

Bor Karbür Sentezi ve Karakterizasyonu

Özge Gündüz

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Ocak 2018

The Synthesis and Characterization of Boron Carbide

Özge Gündüz

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Metallurgical and Materials Engineering

January 2018

Bor Karbür Sentezi ve Karakterizasyonu

Özge Gündüz

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Nurşen Koç

“Bu tez TUBİTAK tarafından 114M931 nolu projesi çerçevesinde desteklenmiştir.”

Ocak 2018

ONAY

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Özge Gündüz'ün YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Bor Karbür Sentezi ve Karakterizasyonu” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oy birliği ile kabul edilmiştir.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Nurşen Koç

İkinci Danışman : -

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Yrd. Doç. Dr. Nurşen Koç

Üye : Yrd. Doç. Dr. Bedri Baksan

Üye : Yrd. Doç. Dr. Gül İpek Selimoğlu

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN
Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Yrd. Doç. Dr. Nurşen Koç danışmanlığında hazırlamış olduğum “Bor Karbür Sentezi ve Karakterizasyonu” başlıklı YÜKSEK LİSANS tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim.

02/01/2018

Özge Gündüz

İmza

ÖZET

Çeşitli sanayi kollarında kritik öneme sahip yüksek teknoloji seramik malzemeler, ilerleyen teknolojilerle birlikte gelişmeye devam eden malzeme gruplarının başında gelmektedir. Yüksek teknoloji seramik malzemeler, yüksek mekanik özellikler gösterebilirler de, sentez yöntemleri ve bu yöntemlerde kullanılan malzemeler oldukça maliyetli olabilmektedir. Bu yüzden son zamanlarda yüksek teknoloji seramik alanında gerçekleştirilen çalışmalar daha düşük maliyetle, daha kaliteli ürünler üzerine yoğunlaşmıştır.

Bor karbür en sert malzemelerden biri olması, spesifik yoğunluk/ağırlık değerine sahip olması ve yüksek mekanik özellikler göstermesi nedeniyle oldukça sık kullanılan seramiklerdendir. Sık kullanılan üretim yöntemlerinin oldukça yüksek sıcaklıklarda ve pahalı hammaddelerle gerçekleştirilmesiyle birlikte, üretim veriminin düşük olması, çalışmaların yeni sentez yöntemleri üzerine yoğunlaşmasına neden olmaktadır. Bu amaçla gerçekleştirilen yöntemlerden biri de polimerik öncülerden sol jel yöntemiyle malzeme sentezidir ve bu yöntemle sitrik asit, etilen glikol, manitol gibi asit ve alkol türevlerinden oluşan oldukça çeşitli hammaddeler kullanılır. Sol jel yönteminde, jel üretimi sırasında hammaddelerin homojen şekilde karışmasının sağlanması ve istenen bağ yapılarının elde edilebilmesi bu yöntemi avantajlı kılmaktadır.

Bu çalışmada karbon kaynağı olarak sitrik asit, bor kaynağı olarak borik asit kullanılarak sistemde kalıntı karbon kalmaksızın bor karbür sentezi amaçlanmıştır. Sitrik asit ve borik asit kullanılarak sentezlenen jellerdeki C/B_2O_3 değeri istenen düzeye getirilmesine rağmen yapıda bor karbürle birlikte bir miktar karbona da rastlanması üzerine, kalıntı karbona neden olan bor kayıplarını elimine etmek için jel sentezi sırasında sisteme kalsiyum karbonat eklenmiştir. Böylece sistemde bor karbür oluşumuna katılmadan uzaklaşan bor, kalsiyum boratlar içinde tutularak bor kaybı engellenmiştir. Bu koşullarda bor karbür tozu, 1400 °C’de 10 saat gerçekleştirilen karbotermik indirgemeye üretilmiştir. Böylelikle geleneksel yöntemlere göre daha az maliyetle ve daha düşük sıcaklıkta bor karbür tozu sentezlenmiştir.

Anahtar kelimeler: ileri teknoloji seramik malzemeler, bor karbür, polimerik öncülerden malzeme sentezleme, sitrik asit, borik asit, sol jel sentezi.

SUMMARY

High-tech ceramic materials have critical importance in industrial field and these are prominent member of the materials which continue to improve along new technologies. Although high-tech ceramic materials show good properties, synthesis methods and materials used in these methods can be quite costly. Therefore, recent studies in the field of high-tech ceramics have focused on products with high quality synthesized via low cost production methods.

Since boron carbide is one of the hardest materials, has a spesific density/ weight value and good mechanical properties, it becomes the one of the most frequently used ceramics. Since commonly used production methods being carried out at very high temperatures and with expensive raw materials, researches are carried out to increase the efficiency of production via new synthesis methods. One of the methods developed for this purpose is polymeric precursors method which includes sol-gel synthesis. In this method, wide variety of raw materials such as citric acid, etylene gylcol, mannitol can be used. In the sol-gel method, it is advantageous to provide homogeneous mixture of raw materials during gel synthesis and to obtain desired bond structure.

In this study, citric acid was used as carbon source and boric acid was used as boron source. Boron carbide synthesis was aimed without leaving any residual carbon in the system. Although the C/B₂O₃ ratio in the gel precursor synthesized using citric acid and boric acid was set to the desired level, residual carbon along boron carbide was also found in the system. Therefore, calcium carbonate was added to the system during gel synthesis to eliminate the loss of boron which causing residual carbon. Thus, the carbon species, which moves away from the system without contributing in the formation of boron carbide, is trapped in calcium borates to prevent boron loss. Within these conditions boron carbide powder was obtained with carbothermic reduction performed at 1400 °C for 10 hours. Thus, boron carbide is synthesized at lower cost and at lower temperature compared to conventional methods.

Keywords: High-tech ceramic materials, boron carbide, polymeric precursor method, citric acid, boric acid, sol-gel synthesis.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmamda öncelikle 114M931 nolu projeye verdiği desteklerden dolayı TÜBİTAK'a teşekkürlerimi sunarım. Bana her anlamda yardımcı olan, gelişmemi sağlayan, kendisinden çok şey öğrendiğim ve örnek aldığım danışman hocam sayın Yrd. Doç. Dr. Nurşen Koç'a, tüm çalışmalarım boyunca çekinmeden danışabildiğim, gerek arkadaşım, gerek hocam, gerek takım arkadaşım olan sayın Arş. Gör. Duygu Yılmaz'a sonsuz saygı, sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Her koşulda yanımda olan, tavsiyeleriyle ve destekleriyle yüksek lisans tezime katkı sağlayan en sevdiğim arkadaşım ve dostum Can Şişmaneli'ne sonsuz sevgilerimi ve saygılarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	3
3. TEORİK BİLGİ	7
3.1. Bor karbür	7
3.2. Bor karbürün kristal yapısı ve faz diyagramı	7
3.3. Bor karbür özellikleri	10
3.3.1. Kimyasal özellikleri	10
3.3.2.1. <u>Yoğunluk</u>	10
3.3.2.2. <u>Termal genleşme katsayısı</u>	11
3.3.2.3. <u>Özgül ısı kapasitesi</u>	11
3.3.2.4. <u>Termal iletkenlik</u>	11
3.3.2.5. <u>Termoelektriksel özellikler</u>	12
3.3.2.6. <u>Yarı iletken özellikler</u>	12
3.3.2. Mekanik Özellikler	13
3.3.2.1. <u>Sertlik</u>	13
3.3.2.2. <u>Aşınma</u>	14
3.3.3.3. <u>Mukavemet</u>	14

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

3.3.3.4. <u>Young modülü</u>	14
3.3.4. Nükleer Özellikler	15
3.4. Bor Karbürün Kullanım Alanları	16
3.4.1. Nükleer Sanayi Uygulamaları	16
3.4.2. Tribolojik Uygulamalar	17
3.4.3. Savunma Sanayi Uygulamaları	17
3.4.4. Elektrik- Elektronik Sanayi Uygulamaları	19
3.4.5. Diğer Uygulamalar	19
3.5. Bor Karbür Üretim Yöntemleri	20
3.5.1. Karbotermik İndirgeme Yöntemi ile B ₄ C Üretimi	20
3.5.2. Magnezyotermik İndirgeme Yöntemi ile B ₄ C Üretimi	24
3.5.3. Elementlerinden B ₄ C Sentezleme	25
3.5.4. Buhar Fazı Reaksiyonları ile B ₄ C Üretimi	26
3.5.5. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) Yöntemi ile B ₄ C Üretimi	26
3.5.6. Sıvı Faz Reaksiyonları	27
3.5.7. İyon Alev Sentezi	28
3.5.8. Polimer Öncülerden B ₄ C Üretim Yöntemleri	28
4. MATERYAL VE YÖNTEM	31
4.1. Materyal	31
4.1.1. Borik Asidin Özellikleri	31
4.1.2. Sitrik Asidin Özellikleri	32
4.2. Yöntem	33

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

4.2.1. Sitrik asit- borik asit jel öncüsünden bor karbür sentezi	34
4.2.2. Sitrik asit- borik asit- kalsiyum karbonatlı jel öncüsünden bor karbür sentezi	36
4.3. Karakterizasyon	39
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	40
5.1. Borik asit ve sitrik asidin DTA-TG Analizleri	40
5.2. H_3BO_3 - $C_6H_8O_7$ üzerinden B_4C Sentezi	42
5.3. H_3BO_3 - $C_6H_8O_7$ - $CaCO_3$ üzerinden B_4C Sentezi	45
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	55
KAYNAKLAR DİZİNİ	56

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sekil

Sayfa

3.1. İkosahedra yapısı	8
3.2. Bor karbürün rombohedral yapısı	8
3.3. Faz homojenlik aralığındaki B-C faz diyagramı	9
3.4. Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak B ₄ C'nin elektriksel iletkenliği	12
3.5. Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak B ₄ C'nin seebeck katsayısı	13
3.6. B ₄ C oluşumuna C/B ₂ O ₃ değeri ve sıcaklığın etkisi	23
3.7. Esterifikasyon reaksiyonunda pH ve borat/manitol oranının ester tipi üzerindeki etkisi	30
4.1. Borik asidin düzlemsel yapısı	32
4.2. Sitrik asidin üç boyutlu yapısı ve sitrik asidin yapısal formülü	33
4.3. Sitrik asidin metakrilik aside dönüşümü	33
4.4. Sitrik asit-borik asit jel öncüsü veri akış şeması	34
4.5. Nabertherm marka döner fırın	35
4.6. Protherm marka yatay tüp fırın	36
4.7. Borik asit-sitrik asit-kalsiyum karbonat sisteminde izlenen çalışma program	37
4.8. Protherm marka dikey tüp fırın	38
5.1. Borik asidin DTA/TGA grafiği	41
5.2. Sitrik asidin DTA/TGA grafiği	41
5.3. Sitrik asidin bozunma tepkimeleri	42
5.4. BS-6 jeline ait DTA/TG analizi	43
5.5. BS-6 jeline C/B ₂ O ₃ değerinin piroliz sıcaklığı ve süresine bağlı olarak değişimi	43

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Sekil

Sayfa

5.6. Farklı sıcaklıklarda havada piroliz işlemi sonrası C/ B ₂ O ₃ ≈3-3,5 olan örneklerin	
XRD deseni	44
5.7. Isıl işlem sırasında kırılan tüp	45
5.8. Sitrik asit- borik asit- kalsiyum karbonat jel öncüsünün DTA-TGA grafiği	46
5.9. B ₂ O ₃ -CaO faz diyagramı	47
5.10. BSC-3 jelinin 800°C’de 3 saat ısıl işleminden sonra elde edilen tozun	
XRD deseni	47
5.11. Farklı sıcaklıklarda 6 saat karbotermik indirgeme işleminden sonra elde edilen	
tozların XRD deseni (BSC3-4)	49
5.12. Farklı sıcaklıklarda 6 saat karbotermik indirgeme işleminden sonra elde edilen	
tozların XRD deseni (BSC3-3)	50
5.13. Farklı sıcaklıklarda 6 saat karbotermik indirgeme işleminden sonra elde edilen	
tozların XRD deseni (BSC3-2)	51
5.14. BSC3-2 jelinin 1500°C’de 6 saat karbotermik indirgeme işleminden sonra elde edilen	
tozların SEM görüntüleri	52
5.15. 1400°C’de ve 6-10 saatte karbotermik indirgeme işleminden sonra elde edilen	
tozların XRD deseni (BSC3-3)	53
5.16 BSC 3-3 jelinin 1400°C’de 10 saat karbotermik indirgeme işleminden sonra elde	
edilen tozların SEM görüntüleri	54

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Literatürden örnek çalışmalar ve üretilen ürünlerin özellikleri	5
3.1. Bor karbürün özellikleri	15
3.2. Bor karbür üretimi sırasında gerçekleşebilecek kimyasal tepkimeler	22
5.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan öncüllerin hazırlanmasında kullanılan malzeme oranları	48

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
°	Derece
°C	Santigrat
µm	Mikrometre
Å	Armstrom
θ	Teta
B	Bor
β	Beta
B ₂ O ₃	Bor oksit
B ₃ C	Bor karbür
B ₄ C	Bor karbür
Be	Berilyum
C	Karbon
C ₆ H ₈ O ₇	Sitrik asit
CaCO ₃	Kalsiyum karbonat
Cal	Kalori
CaO	Kalsiyum oksit
cm	Santimetre
CO	Karbon monoksit
d	Yoğunluk
dk	Dakika
E	Young modülü
eV	Elektrovolt
g	Gram

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
GPa	Gigapascal
H ₃ BO ₃	Borik asit
He	Helyum
K	Kelvin
α	Alfa
Kcal	Kilokalori
Kg	Kilogram
Kj	Kilojoule
Li	Lityum
m	Metre
ml	Mililitre
MoSi ₂	Molibden Silikat
MPa	Megapascal
Na ₂ B ₄ O ₇	Boraks
NH ₄ (OH) ₄	Amonyum Hidroksit
nm	Nanometre
rpm	Devir/dakika
s	Saniye
t, T	Sıcaklık
C _p	Özgöl ısı kapasitesi

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
BA	Borik asit
CA	Sitrik asit
BS-6	Borik asit- sitrik asit jeli
BSC 3-2	$\text{CaO/ B}_2\text{O}_3 = 1/2,5$ oranında hazırlanmış borik asit, sitrik asit, kalsiyum karbonat jel öncüsü
BSC 3-3	$\text{CaO/ B}_2\text{O}_3 = 1/3$ oranında hazırlanmış borik asit, sitrik asit, kalsiyum karbonat jel öncüsü
BSC 3-4	$\text{CaO/ B}_2\text{O}_3 = 1/3,5$ oranında hazırlanmış borik asit, sitrik asit, kalsiyum karbonat jel öncüsü
CVD	Kimyasal buhar biriktirme
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
PVA	Polivinil alkol
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SHS	Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi
TG	Termogravimetrik
TGA	Termogravimetrik Analiz
XRD	X-Ray difraktometresi

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Bor yataklarının dünyadaki dağılımı incelediğinde, bor kaynaklarının birkaç bölgede yoğunlaştığı gözlemlenmektedir ve dünya bor kaynaklarının %64'ü ülkemizde bulunmaktadır. Türkiye'deki bor yataklarının katma değeri yüksek ileri teknoloji bor bileşiklerine dönüştürülebilmesi için gereken sanayi tesislerinin kurulamamış olması nedeniyle kaynaklarımız gerektiği gibi değerlendirilememektedir. Bu nedenle katma değeri yüksek olan bor ürünlerinin üretilmesi, bu konudaki bilimsel-teknolojik yeteneklerin geliştirilmesi oldukça önemlidir.

Bor karbür 19.yüzyılda keşfedilmiş (Reynaud, 2010), en önemli malzeme gruplarından biri olan oksit olmayan seramik malzemeler grubuna dahil, sertlik sıralamasında elmas ve kübik bor nitrürden sonraki üçüncü malzemedir. Düşük yoğunluk, yüksek ergime sıcaklığı, nötron absorblama kabiliyeti, yüksek aşınma direnci gibi özellikleriyle ileri teknoloji seramikleri arasında yer almaktadır. Bor karbür bileşiği bu üstün özellikleriyle yüksek sertlikte aşındırıcı, refrakter, zırh, nötron soğurucu, kompozit ve katı yakıt olarak birçok sanayi kolunda ve teknolojik uygulamalarda kullanılmaktadır. (Kalafatoğlu ve Örs, 2003). B₄C formundaki bor karbür, 3 atomlu ikosahedral arası bağlar boyunca ve doğrudan kovalent bağlar tarafından birbirine bağlanmış 12 atomlu ikosahedral kümelere sahip rombohedral yapıdadır ve %20 C içermektedir (Khanra, 2007).

Bor karbür üretiminde geleneksel metotların yanında alternatif üretim yöntemleri de bulunmaktadır. En yaygın ve bilinen yöntem karbotermal indirgenme prosesidir. Bu proseste petrol koku ve elementer bor karıştırılarak yüksek sıcaklıkta üretimi gerçekleştirilir. Ancak bu proses elementer bor kullanımından dolayı ve yaklaşık 2000°C ve üzeri sıcaklıklar gerektirdiği için yüksek maliyetlidir. Bu yöntem dışında kalsiyotermik indirgenme, magnezyotermik indirgenme, SHS (kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi), CVD (kimyasal buhar biriktirme) ve polimer öncülerden toz sentezi gibi yöntemlerle de üretilabilmektedir.

Sol-jel yöntemi gibi polimer öncüler kullanılan üretim prosesi, sentezlenmesi arzulanan malzeme için seçilen organik veya inorganik malzemelerle belirli üretim koşullarında hidro metalurjik yöntemlerle bir jel hazırlanması ve bu jelin kurutulması süreçlerini kapsar. Piroliz ve ısıtım işlem parametrelerinin optimizasyonu ile de arzulanan özelliklere sahip ürün sentezi gerçekleştirilebilir. Genellikle fiberlerin ve filmlerin üretimi için başlangıç ham maddeleri pahalıdır ancak bor karbürün sol jel ile üretiminde kullanılan malzemelerin daha ucuza temin edilebilmesi bu prosesi ekonomik kılmaktadır. Ancak prosesin standardının sağlanamadığı durumlarda elde edilen ürünler farklı özellikler sergileyebilmektedir. Bu yüzden de proses aşamalarının hassasiyetle kontrol edilmesi gerekmektedir.

Bu çalışmanın amacı, sitrik asit-borik asit karışımından sol jel yöntemiyle bor karbür elde edilmesinde kalsiyum karbonat ilavesinin etkisinin belirlenmesidir. Bor kaynağı olarak ETİBOR tarafından üretilen borik asit kullanılmıştır. Bor karbürün üretim sıcaklığı, hazırlanan öncü malzemelerdeki bor ve karbon atomlarının dağılımına, ısıtım işlem sırasında oluşan ara bor bileşiklerine bağlıdır. Bu nedenle ısıtım işlem sırasında uçucu bor bileşiklerinin oluşumunun engellenmesi ile sistemdeki bor kayıpları kontrol altında tutulabilir ve sinterlemeye uygun tane boyutu ve tane dağılımına sahip bor karbür tozu sentezlenebilir.

2. LİTERATÜR TARAMASI

Araştırmacılar farklı organik bileşikler üzerinde çalışmalarını yoğunlaştırmışlar ve çalışmalarda karbon kaynağı olarak farklı malzemeler denenmiştir. Alkol grubunda polivinil alkol ((C₄H₆O₂)_n), manitol (C₆H₁₄O₆), gliserin (C₃H₈O₃) alternatifler arasında iken, organik asit grubunda sitrik asit (C₆H₈O₇), tartarik asit (C₄H₆O₆), laktik asit (C₃H₆O₃) tercih edilebilmektedir. Ayrıca mısır nişastası, glikoz, sükroz, selüloz gibi organik malzemeler de araştırma konuları arasındadır. Çalışmaların geneline bakıldığında bor kaynağı olarak borik asit kullanılmıştır. Yapı içerisindeki, C ve B₂O₃ bileşenlerinin dağılımı, H₃BO₃ ve organik bileşikler arasında oluşan B-O-C bağları ile yönetilir ve borik asit/organik bileşen oranında büyük ölçüde etkilenir (Kakiage vd., 2012).

Çalışmalar detaylı incelendiğinde düşük sıcaklıkta tek fazlı bor karbür yapısını Kakiage ve arkadaşlarının (2011) borik asit ve polivinil alkol (PVA) kullanarak 1250°C’de gerçekleştirdiği görülmektedir. Bu çalışmada sol jel yöntemi ile H₃BO₃-PVA esteri hazırlanmış ve hava pirolizi yapılarak C/B₂O₃ oranı bor karbür için gereken 3,5 oranına düşürülmüştür. Ardından piroliz yapılan öncüler 1250 °C’de argon atmosferinde ısıtılma işlemi tabi tutularak tek fazlı bor karbür elde edilmiştir. Alkol grubu karbon kaynakları kullanıldığında bor karbür tek fazlı elde edilmiş olmasına karşın asit grubunun karbon kaynağı olarak kullanıldığı çalışmalarda ürünün kalıntı karbon içerdiği gözlemlenmektedir. Sitrik asit kullanılarak gerçekleştirilen bir çalışmada (Hadian vd., 2008), 1500°C’de 3,5 saat süren ısıtılma işlemi sonunda ideal borik asit/sitrik asit oranı 2,2 olarak bulunmuştur. İdeal oran, son ürünlerdeki kalıntı karbon miktarına bakılarak belirlenmiştir. Bu çalışmada, sıcaklığın ve reaksiyon süresinin artışıyla birlikte borik asit/sitrik asit oranının da artırılmasıyla kalıntı karbon değerleri %2,38 değerine gerilemiştir.

Bir başka çalışmada ise, bileşenler eritilerek ve geleneksel katı karıştırma tekniğiyle karıştırılmış ve çözücünün buharlaştırılması yöntemiyle karşılaştırılmıştır. Aynı çalışmada sistemdeki bor kaybını engelleme amacıyla bileşenlere %30 ve %100 olmak üzere fazladan bor kaynağı eklenmiş ve bor üzerinden verimlerine bakılmıştır. B-O-C bağları oluşmayan karışımlarda üretim sırasında yüksek oranda bor kayıpları ilave edilen fazla bor kaynağı ile telafi edilmeye çalışılmıştır (Jung, 2004).

Sitrik asitle yapılan çalışmalardan bir diğeri de Khanra'nın 2007 yılında yapmış olduğu çalışmadır. Bu çalışmada sitrik asit-borik asit öncülerinden hazırlanan jel malzemenin karbotermal indirgenmesi ile bor karbür elde edilmeye çalışılmıştır. CA: BA oranı 12: 7 olacak şekilde 100 °C'de 3 saat süresince jel hazırlanmıştır. Hazırlanan jel diğeri çalışmalardan farklı olarak ısıtıl işlem öncesi piroliz edilmeden direkt olarak 1000-1800°C'lerde ısıtıl işleme tabi tutulmuştur. Isıtıl işlem öncesi piroliz gerçekleştirilmediğinden dolayı sistemde kalıntı karbon fazı görülmektedir. Reaksiyona girmemiş karbonun giderilmesi için ısıtıl işlem görmüş numune 600°C'de 2 saat yakılmıştır. Buna göre 1600°C sıcaklığın minimum safsızlık içeren bor karbür tozu üretimi için optimum sıcaklık olduğu sonucuna varılmıştır.

Sinha ve arkadaşları (2002) da yine karbotermal yöntemle borik asit- sitrik asit jel öncüsünden bor karbür sentezlemeyi hedeflemişlerdir. Bu çalışmada da molar oran 12: 7 olacak şekilde CA: BA çözeltisi hazırlanarak jel oluşturulmuştur. Burada pH %25'lik amonyak çözeltisi ile 2-3 olacak şekilde ayarlanmıştır. Böylece yeterince bor atomunun karbon atomuna bağlanarak sistemde serbest bor veya karbon kalmaması için koşullar sağlanmıştır. Sonrasında jelden elde edilen toz 700°C'de vakum altında piroliz edilmiştir. Piroliz edilen numuneler vakum indüksiyon fırınında grafit kroze içerisinde 1000 ve 1450 °C'lerde 2 saat ısıtıl işleme tabi tutulmuştur. Bu çalışmada da kalıntı karbon gözlemlenmektedir ancak diğeri sitrik asitli çalışmalarla kıyaslandığında daha az miktarda kalıntı içermektedir.

Organik bileşenlerin karbon kaynağı olarak kullanıldığı yöntemde, borik asit saf suda 80°C-100°C sıcaklık aralığında çözeltiye alınmış, sonra üzerine yine saf suda çözeltiye alınan organik bileşen (polivinil alkol, manitol, gliserin, süktroz vd) kontrollü olarak ilave etmişlerdir. Karıştırılarak suyun buharlaşmasının ardından C/B₂O₃ oranı 6 olan ara ürün elde edilmiştir. Bor karbür üretimi için gerekenden fazla karbon içeren başlangıç malzemesi alümina pota içerisinde 300-500°C sıcaklıklarda, havada 1-4 saat sürelerde ısıtıl bozulmaya tabi tutulmuş ve C/B₂O₃ oranı bor karbür üretimi için gereken 3,5-3,0'a tekabül eden ara ürünler elde edilmiştir. Isıtıl bozulmaya uğratan ürünler öğütüldükten sonra grafit kayıkçık içerisinde argon atmosferinde 1100-1600°C sıcaklıklarda ve farklı sürelerde ısıtıl işleme tabi tutulmuştur. Çizelge 2.1'de literatürde organik başlangıç malzemeleriyle sentezlenen B₄C üzerine yapılan çalışmalardan örnekler verilmektedir. Yapılan çalışmalar

incelendiğinde oluşan bor karbürün tane boyutunu ve üretim sıcaklığını belirleyen en önemli faktörün sistemde oluşan B-O-C bağlarının oluşumu olduğu ve tüm borun bu bağ oluşturabildiği sistemlerde düşük sıcaklıklarda üretim gerçekleştirilebildiği gözlemlenmiştir.

Çizelge 2.1. Literatürden örnek çalışmalar ve üretilen ürünlerin özellikleri

Başlangıç Malzemesi	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	Atmosfer	Ürün	Referans
Polivinil pentaborat	1000	8	Argon	Amorf bor karbür	Mirabelli ve diğ., (1989)
H ₃ BO ₃ + C ₆ H ₁₂ O ₆ (Glukoz)	1400	1	Argon	B ₄ C ve fazla oranda kalıntı C	Konno ve diğ., (2002)
H ₃ BO ₃ + (C ₄ H ₆ O ₂) _n (PVA)	400-800	3	Hava	Kristal B ₄ C+H ₃ BO ₃	Mondal ve diğ., (2005)
H ₃ BO ₃ + C ₃ H ₈ O ₃ (Gliserin)	1250	5	Argon	Nano boyutlu B ₄ C	Kakiage ve diğ. (2011)
H ₃ BO ₃ + C ₆ H ₁₄ O ₆ (Manitol)	1250	5	Argon	Mikron boyutlu B ₄ C ve serbest C	Kakiage ve diğ. (2012)
TMB + Resol + Eklentiler (HCl, DMF, APC)	1270	1-3	-	Nano B ₄ C ve serbest C	Najafi ve diğ. (2012)
B ₂ O ₃ + C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (Sükroz)	1500	3	Argon	B ₄ C ve %3,5 C	Pilladi ve diğ. (2013)
H ₃ BO ₃ + C ₃ H ₈ O ₃ (Gliserin)+ C ₄ H ₆ O ₆ (Tartarik Asit)	1250	5	Argon	Mikron altı B ₄ C	Tahara ve diğ. (2013)
H ₃ BO ₃ + C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (Sükroz)+ C ₂ H ₆ O ₂ (Etilen Glikol) ve %100 fazla H ₃ BO ₃	1550	1	Argon	B ₄ C ve C	Zakharova ve diğ. (2013)
H ₃ BO ₃ + C ₂₇ H ₄₈ O ₂₀ (Nişasta) ve %30 fazla H ₃ BO ₃	1550	1	Argon	B ₄ C ve C	Zakharova ve diğ. (2013)
H ₃ BO ₃ + C ₆ H ₈ O ₇ (Sitrik Asit)	1450	2	Vakum	Kristalin B ₄ C + %11,1 C	Sinha vd., (2002)
H ₃ BO ₃ + C ₆ H ₈ O ₇ (Sitrik Asit)	1500	3.5	Vakum	Mikron boyutlu kristalin B ₄ C+ %2.38 C	Hadian vd., (2008)

Sitrik asitle yapılan çalışmaların neredeyse hepsinde sitrik asit kimyasından dolayı kalıntı karbon fazları görülmektedir. Bazı çalışmalarda fazla olan bu karbon ısıtılma işleminden sonra tekrar hava piroliziyle giderilmiştir. Kalan kalıntı, kararlı bir yapı oluşturduysa bazen hava pirolizi de bu kalıntıları gidermeye çözüm olmayabilir. Kalıntı karbon varlığı, sitrik asit kimyası dışında kroze tasarımlarından kaynaklı borun buhar fazında kaçışından dolayı da olabilmektedir. Sistemdeki bu kayıplar neticesinde mevcut karbon reaksiyona girecek bor bulamadığından son üründe kalıntı karbon veya grafit fazları görülebilmektedir.

Bu tez kapsamında yapılan çalışmalarda borik asit ve sitrik asit öncüsünden bor karbür sentezi yapılmaya çalışılmıştır. Yapılan ön denemelerde pH ayarlayıcısı olarak amonyak kullanımının iyi sonuç vermediği gözlemlenmiştir ve bu yüzden farklı ayarlayıcılar tercih edilmiştir. Yine sistemdeki kalıntı fazların minimuma indirebilmesi için farklı arayışlara yönelinmiştir. Kalsiyum karbonatın bu konuda iyi bir malzeme olabileceği düşünülmüş ve kullanılmaya karar verilmiştir. Kalsiyumun varlığı ile sistemde asitle yıkama ile giderilebilecek kalsiyumlu borat fazların oluşumu sağlanarak kalıntıların giderilmesi, bor kaybının kalsiyumlu borat şeklinde oluşması ve sistem pH'ının kalsiyum varlığında otojen ayarlanması hedeflenmiştir.

3. TEORİK BİLGİ

3.1. Bor karbür

Bor karbür, mükemmel özelliklerin bir arada bulunması sebebiyle, birçok yüksek performans uygulamasında kullanılmaya uygun bir malzemedir. Bor karbür; yüksek ergime noktası, iyi mekanik özellikler, düşük spesifik ağırlık ve kimyasallara karşı iyi korumaya sahip ileri teknoloji seramiğidir. Endüstriyel uygulamalarda kullanılan en önemli özelliği yüksek nötron absorblama kabiliyetidir. Bu özelliği onu diğer malzemelerden üstün kılmaktadır. En sert 3. malzeme olması da ilgi çeken bir başka özelliğidir.

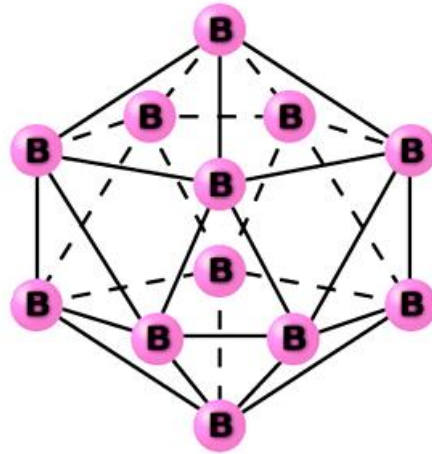
Bor karbür 19.yüzyılda 1858 yılında keşfedilmiştir. B_3C ve B_4C sırasıyla 1893 ve 1894 yıllarında hazırlanmış ve tanımlanmıştır. Ticari uygulamalarda en fazla kullanım alanı olan sitokiyometrik bor karbür formülü (B_4C) ise 1934'te bulunmuştur. Özellikle nükleer sanayide ilk ana uygulamaların geliştiği 2.Dünya Savaşı'nın sonuna kadar çalışmalar devam etmiştir. 1950'li yıllara kadar özellikle Rus bilim adamları geniş kompozisyon aralıklarında çalışmalarını sürdürmüşlerdir. 1950'lerden sonra ilgili yapılarda ve özelliklerde çeşitli araştırmacılar tarafından birçok çalışmalar yapılmıştır (Thevenot, 1991).

3.2. Bor karbürün kristal yapısı ve faz diyagramı

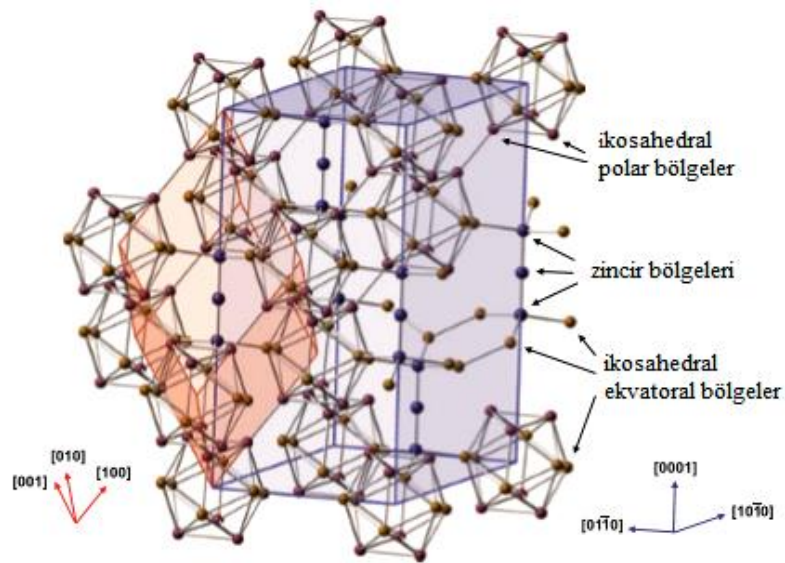
Bor karbürün kristal yapısı yoğun olarak çalışılan bir konudur ve hala tamamiyle aydınlatılamamıştır. Büyük oranda kabul edilen bor karbür yapısı, birim hücre köşelerine yerleşen 12 ikosahedra atom içeren rombohedral yapıdır. Bor ikosahedraları, bulunduğu bölge üzerinde direkt olarak ve aynı zamanda rombohedronun başlıca köşegeni üzerine konumlanmış kovalent bağlarla bağlı 3 atom zinciri tarafından bağlanırlar. İkosahedranın 12 atomu ve bu 3 atom, 15 atomlu bir hücre oluştururlar (Pierson, 1996). İkosahedra yapısı ve bor karbürün rombohedral yapısı sırasıyla Şekil 3.1 ve 3.2'de gösterilmiştir.

Bor karbürün bağlanması temelde kovalenttir ve kovalent bağ enerjisi 9.42 eV, iyonik bağ enerjisi 1.41 eV'tur. Kristal yapısı bir yirmi yüzlü ve 12 eş değer köşe noktası

içerir. Bu 20 yüzlü eş 6 yüzünün her köşesine merkezlenmiştir. Bunlar direkt olarak diğer altı 20 yüzlü ile bağlanır ve de eş altı yüzlü boyunca uzanan üç atom zinciri aracılığıyla bağlanır. Bu düzenlenme $R3m$ 'in uzay grup sınıflandırmasının beraberinde bağlanma kısıtları nedeniyle, karbon sadece 12 adet 20 yüzlü konumlarından ikisi ile bağ meydana getirir. Ancak zincirlerdeki ya da ara yer konumlarındaki atomların yer değişimi, katı hal içinde homojenliği geniş aralıkta meydana gelir (Silver, 2007).



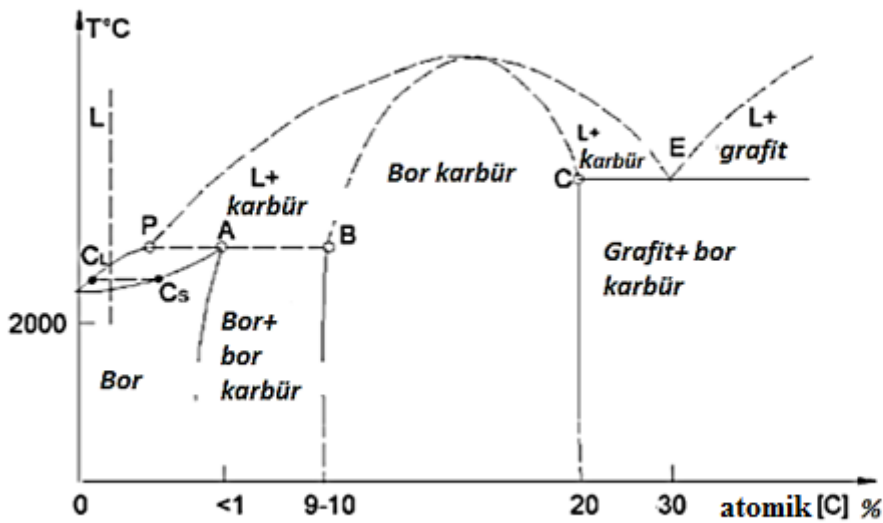
Şekil 3.1. İkosahedron her yüzü bir eşkenar üçgen olan simetrik 20 yüzlü katı bir şekildir. Yüzler 12 köşe üzerinde buluşur (Chemistry book, Opensax)



Şekil 3.2. Rombohedral (kırmızı) ve hekzagonal (mavi) birim hücreleri arasındaki ilişkiyi gösteren bor karbür kafesi. Eşit olmayan kafes bölgeleri oklarla gösterilmiştir (Domnich vd,2011)

B ve C atomları arasındaki bağlar (B-B ve B-C bağları gibi) bor karbürün özelliklerinin kristal yapısının kararında anahtar bir rol oynar. Bu bilgiler arzulanan özelliklerin elde edilmesini ve prosesini içeren karmaşıklıkları anlamada yardım edecektir. Bor karbür, $B_{10,4}C$ (8.8 %) den B_4C (20%) geniş kompozisyon aralığında rombohedral faz olarak varolan, düzensellik açısından düzensiz bir malzemedir. Bunlar arasında B_4C sertlik, termal iletkenlik gibi özelliklerde üstündür. Çünkü B_4C serbest karbon ile bir denge içindedir ve sadece B_nC ve $B_nC + C$ ($4 < n < 10$) arasında sınırdır, serbest karbonsuz B_4C sentezi zordur. Bor karbürün karbon bileşimi yapıyı büyük ölçüde etkiler ve bu yüzden fazdaki B/C oranının kesin bilgisi çok önemlidir. Ama B/C sisteminin analitik çalışması yüksek sertlik, bor ve bor karbür fazlarının kimyasal kararlılığı nedeniyle çok zordur (Suri vd, 2010).

Bor karbür yapısı, yüksek karbon konsantrasyonları ile birlikte temel olarak bor ve karbon atomlarının atomik benzerliklerinden dolayı yüksek sıcaklıklarda kararlıdır (%8,8'den %20 C). Faz diyagramı Şekil 3.3'te geniş bir faz homojenliğinde gösterilmiştir. Ek olarak bor karbür, eşleşik olarak ergir ve karbon zengini bileşik ve grafit arasındaki %26 karbon oranıyla 2400 °C'de ötektik bir yapıya dönüşür. Bor zengini bileşikler için, β rombohedral bor yapısı içerisindeki karbonun katı çözültisi (<1%C) ile peritektik dönüşümün varlığı kabul edilmiştir (Reynaud,2010).



Şekil 3.3. Faz homojenlik aralığındaki B-C faz diyagramı (Suri vd., 2010)

3.3. Bor karbür özellikleri

3.3.1. Kimyasal özellikleri

Bor karbür en kararlı bileşiklerden biridir, asit ve sulu alkali çözeltilerinden etkilenmez. Ancak hidroflorik-sülfürik asit ($\text{HF-H}_2\text{SO}_4$) veya hidroflorik-nitrik asit ($\text{HF} - \text{HNO}_3$) karışımında yavaşça çözünür. Ergimiş alkaliler bor karbür ile tepkimeye girerek borat oluştururlar. Bor karbür yüksek sıcaklıklarda pek çok metal oksiti indirgeyerek metal borürleri ve metallerle (Fe, Ni, Ti, Zr) tepkimeye girerek metal karbürleri oluşturur (Greim vd, 2006).

Hidrojen 1200°C 'de bor karbürü aşındırırken, kükürt, fosfor ve azottan bu sıcaklığa kadar etkilenmez. Bor karbür, 1800°C üzerindeki sıcaklıklarda azot ile tepkimeye girerek bor nitrür oluşturmaktadır. Karbon monoksitten etkilenmez, ancak karbon dioksit ile 600°C 'ın üstündeki sıcaklıklarda tepkimeye girerek karbon monoksit ve B_2O_3 oluşturur. Havada 500°C 'de oksitlenmeye başlar ve $800\text{-}1000^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında oksitlenme oldukça şiddetlidir. Oksitlenme büyük oranda yüzey alanı ile bağlantılıdır, bu nedenle bor karbür tozları sinterlenmiş parçalara göre daha kolay oksitlenir (Greim vd, 2006).

Klor 600°C 'de, brom 800°C 'de bor tri halojenür vererek tepkimeye girer. Halojenürler tarafından uyarılan B_4C çelik ve alaşımların bor kaplaması için kullanılır (Thevenot, 1991).

3.3.2. Fiziksel özellikleri

3.3.2.1. Yoğunluk:

Bor karbür yoğunluğu aşağıdaki eşitliğe göre faz homojenlik aralığı içerisinde, C bileşimi ile lineer artar:

$$d(\text{g. cm}^{-3}) = 2,4224 + 0,00489\%C \quad (8,8 \%C \leq C \leq 20\%C) \quad (3.1)$$

Buna göre ölçülen yoğunluk değerleri aşağıda verilmiştir (Thevenot,1991).

$$\begin{aligned} B_4C &= 2,52 \text{ g.cm}^{-3} \\ B_{13}C_2 &= 2,488 \text{ g.cm}^{-3} \\ B_{10,4}C &= 2,465 \text{ g.cm}^{-3} \end{aligned}$$

3.3.2.2. Termal genleşme katsayısı:

Ortalama termal genleşme katsayısı 25-800°C sıcaklık aralığında $4,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 'dir. Termal genleşme katsayısı artan sıcaklık ile artar ve farklı sıcaklıklarda termal genleşme katsayısı aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanabilir (T = sıcaklık °C) (Greim vd, 2006).

$$\alpha = 3,016 \times 10^{-6} + 4,30 \times 10^{-9}T - 9,18 \times 10^{-13}T^2 \quad (3.2)$$

3.3.2.3. Özgül ısı kapasitesi:

Özgül ısı, sıcaklığın bir fonksiyonudur ve özellikle bor karbürün diğer refrakter karbür ve nitrürlere göre özgül ısısı daha yüksektir (Pierson,1996).

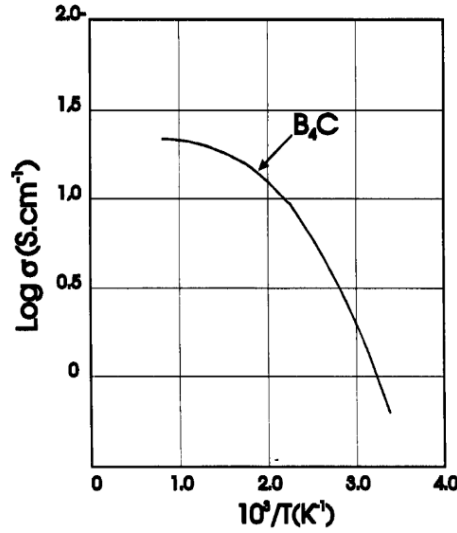
$$C_p(\text{cal. mol}^{-1}K^{-1}) = 22,99 + 5,40 \cdot 10^{-3}T(K) - 10,72 \cdot 10^{-5}T^{-2}(K) \quad (3.3)$$

3.3.2.4. Termal iletkenlik:

Bor karbür aynı zamanda olağandışı termal taşınım özellikleri sergiler. Hafif atomların varlığı ve beklenen sertliği göstermesi onları mükemmel termal iletken yapar. Ancak, termal iletkenlik ölçümleri kompleks bir davranış gösterir. %20C'lu nominal bir kompozisyonda, kristallerin biçimine göre termal iletkenlik sıcaklıkla birlikte düşer. Ancak, %20'den daha az C içeren bor karbürlerin termal iletkenliği nispeten düşük ve sıcaklıktan bağımsızdır. Bunun nedeni, CBC bağlarının düzensiz olarak CBB bağlarının yerine geçmesidir (Tallant vd, 1989).

3.3.2.5. Termoelektriksel özellikler:

Bor karbürlerin 77 ve 1200 K’de ölçülen elektriksel iletkenliği, geniş bileşim aralığındaki sıçrama değerleri ile tutarlılık göstermektedir (yaklaşık 10^{21} cm^{-3}). %10-20 C aralığındaki ölçülen termoelektrik katsayıları (seebeck) p-tipi davranış sergiler. Seebeck katsayıları, sıçrama olmasına rağmen geniş bir sıcaklık bağımlılığı dağılımını açıkça gösterir. Karbon içeren ikosahedradaki var olan düzensizlik, termoelektrik sabitinin sıcaklığa karşı bağımlılığı ile ilişkilidir (Tallant vd, 1989).



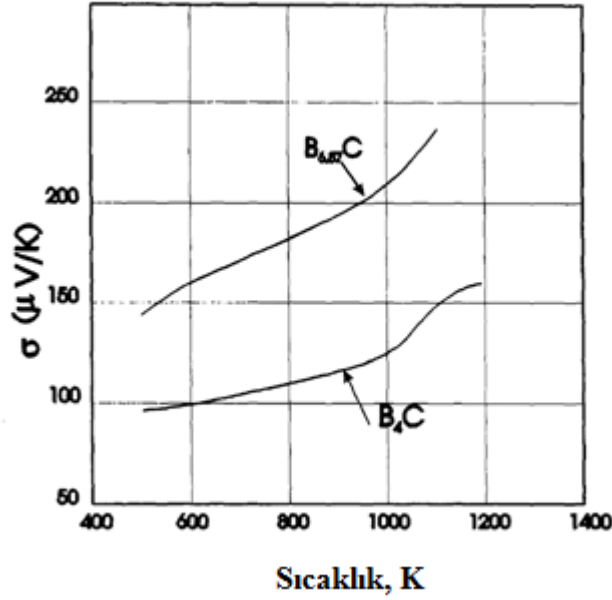
Şekil 3.4. Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak B_4C ’nin elektriksel iletkenliği (Weimer,1992)

3.3.2.6. Yarı iletken özellikler:

Yarı iletken bir malzemede yasak enerji açığı şeklinde kullanılabilir miktardaki elektronlar dolu değerlik bandından boş iletim bandına atlayabilirler. Bor, yarı iletken bir elementtir ve bu yüzden bor bileşiklerinin de yarı iletken özellik göstermesi beklenir.

Bor karbür (111) dalga vektörü yönünde bölge sınırında yaklaşık 1 eV, Brillouin bölgesinin merkezinde 2,5 eV aralığında değişen band aralıklı bir p tipi yarı iletkenidir. (Pierson, 1996).

Seebeck katsayısı S , tüm homojen faz aralığında pozitif kalır; sıcaklıkla birlikte açıkça artar ve 1250 K’de $200\text{-}300 \mu\text{VK}^{-1}$ değerlerine ulaşır (Thevenot, 1991).



Şekil 3.5. Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak B_4C 'nin seebeck katsayısı (Weimer,1992)

3.3.3. Mekanik özellikler:

3.3.3.1. Sertlik:

Bor kendi başına çok sert bir malzemedir. Bor karbür, elmas ve kübik bor nitrürden sonra en sert malzemedir ve 1800°C 'ye kadar sertliğini sürdürür (Pierson, 1996).

Sertlik ölçümlerinde numune hazırlama gibi zorlu süreçler ölçümleri zorlaştırmaktadır. Bu yüzden, tutarlı sonuçlar alınamaz. Bir araştırmada karbon bileşiminin sertliği arttırdığı, başka bir araştırmada ise hiçbir etkisinin bulunmadığına rastlanabilir (Thevenot,1992).

3.3.3.2. Aşınma:

Yüksek sertlik ve mukavemetinden dolayı aşınma dayanımında elmastan sonra ikinci konumdadır. Artan sıcaklıkla birlikte kırılma dayanımı 1000 K'e kadar artar, devamında azalır. Kırılma katsayısı ısıtma boyunca sürekli olarak azalır, B_2O_3 , $BO(OH)$ ve BO_3H_3 kırılma ara yüzeyinde oluşur (Thevenot,1991).

3.3.3.3. Mukavemet:

Kovalent karbürler özellikle yüksek sıcaklıkta güçlü malzemelerdir. Ancak geçiş metal karbürleri ve çoğu diğer seramikler, doğası gereği kırılgandır. Bor karbür için de bu özellik geçerlidir ancak diğerleriyle kıyaslandığında daha azdır. Kovalent karbürler, geçiş metal karbürleri gibi sünek-kırılgan geçiş sıcaklığı üzerinde plastik deformasyon özelliğine sahiptir. Bu sıcaklık altında, kovalent karbürlerde kırılma eğilimi gözlemlenebilir (Pierson, 1996).

Sıcak izostatik preslemede ve yüksek alevleme sıcaklığında ($2100^{\circ}C$) bor karbürün mukavemeti önemli bir şekilde artar. Eğilme-bükülme mukavemeti 429 MPa kadar yüksektir ve Young modülü 433 GPa kadar yüksek olduğu gözlemlenmiştir (Pierson, 1996).

Mukavemet sıcak presleme sıcaklığına ve karbürün sitokiyometrisine bağlıdır, düşük bor ilaveleri serbest grafiti uzaklaştırır, bu yüzden mukavemeti iyileştirir. Mukavemet, homojen karbür fazının karbon bileşimiyle artabilir. Havada bor karbürün $600-1000^{\circ}C$ arasındaki dayanımında B_2O_3 'e oluşumundan dolayı bir azalma gözlemlenir. (Thevenot,1991).

3.3.3.4. Young modülü (E):

E, sitokiyometriye bağlıdır, bor bileşimi ile artar ya da tam tersine karbon bileşimiyle azalır (Thevenot,1991).

$$E = 460 \left[\frac{1-P}{1+2,999P} \right] GPa \quad (3.4)$$

$$\ln E = 26,883 - 5,462P \quad (3.5)$$

(bor zengini karbürler ve B₄C için)

3.3.4. Nükleer özellikler

¹⁰B izotopunun kesit alanı oldukça yüksektir (3840 barn). Ek olarak, bor uzun yarı ömürlü ve yüksek enerjili ikincil radyoaktif malzemeler ile bozunma ürününe sahip değildir. Bor karbür güçlü ve refrakter formunda yüksek konsantrasyonlu bor atomları sağlar ve kalıplanması oldukça kolaydır, bu nedenle nükleer uygulamalarda tercih edilir (Pierson, 1996). Bor karbürün tüm özellikleri Çizelge 3.1’de özetlenmiştir.

Çizelge 3.1. Bor karbürün özellikleri (Akarsu, 2009)

Kompozisyon	(B ₁₃ C) CBC
Molekül ağırlığı (g/mol)	55,26
Yoğunluğu (g/cm ³)	2,52
Ergime sıcaklığı	~2450 °C
Spesifik ısısı (J/mol. K)	50,88
Oluşum ısısı (-ΔH)(kJ/mol.K)	57,8±11,3
Isıl iletkenlik (W/m.°C)	30
Isıl genleşme (10 ⁻⁶ /°C)	4,3
Elektriksel direnç (Ω.cm)	0,1-10
Vickers sertlik(GPa)	27,4-34,3
Elastisite modülü	290-450
Kayma modülü (GPa)	165-200
Hacim (bulk) modülü	190-250
Poisson oranı	0,18
Kırılma mukavemeti (MPa)	323-430
Basma mukavemeti (MPa)	2750
Oksidasyon dayanımı	600°C üzerinde B ₂ O ₃ filmi oluşur.
Kimyasal dayanımı	Mükemmel
Nötron absorpsiyon kesiti (barn)	755

3.4. Bor Karbürün Kullanım Alanları

3.4.1. Nükleer sanayi uygulamaları

Bor karbür yoğun olarak kontrollü rot, koruma malzemesi ve nükleer reaktörlerde nötron dedektörü olarak uzun ömürlü radyonüklit oluşumu olmadan nötron absorblama yeteneğinden dolayı kullanılır. Bor karbürün nötron absorblama kapasitesi ^{10}B izotopunun zenginleştirilmesiyle arttırılabilir. İyi termal iletkenlik ve şok direnci ile bor karbür içeren kompozit malzemeler nükleer füzyon reaktörlerinin ilk duvar malzemesi olarak kullanımı uygun bulunmuştur. Bor karbür aynı zamanda bir çeşit nötron terapisiyle kanser tedavisinde kullanılır (Jimbou vd, 1996).

Bor karbür geniş ölçekte kontrol rotlarında kullanımı için paslanmaz çelik tüplerin içerisine kapsüllü pelletler şeklinde uygun nötron absorblayıcı olarak kullanılır. Koruma için döküm alüminyum arasında çekirdek ya da duvar olarak da kullanılır. Nötron kalkan kabiliyeti ve yüksek ergime noktası sayesinde aktarıcı, dağıtıcı ve yakıt maddelerinin depolanmasını mümkün kılar (Garnett, 1998).

Atom reaktörlerindeki enerji ayarlaması su soğutmalı bor karbür çubukları ile sağlanır. Sistemde B 10 atomları nötron yakalayarak Li ve He gazlarının yayarken, C 12 ve B 11 izotopları da nötron ayarlama görevini üstlenir. Bor karbür radyoaktif ışınların varlığı dolayısıyla sertliğini kaybeder, sonrasında da parçalanır ve ufalanır. Sistemde %36 civarında bir kayıp söz konusu olur. Ortaya çıkan lityum ve helyum gazları reaktörlerde emniyet gazı olarak kullanılır ve donanımları ucuzdur (Çeçen, 1968).

Bor karbür termal nötronlar için yüksek nötron yakalama kesit alanına ve düşük ikincil gama radyasyonuna sahiptir. Böylece, harika nötron absorblama sağlanır. Çoğunlukla kaynayan su, basınçlı su, hızlı besleyici reaktörler gibi nükleer füzyon reaktörlerinde nötron akışını kontrol etmek için kullanılır. Aynı zamanda kullanılmış yakıt rotlarının küçültülmüş depolarında kullanılır. Yüksek kimyasal kararlılığı ile bor karbür füzyon aygıtları için birçok deneysel kaplamalarda kullanılmıştır. Bu malzemeler çok şiddetli termal şoklara dayanabilmelidir. Grafit üzerinde plazma CVD ile depozit edilmiş B_4C duvar zırh korumalarında kullanılır (Pierson, 1996).

3.4.2. Tribolojik uygulamalar

Bor karbür de diğer seramik malzemelerde olduğu gibi kırılma tokluğu açısından benzer özellikler gösterir ancak bu benzerlikler daha düşük seviyelerdedir. Bu da bor karbürün avantajlarından biridir. Sıcak preslenmiş bor karbür malzemeler de abrasif aşınmaya karşı yüksek dayanım gösterirler. Bu özelliklerinde dolayı pompalama, kumlama, parlatma ve su jeti kesicilerde ağırlıklı olarak kullanılırlar. Sert karbürlerden biri olan bor karbür öğütücü, parlaticı, abrasif toz ve zımpara taneleri olarak uygulama alanı bulmaktadır. (Gençoğlu, 2006 ve Yenialaca, 2009).

Çelik malzemelerin yüzeyine borlama işlemi yapılarak aşınma ve sürtünme özelliklerinin geliştirilmesi istenir ve borlama işlemi için de genellikle bor karbür kullanılır. Böylelikle abrasif ve adheziv aşınma ve erozyona uğrayan makine elemanlarının teknik ömrünün uzatılması amaçlanır. Bor karbürün sinterlenmiş şekli de çeliklerin sertleştirilmesinde kullanılabilir. Sinterlenmiş bor karbür yüksek sertliği (35GPa) nedeniyle yüksek aşınmaya maruz kalabilen kritik parça uygulamalarında kullanılır. Abrasif aşınma karşısında kullanılan borlanmış malzemelere örnek olarak pnomatik taşıma sistemleri, valf parçaları, değirmen pompa ve plastik enjeksiyon makine parçaları verilebilir (Uzun, 2002).

3.4.3. Savunma sanayi uygulamaları

Bor karbür düşük yoğunluğu, düşük spesifik ağırlığı, yüksek sertlik ve mukavemeti nedeniyle ile helikopter ve vücut zırhlarında başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Bunların dışında zırh araçlarının zırhlarının güçlendirilmesinde, askeri amaçlı kullanılan araçların mekanik aksamalarında ve balistik tehditlere karşı vücut zırhlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak bu uygulamalar oldukça maliyetlidir. Çoğu uygulama ordular tarafından desteklenmektedir.

İlk olarak bor karbür helikopter ve personel taşıyıcı hava taşıtlarında zırh delinmelerini önlemek, zırh dayanımını güçlendirmek ve hafif silah tehdidine karşı alümina ve kompozit malzemeler ile birlikte Vietnam Savaşı'nda kullanılmıştır (Batıbay, 2013).

Bor karbür lifli tek parça kevlar ve elyaf levhalarda geniş aralıklarda kullanılır. Darbe sırasında, seramik levha mermi çekirdeğini parçalar ve kinetik enerjinin bir bölümünü absorblar. Gerideki malzeme ise arda kalan enerjiyi absorblar (Pierson,1996).

İlk bor karbür uygulaması 1960’larda savaş helikopterlerinin korunması için Amerikan bir şirket tarafından gerçekleştirilmiştir. Sıcak preslenmiş bor karbürden üretilen parçalar, Amerikan ordusu tarafından Tiger helikopterlerindeki koltuklarda ve vücut zırhlarında kullanılmaktadır. Geliştirilen bor karbür ve fiber glass kompozit malzeme de 30 kalibreli mermiyi ilk hız mesafesinde durdurabilmektedir. Bu malzemeden AH-10 Cobra saldırı helikopterlerinde kalkan olarak faydalanılmıştır (Batıbay, 2013).

Bor karbür uygulamalarına yeni nesil tüm helikopterlerde, uçaklarda, yüksek hız ve hareket kabiliyeti gerektiren zırhlı kara araçlarında, personel koruyucu balistik yeleklerde, zırh tabakası veya ilave zırh olarak tanklarda, zırh malzemesi olarak komuta kontrol merkezlerinde rastlanabilmektedir (Gençoğlu, 2006).

Ülkemizde de Türk Silahlı Kuvvetleri, Savunma Bakanlığı ve Türk savunma sanayi şirketleri tarafından desteklenen çalışmalar vardır. Bunlardan bir tanesi bor karbür zırhın kullanıldığı yeni nesil Altay tankıdır. Nurol Teknoloji tarafından da bor karbür, seramik ve kompozit malzeme kullanılarak T-zırh adlı yerli üretim zırh üretilmiştir.

3.4.4. Elektrik- elektronik sanayi uygulamaları

Bor karbür p-tipi yarı iletken olduğu için, yüksek sıcaklıklarda kontrol edilebilen elektronik aygıtlar için potansiyel aday malzeme olduğu bulunmuştur. Yüksek seeback katsayısından dolayı (1300 MVK^{-1}) bor karbür harika bir termoelektrik malzemesidir. Bor karbürün ince filmleri elektronik endüstrisinde koruyucu kaplama olarak uygulama bulur. Ayrıca, ince film olarak ultra yüksek yoğunluklu disket sürücülerinde kullanılabilir. Bor karbür dielektrik bariyerler için yarı iletken ve termo elastik aygıtlar gibi yüksek sıcaklıkta yönlendirilen elektronik aygıtlarda kullanılır (Bouchacoart vd, 1985). Aynı zamanda bor karbür, düşük termal iletkenlik ve yüksek termoelektrik gücü ile yüksek sıcaklık termoelektrik enerji dönüştürücüsü olarak araştırılmaktadır (Pierson,1996).

3.4.5. Diğer uygulamalar

Bor karbür bazlı seramik kompozitler, refrakterlik ve yüksek ısı kapasitesi özellikleriyle gelecekte yüksek performanslı uçak freni uygulamalarında kullanılmaya aday malzemelerdir ve bu konudaki araştırmalara devam edilmektedir (Gençoğlu, 2006).

Hesaplanmış bor karbür yoğunluk oranı $1,8 \cdot 10^7$ m'dir ki bu yüksek sıcaklık malzemelerinin çoğundan daha yüksektir ve bu yüzden güçlendirici bir araç olarak etkili bir şekilde kullanılabilir. Bor karbür aynı zamanda termokupl, diot ve transistör aygıtları gibi yeni uygulamalar bulmaktadır. İçinde karbon bağlayıcı bulunan refrakterlerde karbonun oksitlenmesini önlemek için kullanılır (Suri vd, 2010).

B₄C yüksek sertlik değerlerinden dolayı silindir gömlek malzemelerinde aşınmaya karşı direncin artırılması için kullanılır. B₄C miktarı bu malzemelerde 3-6% oranında değişir (İzgiz, 2006). Bor karbür, refrakter ve diğer metal borürlerin üretimi için önemli bir bileşendir. Ayrıca yüksek rijitlik, düşük yoğunluk ve düşük termal genişlemesinden dolayı Be/Be alaşımları yerine bor karbür uzay sanayinde kullanılır. Bor karbür aynı zamanda güçlendirici malzeme olarak dayanıklılık sağlamak için polimer matris içerisine kullanılır (Klepper, 2005).

Uzay mekiklerinde dış yüzey koruyucu, tekstilde iplik yönlendirici elemanlarda, filtrelerde, bujilerde ve yüzey polisaj pastalarında, metal matris kompozitlerde mekanik özellikleri iyileştirici olarak kullanılır (Gençoğlu, 2006). Uzay sanayinde bor karbür oksijen ile etkileşimiyle çok yüksek miktarlarda ısı (12400 kcal/kg) sağlaması sebebiyle roket sevkedici olarak uygulama bulur (Singhal ve Singh, 2006). Özetlenecek olursa bor karbür yaygın olarak aşağıda verilen uygulamalarda kullanılır (Pierson, 1996):

- Bileme diskleri için aşınma çubuklarında
- Kum püskürtme nozullarında
- Nükleer reaktör peletlerinde ve kaplamaların korunmasında
- Yüksek dereceli aşındırma ve lepleme tozu üretiminde
- Yüksek sıcaklık ısı çift koruma malzemelerinde
- Hafif gövde ve helikopter zırhı yapımında kullanılır.

3.5. Bor Karbürün Üretim Yöntemleri

Bor karbür 19. yüzyılda metal borür içeren reaksiyonların ürünü olarak keşfedilmiştir. Literatürde laboratuvar bazlı üretimler ve sanayi boyutundaki üretimler için pek çok çalışma bulunmaktadır. Yayınlanmış çalışmaların bir kısmı kullanılan başlangıç malzemelerinin pahalı olması, bir kısmı ise üretim sırasında oluşan gaz bileşenlerinin çevre sorunu yaratması nedeniyle büyük çaplı üretimlere uygun değildir. Bor karbürün sentezinde yaygın olarak kullanılan yöntemleri aşağıda sınıflandırılmıştır (Suri vd, 2010).

- Karbotermik indirgeme
- Magnezyotermik yöntem
- Elementlerinden sentezleme
- Gaz fazı reaksiyonları
- Sıvı faz reaksiyonları
- İyon alev sentezi
- VLS büyütme
- Polimerler öncülerden üretme

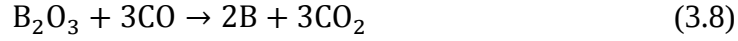
3.5.1. Karbotermik İndirgeme Yöntemi ile B₄C üretimi

Borik asit ve bor trioksidin karbonla indirgenmesi, bor karbürün ticari üretimi için yaygın olarak kullanılan metottur. Ucuz hammadde kaynakları ve basit sistemlere gereksinimi olması nedeni ile ekonomik olmasına rağmen, sinterleme için gereken boyutta toz üretimine uygun değildir ve üretim sonrası tozların öğütülmesi gerekmektedir. Bor karbürün yüksek sertlik değerine sahiptir, bu nedenle öğütme, ürünün kontamine olmasına yol açar (Weimer, 1997).

Karbotermik indirgenme 3.6 nolu tepkimeye göre (3.7-3.9) tepkimeleri üzerinden üç adımda gerçekleşir (Spohn, 1993).



Bu reaksiyonu takip eden 3 adımla ilerler:



Isınan borik asit su bırakarak bor okside dönüşür. Karbon monoksit ile B_2O_3 'ün indirgenmesi termodinamik olarak 1400 °C'nin üzerinde gerçekleşir ancak bu sıcaklıkta tepkimenin hızı ticari üretim için düşüktür. Reaksiyon hızının artırılması için üretim sıcaklığı genellikle 2000 °C'nin üzerinde seçilir. Bu proses fazlasıyla endotermiktir, 16800 Kj/mol enerjiye ihtiyaç vardır (Goller vd, 1996).

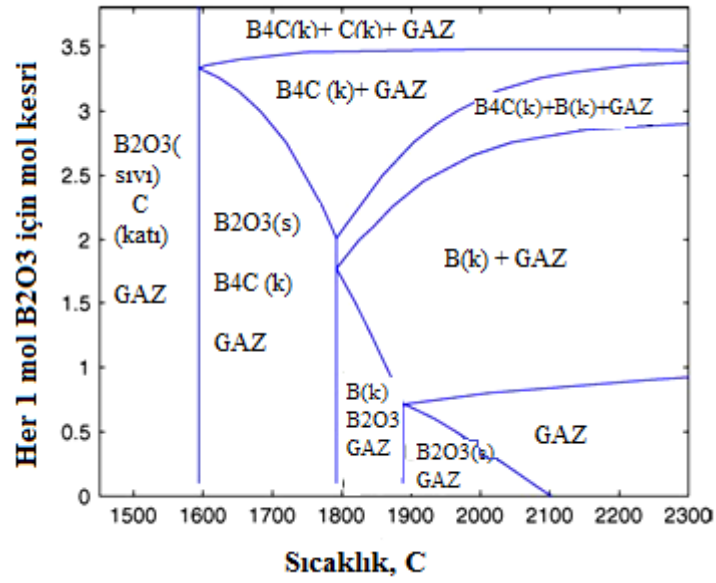
Bor karbür üretimi için tüp fırın, elektrik ark ve Acheson tipi (rezistans elemanı olarak grafit rod) elektrik ısıtmalı fırınlar kullanılır. Isıtıcı element olarak grafit tüp kullanılan fırınlar yalnızca bilimsel çalışmalarda kullanılır. Bu fırınların boyutları grafit tüpün boyutunun uygunluğuna bağlıdır. Bu yüzden, tüp fırınların kullanımı geniş ölçekli üretimlerde uygun değildir (Suri vd, 2010).

Bor oksitin ham madde olarak kullanıldığı üretim yöntemlerinde B_2O_3 'ün ergime sıcaklığı olan 723 K'nin üstündeki sıcaklıklarda bor oksitle dengede uçuşu bor bileşikleri oluşur, bu bileşiklerin bor karbür üretiminde önemli rol oynadıkları bilinmektedir. (Weimer, 1992). Karbotermik indirgeme sırasında oluşan gaz bileşenleri ve kimyasal tepkimeler Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Bor karbür üretimi sırasında gerçekleşebilecek kimyasal tepkimeler (Dacic vd., 2006)

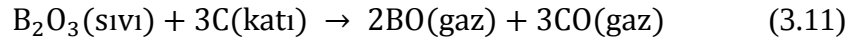
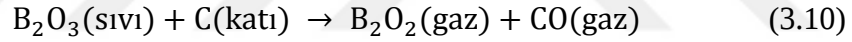
Kimyasal Tepkime	$\Delta G^\circ(\text{J/mol})$	$T_{\text{denge}}, (^\circ\text{C})$
<i>B₂O_{2(g)} ve BO_(g) oluşumu</i>		
$\text{B}_2\text{O}_{3(\text{sıvı})} + \text{C}_{(\text{katı})} = \text{B}_2\text{O}_{2(\text{gaz})} + \text{CO}_{(\text{gaz})}$	$545,870 - 300.28T$	1812
$\text{B}_2\text{O}_{3(\text{gaz})} + \text{C}_{(\text{katı})} = \text{B}_2\text{O}_{2(\text{gaz})} + \text{CO}_{(\text{gaz})}$	$220,579 - 145.92T$	1511
$0.2\text{B}_4\text{C}_{(\text{katı})} + \text{B}_2\text{O}_{3(\text{gaz})} = 1.4\text{B}_2\text{O}_{2(\text{gaz})} + 0.2\text{CO}_{(\text{gaz})}$	$153,815 - 87.593T$	1753
$0.2\text{B}_4\text{C}_{(\text{katı})} + \text{B}_2\text{O}_{3(\text{sıvı})} = 2.8\text{BO}_{(\text{gaz})} + 0.2\text{CO}_{(\text{gaz})}$	$1037,69 - 450.33T$	2305
<i>B₂O_{2(gaz)} ve BO_(gaz) tüketimi</i>		
$2\text{B}_2\text{O}_{2(\text{gaz})} + 5\text{C}_{(\text{katı})} = \text{B}_4\text{C}_{(\text{katı})} + 4\text{CO}_{(\text{gaz})}$	$333,82 - 291.637T$	1147.4
$\text{B}_4\text{C}_{(\text{katı})} + 0.5\text{B}_2\text{O}_{2(\text{gaz})} = 5\text{B}_{(\text{katı})} + \text{CO}_{(\text{gaz})}$	$139,388 - 84.056T$	1662.9
$0.5\text{B}_2\text{O}_{2(\text{g})} + \text{C}_{(\text{s})} = \text{B}_{(\text{s})} + \text{CO}_{(\text{g})}$	$94,641 - 75.139T$	1261.0

Karbotermik indirgemedede, reaksiyon kinetiği ve ürün kalitesi şarjın gözenekliliğinden, indirgeme için kullanılan karbonun cinsinden, ısıtma hızından ve üretim sıcaklığından fazlasıyla etkilenir. Petrol koku grafit, kömür ve aktif karbondan daha iyi indirgeyici ajandır (Bose vd. 1986). Şarjın yavaş ısıtılmasıyla ($<100 \text{ Ks}^{-1}$) sıvı bor oksit ile karbonun reaksiyonunu kanıtlayan küçük ve büyük kristallerin oluşumu gerçekleşir. Hızlı ısıtma hızlarında ($<10^5 \text{ Ks}^{-1}$) ise gaz bor suboksit aracılığıyla reaksiyon oluşumunu kanıtlayan daha küçük tane boyutu elde edilir (Weimer, 1992). Şekil 3.6'da sıcaklığa ve C/B₂O₃ oranına bağlı olarak gözlenen kararlı fazları belirten diyagram verilmektedir. C/B₂O₃ oranı 2-3,5 arasında olduğunda kalıntı C olmaksızın B₄C'nin elde edilebildiği, minimum sıcaklık değerleri göz önünde tutulduğunda ise C/B₂O₃ oranının 3-3,5 arasında tutulması gerektiği görülmektedir (Dacic vd, 2006).

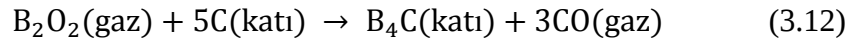


Şekil 3.6. B_4C oluşumuna C/B_2O_3 değeri ve sıcaklığın etkisi (Dacic vd.,2006)

B_2O_3 'ün karbotermal indirgenmesi sonucu B_2O_2 ve BO gaz fazları oluşur.



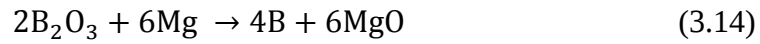
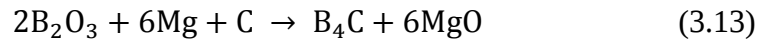
Oluşan bu gaz bileşenleri CO kısmi basıncında bir azalma olduğunda karbonla tepkimeye girerek B_4C 'ye dönüşür (3.12).



Karbotermik indirgenmenin ürün getirisi, borun oksit formlarındaki kayıp nedeniyle düşük olmasına rağmen, temelde ticari bir metot olarak endüstriye uyarlanmıştır.

3.5.2. Magnezyotermik İndirgeme Yöntemi ile B₄C üretimi

Bor karbür üretimi için karbonla indirgenmeye alternatif olan magnezyum metali ile bor oksidin indirgenme yöntemi magnezyotermik indirgeme olarak adlandırılır ve yöntemdeki kimyasal tepkimeler (3.13) nolu denkleme göre ilerler, (3.14-3.15) denklemleri üzerinden 2 aşamada gerçekleşir.



Sinterleme için öğütme gerektirmeyen toz sentezlenebilmesine karşın yöntemin dezavantajı, son üründe genellikle Mg içeren safsızlıkların bulunmasıdır. Bu reaksiyon ekzotermiktir ($\Delta H = -1812$ KJ/mol). 1000 °C'nin üzerindeki reaksiyon sıcaklıklarında magnezyumun buhar basıncı yüksek olduğu için argon ve hidrojen gibi koruyucu gazlar kullanılır ve sistem basıncı da yüksek tutulur. Bu yöntem ile sinterlenmiş ürünlerin üretiminde kullanılmaya uygun çok ince taneli amorf tozu elde edilir (Aghai vd, 2002).

Bor karbürden magnezyum oksidi uzaklaştırmak için sulu yöntemler kullanılır ancak B₄C, kararlı bileşikler olarak oluşan magnezyum borürler ile kontamine olur. Bu yöntem ile sinterlenmiş ürünlerin üretiminde kullanılmaya uygun çok ince taneli amorf tozu elde edilir.

Sıcaklık ve ürün parçacık boyutunun kontrolü başlangıç malzemelerinin doğru boyutta seçilmesi ile sağlanabilir. Şarjın %1-2 gibi küçük miktarlarda bor karbür ile beslenmesi, B₄C parçacıkların büyümesini ve etkili bir şekilde verimi arttırdığı bulunmuştur (Aghai vd, 2002). Metal sülfatların katalizör olarak başlangıç karışımına eklenmesi ile reaksiyon sıcaklığı 700°C'ye kadar düşürülebilir ve bu B₄C üretimini kendiliğinden ilerleyen yanma sentezi ile üretimini mümkün kılar (Muta vd,1967).

Kalsiyum magnezyum yerine indirgeyici olarak kullanılabilir. Karbon varlığında B₂O₃ ya da boraksın (Na₂B₄O₇) kalsiyotermik reaksiyonu ile 1000°C'de argonda B₄C sentezi yapılabilir (Gray, 1958).

3.5.3. Elementlerinden B₄C sentezleme

Elementlerinden bor karbür sentezinin borun yüksek maliyeti nedeniyle ekonomik olmadığı düşünülmektedir ve bu yüzden sadece çok saf bor karbür ya da zenginleştirilmiş B¹⁰ gibi özelleştirilmiş uygulamalarda kullanılır. Zenginleştirilmiş bor karbür sentezi için karbotermik indirgeme fırın içerisindeki bor tıkanıklığının yanı sıra bor kaybı nedeniyle uygun değildir ve bu yüzden karbotermik indirgeme sadece ekonomik metotlarda uygundur. Bor karbürün elementlerinden sentezi termodinamik olarak oda sıcaklığında mümkün olmasına rağmen, reaksiyon ısısı kendi kendine devam eden bir reaksiyon olması için yeterli değildir (Weimer, 1997). Bor karbür tabakalarının oluşumu, bu tabaka boyunca reaksiyon ürünlerinin yavaş difüzyonu nedeniyle daha ileriki reaksiyonları yavaşlatır, bu yüzden bileşik içerisindeki elementlerin dönüşümü için daha uzun bekleme ve yüksek sıcaklığa ihtiyaç vardır. Elementlerinden sentezleme için, bor ve karbon karıştırılır ve homojen bir toz karışımı elde edilir. Sonrasında peletlenir ve vakum ya da inert atmosfer içerisinde 1500°C üzeri sıcaklıklarda reaksiyona sokulur. Bor karbürün kısmi sinterlenmiş pelletleri sonrasında parçalanır ve ince B₄C tozu elde etmek için öğütülür. Yüksek saflıkta B₄C ürünü elde etmek için yüksek saflıktaki elementer bor tozu ergimiş tuz elektrolizi yöntemi kullanılarak üretilir.

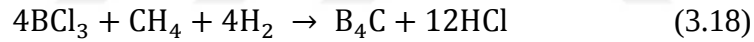
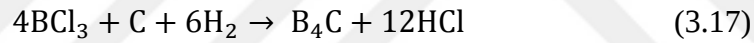
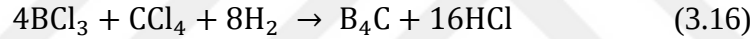
B-C karışımlarının mekanik alaşımlandırılmasını takiben ısıtma işlemi bor karbür sentezi için araştırılan metotlardan biridir. Oda sıcaklığında öğütme, tozları aktif hale getirmek için uzatılmış süreler boyunca gerçekleştirilir ve sonra alaşımlandırılmış karışım bor karbür elde etmek için tavllanır. Kıvılcım plazma sentezi yeni bir tekniktir. Mekanik alaşımlama sonrası kıvılcım plazma sinterleme ile %95 saflıkta bor karbür elde edilmiştir (Heian vd, 2004).

Elementlerinden bor karbür sentezi saf B₄C üretimi için uygundur. Üretimin maliyeti elementer borun pahalılığı nedeniyle yüksek olmasına rağmen, nükleer sanayi gibi özelleştirilmiş uygulamalar için tercih edilen bir yöntemdir (Suri vd, 2010).

3.5.4. Buhar fazı reaksiyonları ile B₄C üretimi

Karbon ve bor içeren gaz ajanlar arasında gerçekleşen reaksiyonlar ile bor karbür kaplamalar, mikron altı viskerler ve tozların üretimi için geliştirilmiş bir yöntemdir. Bor karbür sentezi, istenilen sıcaklık, basınç ve atmosfer koşullarında tutulan reaksiyon haznesinde gerçekleşir. Sıvı ve katı başlangıç malzemelerinin kullanıldığı yöntemlere göre daha hızlıdır ve tepkimeler saniyeler içinde gerçekleşir (Weimer ,1997).

BCl₃, BBr₃, BI₃ gibi bor halojenler uygun bor kaynaklarındandır ancak BCl₃ hazır bulunabilmesi ve düşük maliyetinden dolayı en çok tercih edilendir. Halojenlerin yerine boran (B₆H₆) ve bor oksit (B₂O₃) de bor kaynağı olarak kullanılabilir. CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆ ve karbon tetra klorür (CCl₄) karbon kaynağı olarak kullanılır. Genellikle atmosferde var olan hidrojen, halojen ile reaksiyona girerek her takip eden tepkimede hidrojen klorür oluşturur (Weimer vd. 1997).

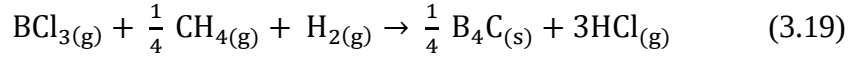


Gaz bileşenlerin akış hızı ve diğer üretim parametreleri oluşan ürünün yapısını ve kompozisyonunu belirler.

3.5.5. Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi ile B₄C üretimi

Farklı türlerdeki bor karbür filmler (B₁₃C₂, B₄C, yarı kararlı fazlar, oldukça gerilmeli yapılar vb.) CVD tekniğiyle üretilebilir. Esas çökeltme bor karbür fazlarının büyüme özelliklerini ve sitokiyometriyi etkileyen kütle transferi ve yüzey kinetiği tarafından kontrol edilir. Grafit, tek kristal silisyum, karbon fiber ve bor ince film sentezi için kullanılan altlık malzemeleridir. Proses genellikle 450- 1450°C sıcaklık aralığında vakumda gerçekleştirilir. Altlık sıcaklığının ürün kalitesi ve proses üzerinde çok güçlü bir etkisi vardır. Çökeltme oranının düşük sıcaklıklarda düşük olmasına rağmen yüksek altlık sıcaklığı düşük adhezyonla sonuçlanır. Amorf bor karbür kaplaması 500°C civarında elde

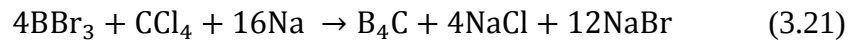
edilirken, kristal film 1100°C ve üzeri sıcaklıklarda elde edilir (Zeng vd, 2009). B₄C oluşumu (3.19 ve 3.20) nolu denklemler üzerinden gerçekleşir (Karaman vd, 2006).



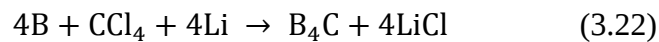
CVD yöntemi ile sentezlenmiş bor karbürün mekanik, termal ve elektriksel özellikleri diğer önemli refrakter malzemelerle karşılaştırılabilir ve umut vadeden geniş aralıkta kullanım alanı bulunmaktadır (nükleer endüstri). CVD (LCVD) plazma gönderilmiş CVD, sıcak filament CVD gibi birçok modifikasyon bor karbür film üretimi için denenmektedir (Suri vd, 2010).

3.5.6. Sıvı faz reaksiyonları

Sıvı öncü kullanılarak ultra ince bor karbür tozu sentezi çok az denenmiştir. Bu metot solvotermal reaksiyon ya da yardımcı indirgeme metodudur. Geleneksel metotların aksine, istenen özellikteki B₄C elde etmek için daha düşük sıcaklıklarda uygulanabilir. Shi ve arkadaşları (2003) indirgeyici ajan olarak sodyum kullanarak, karbon tetraklorür ve börttribromürün yardımcı indirgenmesi ile çok ince bor karbür tozunun üretimine çalışmışlardır. Reaksiyon şu şekildedir:



Bu reaksiyon bir otoklav içerisinde 450°C’de gerçekleşir. Oluşan B₄C kristalleri 80 nm çapında üniform küresel şeklindedir. Gu ve arkadaşları (2005) ,600°C’de bir otoklav içerisinde amorf bor tozu varlığında lityum kullanarak CCl₄’ün solvotermal indirgenmesi ile nanokristal B₄C’nin oluşumunu gözlemlemişlerdir:



Sonuç olarak yaklaşık 15-40 nm çapında tane boyutlu hekzagonal B₄C elde edilmiştir.

3.5.7. İyon alev sentezi:

Bor karbür ince filmleri B^+ ve C^+ iyonlarının direkt çökmesi ile büyütülebilir. Bu proseste, iyon enerjisi farklı iyon numunelerin iyon flaks oranları ve altlık sıcaklığı gibi parametreler bağımsız bir şekilde kontrol edilebilir. Bu metodun kullanımı, bor karbür filmin doğası ve tercih edilen kompozisyonun elde edilmesi için kullanılması avantajlı olabilir (Ronning vd, 2002).

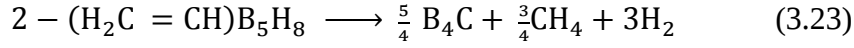
3.5.8. Polimer öncülerden B_4C üretim Yöntemleri

Bor karbürün endüstriyel boyutlardaki üretimi, ucuz ve tehlikesiz başlangıç malzemeleri kullanılması nedeniyle H_3BO_3 veya B_2O_3 'ün petrol koku veya grafit kullanılarak karbotermik indirgenme yöntemi ile gerçekleştirilmektedir. Üretim sıcaklığının yüksek olması ve öğütme gerektiren ürün eldesi bu yöntemin en önemli dezavantajlarıdır (Kakiage vd., 2012). Karbotermik indirgenme sıcaklığını düşürebilmek ve tane boyu kontrollü ürün sentezlemek için son yıllarda karbon kaynağı olarak organik bileşenlerin kullanıldığı çalışmalar hız kazanmıştır.

Karboran ($C_2B_nH_{n+2}$), trifenil boran, polivinil pentaboran ve borazin gibi bor yüklü organik bileşiklerin bazılarının pirolizi B_4C ürünü verir. Bu proses genellikle vakum ya da inert atmosferde 1000- 1500°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilir.

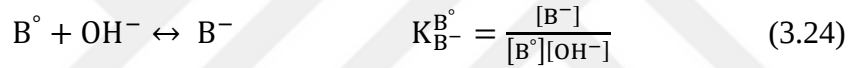
Polimer başlangıç malzemelerinden B_4C sentezi konusunda gerçekleştirilen çalışmalar, B-O-C bağlarını oluşturma, ürünlerdeki C/B_2O_3 oranını ayarlama ve B_4C oluşum koşullarının optimizasyonu üzerinde yoğunlaşmaktadır. H_3BO_3 ve polyol türevi ürünlerden oluşan başlangıç malzemeleri ile gerçekleştirilen karbotermik indirgemelerin en büyük avantajı, polyol ve bor bileşenlerinin yapıda homojen çözünmesi ve bu çözünme sonucunda kurulan B-O-C bağlarının, sistemdeki bileşenlerin daha iyi ve moleküler düzeyde dağılmasını sağlamasıdır. Sentez sıcaklığı, B_2O_3 ve C arasındaki geniş yüzey-aktif alan sayesinde azalır (Mirabelli, 1989 ve Suri, 2010).

Polimer esaslı başlangıç malzemelerin kullanıldığı ilk çalışmalardan olan polivinil pentaboran'ın 1000°C'de 8 saat süre ile ısıtılmasıyla amorf bor karbür eldesi, aşağıdaki tepkime doğrultusunda gerçekleşmiştir (Mirabelli vd., 1989).

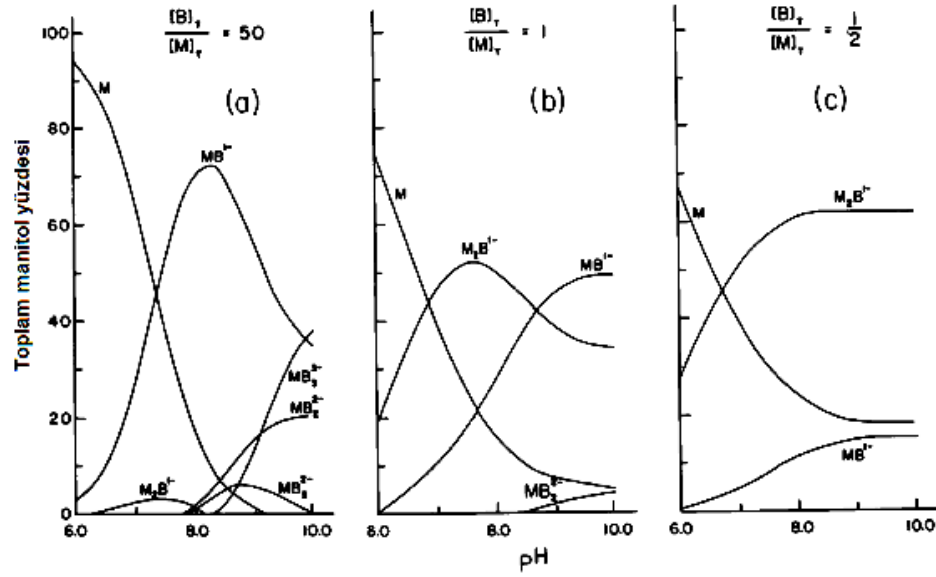


Öğütme gerektirmeyen tane boyutunda toz sentezlemeye uygun olan ve oldukça düşük sıcaklıklarda gerçekleşebilen yöntem, polivinil pentaboranın patlayıcı ve pahalı olması nedeniyle endüstriyel uygulamalara uygun bir yöntem değildir.

Borik asit (B°) bir lewis asididir ve alkollerle kondensasyon reaksiyonuna girerek $\text{B}(\text{OR})_3$ tipi ortoborat esterleri ve $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OR})_3$ tipi kompleks metaborat esterleri oluşturmaktadır. Olası ester oluşum tepkimeleri aşağıda verilmiştir. (Van Duin, 1986).

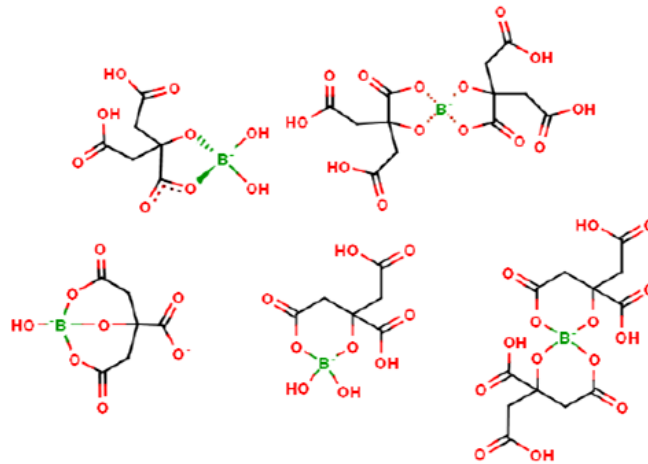


Normalde, borik asit titrasyonunda kullanılan gliserol, manitol, sorbitol gibi alkoller, borik asit ile kararlı kompleksler oluştururlar. Borat ester oluşumunun artan pH ile beraber arttığı bilinmektedir. Borik asit–manitol sistemi üzerimde yapılan detaylı çalışmada, borat/manitol konstrasyon oranının ve pH değişiminin ester oluşum mekanizmasına etkileri araştırılmıştır. Yüksek borat konsantrasyonlarında ve yüksek pH değerlerinde MB^- ; MB_2^{-2} ve MB_3^{-3} yapısında bileşikler oluşurken, düşük borat konsantrasyonlarında MB^- M_2B^- bileşiklerin oluştuğu gözlemlenmiştir (Şekil 3.7). Yüksek diol derişimlerinde ester oluşumunun pH bağımlılığı büyük ölçüde azalmaktadır (Montgomery, 1973).



Şekil 3.7. Esterifikasyon reaksiyonunda pH ve borat/manitol oranının ester tipi üzerindeki etkisi (Montgomery, 1973)

Sitrik asit ve diğer polifonksiyonel hidroksi-asitler, jel sistemler içerisindeki metal iyonlarını metal kompleksleri haline getirmek için sıkça kullanılmaktadır (Apelblat 2014). Sitrik asit ve borik asit arasındaki tepkime incelendiğinde BL veya BL₂ yapısında ester oluşumu gözlemlenmektedir (Şekil 3.8) ve bu nedenle B₄C üretim çalışmalarında C/B₂O₃ oranını gereken 3,5 oranına düşürmek için alkol sistemlerine göre daha uzun süreli ve daha yüksek sıcaklıkta havada piroliz işlemleri yapılmıştır (Hadian vd., 2008). B₂O₃'ün erime sıcaklığının (T_m=450°C) üstünde yapılan uzun süreli piroliz işlemleri yöntemin temel avantajını ortadan kaldırmakta ve B₂O₃ dağılımını olumsuz etkilemektedir.



Şekil 3.8. Borik asit- sitrik asit sisteminde ester oluşum mekanizması (Angelova, 2013)

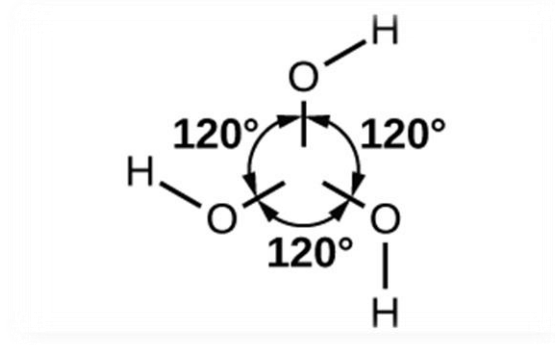
4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Materyal

Deneysel çalışmalarda bor kaynağı olarak borik asit (H_3BO_3 -EtiborTM-Ultra Düşük Sülfatlı), karbon kaynağı olarak sitrik asit ($C_6H_8O_7$ -MerckTM-818707), kalsiyum karbonat ($CaCO_3$ -Merck, 102066-Emsure) ve %25'lik amonyak çözeltisi (Merck, 10542-Suprapur®) kullanılmıştır. Bu çalışmada bor karbür yapımında kullanılan iki temel malzeme borik asit ve sitrik asittir. Deneysel çalışmaların birinci grubunda amonyak pH ayarlayıcı olarak kullanılmıştır, ikinci grup çalışmalarda ise kalsiyum karbonat, C-O-B bağı oluşturmeyen ve sistemden buharlaşma potansiyeli olan bor oksitleri sistemde tutmak için kullanılmıştır. İki ana başlangıç malzemesinin temel özellikleri aşağıda verilmiştir.

4.1.1. Borik Asidin Özellikleri

Borik asit (H_3BO_3) molekül ağırlığı 61,83 g/mol, ergime noktası 169°C, özgül ağırlığı 1,44, oluşum ısısı -1089 kJ/mol, çözünme ısısı 22,2 kJ/mol olan kristalin bir maddedir. Borik asidin sudaki çözünürlüğü oda sıcaklığı koşullarında azdır ancak sıcaklık arttığında çözünürlüğü artar. Bu nedenle sanayide borik asidin kristallendirilmesi gerektiğinde doymuş çözeltinin 80°C'den 40°C'ye düşürülmesi yeterli olmaktadır. Borik asit geniş ölçüde bor minerallerinin sülfürik asit ile gerçekleştirdiği tepkimeler sonucunda elde edilmektedir (Önen, 2012). Cam, seramik, cam yünü sanayiinde başta olmak üzere çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Borik asit, proton verici olarak davranmayan, aksine Lewis asidi olarak Lewis baz -OH'dan paylaşılmamış elektron çiftini kabul eden zayıf bir asittir. Borik asit eşit olarak her biri 120° açıyla dağılmış 3 -OH grubuyla birlikte düzlemsel bir yapıya sahiptir (Şekil 4.1) (Chemistry book, openStax).



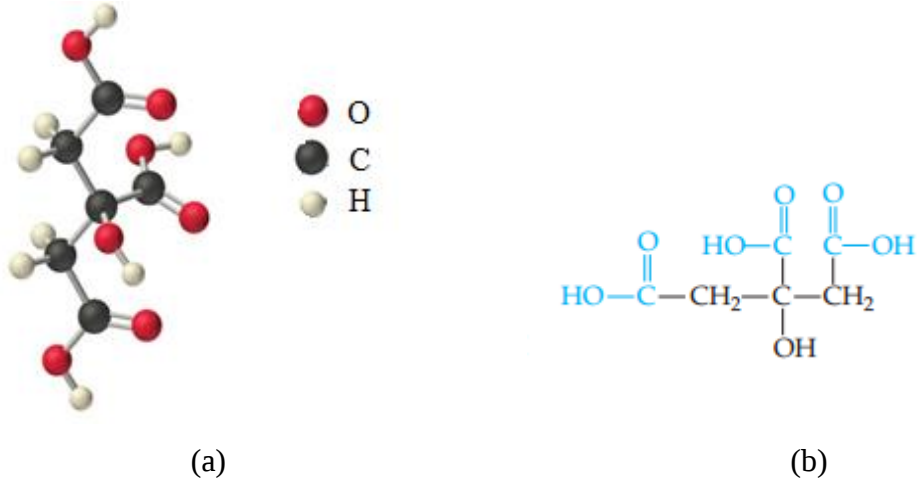
Şekil 4.1. Borik asidin düzlemsel yapısı (Chemistry, OpenStax).

Borik asidin [H_3BO_3 veya $\text{B}(\text{OH})_3$] K_a , asit sabitleri aşağıda verilmiştir. Asit sabitinden de anlaşıldığı üzere H_3BO_3 çok zayıf bir asittir. Borik asidin iyonlaşma reaksiyonları ve asit sabitleri aşağıda verilmiştir (Anonim, 2015):

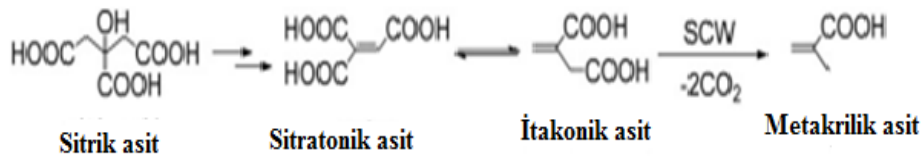


4.1.2. Sitrik Asidin Özellikleri

Sitrik asit insan metabolizmasında anahtar rol oynayan, renksiz, kristal yapılı, pH değeri 3,5 olan organik bir asittir. Kimyasal formülü $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 'dir. 2-hidroksil ya da 1-2-3-tri karboksilik asit olarak da adlandırılır. Yoğunluk değeri, 18 °C'de $1,665 \text{ g/cm}^3$ ölçülmüştür ve ergime sıcaklığı 156-157 °C'dir. 3 karboksil grubu ve hidroksil grubuna sahip sitrik asit, neredeyse tüm elementlerin atomlarıyla ve pek çok iyon grubu ile oldukça kararlı mononükleer ve polinükleer kompleksler oluşturur (Apelblat,2012). Birçok meyve ve sebzede özellikle turunçgillerde oldukça fazla miktarda bulunur. Şekerleme ve ilaç sektöründe, kozmetik sektöründe, tarım sektöründe, metal üretimi ve işlenmesinde, gıda sektöründe katkı maddesi olarak yaygın kullanımı vardır. Aşağıdaki verilen şekil 4.2'de sitrik asidin üç boyutlu ve iki boyutlu moleküler yapısı gösterilmiştir. Şekil 4.3'te ise Sitrik asidin metakrilik aside dönüşümü gösterilmiştir.



Şekil 4.2. a) Sitrik asidin üç boyutlu yapısı (Averill ve Eldredge, 2016), b) Sitrik asidin yapısal formülü; mavi bağlar –COOH bağları temsil edip, sitrik asidin bir karboksilik asit olduğunu göstermektedir (Brown vd, 2012).



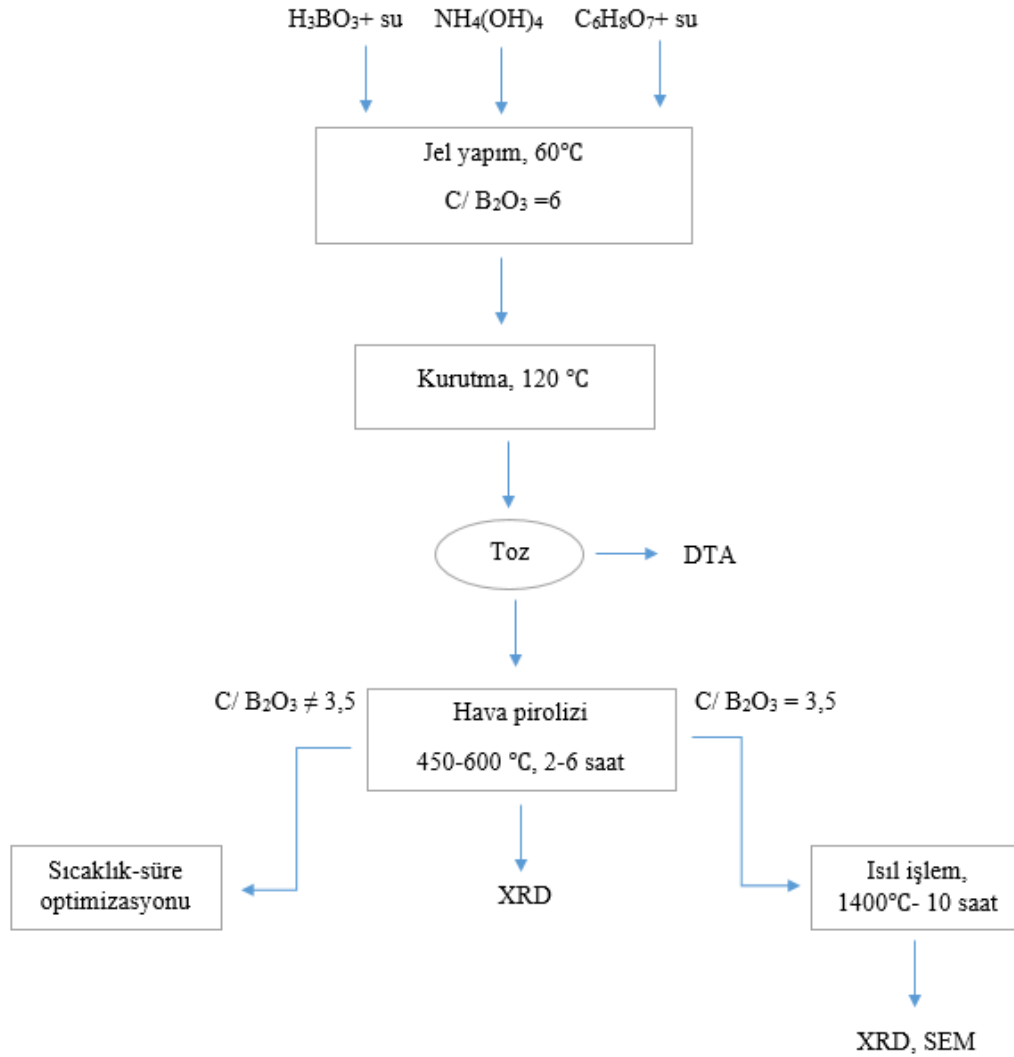
Şekil 4.3. Sitrik asidin metakrilik aside dönüşümü (Kus,2012)

4.2. Yöntem

Bor karbürü üretim sıcaklığının düşürmek, bor ve karbonun atomik düzeyde dağılım gösterdiği öncü malzemelerin hazırlanması ile mümkün olabilmektedir. Tez kapsamında bor karbür üretimi için iki farklı kimyasal bileşende jel hazırlanmış ve bu jellerden bor karbür oluşum koşulları incelenmiştir. Hazırlanan birinci jelin bileşeni literatürdeki çalışmalar baz alınarak seçilmiş, oluşan jellerin karbon oranı B₄C üretmeye uygun oranı verecek biçimde ayarlandıktan sonra B₄C oluşum koşulları belirlenmiştir. İkinci sistemde boru bileşik olarak sistemde tutacak ve bor kayıplarını önleyerek tek fazlı ve kalıntı karbon içermeyen ürün elde etmeye olanak sağlayacak kalsiyum karbonatlı jeller üretilmiş, ısıtım işlem sonrası tek fazlı bor karbür oluşum koşulları belirlenmiştir. Deneysel çalışmalarda izlenen yol aşağıda detaylı olarak açıklanmıştır.

4.2.1. Sitrik asit- borik asit jel öncüsünden bor karbür sentezi

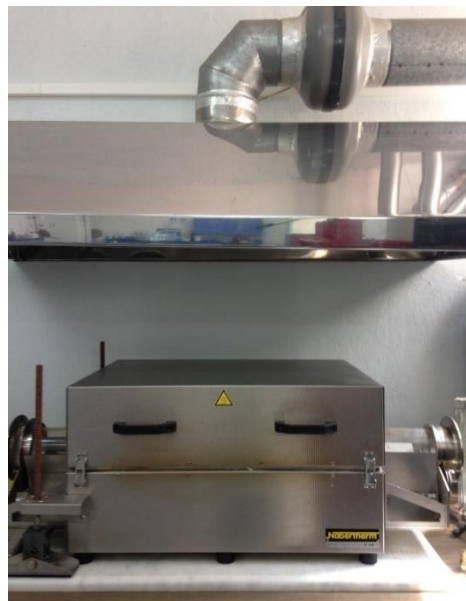
Jeller, borik asit çözeltisine jel yapıcı sitrik asit eklenmesi ile sentezlenmiş, C-O-B bağlarının oluşumu için gereken pH değerlerini sağlamak için %25 derişimli amonyak çözeltisi kullanılmıştır. Oluşan çözelti sürekli karıştırılarak sentezlenen jelin kurutulması ile başlangıç malzemeleri elde edilmiştir. C-O-B jeli B_4C için gerekenden fazla karbon içermesi nedeniyle havada farklı sıcaklık ve sürelerde ısıtılarak tabi tutularak karbon miktarı bor karbür üretimine uygun, karbon ve bor oksitinin nano boyutta dağılım gösterdiği başlangıç malzemesi elde edilmiştir. Karbon oranı optimize edilmiş öncü malzemeler farklı sıcaklık ve sürelerinde argon atmosferinde ısıtılarak tabi tutulmuşlardır. Şekil 4.4'te deneysel çalışmalara ilişkin akış şeması verilmektedir.



Şekil 4.4. Sitrik asit-borik asit jel öncüsü veri akış şeması

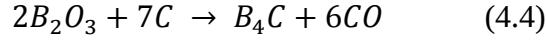
Borik asit ve sitrik asit içeren öncü malzemeler, literatürdeki çalışmalar baz alınarak C/B_2O_3 oranı 6 olacak şekilde hazırlanmıştır (BS-6). 1 molarlık 500 mililitre borik asit çözeltisi $60^\circ C$ 'ye ısıtıldıktan sonra 1 molarlık 250 mililitre sitrik asit çözeltisi akış hızı 5 ml/dk olacak şekilde eklenmiştir. Manyetik karıştırıcıya entegre kontakt termometre yardımıyla çözelti sıcaklığı $60^\circ C$ 'de sabit tutulmuştur. Herhangi bir çökme ya da faz ayrışması olmaksızın sistemin pH değeri $NH_4(OH)$ ile ayarlanarak 3 değerinde sabit tutulmuştur. Ekleme tamamlanmasının ardından çözeltinin sıcaklığı çözelti karıştırılarak $120^\circ C$ 'ye çıkartılmış, çözeltideki fazla su buharlaştırılmış ve etüve konularak $120^\circ C$ 'de tamamen kurumaya bırakılmıştır. Oluşan altın sarısı görünümlü ürünler öğütülerek piroliz numuneleri hazırlanmıştır.

Piroliz işlemi için Nabertherm marka $1100^\circ C$ 'ye çıkabilen döner fırın kullanılmıştır (Şekil 4.5). $1^\circ C/dakika$ ısıtma hızı ile 450, 500, 550 ve $600^\circ C$ sıcaklıklarda 2-6 saat aralığında piroliz işlemi yapılarak, elde edilen ürünlerdeki C/B_2O_3 oranı hesaplanmıştır. Piroliz koşullarında bor karbür oluşumu gerçekleşmemiş, bu yüzden numunelerin sadece amorf karbon ve B_2O_3 içermesi nedeniyle ağırlık kaybına dayalı analiz yönteminin yeterli olacağı kararı verilmiştir. Piroliz edilmiş örneklerden alınan bir gram numuneler filtreli krozelerde ağırlıkları sabit oluncaya kadar sıcak suyla yıkanarak tozların C/B_2O_3 oranları belirlenmiştir (Alizadeh vd, 2004 ve Nafaji vd, 2012). Her örnek için 3 numune kullanılmış ve sonuçların ortalamaları alınmıştır.



Şekil 4.5. Nabertherm marka döner fırın

Bor karbür üretimi aşağıda verilen denklem 4.4 üzerinden yürümektedir. Bu denkleme göre sistemdeki tüm malzemelerin bor karbüre dönebilmesi için gerekli C/B_2O_3 oranı 3,5'tur.



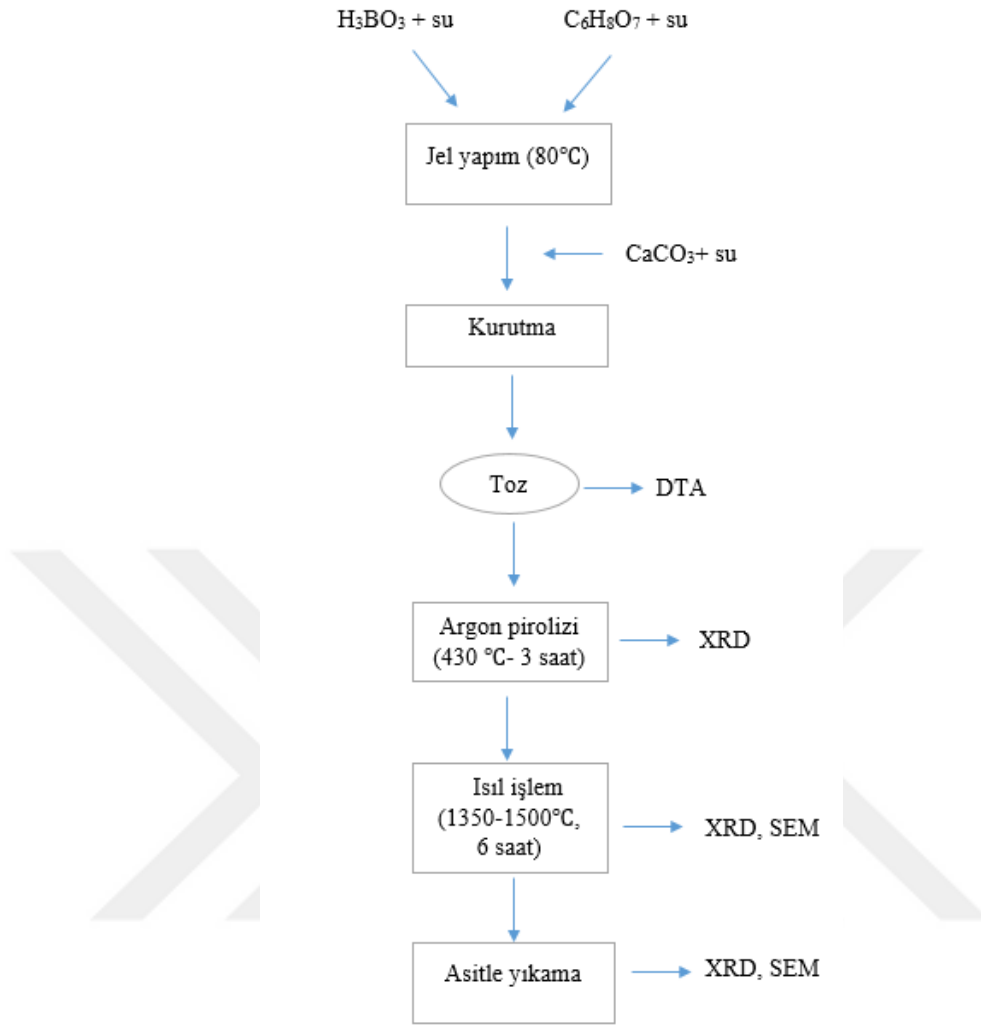
Piroliz edilmiş numuneler içerisinde oranı 3,5 ve 3,5'e yaklaştırmış olan numuneler bor karbür üretimi için ısıtma işlemi tabi tutulmuştur. Isıl işlem, argon atmosferinde 5°C/dakika ısıtma hızıyla 1400°C'de gerçekleştirilmiştir. Isıl işlem fırını olarak Protherm marka MoSi₂ ısıtıcı elemana sahip yatay tüp fırın kullanılmıştır (Şekil 4.6).



Şekil 4.6. Protherm marka yatay tüp fırın

4.2.2. Sitrik asit- borik asit- kalsiyum karbonatlı jel öncüsünden bor karbür sentezi

Tez çalışmasının ikinci bölümünde farklı oranlarda kalsiyum karbonat içeren, sitrik asit/ borik asit oranı 3 olan jeller hazırlanmış ve bu örneklerden bor karbür oluşum koşulları incelenmiştir. Deneysel çalışmalarda izlenen yol şekil 4.7'de verilmiştir. Farklı kalsiyum karbonat miktarlarına sahip jel öncülerinden elde edilen bor karbür ürünleri incelenerek kalsiyum karbonat miktarlarının proses üzerindeki etkileri araştırılmıştır.



Şekil 4.7. Borik asit-sitrik asit-kalsiyum karbonat sisteminde izlenen çalışma programı

0,2 molarlık 100 mililitre borik asit çözeltisi 80°C'ye ısıtıldıktan sonra 0,05 molarlık 200 mililitre sitrik asit çözeltisi akış hızı 5 ml/dk olacak şekilde eklenmiştir. Manyetik karıştırıcıya entegre kontakt termometre yardımıyla çözelti sıcaklığı 80°C olarak sabit tutulmuştur. Herhangi bir çökme ya da faz ayrışması olmaksızın çözelti miktarı 50 mililitreye gelinceye kadar su buharlaştırılmıştır. Sistemdeki borun bir kısmı bu aşamada C-O-B bağları oluşturarak sitrik aside bağlanır. Bağ yapmayan borun ısıl işlemler sırasında sistemde tutulabilmesi için bu aşamada üç farklı CaO/B_2O_3 oranını sağlayacak miktarda kalsiyum karbonat çözeltisi içine eklenmiştir. Çözeltinin pH değeri 6'ın altında olduğu koşullarda kalsiyum karbonat ayrılarak kalsiyum okside dönüşür ve sistemin pH'nı yükselterek sistemde katı bileşenlerin çökmesini engeller. Kalsiyum karbonat çok yavaş bir

şekilde aşama aşama ilave edilmiş, eklemenin tamamlanmasının ardından çözeltinin sıcaklığı karıştırılarak 120°C'ye çıkarılmış, çözeltideki fazla su buharlaştırılmış ve etüve konularak 120°C'de tamamen kurumaya bırakılmıştır.

Kalsiyum karbonat (CaCO_3) miktarı belirlenirken sistemde bulunan tüm borun sitrik asitle bağ yapmama olasılığı göz önünde bulundurularak $\text{CaO-B}_2\text{O}_3$ sistemindeki borca en zengin borat olan $\text{CaB}_6\text{O}_{10}$ referans alınmış ve $\text{CaO/B}_2\text{O}_3$ oranı 1/3 (BSC 3-3) seçilmiştir. Seçilen iki değerden biri bu orandan büyük $\text{CaO/ B}_2\text{O}_3 = 1/2,5$ (BSC 3-2) diğeri ise bu orandan küçük $\text{CaO/ B}_2\text{O}_3 = 1/3,5$ (BSC 3-4) seçilmiştir. Elde edilen beyaz renkli jel, kurutma işleminin ardından öğütülerek argon piroliz numuneleri hazırlanmıştır. Piroliz işlemi için jel öncüsünün DTA sonuçlarına bakılarak ve bor oksidin erime sıcaklığı olan 450°C baz alınarak piroliz sıcaklığı 430°C, piroliz süresi ise 2 saat olarak belirlenmiştir ve tüm jel öncüleri için sabit tutulmuştur. Piroliz işlemi Protherm marka dikey fırında gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.8). Piroliz edilen numuneler tane boyutunun homojen olması için Retsch RS 200 marka halkalı öğütücüde 700 rpm döndürme hızında, 1 dakika boyunca öğütülmüştür.

Kurutma işleminde üretilen jel öncüsünden fiziksel bağlı su uzaklaştırılır. Ancak bünyede hala kimyasal bağlı su kalabilir, bu nedenle hazırlanan öncü malzemeye piroliz işlemi uygulanmış ve jel içerisinde başlangıçta seçilen $\text{C/B}_2\text{O}_3$ oranlarının korunması için piroliz işlemi argon atmosferinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.8. Protherm marka dikey fırın

Piroliz sonrası öğütülen numuneler argon atmosferinde 5°C/dakika ısıtma hızında 1350°C - 1500°C sıcaklık aralığında farklı sürelerde ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. Isıl işlemler Protherm marka MoSi₂ ısıtıcı elemana sahip yatay tüp fırın içerisinde gerçekleştirilmiştir.

Ester oluşum aşamasında kalsiyum karbonat eklenen öncü malzemelerden, ısıtılma işlemi sonrası elde edilen ürünler bor karbür, karbon ve kalsiyum borat fazları içermektedir. Ürünlerinden B₄C eldesi için Merck kalite %5'lik hidroklorik asit kullanılarak çözündürme deneyleri gerçekleştirilmiştir. Kalsiyum borat fazının uzaklaştırıldığı numuneler ısıtılma işlem parametrelerine göre farklı oranlarda karbon ve bor karbür içermektedirler. Deneysel çalışmalar sonunda kalıntı karbon içermeyen bor karbür oluşumu için gereken sıcaklık ve süreler belirlenmiştir.

4.3. Karakterizasyon

Jel yapım ve kurutma aşamalarında gerçekleşen reaksiyonların oluşum sıcaklıkları ile bu sıcaklıklardaki kütle kayıplarını belirlemek adına DTA-TG karakterizasyon tekniği jel öncüsüne uygulanmış, NETZSCH marka diferansiyel taramalı kalorimetri (tg-dsc/tg-dta/tg) cihazında numuneye bağlı olarak, jel karakteristiğine göre argon ve hava atmosferlerinde 1000°C'de yapılmıştır.

Isıl işlem sonrası oluşan fazların analizi için XRD karakterizasyon tekniği benimsenmiş ve PANALYTICAL Empyrean X-Ray difraktometresi (XRD) kullanılmıştır. Cu- K α ışınımı ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) kullanılarak 2θ , 10°-70° arasında çekim yapılmış ve grafikler çizilmiştir.

Oluşan fazların morfolojisi ve tane boyutu hakkında bilgi sahibi olunabilmesi için en iyi sonuç veren numuneler üzerinde Zeiss Supra GEMINI marka SEM (taramalı elektron mikroskobu) cihazı kullanılarak ölçümler yapılmıştır.

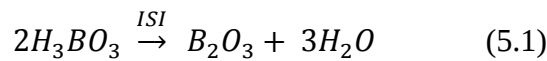
5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bor karbür sentezlenmesinin birinci aşamasını oluşturan öncü malzemelerin hazırlanması aşamasında, üretilen öncülerin piroliz sıcaklığı belirlemek amacıyla DTA – TG analizleri gerçekleştirilmiştir. Belirlenen sıcaklıklarda yapılan ön ısıt işlemlerden elde edilen örneklerden hazırlanan ısıt işlem numunelerinden bor karbür oluşum koşulları optimize edilmiştir. Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar aşağıda detaylı olarak verilmiştir.

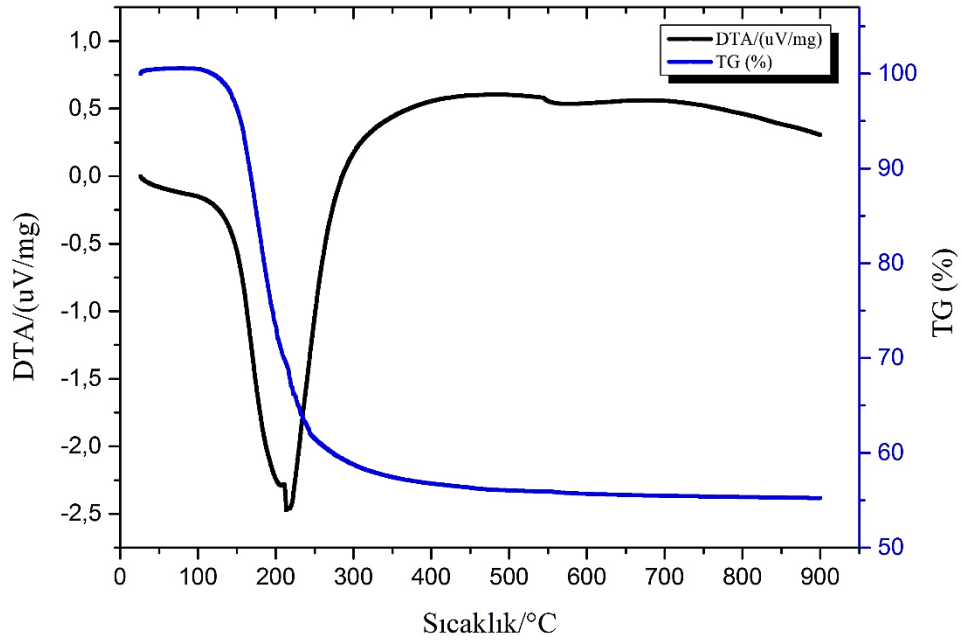
5.1. Borik asit ve sitrik asidin DTA-TG Analizleri

Bu tez çalışmasındaki tüm karakterizasyon işlemleri diğer üniversitelerin araştırma merkezlerinde bulunan cihazlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Üretilen öncü malzemelerde oluşan fazların değerlendirmesinin sağlıklı yapılabilmesi için, temel başlangıç kimyasalları olan borik asit ve sitrik asidin DTA-TG (Diferansiyel Termal Analiz- Termogravimetrik Analiz) analizleri de aynı merkezlerde yapılmıştır. Özellikler termal analiz cihazlarından elde edilen sonuçlar cihazların kalibrasyonuna ve ısıtma hızına bağlı sapmalar gösterebilir, bu da jellerden elde edilen DTA-TG grafiklerinin hatalı yorumlanmasına yol açabilir.

Borik asidin ~175°C’de eridiği bilinmektedir, bor oksite dönüşümü ise 5.1 nolu tepkimeye göre gerçekleşir.

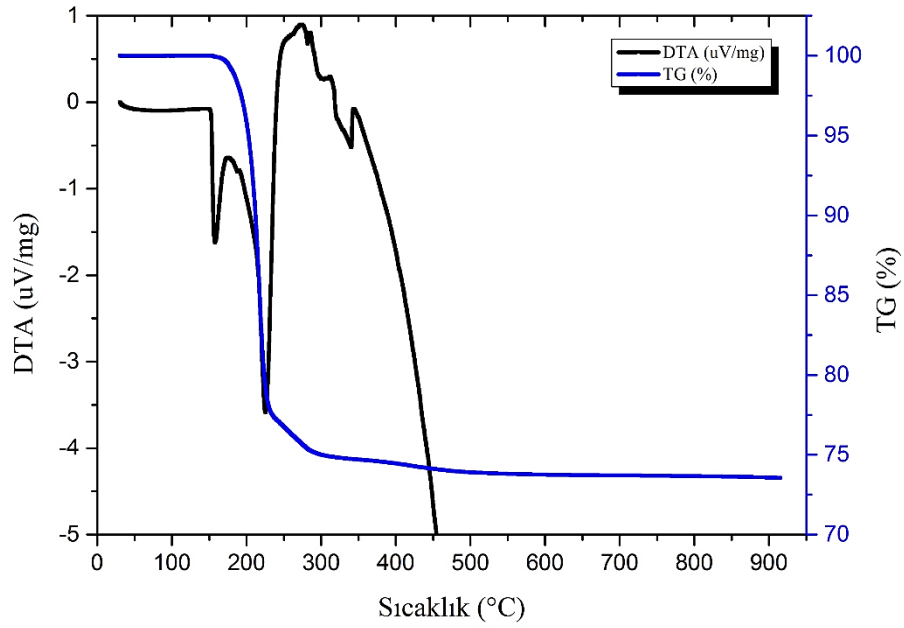


Borik asidin DTA-TG grafiği incelendiğinde (Şekil 5.1) ~170°C’de erimenin başladığı ve B₂O₃ dönüşümünün 230°C’nin üstünde tamamlandığı görülmektedir. Bu dönüşüm sırasındaki kütle kaybı ise %44,87’dir. DTA-TG grafiğinde gözlemlenen ikinci endotermik pik (~550°C) ise bor trioksidin erime sıcaklığını göstermektedir.



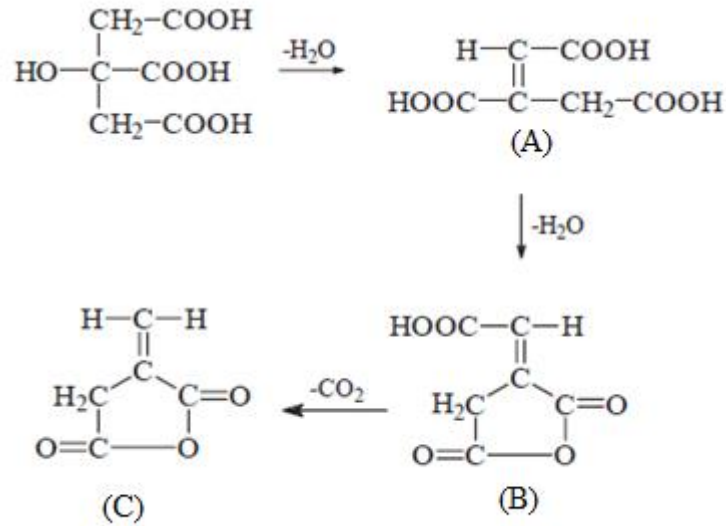
Şekil 5.1. Borik asidin DTA/TGA grafiği

Sitrik asidin DTA-TG grafiği incelendiğinde (Şekil 5.2) üç adet endotermik dönüşüm saptanmıştır.



Şekil 5.2. Sitrik asidin DTA/TGA grafiği

DTA grafiğinde gözlemlenen endotermik pikler Şekil 5.3 de verilen yolu izleyerek gerçekleşen bozunma tepkimelerine aittir. Birinci endotermik pik $\sim 150^\circ\text{C}$ de gözlemlenmektedir ve bu sıcaklık sitrik asidin erime sıcaklığıdır. İkinci endotermik pik yapıya bağlı OH iyonları su molekülü vererek sistemde C-O bağı oluşturur. Üçüncü endotermik pik ise yapıdan karbondioksitin ayrılması tepkimesine aittir (Apelblat, 2012).



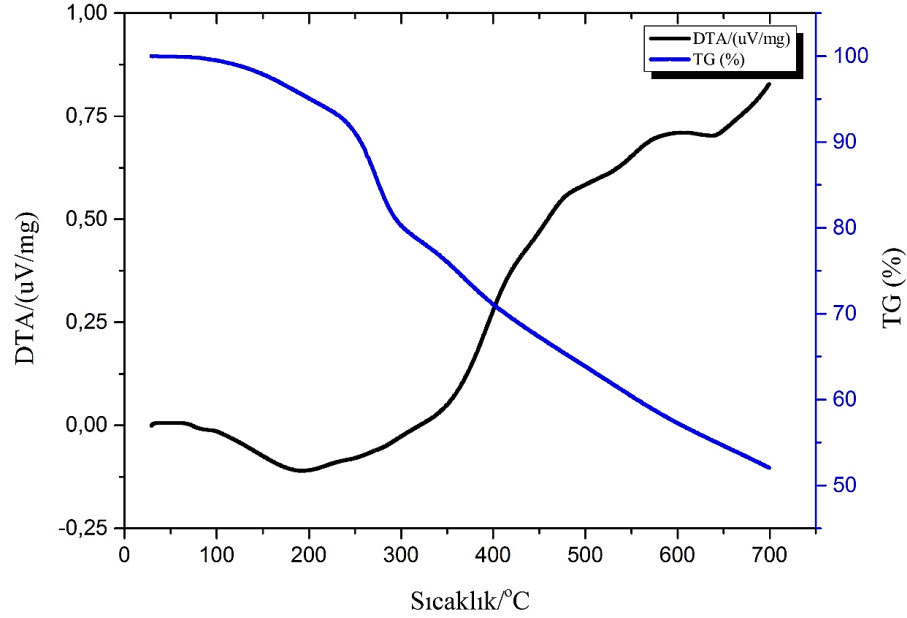
Şekil 5.3. Sitrik asidin bozunma tepkimeleri (Apelblat, 2012).

5.2. $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ üzerinden B_4C Sentezi

Literatürdeki çalışmalardan yola çıkılarak $\text{C/B}_2\text{O}_3 = 6$ (BS-6) olan jel hazırlanmış ve bu grupta yapılacak çalışmalara yol göstermesi amacıyla jelin DTA/TG analizi gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.4). Karbon miktarını istenen 3,5 değerine düşürmek için piroliz işlemlerinin hava atmosferinde yapılması nedeniyle bu sisteme ait DTA-TG grafiği hava ortamında elde edilmiştir.

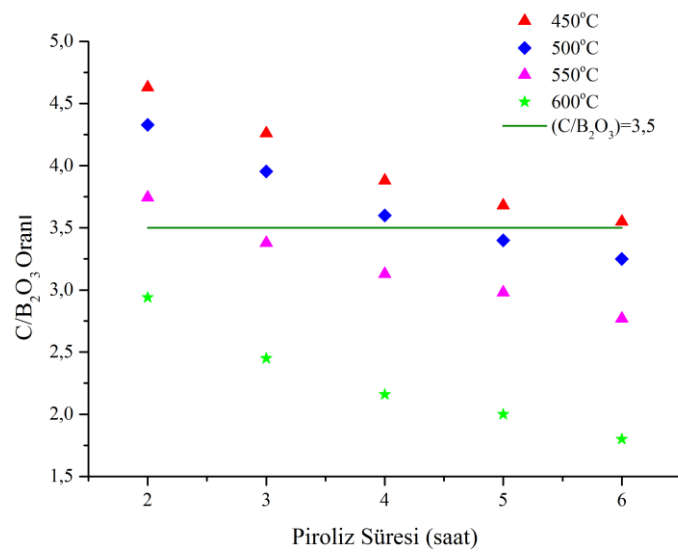
Borik asidin erime sıcaklığında ($\sim 175^\circ\text{C}$) herhangi bir pik gözlenmemesi, yapıda serbest borik asit kalmadığını göstermektedir. Aynı zamanda serbest sitrik asidin varlığını gösteren karakteristik bir pik de bulunmamaktadır. Yapıdaki ağırlık kaybı 250°C 'den başlayarak sıcaklığın artması ile artış göstermektedir. 350°C 'ye kadar yaklaşık %22 civarında bir ağırlık kaybı meydana gelmiştir, bu sıcaklık aralığındaki ağırlık kaybının

nedeni yapıdaki su moleküllerinin uzaklaşmasıdır. 350°C'den sonra gözlemlenen ağırlık kayıplarının nedeni ise karbonun yanarak yapıdan uzaklaşmasıdır.



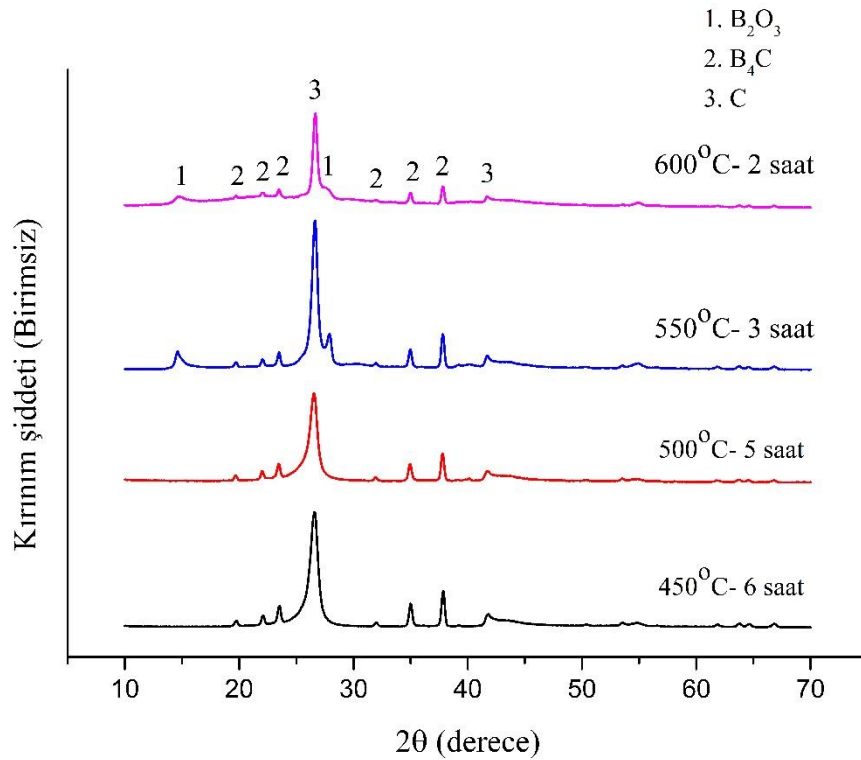
Şekil 5.4. BS-6 jeline ait DTA/TG analizi

Bor karbür oluşumu için gereken C/B_2O_3 değerine ulaşabilmek için bir sıcaklık aralığı ve piroliz süresi taranmıştır. Şekil 5.5'te jelin C/B_2O_3 değerinin piroliz sıcaklığı ve süresine bağlı olarak değişimi görülmektedir.



Şekil 5.5. BS-6 jeline C/B_2O_3 değerinin piroliz sıcaklığı ve süresine bağlı olarak değişimi

Şekil 5.5 incelendiğinde, hedeflenen C/B₂O₃ değerine, 450°C’de 6 saatte, 500°C’de 5 saatte 550°C’de 3 saatte ulaşıldığı gözlemlenmektedir. 600°C’de ise 2 saat sonrası oran 3’e yaklaşmıştır. Buradan yola çıkılarak, farklı sıcaklıklarda C/B₂O₃ oranı 3-3,5 olan örnekler, 1400°C’de 10 saat karbotermik indirgeme işlemine tabii tutulmuş ve XRD analizi gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.6). Tüm örneklerde yüksek oranda kalıntı karbon gözlemlenmektedir. Piroliz sıcaklığının yükselmesi, yapıda piroliz işlemi sonucu oluşan B₂O₃ fazının tane büyümesine yol açmış ve sistemde kalıntı karbon oranının artırmıştır. Farklı pH değerlerinde hazırlanan öncü malzemelerden toplam 50 adet deney gerçekleştirilmiş olmasına karşın kalıntı karbon içermeyen bor karbür fazı elde edilememiştir.



Şekil 5.6. Farklı sıcaklıklarda havada piroliz işlemi sonrası C/ B₂O₃ ≈3-3,5 olan örneklerin 1400°C’de 10 saat karbotermik indirgeme işleminden sonra elde edilen tozların XRD deseni.

Yapıdaki tüm borun C-O-B bağı oluşturmaması ayrıca deney düzeneğinde de sorunlara yol açmış ve buharlaşan bor oksitlerin fırın çıkışında yoğunlaşması alümina tüpün kırılmasına yol açmıştır (Şekil 5.7). Bu nedenle bu gruptaki deneyler sonlandırılmış

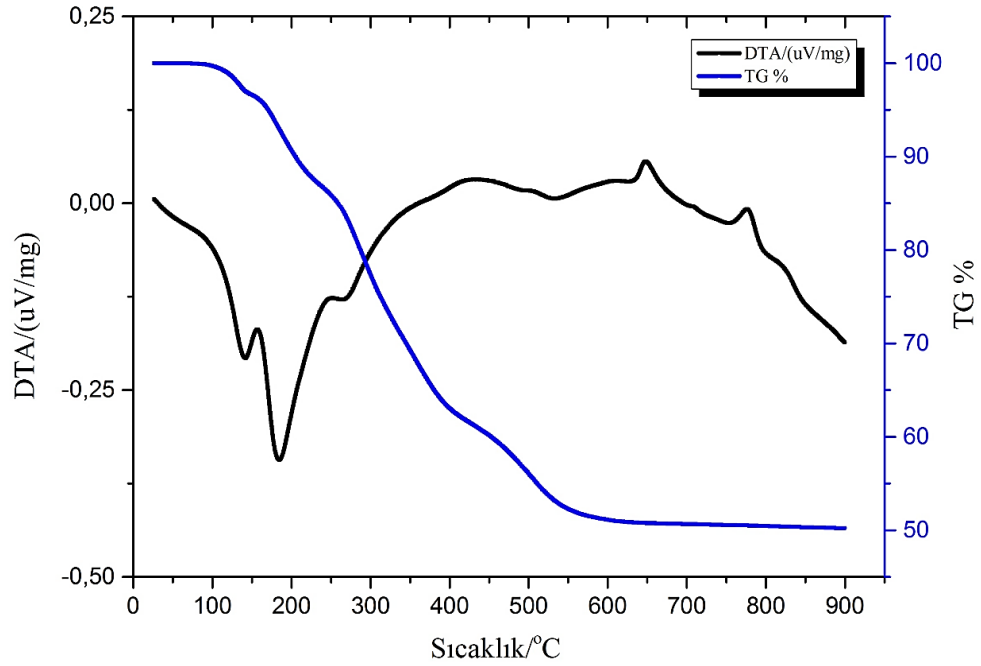
ve sisteme kalsiyum karbonat ilave edilerek sistemin stabilize edilmesi ve serbest borların boratlar şeklinde sistemde kalması amaçlanmıştır. Ayrıca kalsiyum karbonat sistemin pH'ına etki ettiğinden ilave olarak pH ayarlayıcısı kullanılmamıştır (BSC-3 sistemi).



Şekil 5.7. Isıl işlem sırasında kırılan tüp

5.3. H_3BO_3 - $C_6H_8O_7$ - $CaCO_3$ üzerinden B_4C Sentezi

H_3BO_3 - $C_6H_8O_7$ üzerinden B_4C sentezi çalışmalarında öncü malzemelerin havada yapılan piroliz işlemleri sırasında kullanılan tozun tane boyutunda elde edilen ürünün C/B_2O_3 oranı üzerinde etkisi olduğu gözlemlenmiştir. Bu nedenle piroliz işlemlerinden tekrarlanabilen sonuçlar elde edilebilmesi ve yöntemin büyük ölçekli üretilere uygulanabilmesi için piroliz işlemlerinin argonda yapılması gerektiği sonucuna varılmıştır. Öncü malzemelerdeki C/B_2O_3 oranı ön çalışmalardan elde edilen sonuçların değerlendirilmesi ışığında 3 olarak belirlenmiştir. Sistemdeki bağ yapmayan bor atomlarının yapıda tutulabilmesi ve üretilen jelde çökelti fazlarının oluşumunun engellenebilmesi için sisteme farklı oranlarda kalsiyum karbonat eklenerek sistem kararlı hale getirilmiştir. Bu grupta yapılacak çalışmalara yol göstermesi amacıyla jelin DTA/TG analizi argon atmosferinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.8).

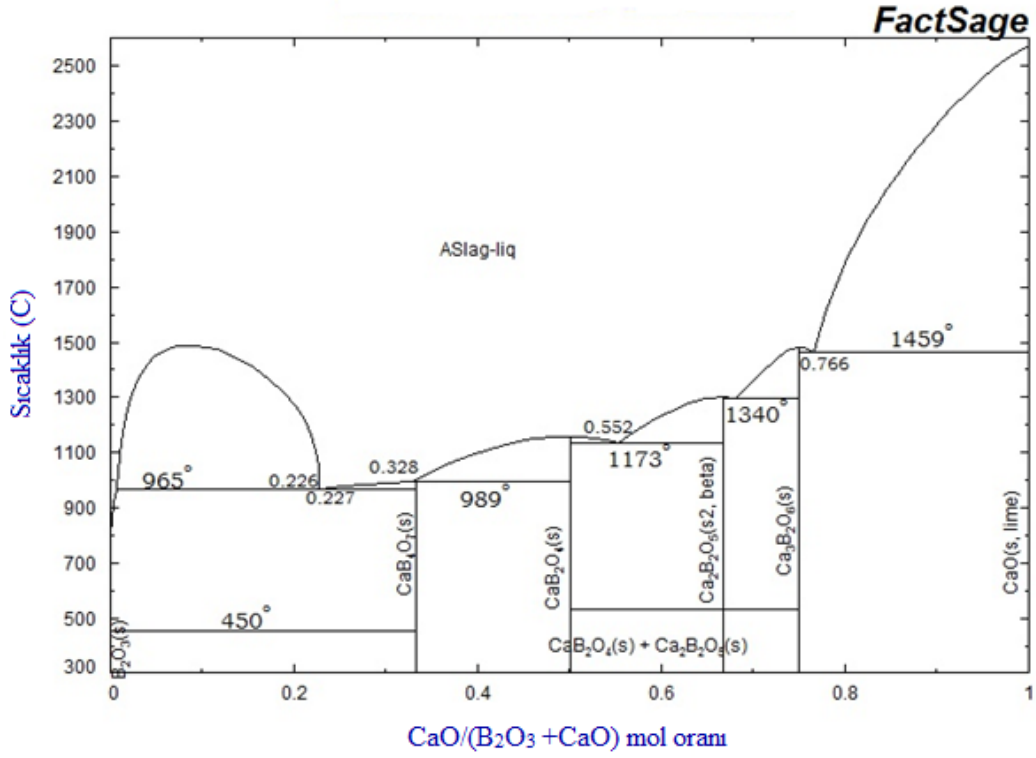


Şekil 5.8. Sitrik asit- borik asit- kalsiyum karbonat jel öncüsünün DTA-TGA grafiği ($C/B_2O_3 = 3$, $CaO/B_2O_3 = 1/3$)

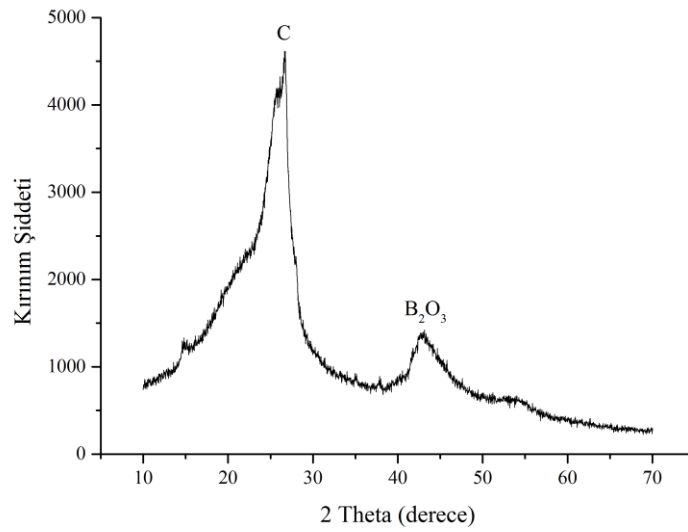
BSC-3 sisteminde 140, 180, 280, 530°C’de endotermik pikler gözlenmektedir ve ağırlık değişimi 530°C’ye kadar devam etmektedir. İlk üç sıcaklıktaki endotermik pikler yapıdaki OH moleküllerinin uzaklaşması ile ilgilidir. Bu gruptaki tüm endotermik dönüşümler sitrik asidin dönüşüm sıcaklıkları ile örtüşmektedir. Yapıda borik asidin faz dönüşümleri ile ilgili pik gözlemlenmemiştir. Bu nedenle borik asidin bir kısmının sitrik asitle bağ yaptığı kalanının da jel oluşumu sırasında kalsiyum borat fazlarını oluşturduğu sonucuna varılmıştır. Toplam ağırlık kaybı %49,79 olarak ölçülmüştür. Bu gruptaki çalışmalarda argondaki piroliz işlemlerinde yapıdaki kimyasal bağlı OH moleküllerinin uzaklaştırılması hedeflenmiş ve piroliz sıcaklığı B_2O_3 ’ün erime sıcaklığının altında 430°C olarak seçilmiştir. Tüm örneklerde piroliz süresi 3 saat olarak sabit tutulmuştur.

DTA-TG grafiğinde sırasıyla 660°C ve 780°C’de iki ekzotermik pik gözlemlenmektedir. Ağırlık kaybının olmadığı bu tepkimelerin, kalsiyumlu borat fazlarının oluşumu ile ilgili olduğu sonucuna varılmıştır. B_2O_3 -CaO faz diyagramına bakıldığında (Şekil 5.9) dört farklı kalsiyum borat bileşiği oluşma olasılığı olduğu görülmektedir. 660°C

ve 780°C'deki faz dönüşümlerinin hangi borat fazlarından kaynaklandığının anlaşılabilmesi için 800°C'de 3 saat argonda ısıtılma işlemi yapılan öncü malzemenin XRD analizi yapılmıştır (Şekil 5.10).



Şekil 5.9. B₂O₃ -CaO faz diyagramı (Factsage)



Şekil 5.10. BSC-3 jelinin 800°C'de 3 saat ısıtılma işleminden sonra elde edilen tozun XRD deseni.

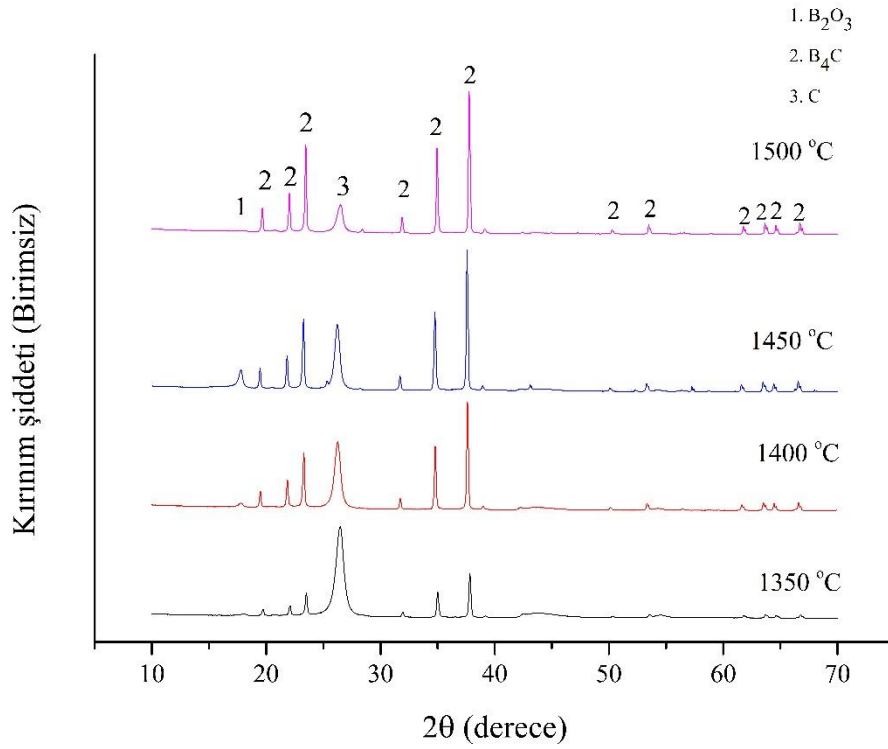
3 saat ısıtıl işlem sonrasında karbon, B_2O_3 ve yüksek oranda amorf faz oluşumu gözlenmektedir ve hangi kalsiyum borat fazlarının oluştuğu tespit edilememiştir.

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde öncü malzemelere B_4C katılması sonucu elde edilen tozların dar tane boyutu dağılımı gösterdiği belirlenmiştir. Bu nedenle bu çalışmada sitrik asitle bağ yaparak C-O-B bağları oluşturan borik asidin sistemde daha düşük sıcaklıklarda B_4C oluşturarak tane boyutu dağılımı dar olan bor karbür tozları üretmek hedeflenmiştir. Borat oluşturan bor miktarının önceden belirlenememesi nedeniyle farklı oranda kalsiyum karbonat katılan öncüler hazırlanmıştır (Çizelge 5.1).

Çizelge 5.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan öncülerin hazırlanmasında kullanılan malzeme oranları.

Deney kodu	$\frac{C}{B_2O_3}$	$\frac{CaO}{B_2O_3}$
BSC3-4	3	1/3,5
BSC3-3	3	1/3
BSC3-2	3	1/2,5

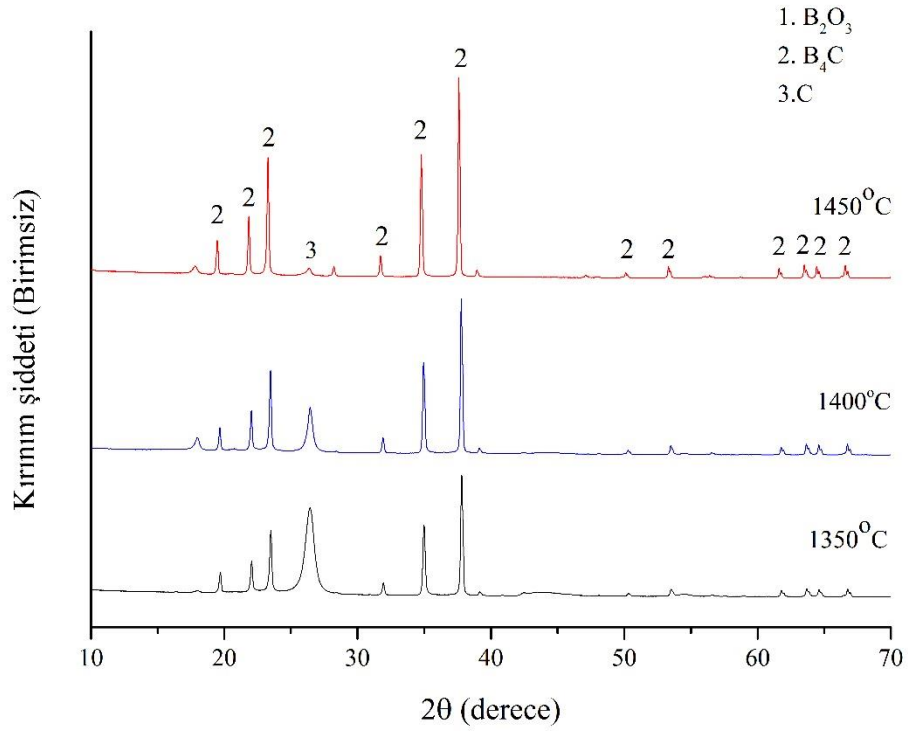
Karbotermik indirgemeye tabii tutulan numuneler, oluşan boratların sistemden uzaklaştırılması için hidroklorik asit liçi ile saflaştırılmış ve kalıntı karbon içermeyen B_4C oluşum koşulları bu örnekler üzerinden takip edilmiştir. Bu amaçlar ilk olarak 1350-1500°C sıcaklık aralıklarında en az kalsiyum karbonat eklenen öncülerden hazırlanan numunelerle 6 saatlik karbotermik indirgenme deneyleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.11’de farklı sıcaklıklarda 6 saat karbotermik indirgeme işlemine tabi tutulan BSC3-4 öncülerinden hazırlanan örneklerden elde edilen tozların XRD desenleri verilmiştir.



Şekil 5.11. Farklı sıcaklıklarda 6 saat karbotermik indirgeme işleminden sonra elde edilen tozların XRD deseni (BSC3-4)

1350-1500°C aralığında 6 saat süre ile yapılan karbotermik indirgeme deneyleri sonucunda sıcaklık artışına paralel yapıdaki karbon oranında azalma görülmesine karşın kalıntı karbon içermeyen numune elde edilememiştir.

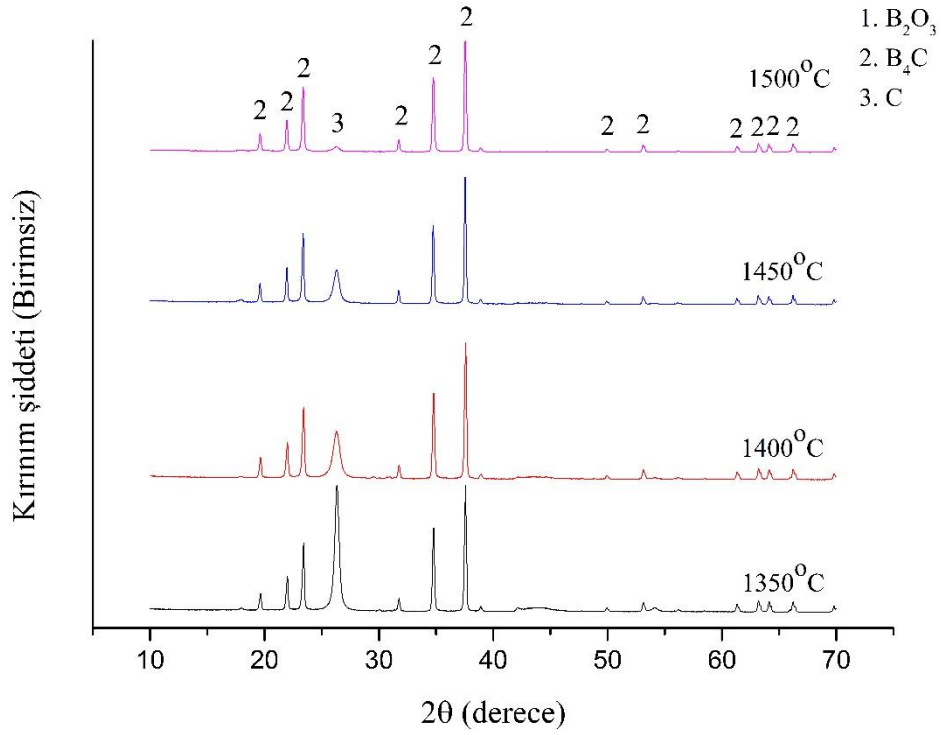
Şekil 5.12’de ise BSC3-3 jelinden hazırlanan örneklerin karbotermik indirgenmesi sonucu elde edilen tozların XRD desenleri verilmiştir. İndirgenme deneyleri, farklı oranda kalsiyum karbonat eklenmesinin sonuçlarını gözlemlemek amacı ile aynı sıcaklık aralığında ve 6 saat sürede gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.12. Farklı sıcaklıklarda 6 saat karbotermik indirgeme işleminden sonra elde edilen tozların XRD deseni (BSC3-3)

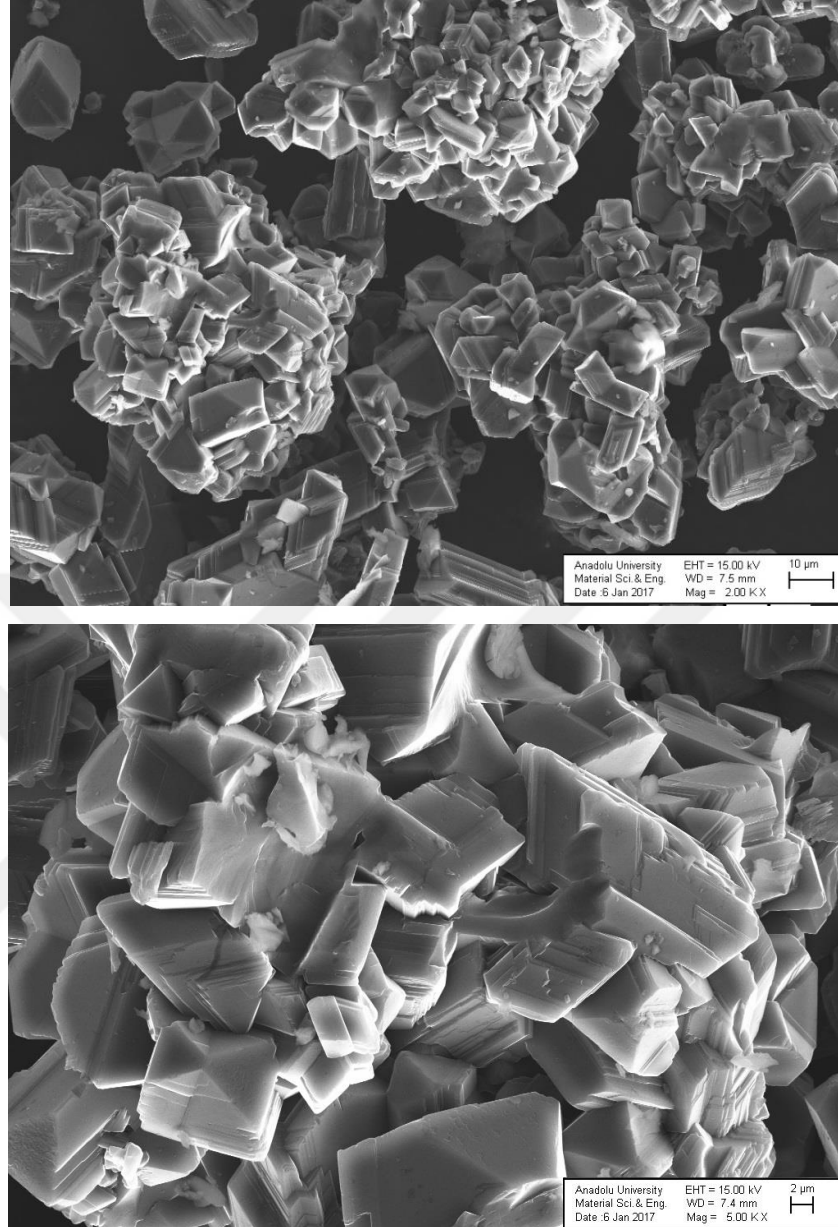
1350-1450°C aralığında 6 saat süre ile yapılan karbotermik indirgeme deneyleri sonucunda sıcaklık artışına paralel yapıdaki karbon oranında azalma görülmüş ve 1450°C’de yapılan karbotermik indirgeme sonucu az miktarda kalıntı karbon içeren numune elde edilmiştir.

Kalsiyum karbonat oranı en yüksek olan BSC3-2 öncülerinden hazırlanan örneklerin aynı sıcaklık aralığı ve 6 saatte gerçekleştirilen indirgenme deneylerinin XRD sonuçları Şekil 5.13’te verilmiştir.



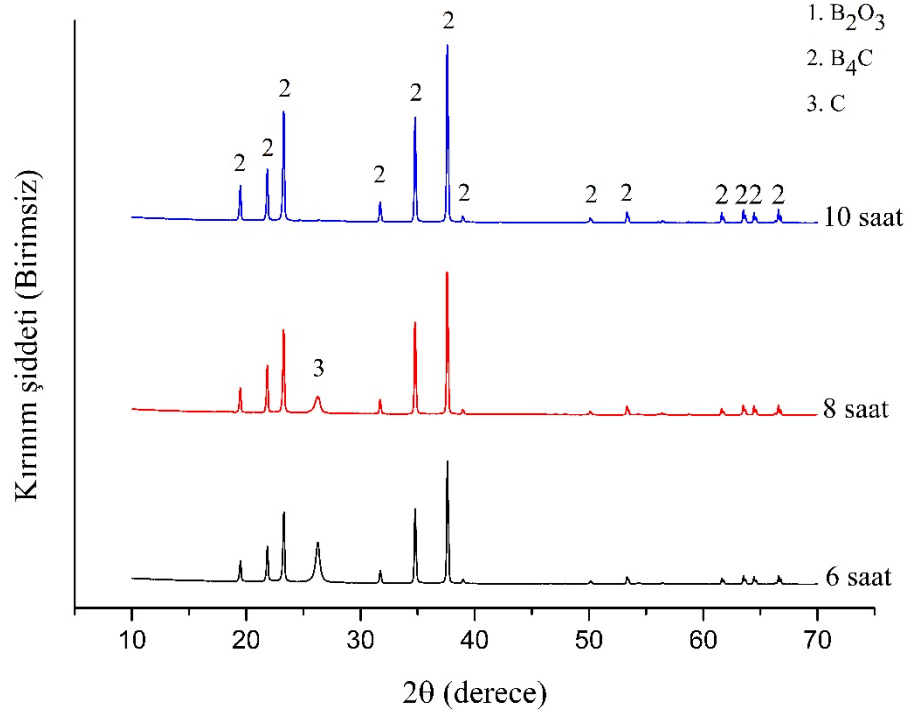
Şekil 5.13. Farklı sıcaklıklarda 6 saat karbotermik indirgeme işleminden sonra elde edilen tozların XRD deseni (BSC3-2)

Öncü jel içerisindeki kalsiyum miktarının artmasıyla birlikte, sistemde kalsiyumca zengin sitokiyometriye sahip boratların oluşma potansiyeli artmaktadır (Şekil 5.9). Kalsiyumca zengin boratların, borca zengin boratlara göre daha yüksek sıcaklıklarda indirgendiği bilindiğinden (Yıldız vd., 2005), kalsiyumca zengin öncüler kullanılarak gerçekleştirilen karbotermik indirgeme sonucunda 1500°C’de az miktarda kalıntı karbon içeren toz sentezlenebilmiştir. (BSC3-2) jelinden elde edilen öncülerin 1500°C’de 6 saat indirgenmesi sonucu elde edilen bor karbür tozlarının SEM görüntüleri Şekil 5.14’te verilmiştir.



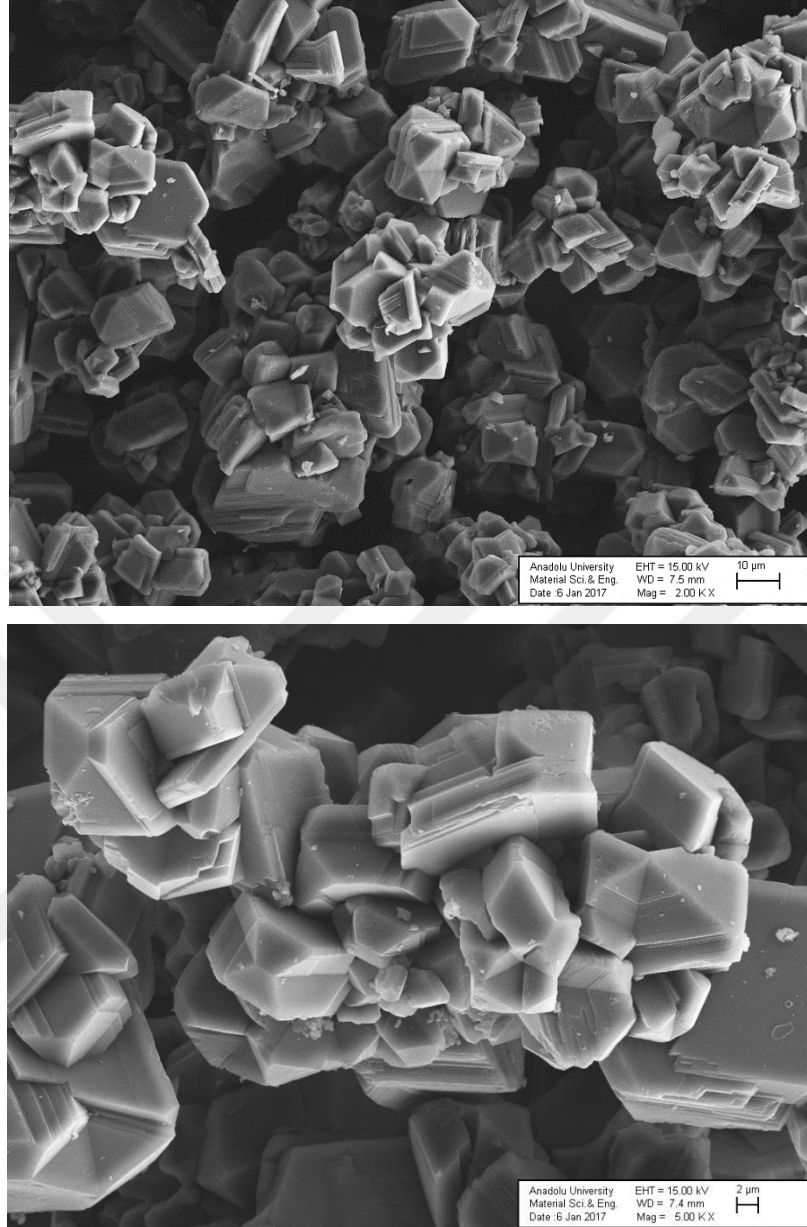
Şekil 5.14. BSC3-2 jelinin 1500°C’de 6 saat karbotermik indirgeme işleminden sonra elde edilen tozların SEM görüntüleri

Üç farklı oranda kalsiyum karbonat eklenen öncülerden hazırlanan örneklerin XRD desenleri incelendiğinde en iyi sonuçlarının (BSC3-3) öncülerinden hazırlanan örneklerden elde edildiği görülmektedir. Bu grup için 1400°C’de süre taraması yapılmasına karar verilmiştir. (BSC3-3) öncülerinden 1400°C’de ve 6-10 saat sürelerinde gerçekleştirilen indirgenme deneylerinden elde edilen tozların XRD desenleri incelendiğinde (Şekil 5.15) 10 saatlik indirgenme süresinin tez fazlı bor karbür üretimi için yeterli olduğu görülmektedir.



Şekil 5.15. 1400°C’de ve 6-10 saatte karbotermik indirgeme işleminden sonra elde edilen tozların XRD deseni (BSC3-3)

Borik asit-sitrik asit- kalsiyum karbonat jelinin (BSC3-3) XRD sonuçlarına göre en iyi sonuç verdiği 1400°C de 10 saat karbotermik indirgeme gerçekleştirilen numunelerin SEM görüntüleri Şekil 5.16’de verilmiştir. Numune homojen parça dağılımına sahiptir ve geniş dağılım göstermemektedir. Parça boyutu ise 10 μm ’den küçüktür. Bu sonuçlara göre, elde edilen kalıntı karbonsuz bor karbür ürün parça boyutu da göz önüne alınarak sinterlemeye uygundur.



Şekil 5.16. BSC 3-3 jelinin 1400°C’de 10 saat karbotermik indirgeme işleminden sonra elde edilen tozların SEM görüntüleri.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, ülkemizde üretilen borik asit kullanılarak katma değeri yüksek malzemelerden biri olan bor karbür malzemesinin üretim metodu ve üretim parametreleri belirlenmeye çalışılmıştır ve böylelikle ülke ekonomisine katkı sağlayabilecek bir ürün kazandırılmak hedeflenmiştir. Literatürdeki diğer çalışmalar da incelenerek ekonomik olmaları sebebiyle sitrik asit ve borik asit başlangıç malzemesi olarak tercih edilmiş ve metot olarak da sol jel yöntemi benimsenmiştir.

Tezde belirtilen ilk deney grubunda borik asit ve sitrik asit kullanılarak bor karbür tozu üretilmeye çalışılmıştır. Bu grupta birçok deney yapılmış ancak kalıntı karbonsuz bor karbür ürünü elde edilememiştir. Sitrik asidin borik asit ile birden fazla bağ yapması öngörülse de her koşulda bu sistemde tek bağ yapması, sitrik asidin karmaşık, komplike bağ oluşturma mekanizması, sistemde oluşan bağ yapılarının özelliklerinin imkanlar dahilinde belirlenememesi ve sistemdeki bor kayıplarının engellenememesi gibi sebeplerle istenen özelliklere sahip ürün elde edilememiştir. Bu yüzden, sistemde değişikliğe gidilerek bor kaybının boratlar şeklinde sistemde kalması, sistemin stabile edilmesi ve pH ayarlayıcı olmadan ortam pH'nın otojen ayarlanabilmesi hedeflenerek sisteme kalsiyum karbonat ilavesine karar verilmiştir.

İkinci grup deneylerde, sisteme kalsiyum karbonat ilavesi ile bor karbür ürünü elde edilmek istenmiş, farklı oranlarda ilave edilen kalsiyum karbonatın sistem üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Bu grupta kalıntı karbon olmadan bor karbür ürünü, 1400 °C gibi düşük sıcaklıkta, daha az maliyetle literatür örneklerine kıyasla başarıyla üretilmiştir. Buna göre, kalsiyum karbonat ilavesi sistemde olumlu etkiler yaratmış, bor'u boratlar şeklinde sistemde tutmuştur. Sistemdeki en büyük problem bor kayıplarının gerçekleşmesi ve bunun önlenmesinin oldukça zor olmasıdır. Bu sistem için grafit tüp tercih edilerek daha hızlı ısıtma gerçekleştirilebilir ve etkili kroze tasarımlarıyla bor kayıpları azaltılabilir. Grafit krozelerin bor nitrür kaplanarak kullanılması avantaj sağlayabilir. Sonuç olarak, proses eksiklikleri giderilerek daha düşük sıcaklıklarda daha düşük tane boyutuna sahip, daha yüksek verimle bor karbür ürünleri üretilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Aghai A., Falamaki C., Yekta B.E., Afarani M.S., 2002, Effect of seeding on the synthesis of B_4C by the magnesiothermic reduction route, *Industrial Ceramics*, 22, 2, 121–125
- Akarsu C., 2009, Titanyum diborür katkılı sıcak preslenmiş bor karbür silisyum karbür kompozitlerinin özelliklerinin incelenmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi yüksek Lisans Tezi, 15 (Pierson 1996)
- Alizadeh A., Taheri-Nassaj E., Ehsani N., 2004, Sythesis of boron carbide powder by a carbothermic reduction method, *Journal of the European Ceramic Society*, 24, 3227-3234
- Angelova L. V., 2013, Gels from borate-crosslinked partially hydrolyzed poly (vinyl acetate)s : Characterization of physical and chemical properties and applications in art Conservation, PhD Thesis, Faculty of the Graduate School of Arts and Sciences of Georgetown University
- Anonim, 2015, Bor bileşikleri ve analizi, <http://documents.tips/documents/bor-bilesikleri-ve-analizi.html> , 13.10.2016
- Apelblat A., 2014, Citric acid, Springer International Publishing Switzerland, chapter 3-4, 143-241
- Averill B., Eldredge P., 2016, General Chemistry: Principles, Patterns, and Applications, 2, e-kitap, chapter 16.4
http://catalog.flatworldknowledge.com/bookhub/4309?e=averill_1.0-ch16_s0415.12.2016
- Batıbay A.B., 2013, Alümina-geçiş metali ikili sistemlerin zırh malzemesi olarak incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü
- Bose D.K., Nair K.U., Gupta C.K., 1986, Production of high purity boron carbide, *High Temperature. Material. Processes.*, 7, 2–3, 133–140
- Bouchacoart M., Thevenot F., 1985, The correlation between the thermoelectric properties and stoichiometric properties and stoichiometry in the boron carbide phase $B_4C-B_{10.5}C$, *Journal of Material Science*, 20, 1237–1247
- Brown T.L., Lemay Jr H.R., Bursten B.E., Murphy C.J., Woodward P.M., 2012, Chemistry: The Central Science, Pearson Prentice Hall, 1025
- Çeçen D., 1968, “Bor cevherleri ve borun çağımız ve gelecekteki önemi, Cilt : VIII, Sayı : 1, 15

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- 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, 3606
- Garnett D.E., 1998, Borates: handbook of deposits, processing, properties and uses, Academic Press, 425
- Gençoğlu S ., 2006, Bor karbür esaslı seramik zırh ve adhesif aşınma uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, <http://documents.tips/documents/bor-karbur-esasli-seramik-zirh-ve-adhesiv-asinma-uygulamalari-boron-carbide-based-ceramic-armor-and-adhesive-wear-applications-55b84482ead11.html#>
- Goller G., Toy C., Tekin A., Gupta C.K., 1996, The production of boron carbide by carbothermic reduction, High Temperature Materials Processes.,15, 1–2,117–122.
- Gray E.G.,1958, Process for the production of boron carbide, US patent no. 2, 834 651
- Greim J., Schwetz K.A., 2012, Boron carbide, boron nitride and metal borides, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Engineering, 6, 221-222
- Gu Y., Chen L., Qian Y., Zhang W., Ma J., 2005, Synthesis of nanocrystalline boron carbide via a solvothermal reduction of CCl_4 in the presence of amorphous boron powder, Communications of the American Ceramic Society, 88, 1, 225-227
- Hadian A.M., Bigdeloo J.A., 2008, The effect of time, temperature and composition on boron carbide synthesis by sol-gel method, Journal of Materials Engineering and Performance, 17,1, 44-49
- Heian E.M., Khalsa S.K., Yamamoto T., Ohyanagi M., 2004, Synthesis of dense, high-defect-concentration B_4C through mechanical activation and field assisted combustion, Journal of American Ceramic Society, 87, 5, 779–783
- İzgiz S., 2006, Silindir gömleği malzemeleri, Metalurji Dergisi, 104
- Jimbou R., Saidoh M., Nakamura K., Akiba M., Suzuki S., Gotoh Y., Suzuki Y., Chiba A., Yamaki T., Nakagawa M., Morita K., Tsuchiya B., 1996, New composite composed of boron carbide and carbon fiber with high thermal conductivity for first wall, Journal of Nuclear Materials, 233–237, 781–786.
- Jung, C-H., Leeb, M. J., Kima, C-J., 2004, Preparation of carbon-free B_4C powder from B_2O_3 oxide by carbothermal reduction process, Materials Letters ,58, 609–614.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kakiage M., Tahara N., Yanagidani S., Yanase I., Kobayashi H., 2011, Effect of boron oxide/carbon arrangement of precursor derived from condensed polymer-boric acid Product on low-temperature synthesis of boron carbide powder, Journal of the Ceramic Society of Japan ,119, 422-425
- Kakiage M., Tahara N., Yanase I., Kobayashi H., 2011, Low temperature synthesis of boron carbide powder from condensed boric acid-glycerin product, Materials Letters ,65, 1839- 1841
- Kakiage M., Tominaga Y., Yanase I., Kobayashi H., 2012, Synthesis of boron carbide powder in relation to composition and structural homogeneity of precursor using condensed boric acid- polyol product, Powder Technology ,221, 257-263
- Kalafatoğlu İ.E., Örs N.S., 21. Yüzyılda bor teknolojileri ve uygulamaları, 2003, Bahçeşehir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 59-71
- Karaman M., Sezgi N.A., Doğu T., Özbelge H.O., 2006, Kinetic investigation of chemical vapour deposition of B₄C on tungsten substrate, AIChE Journal, 52, 12, 4161–4166
- Khanra, A. K., 2007, Production of boron carbide powder by carbothermal synthesis of gel material, Bulletin of Material Science, 30, 2, 93-96
- Klepper C.C., 2005, Sintered boron as high-strength lightweight structural material for aerospace vehicles, http://optics.nasa.gov/tech_days/tech_days_2005/
- Konno H., Sudoh A., Aoki Y., Habazaki H., 2012, Synthesis of C/B₄C composites from sugar-boric acid mixed solutions, Journal of Molecular Crystals and Liquid Crystals, 386
- Kus N.S., 2012, Organic reactions in subcritical and supercritical water, Tetrahedron, 68, 949-958
- Mirabelli M.G.L., Lynch A.T., Sneddon L.G., 1989, Molecular and polymeric precursors to boron-based ceramics, Solid State Ionics, 32-33, 655-66
- Mohanty R.M., Balasubramanian K., Seshadri S.K., 2011, Evolution of crystallographic structures and phases in micropyrethically formed boron rich boron carbide – a new material system, Advances in Ceramics- Characterization, Raw Materials, Processing, Properties, Degradation and Healing, 127-138
- Mondal S., Bantia A.K., 2005, Low temperature synthetic route for boron carbide, Journal of the European Ceramic Society ,25, 287-291

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Montgomery, R., 1973, “Stability constants of some carbohydrate and related complexes by potentiometric titration”chemistry of carbohydrates in solution (Isbell, H. S., ed.), 203, Advances in Chemistry Series, American Chemical. Society., Washington, D.C.
- Muta A., Geja T.,1967, Method for producing boron carbide, US patent no. 3, 338 679
- Najafi A., Golestani-Fard F., Rezaie H.R., Ehsani N., 2012, A novel route to obtain B₄C nano powder via sol-gel method, Ceramic International, 38, 3583-3589
- OpenStax College, 2015, Chemistry OpenStax College, chapter 18.3, 1004,1007-1009 <http://cnx.org/content/col11760/latest/>
- Önen F., 2012, Bor çelikleri, 4-5 <https://ferdionen.files.wordpress.com/2012/12/bor-c3a7elikleri.pdf> 26.12.2016
- Pierson H.O., 1996, Handbook of refractory carbides and nitrides: properties,characteristics,processing and applications”, Noyes Publications, 128-150
- Pilladi T.R., Ananthansivan K., Anthonysamy S., 2013, Synthesis boron carbide from boric oxide-sucrose gel precursor, Powder Technology, 246, 247-251
- Reynaud S., 2010, Fabrication and characterization of carbon and boron carbide nanostructured materials, Graduate School-New Brunswick Rutgers, The State University of New Jersey, 38-42
- Ronning C., Schwen D., Eyhusen S., Vetter U., Hofsass H., 2002, Ion beam synthesis of boron carbide thin films, Surface Coating Technology, 158–159, 382–387
- Shi L., Gu Y., Chen L., Qian Y., Yang Z., Ma J., 2003, A low temperature synthesis of crystalline B₄C ultrafine powders, Solid State Communications 125, 5-7
- Silver K., 2007, Processing of nano-sized boron carbide powder, M.Sc. thesis, School of Materials Science and Engineering Georgia Institute of Technology, p. 1
- Singhal S.K., Singh B.P., 2006, Sintering of boron carbide under high pressures and temperatures, Indian Journal of Engineering&Material Science, 13, 129-134
- Sinha A., Mahata T., Sharma B.P., 2002, Carbothermal route for preparation of boron carbide powder from boric acid–citric acid gel precursor, Journal of Nuclear Materials, 301, 165–169
- Spohn M.T., 1993, Boron carbide, American Ceramic Society Bulletin, 72, 6, 88

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Suri A.K., Subramanian C., Sonber J.K., Murthy T. S. R. Ch., 2010, Synthesis and consolidation of boron carbide: a review, *International Materials Reviews*, 55, 1, 1-17
- Tahara N., Kakiage M., Yanase I., Kobayashi H., 2013, Effect of addition of tartaric acid on synthesis of boron carbide powder from condensed boric acid- glycerin product, *Journal of Alloys and Compounds*, 573, 58-64
- Tallant D.R., Aselage T.L., Campbell A.N, Emin D., 1989, Boron carbide structure by Raman spectroscopy, *The American Physical Society*, 40, 8, 5649- 5656
- Thevenot F., 1991, A review on boron carbide, *Key Engineering Materials*, 56-57, 59-88
- Uzun H.A., 2002, Borlama ile yüzeyi sertleştirilen çeliklerin aşınma ve korozyona karşı dayanımları, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Fakültesi
- Van Duin M., 1986, Borate esters: Identification, structure, stability and cation coordinating ability, Thesis, Delft University Press, 25-27, 38-39
- Weimer A.W., Moore W.G., Roach R.P., 1992, Apparatus for producing uniform fine ceramic powders, US patent no. 5 ,110-565
- Weimer A.W., 1997, Carbide, nitride and boride materials synthesis and processing, Chapman&Hall, 90-91
- Yenialaca Ç., 2009, Bor ve kullanım alanları, Gazi Üniversitesi Gazi Eğitim Fakültesi Bitirme tezi, 22-31
- Yıldız Ö., Telle R., Schmalzried C., Kaiser A., 2005, Phase transformation of transient B_4C to CaB_6 during production of CaB_6 from colemanite, *Journal of the European Ceramic Society*, 25, 14, 3375-3381
- Zakharova K., Mednikova A., Rumyantsev V., Genusova T., 2013, Synthesis of boron carbide from boric acid and carbon-containing precursors, *Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties*, 2, 3
- Zeng B., Feng Z., Li S., Liu Y., Cheng L., Zhang L., 2009, Microstructure and deposition mechanism of CVD amorphous boron carbide coatings deposited on SiC substrates at low temperature, *Ceramic International*, 35, 1877-188