gibi özellikleri hakkında bilgi alınabilmektedir. Bu çalışmada sentezlenen B₄C/PMMA kompozitlerine TGA analizi 30 °C ile 600 °C arasında 10 °C/dk sıcaklık artış oranında kompozitten çıkarılan toz numuneler ile yapılmıştır. Yapılan TGA analizinde sonuçlara göre sıcaklığa bağlı kütle kaybı çift adımlı olarak gerçekleşmiştir. İlk başta 150 °C ile 280 °C aralığında bir miktar kütle kaybı olduktan sonra asıl kütle kaybı %15 B₄C-3, %50 B₄C-3, %40 B₄C-2 katkılı kompozitler için 380 °C ile 450 °C arasında ve %50 B₄C-1 katkılı kompozit için ise 300°C ile 420°C arasında gerçekleşmiştir. Tüm

analiz boyunca artan sıcaklığa karşı dört numune de kütle kaybı yaşamıştır. En çok kütle kaybını en az B₄C katkılı olan %15 B₄C-3 katkılı B₄C/PMMA kompozitinde görülmüştür. En az kütle kaybını ise %40 B₄C-2 katkılı kompozitte elde etmiştir. Aynı oranda B₄C katkısına sahip %50 B₄C-1 ve %50 B₄C-3 katkılı numunelerden ikisi kıyaslandığında %50 B₄C-3 katkılı kompozit daha az kütle kaybı yaşamıştır. Partikül boyutu daha küçük olan toz çeşidinin katkısı ile kütle kaybının daha az yaşandığı ve sıcaklık dayanımının daha fazla arttığı sonucu çıkarılmıştır. TGA analizi sonucu Şekil 4.37’de paylaşılmıştır.



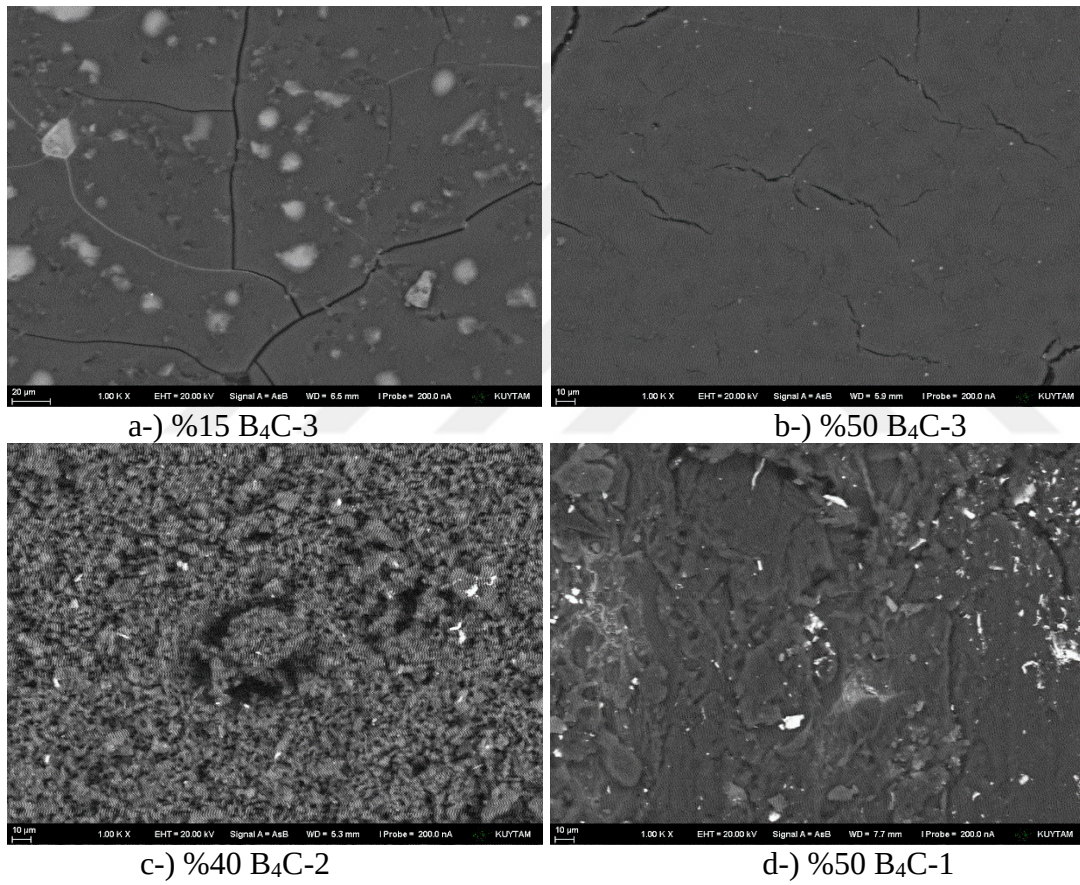
Şekil 4.37 : %15 B₄C-3, %50 B₄C-3, %40 B₄C-2 ve %50 B₄C-1 içeren kompozitlerin TGA analizi.

TGA analizinin yorumlanması amacı ile literatür çalışmaları incelendiğinde B₄C’nin oksitlenme reaksiyonunun bir yüzey reaksiyonu olduğu ve toz hammaddenin partikül boyutuna bağlı olarak oksitlenme miktarının değiştiği vurgulanmıştır. Oksitlenme sonrası sıvı B₂O₃ tabakasının tozu sardığı tahmin edilmektedir. Bu sebeple daha büyük partikül boyutlu tozun oksitlenme reaksiyonu daha küçük partikül boyutlu tozlara göre daha çabuk gerçekleşecektir [83]. Literatürde yer alan bir başka çalışmada ise toz hammaddede yer alan C’nun CO ve CO₂ gibi gaz ürünlere dönüşerek numunede kütle miktarının düşmesine sebep olduğu ifade edilmiştir [84]. Buradan ise en büyük partikül boyutlu B₄C-1 tozunda Karbon miktarının B₄C-2 ve B₄C-3’den daha yüksek olmasına bağlı olarak kütle düşüşünün daha fazla olduğu ve partikül boyutu büyük olduğu için oksitlenme isteğinin diğer toz hammaddelere göre daha düşük olduğu çıkarımı yapılmaktadır. Bu nedenle B₄C-1 katkılı kompozitlerde benzer oranlarda

B₄C-2 ve B₄C-3 katkılı kompozitlere göre kütle kaybının daha çok olması beklenen bir sonuçtur.

4.14 B₄C Katkılı PMMA Kompozitlerinin SEM Analizi

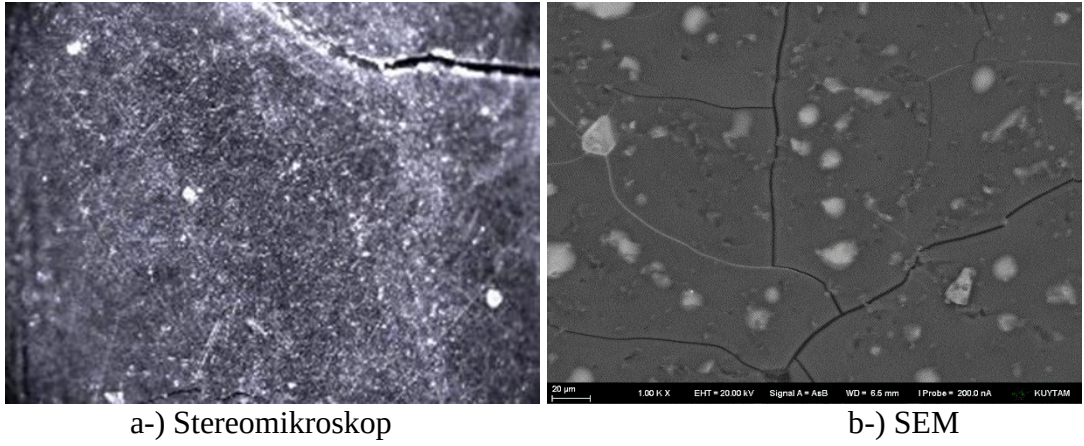
SEM elektron mikroskobu çeşitlerinden biri olup, malzeme mikroyapı ve morfolojisi hakkında detaylı bilgiler edilmesini sağlamaktadır. Bu tez kapsamında sentezlenen %15 B₄C-3, %50 B₄C-3, %40 B₄C-2 ve %50 B₄C-1 içeren B₄C/PMMA kompozitlerine SEM analizi yapıp aynı büyütme oranının mikroyapıda meydana gelen değişimler belirlenmiştir. Şekil 4.38,4.39 ve 4.40'da SEM görüntüleri verilmiştir.



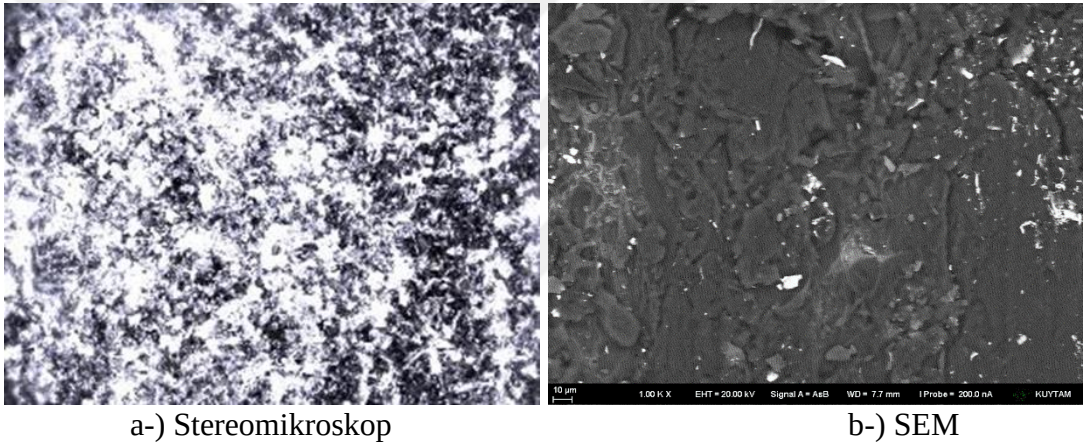
Şekil 4.38 : a-) %15 B₄C-3, b-) %50 B₄C-3, c-) %40 B₄C-2 ve d-) %50 B₄C-1 içeren B₄C/PMMA kompozitlerinin SEM görüntüleri.

Tüm SEM görüntüleri 1000x büyütmede alınmıştır. Temas açısı ölçüm sonuçları düşünüldüğünde yüzey pürüzlerinin çoğalması hidrofobik yüzey özelliğine yakın olan katkısız PMMA'nın daha da hidrofobikleşmesine neden olmuştur. %50 B₄C-1 içeren kompozitin en yüksek temas açısı değerine sahip olması bu sebepten kaynaklanabilmektedir. %15 B₄C-3, %50 B₄C-3 içeren kompozitlerin düşük partikül

boyutu nedeniyle yüzey pürüzlülüğü çok daha az oluşmuş ve herhangi bir topaklaşma eğilimi görülmemektedir.



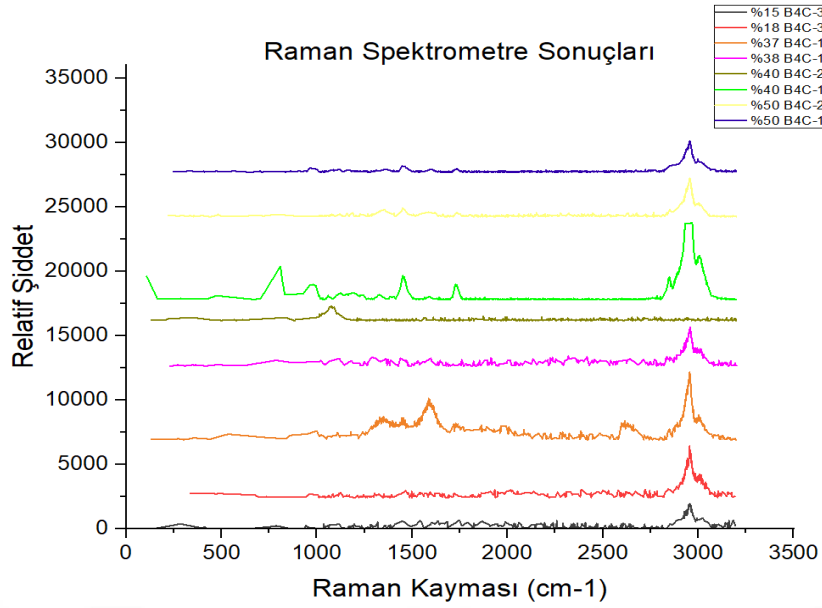
Şekil 4.39 : %15 B₄C-3 içeren kompozitin a-) Stereomikroskop b-) SEM görüntüsü.



Şekil 4.40 : %50 B₄C-1 içeren kompozitin a-) Stereomikroskop b-) SEM görüntüsü.

4.15 B₄C Katkılı PMMA Kompozitlerinin RAMAN Analizi

Bor karbür katkılı B₄C/PMMA kompozitlerine Raman analizi yapılarak kompozit içerisinde yer alan bağ kuvvetlerine bağlı değişen pikler literatürdeki çalışmalar ile kıyaslanarak yorumlanmıştır. Literatürdeki bir çalışmada, kristal B₄C'ün karakteristik pikleri Raman kaymasında 270cm⁻¹, 320cm⁻¹, 481cm⁻¹, 531cm⁻¹, 728cm⁻¹, 830cm⁻¹, 1.000 cm⁻¹ ve 1.088cm⁻¹'de piklerinde ölçülmüştür [88]. Aşağıda Şekil 4.41'de %15 ve %18 B₄C-3 katkılı, %37, %38, %40 ve %50 B₄C-1 katkılı ve %40 ve %50 B₄C-2 katkılı kompozitlerin Raman analizi grafiği verilmiştir.

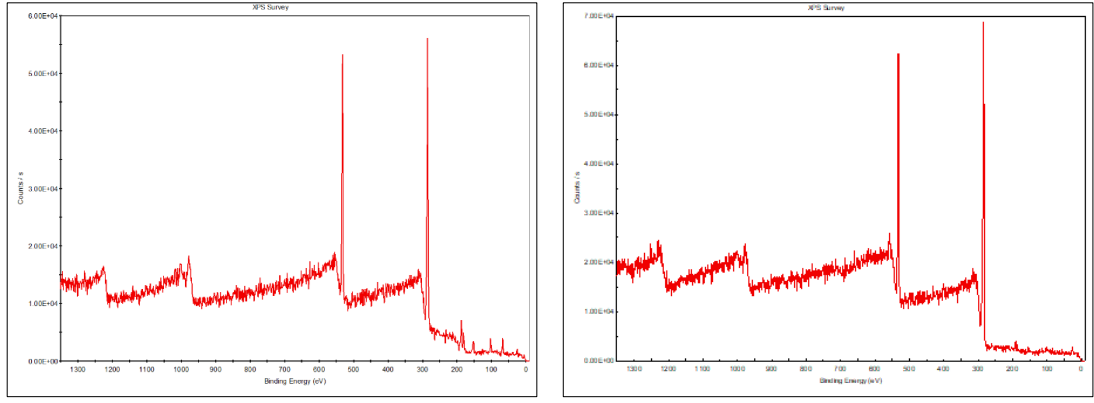


Şekil 4.41 : Kütlece farklı oranda B₄C içeren kompozitlerin Raman sonuçları.

Grafik detaylıca incelendiğinde B₄C'nin karakteristik 720 cm⁻¹ ve 1080 cm⁻¹ pikleri PMMA karakteristik piklerine göre daha düşük relatif şiddette görülmektedir. %40 B₄C-1 ve B₄C-2 içeren kompozitlerde bu pikler diğer kompozitlere nazaran daha yüksek şiddette görülmektedir. Literatürde yer alan karakteristik PMMA pikleri 810 cm⁻¹, 908 cm⁻¹, 1455 cm⁻¹, 1730 cm⁻¹ ve 2950 cm⁻¹ şeklindedir [96]. %40 B₄C-2 içeren numune hariç diğer tüm kompozitlerde 1455 cm⁻¹ ve 2950 cm⁻¹'de yüksek şiddetli pik görülmektedir. 1730 cm⁻¹ piki ise %40 ve %50 B₄C-1 ve %50 B₄C-2 içeren kompozitlerde düşük şiddette görülmektedir. 810 cm⁻¹ ve 980 cm⁻¹ pikleri ortak olarak %40 B₄C-1 içeren kompozitte görülmektedir.

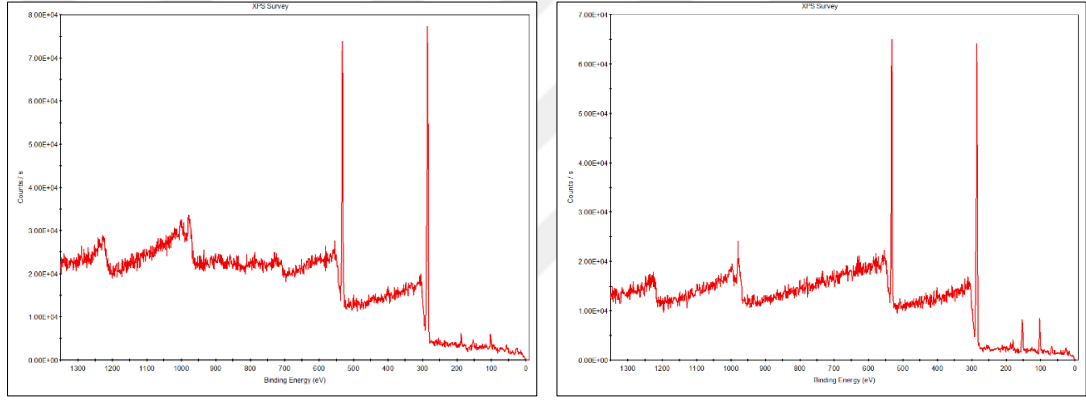
4.16 B₄C Katkılı PMMA Kompozitlerinin XPS Analizi

Bu tez çalışmasında kütlece %50 B₄C-1 ve B₄C-3, %40 B₄C-2, %15 B₄C-3 içeren Bor Karbür/PMMA polimer kompozit örneklerinin XPS Analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.42'de gösterildiği gibi XPS Survey grafiklerinde dört farklı pik değeri bütün numuneler için ölçülmüştür. Bunlar bor, karbon, oksijen ve bakır elementlerinin varlığını göstermektedir. 185-190 eV bağlanma enerjisi aralığında Bor elementi, 284-288 eV aralığı Karbon elementini belirtirken, 529-535 eV aralığı Oksijen elementi ve bileşiklerini, 983-985 eV bölgesi ise Bakır elementi ve Bakır Oksitleri göstermektedir. Aşağıda Şekil 4.42'de %40 B₄C-2 ve %50 B₄C-1 içeren kompozitlerin XPS Survey sonuçları paylaşılmıştır.



Şekil 4.42 : %40 B₄C-2 (solda) ve %50 B₄C-1(sağda) içeren kompozitlerin XPS Survey sonuçları.

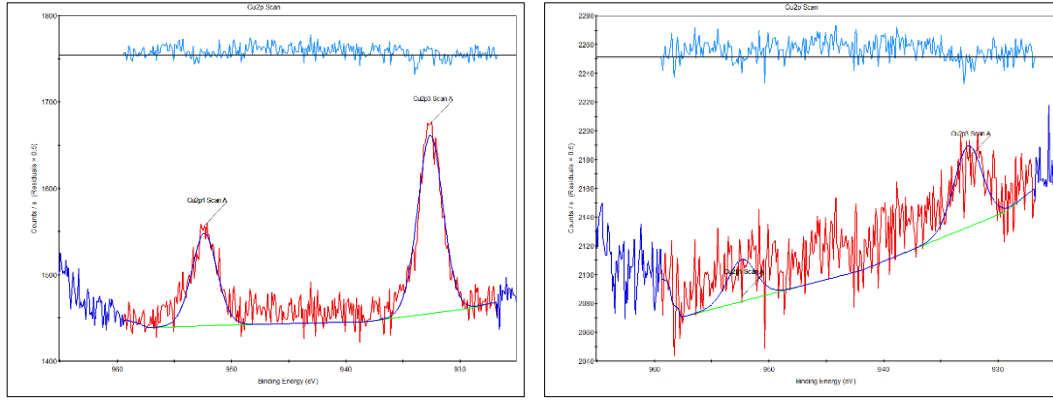
Aşağıda Şekil 4.43’de %50 B₄C-3 ve %15 B₄C-3 içeren kompozitlerin XPS Survey sonuçları paylaşılmıştır.



Şekil 4.43 : %50 B₄C-3 (solda) ve %15 B₄C-3 (sağda) içeren kompozitlerin XPS Survey sonuçları.

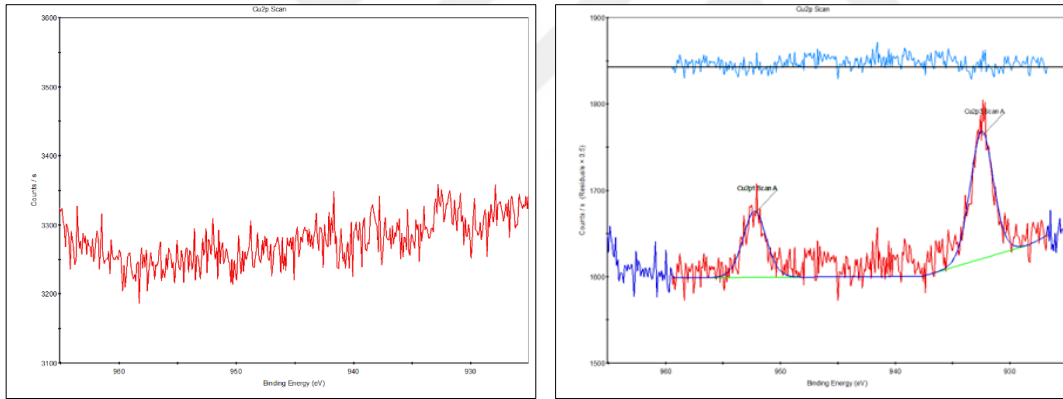
Aşağıda verilmiş olan Şekil 4.44, 4.45, 4.46 ve 4.47 XPS Survey grafiklerinde oluşan pik bölgelerinin yakınlştırılması ile elde edilmiş grafiklerdir. Cu2p ve C1s sonuçları dört kompozit içinde paylaşılmıştır.

Aşağıda şekil 4.44 ve 4.45’te Cu2p grafikleri verilmiştir. Şekil 4.44’te %40 B₄C-2 ve %50 B₄C-1 içeren kompozitlerde bakır elementine ait 933 ve 953 eV bağlanma enerjisi değerlerinde pikler oluştuğu görülmektedir.



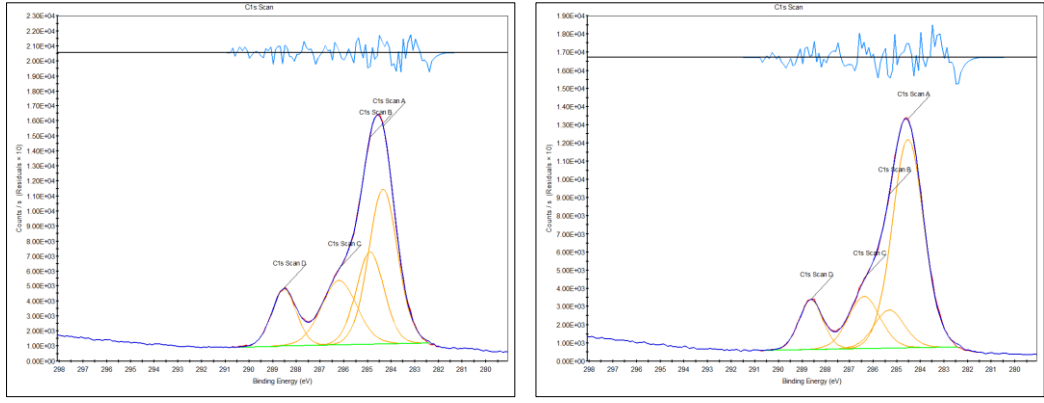
Şekil 4.44 : XPS Cu2p sonuçları %40 B₄C-2 (solda) ve %50 B₄C-1(sağda) içeren kompozitler.

Aşağıda Şekil 4.45’de %50 B₄C-3 ve %15 B₄C-3 içeren kompozitlerden %15 B₄C-3 içeren kompozitte bakır elementine ait 933 ve 953 eV bağlanma enerjisi değerlerinde pikler oluştuğu görülürken %50 B₄C-3 kompozitte bu pikler oluşmamıştır. Düşük partikül boyutlu B₄C-3 katkısı sentezi zorlaştırdığı ve B₄C miktarı arttıkça daha da zorlaştığı için bu durumun gözlemlendiği tahmin edilmektedir.

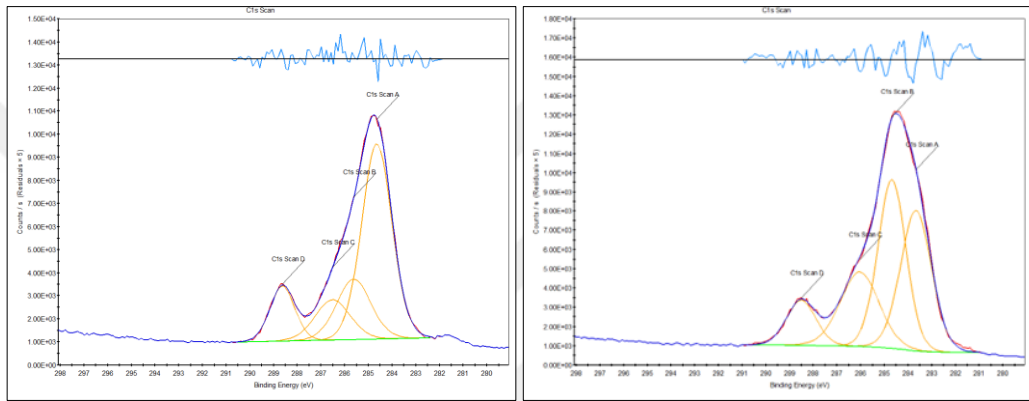


Şekil 4.45 : XPS Cu2p sonuçları %50 B₄C-3 (solda) ve %15 B₄C-3 (sağda) içeren kompozitler.

Aşağıda Şekil 4.46’da %50 B₄C-3 ve %15 B₄C-3 içeren kompozitlerin ve Şekil 4.47’de ise %40 B₄C-2 ve %50 B₄C-1 içeren kompozitlerin XPS C1s sonuçları paylaşılmıştır. Kompozitlerde 284.8 ve 285 eV bağlanma enerjisi değerleri karbonlar arası tekli bağı (C-C) belirtirken 285.4 eV değeri ise β-kaymalı karbon (β-shifted C) bağıını ifade etmektedir. 265.5 ve 288-289 eV bağlanma enerjileri ise sırasıyla karbon oksijen tekli bağı (C-O) ve karbon oksijen çiftli bağı (C=O) göstermektedir.



Şekil 4.46 : XPS C1s sonuçları %50 B₄C-3 (solda) ve %15 B₄C-3 (sağda) içeren kompozitler.



Şekil 4.47 : XPS C1s sonuçları %40 B₄C-2 (solda) ve %50 B₄C-1 (sağda) içeren kompozitler.



5. TARTIŞMA

Sentezlenen kompozitlerin karakterizasyon sonuçları literatür ile kıyaslanmıştır. Temas açısı, sertlik ve TGA ölçümündeki % kütle kaybı kıyaslama için sonuç olarak seçilmiştir. Temas açısı ölçümleri incelendiğin literatürde genel olarak hidrofilik veya hidrofilğe yakın özellikler gösteren kompozit yüzeylerinin sentezlendiği belirtilmektedir. PMMA'ya yapılan Boraks katkısı sonrası 71.8-80.1, grafen oksit katkısı sonrası 63-77, PVDF (Poli (viniliden florit)) katkısı sonrası ise 84.23° - 96.09 aralığında temas açısı ölçülmüştür [96-98]. Bu tez çalışmasında sentezlenen kompozitlerin temas açısı ölçümleri 109.9-113.3 aralığında değişmekte olup literatürde yer alan çalışmalara göre daha hidrofobik yüzeylerin sentezi başarılmıştır. Mekanik dayanım özellikleri için sertlik ölçümü kıyaslandığında ise literatürde değerlere benzer sertlik değerleri elde edildiği anlaşılmaktadır. PMMA'ya yapılan Boraks katkısı sonrası 95-100 grafen nanoplate katkısı sonrası 115-120 aralığında sertlik değeri ölçülmüştür. Tez kapsamında sentezlenen kompozitlerin 93.36- 116.7 aralığında olması sebebiyle bu yorum yapılabilmiştir. Sertlik değerleri Rockwell R skalasına dönüştürülerek kıyaslanmıştır. Sentezlenen kompozitlerin TGA ölçümündeki % kütle kaybı kıyaslamasında literatürde yer alan Silisyum nitrür hariç diğer katkılarda daha yüksek termal dayanım gösterdiği anlaşılmaktadır. Kolemanit, boraks, silisyum karbür ve alüminyum borat katkılarında bu değer 56-98 arasında değişirken, B₄C/PMMA kompozitleri için bu aralık %53-%87 bandındadır. Özet olarak söylemek gerekirse literatürdeki çalışmalar ile kıyaslandığında B₄C PMMA'nın yüzey özellikleri hidrofobikleştirmiş ve sıcaklığa karşı dayanımı da yükseltmiştir. Sertlik konusunda ise literatürde yer alan çalışmalarda ile benzer değerlerin elde edildiği aşikardır. Çizelge 5.1'de bu değerler özet tablo halinde verilmiştir.

Çizelge 5.1 : Literatür araştırması sonucunda elde edilen bilgilerin bu tez ile karşılaştırılmasına ait özet çizelge.

Deney/Özellik	Katkı maddesi	Sonuç	Referans No	Bu çalışma sonucu
Temas Açısı (°)	Boraks	71.8-80.1	[96]	109.9-113.3
	Grafen oksit	63-77	[97]	
	PVDF	84.23° - 96.09	[98]	
Sertlik (Rockwell R)	Boraks	95-100	[96]	93.36- 116.7
	Grafen nanoplate	115-120	[51]	
	Kolemanit	%56-95	[34]	
TGA %Kütle Kaybı	Boraks	%90-98	[96]	%53-%87
	Silisyum karbür	%92	[99]	
	Silisyum karbür	%65-95	[100]	
	Silisyum nitrür	%40.1-44.9	[101]	
	Alüminyum borat	%60-95	[102]	

6. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu tez kapsamında, monomeri Metil Metakrilat olan Poli(Metil Metakrilat) polimeri ve içerisine kütlece farklı oranlarda Bor karbür (B_4C) katkısı eklenerek PMMA/ B_4C polimer kompozitleri Atom Transfer Polimer Radikalizasyon (ATRP) yöntemi ile sentezlenmiştir. Kütlece farklı miktarlarda B_4C takviye edilen bu çalışmada, en büyük partikül boyutuna sahip B_4C tozu B_4C -1 olarak, en küçük partikül boyutuna sahip B_4C tozu ise B_4C -3 olarak isimlendirilmiştir. İkisi arasında kalan B_4C tozu ise B_4C -2 olarak adlandırılmıştır. PMMA matrisine B_4C -1 katkısı kütlece %35, %38, %40, %50 ve %60 oranında B_4C -2 katkısı %40 ve %50, B_4C -3 katkısı ise %15, %18 ve %50 oranlarında eklenmiştir. Partikül boyutu küçüldükçe PMMA matrisine B_4C katkısı eklemenin zorlaştığı ve katkı başarısının düştüğü görülmüştür. Partikül boyutu en büyük olan B_4C -1 ise çeşitli oranlarda ve çok daha kısa sürelerde PMMA matrisine ilave edilebilmiştir. Sentezlenen bu kompozitlerin kimyasal, fiziksel, yapısal, mekanik ve termal özellikleri incelenmiştir. Tez çalışmasında ATRP yönteminin, PMMA polimerinin ve onun kompozitlerinin sentezlenmesinde uygun bir yöntem olduğu görülmüştür. PMMA polimeri, literatürde hakkında çeşitli çalışmalar bulunan hem de düşük maliyeti sayesinde endüstrinin birçok alanında fiziksel özelliklerinden dolayı yaygın kullanıma sahip olan termoplastik türüdür. PMMA'nın bu özellikleri nedeniyle kullanım alanını da daha genişletmek amacıyla PMMA matrisli polimer kompozitler ve polimer nanokompozitler üzerinde çalışılmaktadır. Bu tez çalışmasında, PMMA'nın avantajlı özelliklerini arttırmak amacıyla B_4C katkısı yapılmıştır. B_4C katkısının PMMA üzerindeki etkilerini görebilmek amacıyla, XRD, FTIR, Raman, SEM, TGA ve PALS analizleri yapılmış, Temas Açısı, sertlik ve optik mikroskop analizleri gerçekleştirilmiştir. PMMA/ B_4C numunelerine yapılan XRD analizinde grafiklerindeki pikler incelendiğinde 34° ve 37° 'lerde B_4C 'nin karakteristik en yüksek sayım değerine sahip pikleri görülmektedir. 60° ve 70° aralığındaki daha düşük sayım değerine sahip farklı pikler gene B_4C 'nin karakteristik piklerine ait olup, grafikte bu pikler de yer almaktadır [92]. PMMA polimeri ise amorf yapısı sebebiyle XRD analizinde çok yüksek sayım değerine sahip bir pik oluşturmamaktadır. XRD analizinde 15° ve 30° 2θ açısında oluşan sayım değeri düşük pik değerleri PMMA

polimerini belirtmektedir.[95] Yapılan FTIR ve Raman analizleri içyapıdaki bağların türlerini öğrenmek amacıyla bağ üzerinde farklı titreşim oluşmasına neden olan analizlerdir. Bağlar hakkında daha detaylı bilgi elde edilmesi amacıyla gerçekleştirilen bu analizler sonucunda %15 ve %18 B₄C-3 içeren B₄C/PMMA kompozitlerinde 3408 cm⁻¹, 2950 cm⁻¹, 1723 cm⁻¹, 1435 cm⁻¹, 1240 cm⁻¹, 1145 cm⁻¹, 985 cm⁻¹, 841 cm⁻¹ ve 749 cm⁻¹ dalga boylarında, %40 ve %50 B₄C-2 içeren B₄C/PMMA kompozitlerinde ise 2950 cm⁻¹, 1719 cm⁻¹, 1435 cm⁻¹, 1240 cm⁻¹, 1145 cm⁻¹, 1055 cm⁻¹, 841 cm⁻¹ ve 699 cm⁻¹ dalga boylarında ve %37, %38, %40 ve %50 B₄C-1 içeren B₄C/PMMA kompozitlerinde 3200 cm⁻¹, 2950 cm⁻¹, 1725 cm⁻¹, 1435 cm⁻¹, 1240 cm⁻¹, 1145 cm⁻¹, 985 cm⁻¹, 840 cm⁻¹ ve 750 cm⁻¹ dalga boylarında geçirgenliğin azaldığı pik değerler görülmektedir. Tüm numuneler için geçirgenliğin azaldığı pik değerleri sırayla söylemek gerekirse; ~ 2950 cm⁻¹ ~ 1720 cm⁻¹, ~ 1435 cm⁻¹, ~ 1240 cm⁻¹, ~ 1144 cm⁻¹, ~ 985 cm⁻¹ ~ 840 cm⁻¹ 750 cm⁻¹ dalga sayısıdır. Bu sonuçlar dikkate alındığında, 2950 cm⁻¹ dalga sayısı CH₃ radikal grubundaki C-H asimetric gerilme titreşimini gösterirken 1722 cm⁻¹ C=O güçlü gerilme titreşimini ifade etmektedir ki bu PMMA da yer alan tipik bağ gerilmelerinden biridir. 1435 cm⁻¹ dalga sayısında C-H bükme veya makaslama titreşimi tespit edilirken, 1240 cm⁻¹ C-O gerilme titreşimi ve 1144 cm⁻¹ C-H₂ bükme titreşimini göstermektedir. 985 cm⁻¹ dalga sayısında BO₃ simetric gerilme titreşimi ve 750 cm⁻¹ dalga sayısında ise C=O bükme titreşimi bulunmaktadır. [89] %37 ve %50 B₄C-1 içeren kompozitlerin analizinde görülen ~ 3200 cm⁻¹ dalga sayısı B-OH gerilme titrasyonunu, farklı partikül boyutlu B₄C tozlarının genelinde görülen 1100 cm⁻¹ dalga sayısı B-C gerilme titrasyonunu, %40 ve %50 B₄C-1, %50 B₄C-2 %15 ve %18 B₄C-3 içeren kompozitlerin analizinde 1300 cm⁻¹ dalga sayısında görülen pik B-O gerilme titrasyonunun karakteristik pikidir. [90] B₄C katkısı PMMA'nın yüzey yapısında beklendiği gibi bir takım değişikliklere neden olmuştur. Temas açısı sonuçları, su damlalarının PMMA yüzeyine 80.1° açı değeriyle temas ettiği literatürde mevcutken B₄C katkısı ile bu değer 113.3° açığa kadar yükselmiştir [51]. Temas açısı ölçümü numune yüzeylerinin su tutma, ıslanabilirlik seviyelerinin belirlenmesi ve katkı maddesinin oranının yüzey hidrofiliklik veya hidrofobikliğine etkisinin görülmesi amacıyla yapılmıştır. Kütlece %35, %38, %40 ve %50 B₄C-1 tozu ve %50 B₄C-2 tozu katkılı numuneler temas açısı ölçülerek incelenmiştir. Kütlece %35, %38, %40 ve %50 B₄C-1 tozu ve %50 B₄C-2 tozu katkılı B₄C/PMMA kompozitlerinin su damlası kullanılarak ölçülen yüzey temas açısı değerleri sırasıyla 109.9°, 104.9°, 112.1°, 122.2°, ve 113.3° şeklindedir. B₄C-1 tozunun katkısının kütlece yüzde

değerinin artması, temas açısı ölçüm değerlerinin artmasına ve daha hidrofobik yüzeyler elde edilmesine sebep olmuştur. Bu sonuçlar daha önce Stereomikroskop görüntüleri yardımıyla tespit edilen topaklaşmanın artıkça numune yüzeyinin hidrofobikleştiği de göstermektedir. Aynı katkı miktarına sahip %50 B₄C-1 ve %50 B₄C-2 tozlarından partikül boyutu daha büyük olan B₄C-1'in stereomikroskop görüntülerinde görülen daha fazla topaklaşma gene numune yüzeyinin daha fazla hidrofobikleşmesine sebep olmuştur. Kompozitlerin yüzey enerjisinin düşüşü hidrofobikliğin artmasına sebep olmuştur. Temas açısı ölçümlerinde kullanılan numunelerin yüzeylerinin görüntüleri de Steromikroskop aracılığı ile alınmıştır. Stereomikroskop görüntüleri incelendiğinde B₄C katkısının PMMA polimerinde düzenli ve homojen bir dağılıma sahip olduğunu göstermektedir. Farklı miktarlarda B₄C içeren B₄C/PMMA polimer kompozit numunelerinin yüzey görüntüleri incelendiğinde B₄C miktarındaki artış B₄C'nin topaklaşmasına sebep olmuştur. %15 ve %18 B₄C-3 katkılı kompozitlerin parlaklığı katkı miktarının az olması sebebiyle çok daha düşüktür. B₄C'nin doğal yapısı gereği mikroskop altında parlak bir görünüme sebep olmaktadır. %35, %40, %50 ve %60 B₄C-1 katkılı kompozitlerin görüntülerine bakıldığında içerisindeki katkı miktarı artıkça katkının topaklaştığı ve zincir yapısının daha görünmez olduğu anlaşılmaktadır. B₄C-1 katkısı topaklaştıkça mikroskop görüntüsündeki homojenlik azalmıştır. %50 B₄C-2 Tozu katkılı kompozit yüzeyi incelendiğinde gene bir zincir yapısı ve B₄C'nin parlaklığı anlaşılmaktadır. %50 B₄C-1 ve B₄C-2 katkılı görüntüler birlikte incelendiğinde ise, B₄C-1 tozunun partikül boyutu B₄C-2 tozundan daha büyük olduğundan B₄C-2 katkısına göre daha fazla topaklaştığı ve homojenliğinin daha fazla azaldığı görülmektedir. Topaklaşmanın giderilmesi ve dağılımın daha homojen ve daha iyi performanslı gerçekleşmesi için sentez işlemi esnasında sıcaklığın artırılması (~85 °C) ve manyetik karıştırıcı hızının yükseltilmesi önerilmektedir. Malzeme seçiminde önemli bir kriter olan mekanik dayanım ölçümü için sertlik testi PMMA/B₄C polimer kompozitlerine uygulanmıştır. Literatürde yer alan bilgilere göre katkısız PMMA'nın Shore-D sonucunda sertliği 80.6 bulunurken ki bu değer Rockwell R'de yaklaşık olarak 90 değerine karşılık gelmektedir, B₄C ilavesi ile sertlik değeri Rockwell R skalasında 116.7 değerini %35 B₄C-1 tozu içeren kompozit için, en düşük değeri ise %50 B₄C-1 tozu içeren daha büyük hacimli numune için ölçülmüştür [96]. B₄C yüzdesi ile sertlik ilişkisi değerlendirildiğinde; %35-40 B₄C-1 tozu içeren kompozitlerin sertlik değeri birbirine yakinken, B₄C-1 tozu %50'ye çıktığında sertliğin ani biçimde yaklaşık %17 oranında

düştüğü ölçülmüştür. Sıcaklık ile malzeme davranışının yorumlanması amacıyla yapılan TGA analiz sonuçları ile termoplastik polimer çeşidi olan PMMA'nın sıcaklık artışı mekanik dayanımının B_4C katkısı ile iyileştiği görülmüştür. Literatürde yer alan bilgilere göre %30'luk kütle kaybını 377 °C'de yaşayan katkısız PMMA, B_4C katkısı sonrası aynı oranda kütle kaybı 395°C'de %40 B_4C -2 katkılı kompozitte ölçülmüştür. Tüm bu karakterizasyon yöntemleri değerlendirildiğinde B_4C toz ailesinden partikül boyutu daha büyük olan toz çeşitlerinin PMMA polimerine katkısının daha etkin ve düşük maliyetli olacağı deneylerle kanıtlanmıştır. Kompozitte PMMA'ya göre meydana gelen mekanik ve sıcaklık dayanımı artışının ve hidrofobik yüzey özelliğinin uzay teknolojisine ait yapı malzemelerinde kullanımına aday bir malzeme olabileceği gösterilmiştir.



KAYNAKLAR

- [1] **F. Thevenot**: ‘Boron carbide – a comprehensive review’, **J. Eur. Ceram. Soc.**, 1990, 6, 205–225.
- [2] **M. L. Bauccio**: ‘ASM engineered materials reference book’, 2nd edn; 1994, Materials Park, OH, ASM International.
- [3] **Suri, A. K., Subramanian, C., Sonber, J. K., & Murthy, T. C.** (2010). Synthesis and consolidation of boron carbide: a review. *International Materials Reviews*, 55(1), 4-40.
- [4] **Massoud T. Simnad**, in *Encyclopedia of Physical Science and Technology* (Third Edition), 2003
- [5] **Url-1** <<https://www.sciencedirect.com/topics/earth-and-planetary-sciences/boron-carbi-des>>, erişim tarihi 12.03.2022.
- [6] **Url-2** <https://www.3m.com/3M/en_US/company-us/all-3m-products/~/3M-Boron-Carbide-Abrasive-Powders/?N=5002385+3290919315&rt=rud>, erişim tarihi 12.03.2022.
- [7] **Ievgen Solodkyi, I. Bogomol, Oleksii Bezdorozhev, Volodymyr Bolbut** (2018) 'Addition of Carbon fibers into B₄C infiltrated with molten silicon', *Ceramics International*, pp. 1
- [8] **S. Sasaki, M. Takeda, K. Yokoyama, T. Miura, T. Suzuki, H. Suematsu, W. Jiang and K. Yatsui**: ‘Thermoelectric properties of boron carbide thin film and thin film based thermoelectric device fabricated by intense-pulsed ion beam evaporation’, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2005, 6, 181–184
- [9] **Yuhai Dou, Yong Liu, Yanbin Liu, Zhiping Xiong, Qingbing Xia**, Friction and wear behaviors of B₄C/6061Al composite, *Materials & Design*, Volume 60, 2014, Pages 669-677,
- [10] **C.Subramanian, A.K. Suri and T.S.R.Ch.** Development of Boron based materials for nuclear applications. Murthy Materials Group, Barc newslatter Issue no:313 Apr.2010
- [11] **M.W. Mortensen, P.G. Sørensen, O. Björkdahl, M.R. Jensen, H.J. Gundersen, T. Bjørnholm**, ‘Preparation and characterization of boron carbide nanoparticles for use as a novel agent in T cellguided boron neutron capture therapy’, *Appl. Radiat. Isotopes* 64, 315–324 (2006)
- [12] **Avcioğlu, S., Buldu, M., Kaya, F., Üstündağ, C. B., Kam, E., Menciloğlu, Y. Z., & Kaya, C.** (2020). Processing and properties of boron carbide (B₄C) reinforced LDPE composites for radiation shielding. *Ceramics International*, 46(1), 343-352.

- [13] **Bouchacourt, M. & Thevenot, F.** MELTING OF BORON-CARBIDE AND THE HOMOGENEITY RANGE OF THE BORON-CARBIDE PHASE. *Journal of the Less-Common Metals* 67, 327-331 (1979).
- [14] **Hushur, A., Manghnani, M. H., Werheit, H., Dera, P., & Williams, Q.** (2016). High-pressure phase transition makes B₄ C boron carbide a wide-gap semiconductor. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 28(4), 045403.
- [15] **Suri, A. K., Subramanian, C., Sonber, J. K., & Murthy, T. C.** (2010). Synthesis and consolidation of boron carbide: a review. *International Materials Reviews*, 55(1), 4-40.
- [16] **Lacroix, H. L., & Van der Tempel, L.** (2007). Thermohygroelastic properties of polymethylmethacrylate. *Philips Research*.
- [17] **Ali, U., Karim, K. J. B. A., & Buang, N. A.** (2015). A review of the properties and applications of poly (methyl methacrylate)(PMMA). *Polymer Reviews*, 55(4), 678-705.
- [18] **Patil, M. T., Lakshminarasimhan, S. N., & Santhosh, G.** (2021). Optical and thermal studies of host Poly (methyl methacrylate)(PMMA) based nanocomposites: A review. *Materials Today: Proceedings*, 46, 2564-2571.
- [19] **Yeh, S. K., Demewoz, N. M., & Kurniawan, V.** (2021). Controlling the structure and density of PMMA bimodal nanocellular foam by blending different molecular weights. *Polymer Testing*, 93, 107004
- [20] **Wypych, G.** (2016). *Handbook of polymers*. Elsevier.
- [21] **Tanaka, T., Yamaguchi, K., & Yamamoto, S.** (2002). Rhodamine-B-doped and Au (III)-doped PMMA film for three-dimensional multi-layered optical memory. *Optics communications*, 212(1-3), 45-50.
- [22] **Kaddouri, A., Serier, B., Kaddouri, K., & Belhouari, M.** (2020). Experimental Analysis of the Physical Degradation of Polymers–The Case of Polymethyl Methacrylate. *Frattura ed Integrità Strutturale*, 14(53), 66-80.
- [23] **Hajduk, B., Bednarski, H., Jarka, P., Janeczek, H., Godzierz, M., & Tański, T.** (2021). Thermal and optical properties of PMMA films reinforced with Nb₂O₅ nanoparticles. *Scientific reports*, 11(1), 1-12.
- [24] **Plazek, D. J., & Ngai, K. L.** (2007). The Glass Temperature. *J. E. Mark, Physical Properties of Polymer Handbook* (s. 187-216). Springer Science+Business Media
- [25] **Assael, M. J., Antoniadis, K. D., & Wu, J.** (2008). New measurements of the thermal conductivity of PMMA, BK7, and Pyrex 7740 up to 450K. *International Journal of Thermophysics*, 29(4), 1257-1266
- [26] **Url-3** <https://wiki.travellerrpg.com/images/1/15/Graphic_electromagnetic_spectrum_corrected.jpg>, erişim tarihi 09.04.2022
- [27] **Beetz, T., & Jacobsen, C.** (2003). Soft X-ray radiation-damage studies in PMMA using a cryo-STXM. *Journal of synchrotron radiation*, 10(3), 280-283.

- [28] **Cao, D., Yang, G., Bourham, M., & Moneghan, D.** (2020). Gamma radiation shielding properties of poly (methyl methacrylate)/Bi₂O₃ composites. *Nuclear Engineering and Technology*, 52(11), 2613-2619.
- [29] **Matyjaszewski, K.** (2012). Atom transfer radical polymerization (ATRP): current status and future perspectives. *Macromolecules*, 45(10), 4015-4039.
- [30] **Beck, S., & Narain, R.** (2020). Polymer synthesis. In *Polymer Science and Nanotechnology* (pp. 21-85). Elsevier.
- [31] **Awad, M., Duever, T., & Dhib, R.** (2020). Experimental Investigation of Methyl Methacrylate in Stirred Batch Emulsion Reactor: AGET ATRP Approach. *Materials*, 13(24), 5793.
- [32] **Kim, S. H., Nguyen, T. H., & Maynard, H. D.** (2017). 4.27 Polymeric Drug Conjugates by Controlled Radical Polymerization.
- [33] **Beck, S., & Narain, R.** (2020). Polymer synthesis. In *Polymer Science and Nanotechnology* (pp. 21-85). Elsevier.
- [34] **Bel, T., Arslan, C., & Baydogan, N.** (2019). Radiation shielding properties of poly (methyl methacrylate)/colemanite composite for the use in mixed irradiation fields of neutrons and gamma rays. *Materials Chemistry and Physics*, 221, 58-67.
- [35] **Rennie, A. R., Engberg, A., Eriksson, O., & Dalglish, R. M.** (2020). Understanding neutron absorption and scattering in a polymer composite material. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 984, 164613.
- [36] **Wu, Y., Cao, Y., Wu, Y., & Li, D.** (2020). Neutron Shielding Performance of 3D-Printed Boron Carbide PEEK Composites. *Materials*, 13(10), 2314.
- [37] **Li, X., Wu, J., Tang, C., He, Z., Yuan, P., Sun, Y., & Huang, Y.** (2019). High temperature resistant polyimide/boron carbide composites for neutron radiation shielding. *Composites Part B: Engineering*, 159, 355-361.
- [38] **Liu, Y., Tian, Q., Wang, S., Li, Z., Duan, X., Que, L., & Pei, C.** (2020). Preparation of boron carbide nanosheets with high neutron-shielding properties based on reduced graphene oxide aerogel. *Ceramics International*, 46(11), 18131-18141.
- [39] **Nurazila, M. Z., Hafizal, Y., & Harun, M. M.** (2020, April). Neutron attenuation and mechanical properties of polymer composites filled with boron carbide particles. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 785, No. 1, p. 012005). IOP Publishing.
- [40] **Uddin, Z., Yasin, T., Shafiq, M., Raza, A., & Zahur, A.** (2020). On the physical, chemical, and neutron shielding properties of polyethylene/boron carbide composites. *Radiation Physics and Chemistry*, 166, 108450.
- [41] **Castley, D., Goodwin, C., & Liu, J.** (2019). Computational and experimental comparison of boron carbide, gadolinium oxide, samarium oxide, and graphene platelets as additives for a neutron shield. *Radiation Physics and Chemistry*, 165, 108435.

- [42] **Cataldo, F., & Prata, M.** (2019). Neutron radiation shielding with PUR composites loaded with B₄C or graphite. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 27(7), 531-537.
- [43] **Evcin, O., Evcin, A., Bezir, N. Ç., Akkurt, I., Günoğlu, K., & Ersoy, B.** (2017). Production of barite and boron carbide doped radiation shielding polymer composite panels. *Acta Phys. Pol. A*, 132, 1145-1148.
- [44] **Abuali Galehdari, N., & Kelkar, A. D.** (2016, November). Characterization of nanoparticle enhanced multifunctional sandwich composites subjected to space radiation. In *ASME 2016 International Mechanical Engineering Congress and Exposition*. American Society of Mechanical Engineers Digital Collection.
- [45] **Zhang, Y., Chen, F., Tang, X., Huang, H., Chen, T., & Sun, X.** (2018). Boracic polyethylene/polyethylene wax blends and open-cell nickel foams as neutron-shielding composite. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 37(3), 181-190.
- [46] **Huang, Y., Liang, L., Xu, J., & Zhang, W.** (2012). The design study of a new nuclear protection material. *Nuclear engineering and design*, 248, 22-27.
- [47] **Kiani, M. A., Ahmadi, S. J., Outokesh, M., Adeli, R., & Mohammadi, A.** (2017). Preparation and characteristics of epoxy/clay/B₄C nanocomposite at high concentration of boron carbide for neutron shielding application. *Radiation Physics and Chemistry*, 141, 223-228.
- [48] **Kipcak, A. S., Gurses, P., Derun, E. M., Tugrul, N., & Piskin, S.** (2013). Characterization of boron carbide particles and its shielding behavior against neutron radiation. *Energy conversion and management*, 72, 39-44.
- [49] **Kul, E., Aladağ, L. İ., & Yesildal, R.** (2016). Evaluation of thermal conductivity and flexural strength properties of poly (methyl methacrylate) denture base material reinforced with different fillers. *The Journal of prosthetic dentistry*, 116(5), 803-810.
- [50] **Wu, Q., Yang, C., Zhang, H., Yin, C., Darvell, B. W., & Fan, X.** (2013). Fabrication and characterization of reaction-bonded silicon carbide with poly (methyl methacrylate) as pore-forming agent. *Ceramics International*, 39(5), 5295-5302.
- [51] **Tommasini, F. J., Ferreira, L. D. C., Tienne, L. G. P., Aguiar, V. D. O., Silva, M. H. P. D., Rocha, L. F. D. M., & Marques, M. D. F. V.** (2018). Poly (methyl methacrylate)-SiC nanocomposites prepared through in situ polymerization. *Materials Research*, 21.
- [52] **Bel, T., Arslan, C., & Baydogan, N.** (2019). Radiation shielding properties of poly (methyl methacrylate)/colemanite composite for the use in mixed irradiation fields of neutrons and gamma rays. *Materials Chemistry and Physics*, 221, 58-67.

- [53] **Muhammettursun, M., Bel, T., Kocacinar, E., Erman, E., Gul, F. B., Augousti, A., & Baydogan, N.** (2021). Investigation of the elastic properties of poly (methyl methacrylate) reinforced with graphene nanoplatelets. *Journal of Applied Polymer Science*, 138(29), 50689.
- [54] **Das, R., Ali, E., & Abd Hamid, S. B.** (2014). CURRENT APPLICATIONS OF X-RAY POWDER DIFFRACTION-A REVIEW. *Reviews on Advanced Materials Science*, 38(2).
- [55] **Le Pevelen, D. D.** (2010). *Small Molecule X-Ray Crystallography, Theory and Workflow*.
- [56] **Andrade, E. N. D. C., & Lonsdale, K. Y.** (1943). William Henry Bragg, 1862-1942.
- [57] **Mohammed, A., & Abdullah, A.** (2018, November). Scanning electron microscopy (SEM): A review. In *Proceedings of the 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics—HERVEX, Băile Govora, Romania* (pp. 7-9).
- [58] **Akhtar, K., Khan, S. A., Khan, S. B., & Asiri, A. M.** (2018). Scanning electron microscopy: principle and applications in nanomaterials characterization. In *Handbook of materials characterization* (pp. 113-145). Springer, Cham.
- [59] **Kaliva, M., & Vamvakaki, M.** (2020). Nanomaterials characterization. In *Polymer Science and Nanotechnology* (pp. 401-433). Elsevier.
- [60] **Wang, C., & Piao, C.** (2011). From hydrophilicity to hydrophobicity: A critical review—Part II: Hydrophobic conversion. *Wood and Fiber Science*, 43(1), 41-56.
- [61] **Zhang, Y., Zhang, Z., Yang, J., Yue, Y., & Zhang, H.** (2021). A Review of Recent Advances in Superhydrophobic Surfaces and Their Applications in Drag Reduction and Heat Transfer. *Nanomaterials*, 12(1), 44.
- [62] **Chau, T. T.** (2009). A review of techniques for measurement of contact angles and their applicability on mineral surfaces. *Minerals engineering*, 22(3), 213-219.
- [63] **Url-4** <<https://parisatechnology.com/contact-angle-meter/>>, erişim tarihi 09.04.2022.
- [64] **Url-5** <<https://www.nanolinker.com.tr/cihazlar/contact-angle-measurement/>>, erişim tarihi 09.04.2022.
- [65] **Ilie, N., Hilton, T. J., Heintze, S. D., Hickel, R., Watts, D. C., Silikas, N., ... & Ferracane, J. L.** (2017). Academy of dental materials guidance—Resin composites: Part I—Mechanical properties. *Dental materials*, 33(8), 880-894.
- [66] **Lee, H. B., Kim, K. S., Suganuma, K., INOUE, M., & IZUTA, G.** (2007). *Smithells Metals Reference Book* Smithells Metals Reference Book, 1992. *Materials transactions*, 48(3), 584-593.
- [67] **Singh, M. K., & Singh, A.** (2021). *Characterization of Polymers and Fibres*. Cambridge: Woodhead Publishing.

- [68] **Fox, G.** (2020). The brewing industry and the opportunities for real-time quality analysis using infrared spectroscopy. *Applied Sciences*, 10(2), 616.
- [69] **Chen, Y., Zou, C., Mastalerz, M., Hu, S., Gasaway, C., & Tao, X.** (2015). Applications of micro-fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) in the geological sciences—a review. *International journal of molecular sciences*, 16(12), 30223-30250.
- [70] **Wickramarachchi, P. A. S. R.** (2006). Vibrational spectroscopy of linear and branched long alkanes. Sheffield Hallam University (United Kingdom)
- [71] **Url-6** <<https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-routine-spectrometer/alpha-ii-compact-ft-ir-spectrometer.html>>, erişim tarihi 09.04.2022.
- [72] **Yamamoto, H., & Sano, T.** (2002). Study of micromanipulation using stereoscopic microscope. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 51(2), 182-187.
- [73] **C.V. Raman and K.S. Krishnan**, *Nature*, Vol 122, 1928, p 501
- [74] **M. A. Akçe, Y. K. Kadioğlu,** (2020), Raman Spektroskopisinin İlkeleri ve Mineral Tanımlamalarında Kullanılması , *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi* (2020), 9(2) 99-115
- [75] **L'Annunziata, M. F. (Ed.).** (2012). Handbook of radioactivity analysis. Academic press.
- [76] **McGuire, S., & Keeble, D. J.** (2006). Positron lifetimes of polycrystalline metals: A positron source correction study. *Journal of applied physics*, 100(10), 103504.
- [77] **Selim, F. A.** (2021). Positron annihilation spectroscopy of defects in nuclear and irradiated materials-a review. *Materials Characterization*, 174, 110952.
- [78] **Saadakhah N. , Garcia A.C., Ackerman S., Leclerc P., Latifi M., Samih S.,Patience G.S., Chaouki J.** “Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis TGA” 2019 Canadian Society for Chemical Engineering
- [79] **Zhou, H., Long, Y., Meng, A., Chen, S., Li, Q., & Zhang, Y.** (2015). A novel method for kinetics analysis of pyrolysis of hemicellulose, cellulose, and lignin in TGA and macro-TGA. *Rsc Advances*, 5(34), 26509-26516.
- [80] **Url-7** < <https://materialsproject.org/materials/mp-696746/#xrd-panel>>, erişim tarihi 15.05.2022.
- [81] **Alizadeh, A., Taheri-Nassaj, E., & Ehsani, N.** (2004). Synthesis of boron carbide powder by a carbothermic reduction method. *Journal of the European Ceramic Society*, 24(10-11), 3227-3234.
- [82] **Solodkyi, I., Bogomol, I., Loboda, P., Batalu, D., Vlaicu, A. M., & Badica, P.** (2017). Floating zone partial re-melting of B₄C infiltrated with molten Si. *Ceramics International*, 43(17), 14718-14725

- [83] **Kipcak, A. S., Senberber, F. T., Derun, E. M., & Piskin, S.** (2012). Evaluation of the magnesium wastes with boron oxide in magnesium borate synthesis. *International Journal of Materials and Metallurgical Engineering*, 6(7), 610-614.
- [84] **Ain, Q. T., Haq, S. H., Alshammari, A., Al-Mutlaq, M. A., & Anjum, M. N.** (2019). The systemic effect of PEG-nGO-induced oxidative stress in vivo in a rodent model. *Beilstein journal of nanotechnology*, 10(1), 901-911.
- [85] **Krutskkii, Y. L., Bannov, A. G., Sokolov, V. V., Dyukova, K. D., Shinkarev, V. V., Ukhina, A. V., ... & Kuvshinov, G. G.** (2013). Synthesis of highly dispersed boron carbide from nanofibrous carbon. *Nanotechnologies in Russia*, 8(3), 191-198.
- [86] **Ahmed, Y. M., El-Sheikh, S. M., Ewais, E. M., Abd-Allah, A. A., & Sayed, S. A.** (2017). Controlling the morphology and oxidation resistance of boron carbide synthesized via carbothermic reduction reaction. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 26(3), 1444-1454.
- [87] **Dokumacı, E., ÖZKAN, İ., & Önay, A. B.** High Temperature Oxidation Behavior of Boron Carbide. *Journal of Boron*, 3(3), 151-156.
- [88] **Reddy, K. M., Liu, P., Hirata, A., Fujita, T., & Chen, M. W.** (2013). Atomic structure of amorphous shear bands in boron carbide. *Nature communications*, 4(1), 1-5.]
- [89] **Mishra, A., Rakesh, K. S., Saroj, K. S., & Mishra, K. B.** (2015). Synthesis of low carbon boron carbide powder using a minimal time processing route: Thermal plasma. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 3(4), 373-376.
- [90] **Murray, P.** (2013). Low temperature synthesis of boron carbide using a polymer precursor powder route (Doctoral dissertation, University of Birmingham).
- [91] **Domnich, V., Reynaud, S., Haber, R. A., & Chhowalla, M.** (2011). Boron carbide: structure, properties, and stability under stress. *Journal of the American Ceramic Society*, 94(11), 3605-3628.
- [92] **de Castro Monsores, K. G., da Silva, A. O., Oliveira, S. D. S. A., Rodrigues, J. G. P., & Weber, R. P.** (2019). Influence of ultraviolet radiation on polymethylmethacrylate (PMMA). *Journal of Materials Research and Technology*, 8(5), 3713-3718.
- [93] **Chakrabarty, K., Chen, W. C., Baker, P. A., Vijayan, V. M., Chen, C. C., & Catledge, S. A.** (2020). Superhard boron-rich boron carbide with controlled degree of crystallinity. *Materials*, 13(16), 3622.
- [94] **Hu, T., Steihl, L., Rafaniello, W., Fawcett, T., Hawn, D. D., Mashall, J. G., ... & Robinson, M. G.** (1998). Structures and properties of disordered boron carbide coatings generated by magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 332(1-2), 80-86.
- [95] **Zhang, H. P., Zhang, P., Li, Z. H., Sun, M., Wu, Y. P., & Wu, H. Q.** (2007). A novel sandwiched membrane as polymer electrolyte for lithium-ion battery. *Electrochemistry communications*, 9(7), 1700-1703.

- [96] **Gul, F. B., Danaci, E., & Baydogan, N.** (2022). Effect of the improved bulk modulus on dielectric properties of poly (methyl methacrylate)/borax hybrid composite at radar frequencies. *Materials Today Communications*, 33, 104960.
- [97] **Ramya, J. R., Arul, K. T., Sathiamurthi, P., Nivethaa, E. A., & Baskar, S.** (2019). Gamma irradiated poly (methyl methacrylate)-reduced graphene oxide composite thin films for multifunctional applications. *Composites Part B*, 752-760.
- [98] **Pawde, S. M., & Deshmukh, K.** (2009). Investigation of the Structural, Thermal, Mechanical, and Optical Properties of Poly(methyl methacrylate) and Poly(vinylidene fluoride) Blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 2169- 2179.
- [99] **Wu, Q., Yang, C., Zhang, H., Yin, C., Darvell, B. W., & Fan, X.** (2013). Fabrication and characterization of reaction-bonded silicon carbide with poly (methyl methacrylate) as pore-forming agent. *Ceramics International*, 39(5), 5295-5302.
- [100] **Tommasini, F. J., Ferreira, L. D. C., Tienne, L. G. P., Aguiar, V. D. O., Silva, M. H. P. D., Rocha, L. F. D. M., & Marques, M. D. F. V.** (2018). Poly (methyl methacrylate)-SiC nanocomposites prepared through in situ polymerization. *Materials Research*, 21.
- [101] **Semerci, E., Bedri, T. E., & Kizilcan, N.** (2021). Preparation of thermal conductive Poly (methyl methacrylate)/Silicon nitride nanocomposites via click chemistry. *Polymer*, 212, 123285.
- [102] **Zhang, X., Zhang, X., Zhu, B., Lin, K., & Chang, J.** (2012). Mechanical and thermal properties of denture PMMA reinforced with silanized aluminum borate whiskers. *Dental materials journal*, 31(6), 903-908.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad

: Duygu TULUK TÜRKMANİ

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2017, İstanbul Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2020 – Günümüz. Kale Araştırma ve Geliştirme Merkezi’nde Malzeme ve Özel Prosesler Mühendisi görevini yürütmektedir
- 2018 – 2021. TRBOR Bor Teknolojileri A.Ş.’de Malzeme Geliştirme Mühendisi görevini yürütmüştür.

YAYINLAR & SUNUMLAR:

- International conference on “Nuclear Technology, Radiation Safety and Advanced Technological Researches” (ICNRA 2021), Istanbul, ‘INVESTIGATION OF BORON CARBIDE BEHAVIOR ON POLYMETHYLMETHACRYLIC’ **Duygu Tuluk**, Prof. Dr. Cuneyt Arslan, Prof. Dr. Nilgun Baydogan Istanbul Technical University, TURKEY
- **D. Tuluk**, F. B. Gul, C. Arslan and N. Baydogan, (2021). The behaviou of boron carbide (B₄C) powder on borax/pmma composite surface. Istanbul Technical University, Energy Institute, Journal of Nanomaterials & Molecular Nanotechnology, 16.
- Türkmani, M. & **Tuluk, D.** , Sürmeli, M. Çakır, A. (2020). “NUMERICAL SIMULATION OF RESIDUAL STRESSES IN AL 5083 SLAB BASED ON FINITE VOLUME METHOD”

