

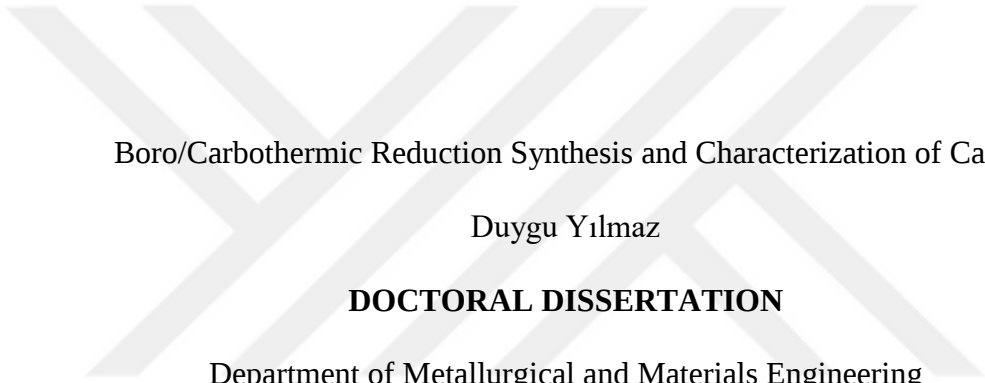
Boro/Karbotermik İndirgeme Yöntemiyle CaB₆ Sentezi ve Karakterizasyonu

Duygu Yılmaz

DOKTORA TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Şubat 2018



Boro/Carbothermic Reduction Synthesis and Characterization of CaB_6

Duygu Yılmaz

DOCTORAL DISSERTATION

Department of Metallurgical and Materials Engineering

February 2018

Boro/Karbotermik İndirgeme Yöntemiyle CaB₆ Sentezi ve Karakterizasyonu

Duygu Yılmaz

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi Bilim Dalında

DOKTORA TEZİ

Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Nurşen Koç

Bu tez TÜBİTAK tarafından 114M931 no'lu proje çerçevesinde desteklenmiştir.

Şubat 2018

ONAY

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Doktora öğrencisi Duygu Yılmaz'ın DOKTORA tezi olarak hazırladığı “Boro/Karbotermik İndirgeme Yöntemiyle CaB₆ Sentezi ve Karakterizasyonu” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Nurşen Koç

İkinci Danışman : Prof. Dr. Servet Turan

Doktora Tez Savunma Jürisi:

Üye : Yrd. Doç. Dr. Nurşen Koç

Üye : Prof. Dr. Mustafa Anık

Üye : Prof. Dr. Gürsoy Arslan

Üye : Doç. Dr. Erhan Ayas

Üye : Yrd. Doç. Dr. Bedri Baksan

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 “Boro/Karbotermik İndirgeme Yöntemiyle CaB6 Sentezi ve Karakterizasyonu” başlıklı DOKTORA 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. 07/02/2018

Duygu Yılmaz

İmza

ÖZET

Bu çalışmada, endüstriyel alanda sıkça kullanılan alkali hekzaborürler grubundan kalsiyum hekzaborür'ün (CaB_6) boro/karbotermik indirgeme (BKTİ) yöntemiyle sentezi, yerinde oluşan bor karbürün (B_4C) sistemde kalsiyum (Ca) kaynağı olarak görev alan bileşeni indirgemesiyle sentezlenmiş ve sentezlenen CaB_6 'ün karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın temel amacı, yerli borik asit kullanılarak, geleneksel yöntemlerle oldukça yüksek sıcaklıklarda sentezlenebilen CaB_6 'ün BKTİ üzerinden sentezlenmesi ve sentez sıcaklığının düşürülmesidir.

Tez çalışması kapsamında, CaCO_3 'ın yerinde oluşan B_4C üzerinden ve yarı-kararlı kalsiyum hekzaborat ($\text{CaB}_6\text{O}_{10}$) ile polivinil alkol (PVA) kullanılarak üretilen PVA- $\text{CaB}_6\text{O}_{10}$ karışımının pirolizini takiben gerçekleştirilen karbotermik indirgeme (KTİ) yöntemiyle sentezlenmesi ele alınmıştır. İlk yöntemin seçilmesindeki amaç, esterifikasyon temelli jellerin sentezlenmesiyle B-O-C bağlarının oluşumunu sağlamak ve elde edilen eş dağılımlı karışımla BKTİ'nin verimini artırmaktır. İkinci yöntemde ise, borun belirli bir sıcaklığa kadar serbest hale geçmesini engelleyerek, KTİ sıcaklığına dek bor kaybını azaltacak, B_4C oluşum sıcaklığının üzerinde ise kolaylıkla bileşenlerine ayrışabilecek ve hem Ca, hem de B kaynağı olarak kullanabilecek bir yarı-kararlı geçiş evresi olan hekzaboratın KTİ yöntemine uyumlanması amaçlanmıştır.

İlk yöntemde bor kaynağı olarak yerli borik asit, karbon kaynağı olarak D(-)-Manitol ve Ca kaynağı olarak CaCO_3 üzerinden jel öncüller, esterifikasyon tepkimesine uyumlu BMCaC_6 ve BKTİ için uygun stokiometride BMCaC_3 grubu olarak sentezlenmiştir. Pirolizi takiben BKTİ yöntemiyle $1350\text{-}1450^\circ\text{C}$ 'de 6-12 saat süreyle CaB_6 sentezi gerçekleştirilmiştir. PVA- $\text{CaB}_6\text{O}_{10}$ sistemi için ise öncelikle $\text{CaB}_6\text{O}_{10}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, yine yerli borik asit ve CaCO_3 kullanılarak hidrotermal sentez yöntemiyle sentezlenmiş ve sonrasında PVA- $\text{CaB}_6\text{O}_{10}$ karışımları elde edilmiştir. Piroliz sonucu elde edilen tozlardan $1400\text{-}1500^\circ\text{C}$ 'de 6-12 saat boyunca KTİ ile CaB_6 sentezi gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Hekzaborür, Hekzaborat, Karbotermik İndirgeme, Boro/Karbotermik İndirgeme

SUMMARY

In this study, calcium hexaboride (CaB_6) from a group of alkaline hexaborides which are frequently used in the industry was synthesized by the reduction of calcium (Ca) source by in-situ synthesized boron carbide (B_4C) via boro/carbothermic reduction (BCTR) method and characterization of the synthesized CaB_6 was carried out. The aim of the study was to synthesize CaB_6 via BCTR by using local boric acid and to reduce the synthesis temperature which is very high in conventional synthesis methods.

The scope of the study is the reduction of calcium carbonate (CaCO_3) by in-situ synthesized B_4C and the reduction of carbon (C) coated hexaborates obtained after pyrolysis of calcium hexaborate ($\text{CaB}_6\text{O}_{10}$)-polyvinyl alcohol (PVA). The purpose of the first method is to form B-O-C bonds via synthesis of the esterification based gel materials and to increase the effect of BCTR by obtaining homogeneous mixtures. The purpose of the second method is to keep the boron species in the system until a certain temperature by synthesizing a meta-stable transitional calcium-hexaborate as a both Ca and B source which can easily decompose into its components above the B_4C formation temperature.

In the first method, gel precursors were synthesized as two groups by using boric acid as boron, D(-)-Mannitol as C and CaCO_3 as Ca source. The first group BMCa_6 was stoichiometric for esterification and the second group BMCa_3 was stoichiometric for BCTR. Following the pyrolysis of gels, CaB_6 was synthesized at 1350-1450°C for 6-12 hours via BCTR.

For the $\text{CaB}_6\text{O}_{10}$ -PVA system, firstly calcium hexaborate pentahydrate ($\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) was synthesized by hydrothermal synthesis method by using local boric acid and CaCO_3 . Then, $\text{CaB}_6\text{O}_{10}$ -PVA mixtures were prepared. The effect of molecular weight of PVA on CaB_6 was also investigated. CaB_6 powders were synthesized over pyrolyzed $\text{CaB}_6\text{O}_{10}$ -PVA mixtures at 1400-1500°C for 6-12 hours via BCTR.

Keywords: Hexaboride, Hexaborate, Carbothermic Reduction, Boro/Carbothermic Reduction

TEŞEKKÜR

Doktora çalışması sürecinde beni her zaman destekleyen, hep anlayışla karşılayan, hep arkamda duran, danışman öğreticiliğini, anne şefkatini, abla merhametini ve arkadaş içtenliğini her daim hissettiren, bana sonsuz emek veren ve benim için anlamını kelimelerle ifade edemeyeceğim değerli danışmanım Nurşen Koç’a, bana her zaman sahip çıkan, emeğini, sabrını, öğreticiliğini ve vaktini hiçbir zaman esirgemeyen, elindeki imkanları ve bilgisini sonuna kadar kullanmama izin veren ve bana çok şey öğreten değerli danışmanım Servet Turan’a teşekkürü borç bilirim.

Elindeki tüm imkanları bizler için seferber eden, her zaman arkamızda duran ve öğrencisi olabilme şansına eriştiğimiz için gurur duyduğumuz çok sevdiğim saygıdeğer hocam Mustafa Anık’a, tez çalışmam boyunca bilgisini ve desteğini hiç esirgmeden emek veren değerli hocam Gürsoy Arslan’a teşekkürlerimi sunarım.

Doktora çalışmam süresince desteklerini, güleryüzlerini ve yardımlarını hiç esirgemeyen çalışma arkadaşlarım Akın Özcan, Ersu Lökçü, Alanur Binal Aybar ve Işın Akay Erdoğan’a, her sıkıntıda yanımda olan, yol gösteren, sonsuz destek veren dostum, kardeşim ve çalışma arkadaşım Reşat Can Özden’e teşekkürlerim sonsuzdur.

Doktora tez çalışmamı 114M931 no’lu ve “Yerli Kaynaklardan Nano Boyutlu B₄C Sentezi ve Yerinde İndirgeme Yöntemiyle CaB₆ Sentezi” isimli proje çerçevesinde destekleyen TÜBİTAK’a, sağladığı imkanlardan olayı çok teşekkür ederim.

Son olarak, hayatımın her döneminde bana koşulsuz sevgi, imkan ve destek veren, hep yanımda olan, beni hiç yalnız bırakmayan, hep güçlü hissettiren yeryüzündeki en güzel anne ve baba olan Neşe-Memet Yılmaz’a ve ailemin en önemli üyeleri, can yoldaşı güzel kedilerim Çıtır ve Kıtır’a sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	5
3. TEORİK BİLGİ.....	13
3.1. Borürler ve Özellikleri	13
3.1.1. Alkali metal borürler	15
3.1.1.1. CaB_6	17
3.2. B_4C	21
3.3. $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	25
4. MATERYAL VE YÖNTEM	29
4.1. Yerinde Oluşan B_4C ile BKTİ Üzerinden CaB_6 Sentezi	29
4.1.1. $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ üzerinden B_4C sentezi (BM-6).....	29
4.1.2. CaCO_3 -Yerinde oluşan B_4C ($\text{H}_3\text{BO}_3\text{-C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6\text{-CaCO}_3$) üzerinden CaB_6 sentezi (BMCaC-6 ve BMCaC-3)	31
4.2. $\text{PVA-CaB}_6\text{O}_{10}$ Üzerinden CaB_6 Sentezi.....	32
4.2.1. $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ sentezi.....	32
4.2.2. $\text{CaB}_6\text{O}_{10}$ -PVA Karışımlarının hazırlanması ve CaB_6 sentezi	34
4.3. Karakterizasyon Cihazları.....	36
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	37
5.1. CaB_6 için $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ Üzerinden B_4C Sentezi.....	37
5.1.1. Karbotermik indirgeme sıcaklığının etkisi	41
5.1.2. Karbotermik indirgeme süresinin etkisi	42

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

5.1.3. Piroliz değişkenlerinin etkisi.....	43
5.2. CaCO_3 -Yerinde Oluşan B_4C Üzerinden CaB_6 Sentezi	46
5.2.1. BMCaC-6 ve BMCaC-3 üzerinden CaB_6 sentezi	46
5.3. $\text{CaB}_6\text{O}_{10}.5\text{H}_2\text{O}$ Sentezi.....	57
5.3.1. $\text{CaB}_6\text{O}_{10}.5\text{H}_2\text{O}$ 'nın TEM karakterizasyonu	68
5.4. PVA-Borat Üzerinden CaB_6 Sentezi	72
5.4.1. PVA-Borat karışımlarının hazırlanması.....	74
5.5. BMCaC-3 ve PVA Borat Üzerinden Sentezlenen CaB_6 'nın Karşılaştırılması.....	87
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	95
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	98
EK AÇIKLAMALAR	106
Ek Açıklama –A: Kart Bilgileri	106
ÖZGEÇMİŞ	109

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Borik asit ve diol yapısının siklik ester oluşum mekanizması.....	10
2.2. Esterifikasyon tepkimesinde pH ve manitol derişiminin ester tipi üzerindeki etkisi (0,1 M borik asit, 25 °C, L : manitol).....	10
2.3. Esterifikasyon tepkimesinde pH ve borat/manitol oranının ester tipi üzerindeki etkisi	11
3.1. a)MeB ₆ yapılanması, b) MeB ₆ içinde alkali metal ağı	16
3.2. CaB ₆ kafes yapısı.....	18
3.3. CaB ₆ sisteminin dâhil olduğu Pm $\bar{3}$ m uzay grubu (Orijin m $\bar{3}$ m).....	19
3.4. Bor karbüre ilişkin a)B ₁₃ C ₂ 'nin kararlı bir evre olarak verildiği, b) B ₄ C'nin geniş aralıkta kararlı olarak verildiği evre çizgeleri	21
3.5. B ₄ C kafes yapısında rombohedral (kırmızı) ve hekzagonal (mavi) birim hücrenin temsili	22
3.6. Bor oksit ve uçucu alt oksitlerin buhar basıncı değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi .	24
3.7. CaO-B ₂ O ₃ evre çizgesi	26
3.8. CaB ₆ O ₁₀ .5H ₂ O kafes yapısı	27
3.9. Goverit tabakalarının yapısı	28
4.1. Kalsiyum borat sentezi için deney düzeneği	33
4.2. CaB ₆ O ₁₀ .5H ₂ O-PVA karışımı hazırlama aşamasının şematik gösterimi.....	35
5.1. BM-6 jeline ait FTIR deseni.....	38
5.2. BM-6 jeline ait DTA/TG/DTG analizi	39
5.3. BM-6 jeline C/B ₂ O ₃ değeri ve ağırlık kaybının piroliz sıcaklığı ve süresine bağlı olarak değişimi	40
5.4. BM-6 jelinin 450°C'de 3 saat pirolizi ve 1250, 1300 ve 1350°C'de 6 saat karbotermik indirgeme işleminden sonra elde edilen tozların XRD deseni	42
5.5. BM-6 jelinin 450°C'de 3 saat pirolizi ve 1350°C'de 2,4 ve 6 saat karbotermik indirgeme işleminden sonra elde edilen tozların XRD deseni	43
5.6. BM-6 jelinin 400, 450 ve 500°C'de 3 saat pirolizi ve 1350°C'de 6 saat karbotermik indirgeme işleminden sonra elde edilen tozların XRD deseni	44

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.7. BM-6 jelinin 450°C’de 2, 3 ve 4 saat pirolizi ve 1350°C’de 6 saat karbotermik indirgeme işleminden sonra elde edilen tozların XRD deseni	45
5.8. 1350°C’de 6 saat boyunca BM-6 jeli üzerinden karbotermik indirgemeye sentezlenen B ₄ C tozuna ait SEM mikrografı	45
5.9. BMCaC-6 ve BMCaC-3 jellerine ait 1400°C’de 6 saat boro-karbotermik indirgemeye tabii tutulmuş tozların XRD desenleri	47
5.10. BMCaC-3 jeline ait FTIR deseni.....	48
5.11. BMCaC-3 jeline ait DTA/TG/DTG grafiği.....	49
5.12. BMCaC-3 jelinin 1350-1450°C’de 6 saat boyunca boro-karbotermik indirgemeye tabii tutulmasıyla elde edilen tozların XRD deseni	52
5.13. BMCaC-3 jelinin 1375°C’de 4 saat boyunca boro-karbotermik indirgemeye tabii tutulmasıyla elde edilen asitle yıkanmış (üst) ve yıkanmamış tozların XRD deseni .	52
5.14. BMCaC-3 jelinin 1350-1450°C’de (a-c) 6 saat boyunca boro-karbotermik indirgemeye tabii tutulmasıyla elde edilen tozların SEM mikrografı	53
5.15. BMCaC-3 jelinin 1400°C’de 8-12 saat boyunca boro-karbotermik indirgemeye tabii tutulmasıyla elde edilen tozların XRD deseni	54
5.16. BMCaC-3 sisteminde CaB ₆ sentezi özet şeması	55
5.17. 1400°C’de 12 saat boyunca boro-karbotermik indirgemeye tabii tutulmasıyla elde edilen CaB ₆ tozların SEM-SE mikrografı.....	56
5.18. BMCaC-3 jelinin 1400°C’de 12 saat boyunca boro-karbotermik indirgemeye tabii tutulmasıyla elde edilen tozların EDS analizi.....	57
5.19. CaBO-1’e ilişkin XRD deseni	59
5.20. CaBO-2’ye ilişkin XRD deseni	60
5.21. CaBO-3’e ilişkin XRD deseni	61
5.22. CaBO-4’e ilişkin XRD deseni	61
5.23. CaBO-1 (a), CaBO-2 (b), CaBO-3 (c) ve CaBO-4 (d) boratlarına ait SEM mikrografıları.....	63
5.24. CaB ₆ O ₁₀ .5H ₂ O’a ait FTIR deseni	64
5.25. Hekzaboratta BO ₃ (a), BO ₄ grupları (b) ve Ca ile koordineli hekzaborat yapısı	65
5.26. CaB ₆ O ₁₀ .5H ₂ O’a ait DTA/TG/DTG eğrileri	66
5.27. CaB ₆ O ₁₀ .5H ₂ O’a ait SEM-SE mikrografı.....	67

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.28. $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 'a ait SEM-SE mikrografi-plaka kalınlıkları	67
5.29. $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 'ye ait aydınlık alan TEM görüntüsü.....	68
5.30. $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 'ye ait SAED deseni	69
5.31. $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 'nın 400°C 'de 1 saat ısıtılması sonucu elde edilen XRD deseni .	70
5.32. $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 'nın 900°C 'de 1 saat ısıtılması sonucu elde edilen XRD deseni .	70
5.33. $\text{CaB}_6\text{O}_{10}$ 'a ait aydınlık alan görüntüsü.....	71
5.34. $\text{CaB}_6\text{O}_{10}$ 'a ait SAED deseni.....	72
5.35. PVA60- $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ karışımını üzerinden 1200°C 'de 15 saat karbotermik indirgeme işlemi sonucu elde edilen tozun XRD deseni	73
5.36. Saf PVA15, PVA60 ve PVA130'a ait DTG eğrileri	77
5.37. PVA15- $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, PVA60- $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve PVA130- $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 'a ait DTG eğrileri	77
5.38. PVA15- $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, PVA60- $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve PVA130- $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ karışımlarının pirolizini takiben 1400°C 'de 6 saat karbotermik indirgeme ile üretilmiş tozlara ait XRD deseni	78
5.39. PVA60- $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ karışımının pirolizini takiben $1400, 1450$ ve 1500°C 'de 6 saat karbotermik indirgeme ile üretilmiş tozlara ait XRD deseni	80
5.40. PVA60- $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ karışımının pirolizini takiben 1450°C 'de 8, 10 ve 12 saat karbotermik indirgeme ile üretilmiş tozlara ait XRD deseni.....	81
5.41. PVA60- $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ karışımının pirolizini takiben 1400°C 'de 6 saat karbotermik indirgeme ile üretildikten sonra asit ile temizlenmiş (siyah-alt) ve temizlenmemiş tozlara ait XRD deseni	82
5.42. PVA-Borat sistemi üzerinden CaB_6 sentezi özet şeması.....	82
5.43. PVA60- $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ karışımının pirolizini takiben 1400°C 'de 6 saat karbotermik indirgeme ile üretildikten sonra asit ile temizlenmemiş tozlara ait SEM mikrografi ve EDS deseni.....	83
5.44. PVA60- $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ karışımının pirolizini takiben 1450°C 'de 12 saat karbotermik indirgeme ile üretilmiş tozlara ait SEM mikrografi	85
5.45. PVA60- $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ karışımının pirolizini takiben 1400°C 'de 12 saat karbotermik indirgeme ile üretildikten sonra asit ile temizlenmemiş tozlara ait SEM mikrografi ve EDS deseni	86
5.46. Ca-BA-M ve PVA-Borat sistemi üzerinden sentezlenen CaB_6 tozlarına ait XRD deseni	87

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.47. Ca-BA-M sisteminden sentezlenen CaB_6 'nın Rietveld yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen evre analizi	88
5.48. PVA-Borat sisteminden sentezlenen CaB_6 'nın Rietveld yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen evre analizi	89
5.49. BMCaC-3 (a) ve PVA60- $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (b) sisteminden sentezlenen CaB_6 tozlarının EDS analizi	90
5.50. Ca-BA-M Sisteminden Sentezlenen CaB_6 'ya ait aydınlık alan TEM görüntüsü	92
5.51. Ca-BA-M Sisteminden Sentezlenen CaB_6 'ya ait SAED deseni	92
5.52. PVA60- $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Sisteminden Sentezlenen CaB_6 'ya ait aydınlık alan TEM Görüntüsü	93
5.53. PVA60- $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Sisteminden Sentezlenen CaB_6 'ya ait SAED deseni	94

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Literatürden örnek çalışmalar ve üretilen ürünlerin özellikleri	8
3.1. Bilinen alkali metal borürlerin stokiometrilere	16
3.2. B ₄ C sentezi sırasında gerçekleşebilecek tepkimelerin termodinamik verileri.....	24
4.1. pH ayarlama denemelerinde kullanılan kimyasallar ve detaylar	30
4.2. Öncü malzemelere ilişkin detaylar	31
4.3. Kalsiyum borat sentezine ilişkin deney koşulları	33
4.4. PVA-CaB ₆ O ₁₀ .5H ₂ O sistemine ilişkin piroliz rejimi.....	35
5.1. Kalsiyum borat sentezine ilişkin deney koşulları	58
5.2. Karakteristik kırınım bantları ve konumları	65
5.3. Ergiyik akış indisi analizi	75
5.4. PVA60-CaB ₆ O ₁₀ .5H ₂ O karışımının pirolizini takiben 1400°C’de 6 saat (asit liçi öncesi) ve 1450°C’de 12 saat (asit liçi sonrası) karbotermik indirgeme ile üretilen tozlara ait EDS analizi	84
5.5. BMCaC-3 ve PVA60-CaB ₆ O ₁₀ .5H ₂ O sistemi üzerinden sentezlenen CaB ₆ tozlarına ait EDS analizi	90
5.6. BMCaC-3 ve PVA60-CaB ₆ O ₁₀ .5H ₂ O sistemi üzerinden sentezlenen CaB ₆ tozlarının parçacık boyut ve BET yüzey alanı analizi	91

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ**Simgeler****Açıklama**

μ	Mikron
$\text{\AA}$	Angstrom
M	Molar
θ	Theta
$^{\circ}$	Derece

Kısaltmalar**Açıklama**

XRD	X-Ray Kırınımı
EDS	Enerji Dağılım Spektrometresi
PVA	Polivinil Alkol
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi
STA	Eşzamanlı Isıl Analiz
DTG	Diferansiyel Termogravimetri
ICDD	Uluslararası Kırınım Veri Merkezi

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Türkiye, bor (B) rezervleri açısından oldukça zengin olmasına rağmen nitelikli bor ürünlerinin üretimi konusunda halen gelişme aşamasındadır. Bor ürünleri, endüstriyel alanda da sıklıkla kullanılan, katma değeri oldukça yüksek malzemelerdir. Bu nedenle yerli kaynakların kullanımıyla ve geleneksel yöntemlere göre daha düşük maliyetlerle üretilmiş bor temelli ürünler konusunda başarı sağlanması, Türkiye’de hem akademik hem de sektörel anlamda büyük önem taşımaktadır.

Metal hekzaborürler (MeB_6), kübik birim hücre içerisinde çok güçlü kovalent bağlar içerdikleri için yüksek ergime noktası, yüksek kimyasal kararlılık ve yüksek sertlik gibi refrakter özellikleri eşsiz biçimde sergilerler (Greenwood vd., 1966; Matkovich, 1977). MeB_6 ’ler içerisinde alkali hekzaborürlerin, düşük iş fonksiyonu ve ısıl genleşme katsayısına sahip olmalarıyla birlikte elektron kaynağı olarak ve termoelektrik malzemelerde kullanımları oldukça popülerdir (Freer, 1990). Özellikle kalsiyum hekzaborür (CaB_6), elektrokimyasal hücrelerde, manyezit ve karbon (C) esaslı tuğla üretiminde, bakırın elektriksel iletkenliğinde herhangi bir düşüş yaşatmaksızın deoksidasyon ajanı olarak ve pek çok endüstriyel antioksidan gerektiren alanda kullanılmaktadır (Kakiage vd., 2015; Balci vd., 2012). CaB_6 aynı zamanda bor uç ürünlerinin sentezinde başlangıç malzemesi olarak da kullanılabilir. Bu nedenle, endüstriyel anlamda da oldukça sık kullanılan bu malzemenin, geleneksel yöntemlere kıyasla daha düşük sıcaklıklarda ve küçük parçacık boyutunda yerli kaynaklardan üretilmesi büyük önem taşımaktadır.

Alkali hekzaborürlerin sentezi için pek çok yöntem kullanılıyorsa da, yöntemin verimi, hammadde ve yöntem maliyeti, tek seferde üretilen toz miktarı gibi faktörler nedeniyle bu yöntemlerin yalnızca birkaçı ticari anlamda ürün elde etmeye uygundur. Aynı zamanda; kullanılan yöntemler, son ürünlerdeki saflık, parçacık boyutu ve buna benzer özellikleri de etkilediğinden, yöntem seçimi oldukça önemlidir.

Metal halojenürlerden, elementel bor ve elementel metallere veya metal oksit ve elementel bor üzerinden sentez gibi yöntemler, başlangıç malzemelerinin oldukça pahalı olmasından dolayı sadece yüksek saflıkta ve laboratuvar ölçekli sentez amaçlandığı zaman

kullanılabilir yöntemlerdir. Bor oksitlerin kalsiyum veya magnezyum gibi indirgeyicilerle indirgenmesi de, sıkça kullanılan borür sentez yöntemlerinden biridir; fakat başlangıç malzemesinin saflığı ve parçacık boyutu, son ürünü de etkileyeceğinden, istenen koşullardaki elementel alkali metaller de yüksek maliyet yaratabilmektedir (Greenwood vd., 1966).

Hekzaborürlerin sıklıkla bor karbür ile indirgenerek üretildiği bilinmektedir. Bor karbür ile indirgemedede, yüksek indirgeme sıcaklıklarına gerek kalmadığından sistemdeki bor kaybı da azaldığı için bu yöntem oldukça avantajlı gibi gözüktse de, bor karbürün maliyeti oldukça yüksek olduğundan, hekzaborürün üretim maliyeti de artmaktadır (Akkoyunlu vd., 2011). Literatürde hekzaborürlerin düşük maliyetle sentezlenmesini hedef alan çalışmalar son zamanlarda yerinde oluşan B_4C üzerinden boro/karbotermik indirgeme (BKTİ) üzerine yoğunlaşmıştır.

BKTİ ile sentezlenen borürlere ilişkin çalışmalarda genellikle bor karbür doğrudan başlangıç malzemesi olarak kullanılmıştır. Borür sentezinde hammaddenin parçacık boyutu ve saflığının son ürünü doğrudan etkilediği bilindiğinden, bor karbürü ticari bir hammadde olarak kullanmadan önce parçacık boyutunu düşürmeye yönelik işlemler uygulanmıştır. Bu durum sentez sürecini uzatmakta ve öğütme süresi, öğütme hızı gibi ek değişkenler yaratmaktadır.

Literatür araştırması sonucunda, CaB_6 'ün senteziyle ilgili pek çok çalışma gerçekleştirildiği ve bu çalışmalar arasından en iyi sonuçların yine tüm hekzaborürlere benzer şekilde BKTİ ile elde edildiği görülmektedir. Yerli bir bor ve kalsiyum kaynağı olarak bilinen kolemanit cevheri ve koktan yola çıkılarak gerçekleştirilen çalışmada, hem indirgeme için yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulmuş, hem de kolemanit içerisindeki tüm safsızlıklar son ürüne de aktarılmıştır (Yildiz vd.; 2005). Bu çalışmada karbon kaynağı olarak doğrudan petrol koku kullanılmış olsa da, indirgemenin bor karbür üzerinden gerçekleştiği ifade edilmiştir. Hammaddeler arasındaki etkileşim alanını artırmak için gerçekleştirilen bir çalışmada ise, karbon kaynağı sisteme gaz evresinde ilave edildiğinde nano boyutlu CaB_6 sentezlenebilmişse de; verimin %16'yı geçmediği ve prosesin oldukça maliyetli olduğu belirtilmiştir (Akkoyunlu vd., 2011).

Genel olarak CaB_6 sentezinde, yerinde oluşan bor karbürün kalsiyum kaynağını indirgemesinin, diğer tekniklere göre daha avantajlı olduğu görülmektedir. CaB_6 sentezi için daha önce gerçekleştirilmiş çalışmalarda kok, aktif karbon, grafit vb. pek çok karbon kaynağı kullanılmış fakat; sistemde oluşan bor kayıpları ve arayüzey etkileşimlerinin istenilen düzeyde olmaması nedeniyle sistemde kalıntı karbon oluşumu, istenilen stokiometrinin elde edilememesi ya da tepkimenin düşük verimle gerçekleşmesi gibi problemler de yaşanmıştır. Arayüzey etkileşiminin artırılabilmesi için başlangıç malzemelerinin ergitilerek karıştırılması, jel sentezi gibi pek çok yöntem farklı çalışmalarda denenmiş ve olumlu sonuçlar elde edilmiştir (Zakharova vd., 2013). Buradan hareketle tezin ilk kısmını, CaB_6 sentezi için borat esterleri üzerinden BKTİ oluşturmaktadır. Bu sistemde, borik asitle ester yapma yeteneği nedeniyle borik asit titrasyonunda kullanılan D(-)-Manitol karbon kaynağı olarak seçilmiş ve borat esterleri üzerinden başlangıç malzemesi hazırlanarak sistemde B-O-C bağlarının mümkün olduğunca eşit dağılması ve dolayısıyla da etkileşim alanının artması sağlanmıştır. Kalsiyum kaynağı olarak sisteme ilave edilen CaCO_3 ile birlikte de kalsiyum içeren borat esterleri üzerinden BKTİ işlemi gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. Bu yöntemle, borür sentezinde en temel ve aşılması en zor problemlerden biri olan bor kaybı mümkün olduğunca azaltılmıştır.

Bor'u, kalsiyum kaynağının indirgenme sıcaklığına dek sistemde tutmak için en iyi yöntemlerden biri yerinde oluşan bor karbürün geçiş evresi olarak kullanılması olsa da, bor karbür oluşumunun minimum 1200°C 'lerde başlaması, bu sıcaklığa kadar oluşabilecek bor kaybını kaçınılmaz hale getirmektedir (Kakiage vd., 2012). Bor'un bu sıcaklığa dek sistemde tutulmasını sağlamak için geliştirilen yöntemler ise tezin ikinci kısmında, boratlar üzerinden sentez olarak çalışılmıştır.

Kalsiyum oksit (CaO), $\text{CaO-B}_2\text{O}_3$ evre çizgesinden de görülebileceği üzere bor oksitle (B_2O_3) pek çok farklı stokiometride boratlar oluşturabilmektedir. Bu boratların pek çoğu 1200°C 'ye kadar kararlı ve ergime noktaları düşük olmayan boratlardır. Fakat, doğal bir mineral olarak da bulunabilen kalsiyum hekzaborat hidratlar ($\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ve $x=4,5$), $\sim 1100^\circ\text{C}$ 'ye kadar kararlı olduklarından yarı-kararlı boratlar olarak bilinmektedir. Kalsiyum hekzaboratlar ($\text{CaB}_6\text{O}_{10}$), bor kaynağı olarak kullanıldıklarında bozunma sıcaklıklarına dek sistemdeki boru koruyacaklarından, sistemdeki karbon kaynağıyla eş dağılımlı karışmış ve yüksek temas alanına sahip bir karışım hazırlanabilirse, yerinde oluşan bor karbürün

kalsiyum kaynağını indirgeme veriminin de yüksek olacağı düşünülmüştür. Buradan hareketle karbon kaynağı olarak borik asitle etkileşimi yüksek olan ve düşük maliyetli, suda çözünebilen bir polimer olan PVA seçilmiştir. Hazırlanan PVA-CaB₆O₁₀.5H₂O karışımı toz haline getirildikten sonra piroliz edilerek eş dağılımlı karışmış karbon kaplı CaB₆O₁₀ tozu elde edilmiş ve bu tozlar üzerinden KTİ gerçekleştirilmiştir.

Buradan hareketle tez çalışması kapsamında yerli borik asit ve kalsiyum karbonat gibi düşük maliyetli hammaddeler ve karbon kaynağı olarak da zararsız, gıda maddelerinde bile sıkça kullanılan, yine düşük maliyetli D(-)-Manitol ve PVA kullanılarak iki farklı yöntemle, düşük sıcaklıklarda CaB₆ sentezi gerçekleştirilmiştir.

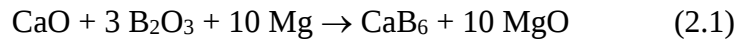


2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Alkali metal hekzaborürler arasından CaB_6 'ün sentezine yönelik literatürde yer alan çalışmaların bir kısmı, boro/karbotermik indirgemeye göre oldukça maliyetli ve endüstriyel sistemlere kolaylıkla uygulanamayacak niteliktedir.

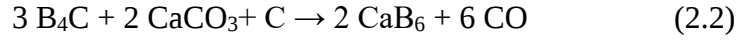
En sık rastlanan sentez yöntemlerinden ilki, elementel Ca ve B'nin katı hâl tepkimesidir. Bu tür sistemlerin dezavantajı, elementel bileşenlerin üretiminin pahalı olmasıdır (Brotherton ve Steinberg, 1970). CaO-B ya da $\text{Ca-B}_2\text{O}_3$ karışımlarının indirgenmesi de yaygın olarak çalışılan yöntemler olmasına rağmen, elementel B ve Ca'nın pahalı olması, bu teknikleri de sadece laboratuvar ölçeğinde uygulanabilir hale getirmektedir (Balci vd., 2012).

CaB_6 sentezinde, B_2O_3 'ün, Ca veya Mg ile indirgenmesi, yani, kalsiyotermik ve magnezyotermik yöntem, ticari toz sentezi için de tercih edilen yöntemlere örnek olarak verilebilir (Huang vd., 2010; Wang ve Jin, 2011). Bu yöntemlerle gerçekleştirilen tepkimede, sistemde indirgeyici rol oynayan metalin borat veya oksidinin borürden kolay uzaklaştırılabilmesi önemlidir. Magnezyotermik indirgeme yöntemiyle sentezlenen CaB_6 için sentetik olarak üretilen $\text{CaB}_6\text{O}_{10}$, B ve Ca kaynağı olarak kullanıldığında başarılı sonuçlar vermiştir (Huang vd., 2010). Sentezlenen CaB_6 'nın % 5 oranında safsızlık içermesi nedeniyle bu yöntem çok yüksek saflık gerektirmeyen refrakter sanayi uygulamaları için uygundur. Mg'un indirgeyici olarak kullanıldığı yöntemde kimyasal tepkime tepkimesi aşağıdaki gibi (Tepkime 2.1) yazılabilir.



Çok miktarda toz üretimine olanak tanıyan kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi de, hammadde olarak elemental Mg gibi metalik malzemeler kullanıldığından maliyetli olabilmektedir.

Günümüzde en sık kullanılan ve ticari toz sentezine de olanak sağlayan sentez tekniği Tepkime 2.2’de verilen BKTİ’dir (Zheng vd., 2001; Zhang vd., 2006; Lin vd., 2009).



BKTİ için öncelikle oldukça pahalı bir hammadde olan B_4C ’ye ihtiyaç vardır. Bununla beraber BKTİ ile borür sentezi ile ilgili çalışmalar, son ürün ile kullanılan B_4C ’nin parçacık boyutu arasında doğru orantılı bir ilişki olduğunu göstermektedir (Zheng vd., 2001; Lin vd., 2009).

CaB_6 ’nın karbotermik indirgeme yöntemiyle sentezine ilişkin gerçekleştirilen çalışmalarda aktif karbon ve grafit gibi karbon kaynakları kullanıldığında, karbotermik indirgeme işlemi için gereken yüksek sıcaklıkların bor kaybını da artırmasından dolayı, son ürünün yüksek miktarda karbon kalıntısı taşıdığı görülmektedir (Hadian ve Bigdeloo, 2008).

Karbotermik indirgemedede hammaddelerin sistemdeki boru yapıda tutacak kadar eş dağılımlı karışmış ve yüksek yüzey alanına sahip olması gerektiğinden, karbotermik indirgeme verimini yükseltmek için hammaddelerin karbon kaynağı gazla kaplanması konusunda çeşitli çalışmalar mevcuttur. Öte yandan, karbon kaynağı olarak gaz ürünlerin kullanımının da, sistemin tümünü indirgemek için yeterli olmadığı, gaz kullanımının maliyetli olduğu ve son ürün veriminin %16’yı geçmediği de bilinmektedir (Akkoyunlu vd., 2011).

Gerçekleştirilen çalışmalara bakıldığında, CaB_6 senteziyle ilgili denenmiş pek çok yöntem içerisinde, en başarılı yöntemin BKTİ olduğu görülmekte; fakat bu yöntemin veriminin, hammaddelerin temas alanlarıyla sınırlı olması nedeniyle nano boyutlu tozların sentezlenmesine olanak vermediği, son ürün parçacık boyut dağılımının geniş olduğu ve indirgemenin başarıyla tamamlanması için yüksek tepkime sıcaklığı ve uzun tepkime sürelerine ihtiyaç duyulduğu bilinmektedir. Bununla birlikte, indirgeme sonucunda son ürün içerisinde hammaddelerin birbirleriyle tepkimeye girmesiyle oluşan kalıntı ara evreler bulunabilmektedir. Bu safsızlıkların borürlerden ayrılması için ekstra öğütme ve asitle yıkama aşamaları gerekli olmaktadır. Buradan hareketle, BKTİ sistemlerinde hammadde

olarak kullanılan B_4C 'ün özellikleri büyük önem taşıdığından, Ca kaynağını yerinde oluşan B_4C 'ün, oluşumunu takiben indirgemesiyle, indirgeme veriminin artırılacağı düşünülmüştür ve bu düşünce, tezin temel motivasyonunu oluşturmaktadır.

B_4C sentezi için kendine has avantaj ve dezavantajları bulunan pek çok yöntem mevcutsa da genel olarak en sık kullanılan yöntemler elementlerinden sentez, kimyasal buhar biriktirme, karbotermik-magnezyotermik indirgeme ve son zamanlarda sıkça kullanılan polimerik öncülerden sentezdir (Suri vd., 2010; Thevenot, 1991; Bouchacourt ve Thevenot, 1981).

Polimerik öncülerden sentez yöntemi, moleküler yapıda eş dağılımlı karışmış B-O-C bağlarının oluşumuna olanak sağlayarak B_4C oluşum sıcaklığını, oluşan geniş yüzey-aktif alan ve yüksek reaktivite sayesinde düşürmekte ve böylece sistemde bor kaybından kaynaklanan kalıntı karbon miktarını önemli ölçüde azaltmaktadır. Ayrıca, öncü malzemenin içindeki C/ B_2O_3 oranının ayarlanabilmesi ve genel olarak polyol ve borik asitten oluşan öncü malzemenin düşük maliyetli olması ve kolay hazırlanması gibi sebepler nedeniyle diğer yöntemlere göre daha avantajlı olduğu için öne çıkmaktadır (Sneddon vd., 1991; Rao vd., 2009).

Polimerik öncülerin hammadde olarak kullanıldığı indirgeme temelli sentezlerde sorun, öncü malzemenin, üretimi hedeflenen B_4C içindeki C miktarından fazla C içermesidir. Öncü malzemelerin sentezini takiben havada gerçekleştirilebilecek piroliz sonrası, piroliz sıcaklığı ve süresine bağlı olarak C/ B_2O_3 oranı ayarlanabildiğinden istenilen C içeriğine sahip B_4C sentezi gerçekleştirilebilmektedir (Kakiage vd., 2012).

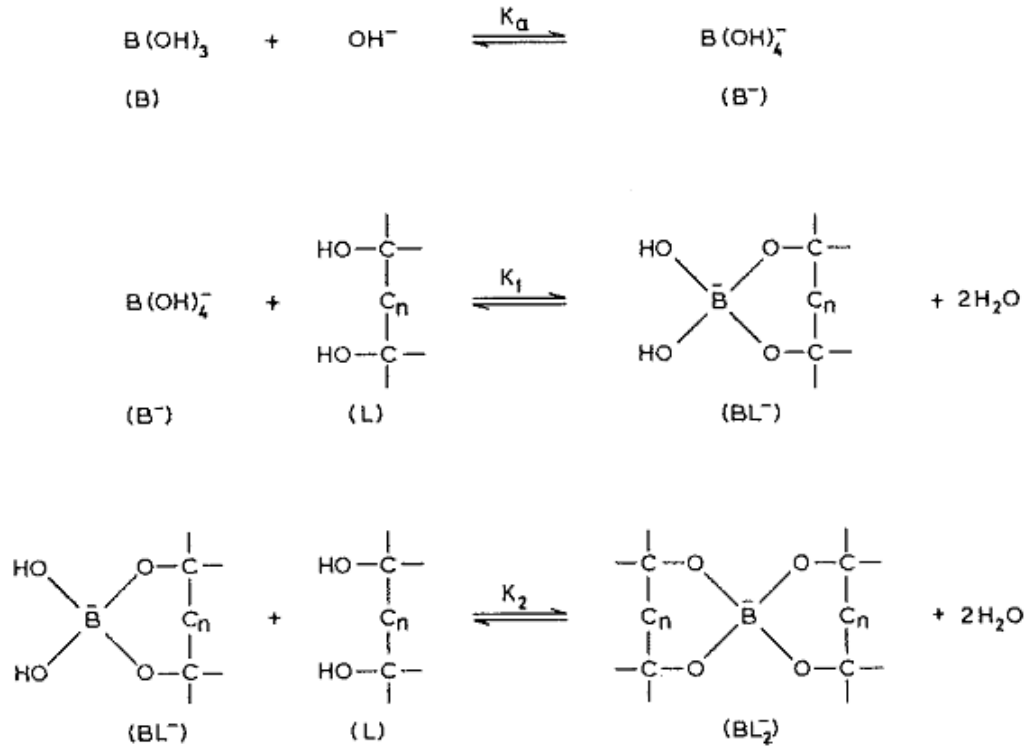
Çizelge 2.1'de literatürde şimdiye dek polimerik öncülerden yola çıkılarak gerçekleştirilen karbotermik indirgeme prosesine ilişkin detaylar ve sentezlenen B_4C tozlarına ait özellikler verilmektedir.

Çizelge 2.1 Literatürden örnek çalışmalar ve üretilen ürünlerin özellikleri.

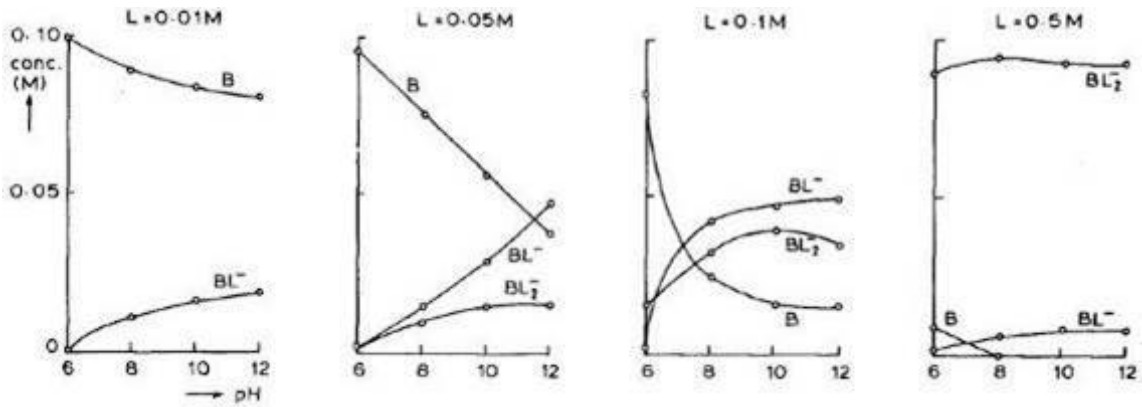
Öncü Malzeme İçeriği	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	Atmosfer	Ürün	Referans
H ₃ BO ₃ + PVA	400-800	3	Hava	B ₄ C+H ₃ BO ₃	(Mondal ve Banthia, 2005)
H ₃ BO ₃ + C ₆ H ₈ O ₇ (Sitrik Asit)	1450	2	Vakum	B ₄ C+%11.1 C	(Sinha vd., 2002)
H ₃ BO ₃ + C ₆ H ₈ O ₇ (Sitrik Asit)	1500	3.5	Vakum	B ₄ C+%2.38 C	(Hadian ve Bigdeloo, 2008)
H ₃ BO ₃ + C ₆ H ₁₄ O ₆ (Manitol)	1250	5	Ar	B ₄ C+C	(Kakiage vd., 2012)
H ₃ BO ₃ + C ₆ H ₁₂ O ₆ (Glukoz)	1400	1	Ar	B ₄ C	(Sudoh vd., 2007)
B ₂ O ₃ + C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (Sükroz)	1500	3	Ar	B ₄ C+%3.5 C	(Pilladi vd., 2012)
H ₃ BO ₃ + C ₃ H ₈ O ₃ (Gliserin)+ C ₄ H ₆ O ₆ (Tartarik Asit)	1250	5	Ar	B ₄ C	(Kakiage vd., 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	Ar	B ₄ C+C	(Zakharova vd., 2013)
H ₃ BO ₃ + C ₂₇ H ₄₈ O ₂₀ (Nişasta) ve %30 fazla H ₃ BO ₃	1550	1	Ar	B ₄ C+C	(Zakharova vd., 2013)
H ₃ BO ₃ + C ₇ H ₈ O ₂ (fenol formaldehit) ve %100 fazla H ₃ BO ₃	1550	1	Ar	B ₄ C+C	(Zakharova vd., 2013)

Buradan da görüleceği üzere, geleneksel karbotermik indirgeme yöntemine kıyasla oldukça düşük sıcaklık ve sürelerde PVA, $((C_4H_6O_2)_n)$, gliserin $C_3H_8O_3$, sükröz $(C_{12}H_{22}O_{11})$, glikoz $(C_6H_{12}O_6)$, manitol $(C_6H_{14}O_6)$ sitrik asit $(C_6H_8O_7)$, gibi polyollerin kullanımıyla, öncü malzeme hazırlama tekniğine bağlı olarak istenilen C/B_2O_3 değeri ayarlanarak B_4C sentezi pek çok farklı çalışmayla gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemde yapı içerisindeki B_2O_3 ve C kaynaklarının dağılımı, H_3BO_3 ve polyol arasında oluşan bağlarla yönetilir ve bu dağılım, C/B_2O_3 oranından büyük ölçüde etkilenir (Kakiage vd., 2012)

Borik asit, alkollerle yoğunlaşma tepkimesine girerek $B(OR)_3$ tipi ortoborat ve $B_3O_3(OR)_3$ tipi kompleks metaborat esterleri oluşturmaktadır ve ester yapısı, B_4C oluşumu için mümkün olan en eş dağılımlı karışmış B-O-C yapısını sağladığından öncü malzeme olarak borat esterleri oldukça kullanışlıdır. Borik asit titrasyonunda kullanılan gliserol, manitol, sorbitol gibi alkoller, borik asit ile 1-2, 1-3 dioller ve polihidroksiller gibi kararlı kompleksler oluşturdıklarından, bu alkoller borat esterlerin oluşumu için oldukça uygundur (Makkee vd., 1985). Özellikle manitol, 6 C içeren yapısıyla yüksek pH değerlerinde, borik asitle zincirindeki 3'üncü ve 4'üncü C üzerinden bağlandığından, bor titrasyonunda sıkça kullanılan ve bor ile organik bileşik yapma eğilimi en yüksek olan alkoldür. Yüksek borat derişikliği durumu ve yüksek pH değerlerinde LB^- , LB_2^{-2} ve LB_3^{-3} yapısında bileşikler oluşurken, düşük borat derişikliği durumunda LB^- , L_2B^- esterleri oluşur (Şekil 2.2 ve Şekil 2.3). LB^- , L_2B^- formundaki esterler üzerinden gerçekleştirilecek B_4C sentezi süresince bor kaybının daha düşük olacağı düşünülse de, bu sistemlerdeki fazla C yapıdan piroliz işlemiyle uzaklaştırılamamaktadır (Yılmaz vd., 2016). Bu nedenle mümkün olan en yüksek B konstantrasyonunda, B'un B-O-C bağı oluşumuna katılabileceği ester formu olan LB_2^{-2} formundaki esterler hedeflenmiştir.

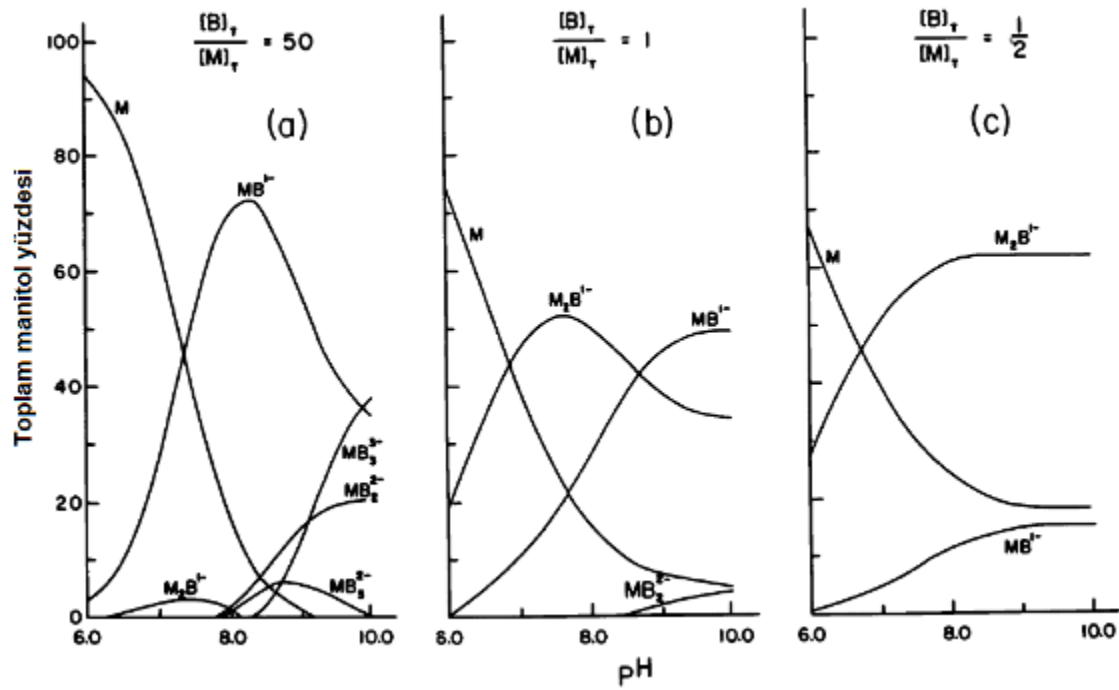


Şekil 2.1. Borik asit ve diol yapısının siklik ester oluşum mekanizması (Makkee vd., 1985).



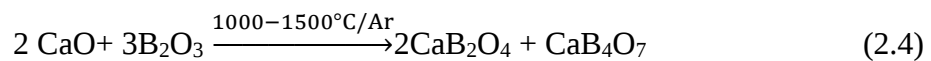
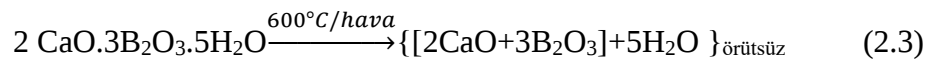
Şekil 2.2. Esterifikasyon tepkimesinde pH ve manitol derişiminin ester tipi üzerindeki Etkisi (0,1 M borik asit, 25 °C, L : manitol) (Makkee vd., 1985).

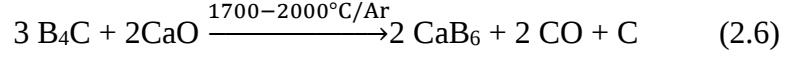
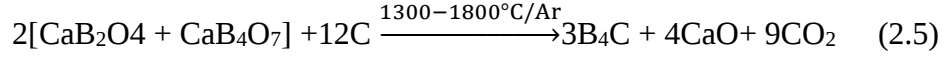
Yapılan çalışmalarda borik asit ve manitol, B-O-C bağları içeren öncülerin hazırlanmasında kullanılmış ve B₄C başarıyla sentezlenmiştir. En iyi sonuçlar, esterifikasyon üzerinden sentezde, gerekli oranda başlangıç maddeleriyle ve 400°C'deki (3 saat - hava) piroliz yardımıyla 1250°C'de (3 saat-Ar), karbotermik indirgeme üzerinden sentezde ise gerekli oranda başlangıç maddeleriyle 1300°C'de (5 saat-Ar) gerçekleştirilmiştir (Kakiage vd., 2012)



Şekil 2.3. Esterifikasyon tepkimesinde pH ve borat/manitol oranının ester tipi üzerindeki etkisi (Montgomery, 1973).

CaB₆'nın BKTİ ile sentezlenmesinde B₄C'nin yerinde oluşumu üzerine literatürde yer alan bir başka kaynak da, yerli bir hammadde olan kolemanit ve petrol koku ile gerçekleştirilen sentez çalışmasıdır ve bu çalışmada indirgemenin B₄C üzerinden gerçekleştirildiği belirtilmiştir (Yıldız vd., 2005).





Kolemanit, petrol koku ilavesiyle B_4C oluşumunu kendi içerisinde tetiklediği için CaB_6 üretimi için uygun gözükse de cevher içerisindeki tüm safsızlıklar ürüne taşındığından yüksek saflıkta borür elde edilememiş ve elde edilen boratlar, kararlı yapıda olduğundan yüksek sıcaklıklarda ancak indirgenebilmiştir. Bu da proses sıcaklığının yükselmesine ve maliyetin artmasına neden olmuştur. Buradan hareketle, daha düşük sıcaklıklarda indirgenebilen boratların moleküler düzeyde karbon kaynağıyla bir araya gelerek gerçekleştirilebilecek bir indirgeme işleminin oldukça yüksek verimli olacağı düşünülerek, tezin ikinci kısmı olan yarı-kararlı hekzaboratlar üzerinden BKTİ gerçekleştirilmesi kararlaştırılmıştır. Boratlar içerisinde $\text{CaB}_6\text{O}_{10}$ 'nın $\sim 1100^\circ\text{C}$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda bozunduğu bilindiğinden (Yılmaz vd., 2017) Ca ve B kaynağı olarak hekzaboratların kullanımı mantıklı görünmektedir. Karbon kaynağı olarak ise boratlarla kolay bağ yapan bir polyol arayışına girildiğinde, ergime noktası düşük, kolay işlenebilen, karbotermik indirgeme tepkimelerinde başarı sağlamış polimerler arasından PVA (polivinil alkol), ucuz ve zararsız bir polimer olması nedeniyle tercih edilse de, PVA kullanımındaki asıl motivasyon, borik asit-PVA sistemlerinde borik asidin PVA için çapraz bağlayıcı ajan görevi görmesidir (Yıldız, 2013).

3. TEORİK BİLGİ

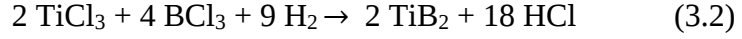
3.1. Borürler ve Özellikleri

Borürler kimyasal olarak aktif olmayan yapıları ve refrakter özelliklerine ek olarak üstün fiziksel özellikler göstermeleri nedeniyle, ileri teknoloji seramikleri arasında üzerinde sıkça çalışılan malzeme gruplarından birini oluşturmaktadırlar. Pek çok farklı stokiyometrilere oluşturmalarına rağmen genellikle ana grup ve aktinit-lantanit grubu elementlerin borürleri bor açısından zengin, geçiş elementlerinin borürleri ise borürü oluşturan diğer element açısından zengin borür stokiyometrilere oluşturmaları (Samsonov, 1964; Greenwood, vd., 1966). Bazı istisnaların varlığıyla beraber, özellikle geçiş metallerinin yüksek buharlaşma ısısı, yüksek iyonizasyon potansiyelleri ve kısmi olarak boş olan d orbitallerinin varlığı nedeniyle, geçiş metali açısından zengin borür stokiyometrilere oluşturduğu bilinmektedir (Greenwood vd., 1966). Borürler, bora eşlik eden elementin cinsi, periyodik tabloda ait olduğu element ailesi, borürün stokiyometrisi ve kafes yapısı gibi pek çok özelliğine bakılarak sınıflandırılabilirler (Kiesling, 1951; Samsonov ve Serebryakova, 1978).

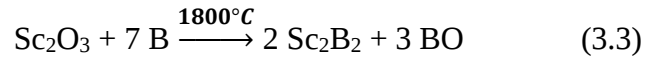
Borürlerin üretim yöntemlerine bakıldığında, elementlerin bor ile doğrudan tepkimesi en çok kullanılan yöntemlerden biridir. Ürünün saflığı, kullanılan metalin saflığına bağlıdır. Krozenin sisteme taşıyacağı safsızlıklar da göz önünde bulundurulduğunda, en çok kullanılan kroze malzemesi oldukça yüksek bir maliyete neden olan bor nitrür (BN) krozelerdir. Bu yöntemde her iki bileşen de bir miktar uçuculuğa sahip olduğundan, son üründe istenilen stokiyometriyi yakalamak oldukça zordur.

Elementlerin bor ile doğrudan tepkimesi, diğer yöntemlere göre düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilse de (Tepkime 3.1), kullanılan elementlerin pahalı olmasından dolayı maliyetli bir teknik olarak karşımıza çıkmaktadır. Son üründe çok yüksek saflıklar istenildiğinde, halojenürlerin pirolizi üzerinden (Tepkime 3.2) hidrojen atmosferi altında sentez gerçekleştirilebilmektedir (Greenwood vd., 1966; Ji vd., 2011).



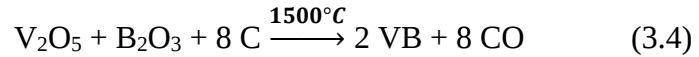


Metal oksitlerin elementel bor ile indirgenmesi de borürlerin sentezinde sıkça kullanılan yöntemlerden biridir. Oksitli bileşenlerin oksijeni bor ile birleşerek uçucu alt oksitleri oluşturur ve oksijen yapıdan ayrılır. Geriye kalan bor da, oksijenden ayrılan metalle birleşerek borürü oluşturur. Sistemdeki borun bir kısmının oksijeni yapıdan uzaklaştırması nedeniyle yöntem çok verimli değildir ve oldukça yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir (Kirillova vd., 2000).



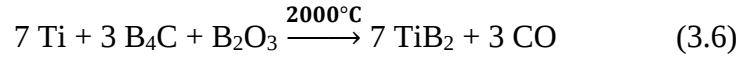
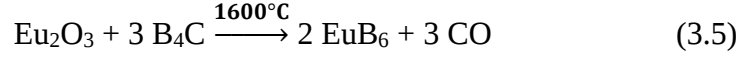
Lantanit ve alkali metaller hammadde olarak kullanıldığında, saf borür sentezi için elektroliz en uygun yöntemlerden birisidir. Metal oksit, bor oksit ya da boraks, alkali metal halojenürler veya floroboratların flaks ile birlikte karıştırılmasıyla elektroliz işleminin hammaddeleri olarak kullanılabilir. Fakat elektroliz sonucu elde edilen ürünler pek çok evre içerebilir ve genellikle ürün içerisinde elementel bor ve karbon da bulunur. Flotasyon işlemleriyle istenmeyen evreler büyük ölçüde yapıdan uzaklaştırılsa da, elementel borun sistemden ayrılması oldukça zordur (Angappan vd., 2014; Amalajyothi vd., 2008; Angappan vd., 2011).

Metal oksit ve bor oksit karışımlarının karbon kullanılarak indirgenmesiyle de metal borürler elde edilebilmektedir. Ancak bor kayıpları nedeniyle bu yöntemden yüksek verim elde edilememektedir (Yildiz vd., 2005; Emrullahoglu vd., 2017; Karasev, 1973)



Bor oksit ve borürü oluşturmak istenilen metalin karıştırılarak ısıtılmasıyla metal borürler sentezlenebilse de, elementel metallerin maliyetinin yüksek olması ve son ürünün çok miktarda tepkimeye girmemiş metal oksit içermesinden dolayı sık tercih edilen yöntemlerden biri değildir (Balci vd., 2012).

Bor karbür ile indirgeme, bor karbürün bor kaynağı olarak kullanılarak metal oksitleri indirgemesi temeline dayanan bir yöntemdir. Sistemdeki oksijenin tamamen yapıdan uzaklaştırılması için ekstra karbon veya bor oksit kullanılması gerekebilir.



Son zamanlarda hammadde olarak kullanılan bor karbürün yerinde senteziyle boro/karbotermik tepkime sıcaklığı önemli ölçüde düşürülmüş ve elde edilen borürün saflık ve parçacık boyutu gibi özellikleri, diğer yöntemler kullanılarak elde edilemeyecek kadar iyileştirilmiştir (Yılmaz vd., 2016; Yılmaz vd., 2017).

Borür sentezi için yukarıda örnekleri verilen yöntemler dışında da pek çok yöntem mevcuttur. Metal tuzlarının sulu çözeltileri ve metal bor hidrürlerin kullanımıyla gerçekleştirilen sentez yöntemleri, kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık yanma sentezi başta olmak üzere, son ürünün ve kullanılacak hammaddenin özelliğine ve elde edilmesi istenilen borürün saflık düzeyine bağlı olarak çok çeşitli teknikler uygulanabilir (Wang ve Jin, 2011; Yuan vd., 2011; Lihong vd., 2014; Wei vd., 2015; Zhang vd., 2009; Dou vd., 2011; Mishra ve Pathak, 2009).

3.1.1. Alkali metal borürler

Alkali metal borürler, bor elementinin periyodik tablonun IIA grubundaki alkali metallerle oluşturdukları borürlerdir. Genellikle hekzaborür stokiyometrisi sergileseler de, farklı stokiyometrilere de görülebilirler (Çizelge 3.1) (Greenwood vd., 1966).

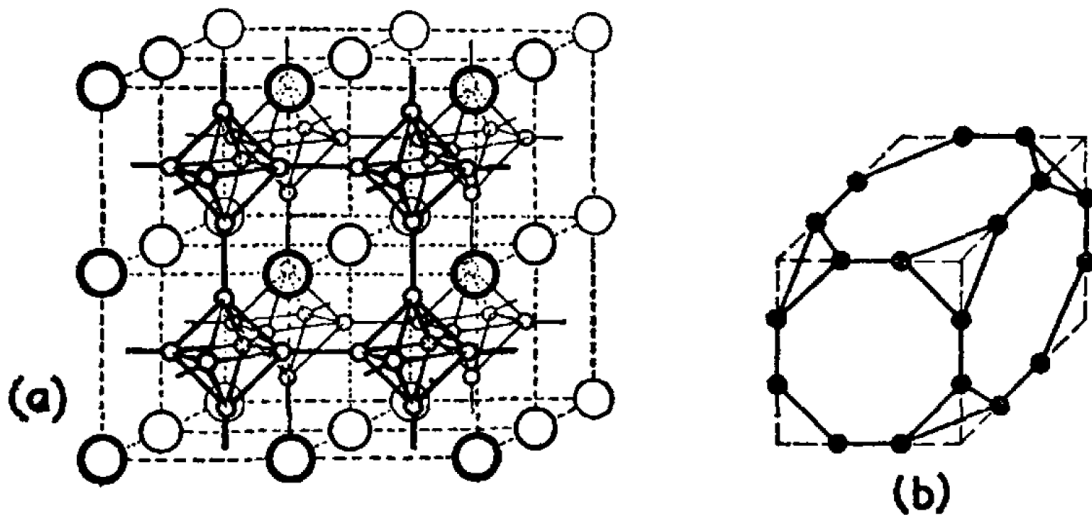
Alkali metal borürler, düşük yoğunlukları, yüksek kimyasal kararlılıkları, yüksek ergime noktaları, yüksek sertlik ve elastiklik modülü değeri, düşük ısıl genleşme katsayısı gibi önemli özellikleri nedeniyle sık kullanılan borürlerdendir (Matkovich, 1977; Takeda vd., 2002; Takeda vd., 2006; Amin vd., 2009; Chen vd., 2004).

Alkali metal borürler özellikle yüksek sıcaklık yalıtım malzemeleri, termoelektrik malzemeler, nükleer mühendislik uygulamalarında kullanılırlar (Matkovich, 1977; Takeda vd., 2002; Takeda vd., 2006; Amin vd., 2009; Chen vd., 2004).

Alkali metal hekzaborürler (Şekil 3.1.a), 8 adet borür oktahedrası arasında kalan alkali metal atomundan oluşur ve bu alkali metal atomları 3 boyutlu sistemde alkali metal ağı (Şekil 3.1.b) ve borür oktahedralarıyla tekrarlanarak kübik kafesi oluşturur (Greenwood vd., 1966). Küçük dairelerin oluşturduğu oktahedrarlar bor atomlarının yerleşimini, büyük daireler ise alkali metal atomlarını ifade etmektedir.

Çizelge 3.1. Bilinen alkali metal borürlerin stokiyometrilere

Metal	Me ₂ B	MeB ₂	MeB ₄	MeB ₆	MeB ₁₂
Be	+	+		+	+
Mg		+	+	+	
Ca			+	+	
Sr				+	
Ba				+	



Şekil 3.1. a) MeB₆ yapısının, b) MeB₆ içinde alkali metal ağı (Greenwood vd., 1966).

CaB₆, magnezya-karbon tuğla endüstrisinde ve bakır üretiminde bakırın iletkenliğini düşürmeden iyi bir deoksidasyon ajanı olarak, refrakter sektöründe saflaştırma ve tane küçültme amaçlı olarak sıkça kullanılmaktadır. Bununla birlikte CaB₆, yapısal seramik-aşındırıcı takım uygulamalarında iyi sonuçlar sergilediğinden, konvertör refrakter sistemlerinde aşınma dayanımını geliştirmeye yardımcı olarak da kullanılması nedeniyle son yılların en popüler ticari alkali metal hekzaborürlerindendir (Balci vd., 2012; Matkovich, 1977; Matsushita ve Komarneni, 1999; Angappan vd., 2011; Zheng vd., 2004).

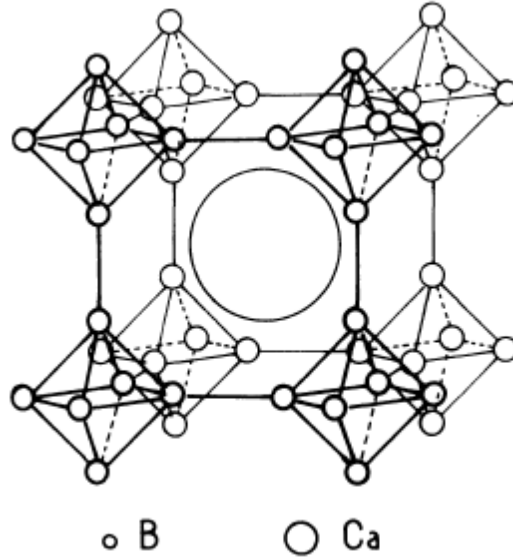
3.1.1.1. CaB₆

Genel özellikleri itibariyle CaB₆, ileri teknoloji seramikleri-borürler grubuna aittir ve yeni teknoloji sistemlerinde gelecek vaat eden önemli bir borürdür. CaB₆, yüksek ergime noktası (2235 °C), düşük yoğunluk (2.45 g/cm³), yüksek mikro-sertlik (27 GPa), yüksek elektrik iletkenliği (Bant aralığı: 0.8±0.1 eV) ve yüksek kimyasal kararlılık gibi özelliklere sahiptir (Matkovich, 1977; Matsushita ve Komarneni, 1999).

CaB₆, düşük iş fonksiyonu, özgül direnci, özgül ferromanyetik ve yarı-iletkenlik özellikleri nedeniyle, termoelektrik malzemeler başta olmak üzere başta elektronik ve refrakter endüstrisinde olmak üzere, pek çok ticari alanda sıkça kullanılmaktadır (Angappan vd., 2011; Matkovich, 1977; Koc vd., 2015; Akkoyunlu vd., 2011).

CaB₆ yapısındaki kübik hekzaborürler ilk kez 1897 yılında Moissan ve Williams tarafından keşfedilmiş, sonrasında Andrieux tarafından 1929 yılında bu yapıdaki hekzaborürlere ait genel bir sentez yöntemi geliştirildiği bildirilmiştir (Moissan ve Williams, 1897; Andrieux, 1929). CaB₆ kafes yapısı ile ilgili ilk çalışmalar Von Stackelberg ve Neumann tarafından 1932'de gerçekleştirildiyse de, sonrasında çeşitli araştırmacılar tarafından kafes yapısı detaylı şekilde incelenmiştir (Stackelberg ve Neumann, 1932). Üç boyutlu bor atomlarından oluşan oktahedron kafesinde bor atomu, B₆ oktahedronunun en tepe noktasına yerleştğinde beşli koordinasyona sahiptir; aynı oktahedradaki diğer bor atomlarıyla dört bağ yapar ve beşincisi oktahedranın A4 eksenlerinden biri boyunca yönelir (Robert, 1990). Yapıya üç boyut özelliği kazandıran bu beşinci bağıdır. B₆ oktahedrasına sahip borca zengin borürler CaB₆-tipi hekzaborürler ve ThB₄- tipi tetraborürler olmak üzere iki grupta sınıflandırılabilir (Etourneau vd., 1977).

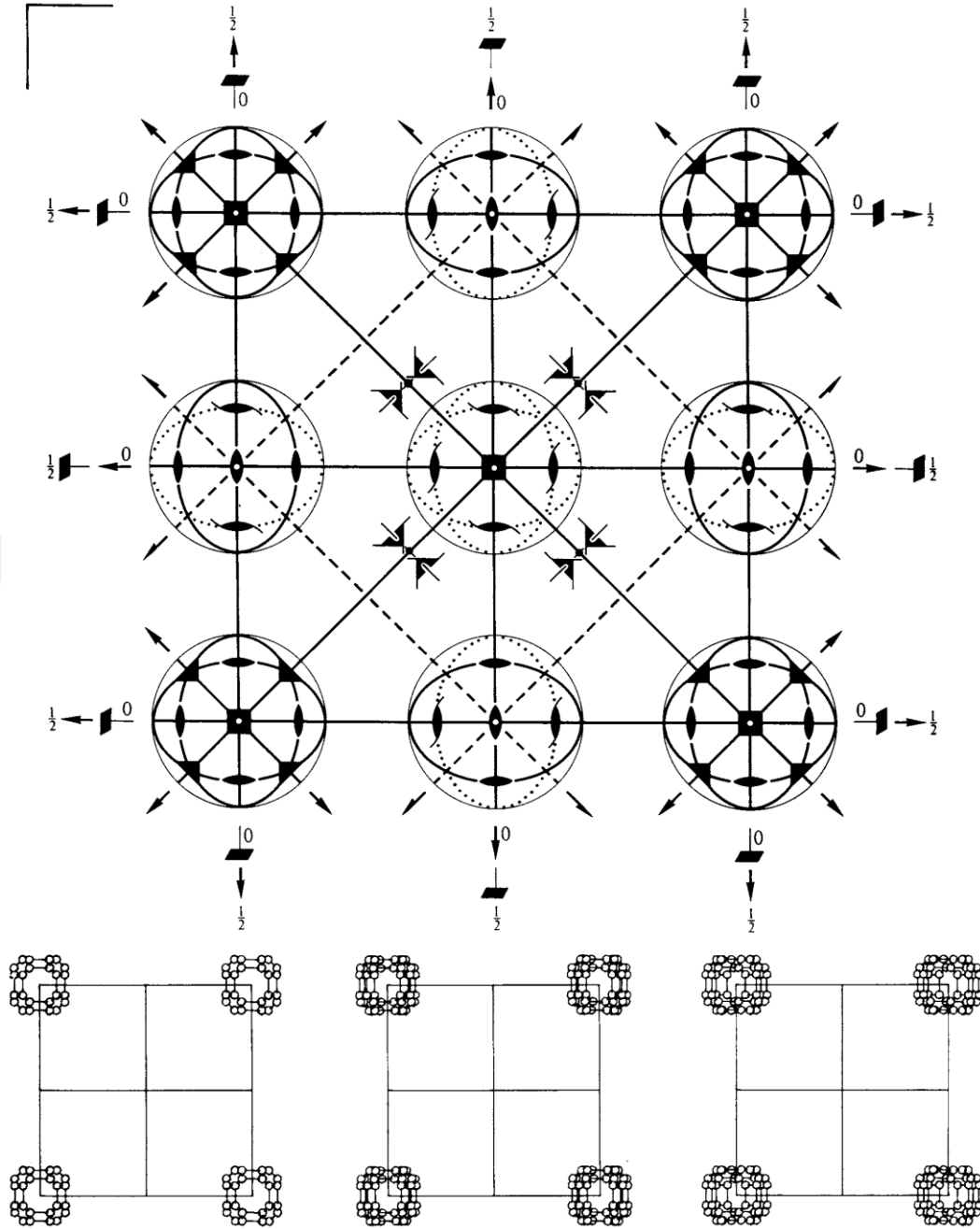
CaB_6 sistemi ise B_6 oktahedralarının $6f$ ($1/2, 1/2, z$) şeklinde kafes köşelerine, Ca atomunun ise kafesin tam ortasına $1a$ ($0, 0, 0$) yerleştiği bir kübik yapıyla temsil edilir (Şekil 3.2). Bu sistem, oktahedranın kenarlarında ve oktahedraların arasında olmak üzere iki çeşit B-B bağına sahiptir (Chen vd., 2004).



Şekil 3.2. CaB_6 kafes yapısı (Etourneau vd., 1977)

CaB_6 sistemi basit kafes tipinde, x, y ve z eksenleri boyunca ayna simetrisine sahip, hacim köşegeni boyunca 3'lü roto-inversiyon simetrisine sahip ve son olarak yüzey köşegenleri boyunca ayna simetrisi içeren 221 numaralı $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ uzay grubuna aittir (Hahn, 2005)(Şekil 3.3).

Yapı kusurları, safsızlıklar, üretim yönteminden kaynaklanan tercihli yönlenme gibi durumların hekzaborürlerin kafes sabitini B-B bağ uzunluklarını değiştirdiği bilinmektedir (Ripplinger vd., 1997; Chen vd., 2004; Monnier ve Delley, 2001). Bu nedenle hekzaborürlerin kristallografik özelliklerinin belirtildiği pek çok çalışmada, pek çok farklı değer görülebilmektedir. Böylelikle güvenilir veri bankalarından elde edilen cif dosyalarının yapısal inceleme çalışmalarında bire bir referans teşkil etmedeki başarısı azalabilmektedir.



Şekil 3.3. CaB_6 sisteminin dâhil olduğu $Pm\bar{3}m$ uzay grubu (Hahn 2005) (Orijin $m\bar{3}m$)

Hekzaborürlerin kristallografik verilerine bakıldığında, katyonik kusurlardan ileri gelen stokiyometri uyumsuzlukları ve bu eş dağılımlı olmayan stokiyometri sisteminin yol açtığı kristallografik yapı farklılıkları gözlenmektedir. Buna bağlı olarak kafes sabitleri değişmekte ve borür sistemlerinin evre analizinde farklılıklar meydana gelmektedir.

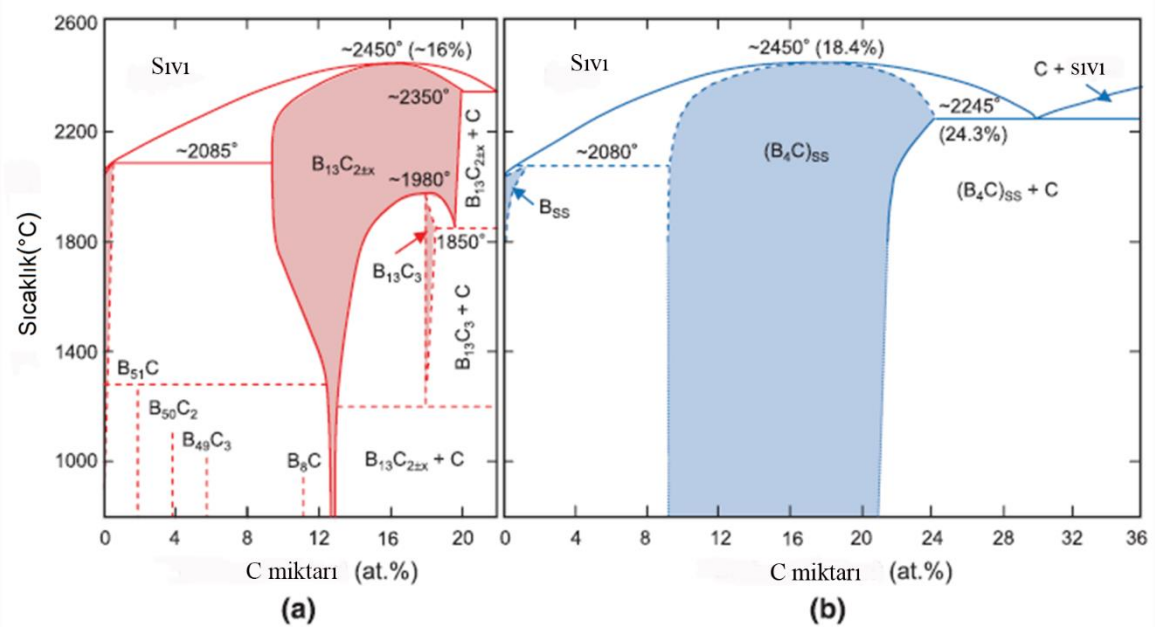
CaB_6 'nın ICDD'den elde edilebilen cif dosyalarında kafes sabitleri 4,145, 4,15, 4,1514, 4,13402 Å olarak verilmiştir. Literatürde ise teorik ve deneysel olarak belirlenen kafes sabitleri sırasıyla 4,10 ve 4,1525 Å olarak bildirilmiştir (Ripplinger vd., 1997).

Bununla birlikte hekzaborürün oktahedrasındaki B-B bağ uzunluklarının farklı yöntemlerle elde edilen ve teorik olarak hesaplanan sistemlerdeki varyasyonu da sistemin karmaşıklığını ortaya koymakta ve üretim yönteminin önemini öne çıkarmaktadır. Bu noktada sentezlenen hekzaborürü doğru analiz etmek önem taşımaktadır.

CaB_6 'nın BKTİ üzerinden sentezi, Ca kaynağı oksit veya karbonat evresinin, sistemdeki B_4C ile indirgenmesi temeline dayanmaktadır (Tepkime 2.2). Bu tepkimeye göre sistemdeki B_4C ne kadar küçük parçacık boyutuna sahip olursa, CaB_6 da o kadar ince yapılı olarak elde edilebilmektedir. Aynı zamanda sistemdeki bor kaybı nedeniyle oluşan kalıntı karbon, elde edilen CaB_6 'nın saflığının düşmesine neden olmaktadır. Bu nedenle tepkimeye göre sisteme eklenmesi gereken karbon miktarı, son ürünlerdeki safsızlığı engellemek için çok büyük önem taşımaktadır. Buradan hareketle, yerinde sentezlenmiş B_4C , hem sisteme ekstradan karbon ekleme adımını ortadan kaldıracağı, hem de ince taneli olarak sentezlenebileceği için, CaB_6 'nın da ince taneli ve saf olmasını sağlayacaktır. Bu nedenle, tez kapsamında B_4C 'ün yerinde sentezlenmesi üzerine yoğunlaşmıştır.

3.2. B₄C

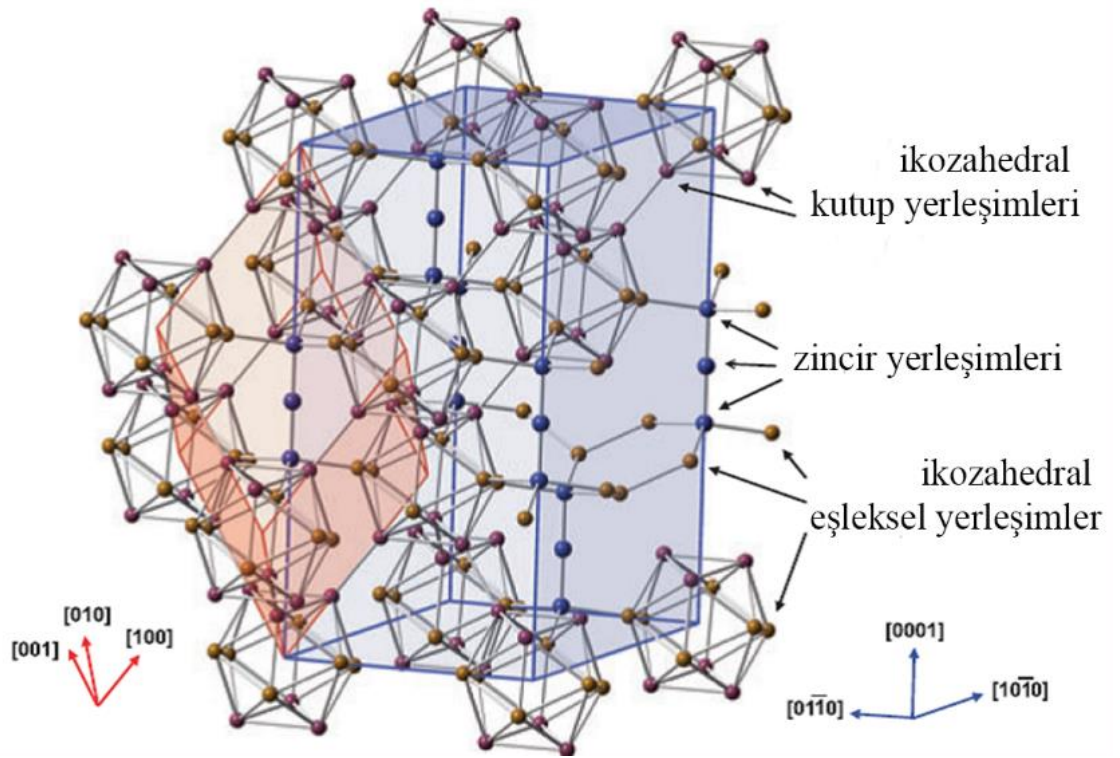
B₄C yüksek sertliği, düşük yoğunluğu, yüksek ergime noktası ve elastiklik modülü, kimyasallara karşı eşsiz direnci, nötron absorblama yeteneği, korozyon ve oksidasyon direncine ek olarak mükemmel termoelastik ve termoelektrik özelliklere sahip oluşu nedeniyle gelecek vaad eden ileri teknoloji seramiklerindendir (Thevenot, 1991; Sinha vd., 2002). Bor karbür, metalik olmayan sert malzemelerdendir. Ticari bor karbürün bileşimi genellikle 4:1 bor:karbon stokiyometrisine yakın yapıdadır. Bor karbür genel olarak B₄C (B₁₂C₃) bileşimi ile B₁₁C ikozahedrası ve C–B–C interikozahedral zincirinden oluşa da tek evreli yapısının % 8,8 (B_{10,5}C) ile % 20 (B₄C) arasında değişebilen karbon derişikliğini taşıyabileceği bilinmektedir. Bor karbür sistemi, kristal simetrisine göre kararlı olduğu bilinen karbonca zengin B₁₂C₃ ve borca zengin B₁₃C₂ şeklinde iki farklı stokiyometriye sahiptir. Genel olarak bor karbür yapısının, % 8-20 at. C içerebilen bir katı çözelti oluşturduğu bilinmektedir (Şekil 3.4) (Beauvy, 1983; Domnich vd., 2011; Ekbom ve Amundin, 1981).



Şekil 3.4. Bor karbürle ilişkin a) B₁₃C₂'nin kararlı bir faz olarak verildiği, b) B₄C'nin geniş aralıkta kararlı olarak verildiği evre çizgeleri (Beauvy, 1983; Domnich vd., 2011; Ekbom ve Amundin, 1981).

Bor karbürün birincil yapısal birimini, rombohedral kafesin köşe noktalarına üçlü simetriyle yerleşen 12 atomlu ikozahedralardan ve (111) rombohedral düzlemi boyunca uzanan 3 atomlu lineer zincir oluşturur (Şekil 3.5). Bu yapı aynı zamanda [111] rombohedral doğrultusunun, hekzagonal kafesin [0001] eksenine karşılık geldiği durumdaki hekzagonal kafes temelli primitif olmayan birim hücre şeklinde de tanımlanabilir (Domnich vd., 2011).

Bor karbür sisteminde ikozahedranın varlığı, bor elementinin çeşitli boyutlarda kafes yapıları oluşturma yeteneğinin bir sonucudur ve bu ikozahedrarlar iki pentagonal piramitin taban tabana bağlanmasıyla oluşur (Shirai, 2010; Shirai 2010b; Jemmis ve Balakrishnarajan, 1999).



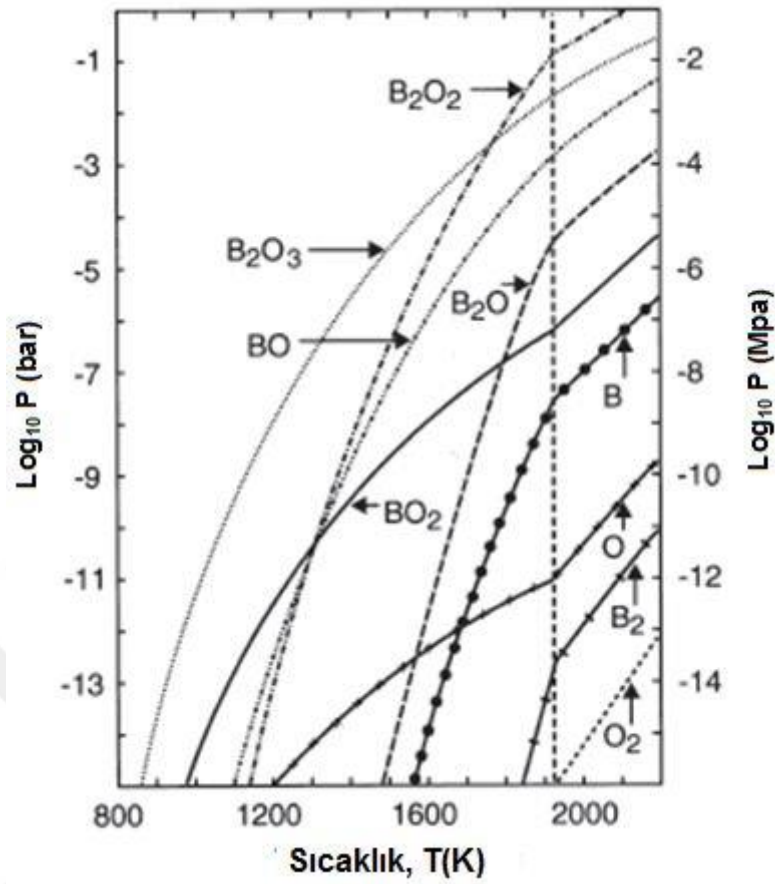
Şekil 3.5. B₄C kafes yapısında rombohedral (kırmızı) ve hekzagonal (mavi) birim hücrenin temsili (Domnich vd., 2011)

Karbonca zengin B₄C sisteminde rombohedral kafes sabiti $a=5.16 \text{ Å}$ olarak verilir; fakat bu değer, literatürde yer alan çalışmalarda yapısal analizin hassasiyetine bağlı olarak çeşitli varyasyonlarda görülebilmektedir (Şekil 3.6) (Morosin vd., 1986; Yakel, 1975; Clark ve Hoard, 1943; Jemmis ve Balakrishnarajan, 1999).

Hekzagonal kafes içinse sabitler $a=5.6 \text{ \AA}$ ve $c=12.07 \text{ \AA}$ olarak verilmektedir. C ve B atomlarının çaplarının farklılıklarından dolayı, borca zengin kafesler daha geniş kafesler olarak karşımıza çıkmaktadır (Thevenot, 1991). Fakat C-B atomlarının yerleri, yapı içerisindeki pozisyonları ve tam kompozisyonlarının belirlenmesi zor olduğundan ve yapıdaki C-B miktarı, kafes sabitlerini büyük ölçüde değiştirdiğinden (Kwei ve Morosin, 1996; Morosin vd., 1995; Aselage ve Tissot, 1992; Domnich vd., 2011), yapının hatasız bileşiminin ortaya konması ancak teorik modelleme, nükleer manyetik rezonans (NMR), nötron ve X-Ray kırınımı, kızılötesi (IR) ve Raman spektroskopisi, X-Ray absorpsiyon teknikleri kullanılarak belirtilebilmektedir (Domnich vd., 2011; Morosin vd., 1995; Kwei ve Morosin, 1996; Ripplinger vd., 1997; Yakel, 1975; Hynes ve Alexander, 1971; Kuhlmann ve Werheit, 1994; Bouchacourt ve Thevenot, 1981; Vast vd., 2009).

Bor karbür üretimi için H_3BO_3 'ün C ile indirgenmesi ticari olarak uygulanan bir yöntemdir. İndüksiyon ve elektrik ark fırınları ve ucuz hammadde kaynakları kullanılarak gerçekleştirilen bu yöntem ekonomik olmasına rağmen, sinterleme için tozların gereken boyuta indirilmesi için öğütme gereklidir (Scott, 1964). Bor karbürün yüksek sertlik değerine sahip olması, öğütme sırasında ürünün kontamine olmasına yol açar (Weimer, 1997).

B_2O_3 'ün başlangıç malzemesi olarak bulunduğu bir karbotermik indirgeme tepkimesi için 1487°C ve üzeri sıcaklıklarda B_2O_2 önemli bir ara üründür (Şekil 3.6, Çizelge 3.2). B_2O_3 'ün ergime sıcaklığı olan 450°C ve üzeri sıcaklıklarda B_2O_3 buhar basıncı artar ve indirgeyici atmosfer varlığında 1227°C üzerindeki sıcaklıklarda uçucu alt oksitler oluşur; bu nedenle borun uçucu alt oksitlerinin karbotermik indirgeme prosesinde önemli rol oynadıkları bilinmektedir (Weimer, 1997; Rentzepis vd., 1960).



Şekil 3.6. Bor oksit ve uçucu alt oksitlerin buhar basıncı değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi (Lamoreaux vd., 1987)

Çizelge 3.2. B₄C sentezi sırasında gerçekleşebilecek tepkimelerin termodinamik verileri (Dacic vd., 2006)

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

Genellikle, karbürlerin sentezlenmesinde sıvı-katı parçacıklar arasında gerçekleşen tepkimeler baskındır; ama katı-katı parçacıklar arasında da tepkime gerçekleştiği bilinmektedir. Fakat bu tepkimeler yalnızca C ve metal oksitin doğrudan temas halinde olduğu durumlarda baskındır. Bu nedenle, proses kinetiğini geliştiren değişkenlerden biri de B_2O_3 ve C'un çok iyi biçimde karıştırılmasıdır (Weimer, 1997; Sinha vd., 2002).

Karbotermik indirgemedede, tepkime kinetiği ve ürünün kalitesi şarjın gözenekliliğinden, kullanılan karbon kaynağından, ısıtma hızından ve tepkime sıcaklığından etkilenir. C/ B_2O_3 oranı 2-3,5 arasında olduğunda kalıntı C olmaksızın B_4C 'nin elde edilebildiği, minimum sıcaklık değerleri göz önünde tutulduğunda ise C/ B_2O_3 oranının 3-3,5 arasında tutulması gerektiği görülmektedir (Dacic vd., 2006).

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 eş dağılımlı 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 arasında yüksek reaktivite ve geniş yüzey-aktif alan sayesinde azalır (Sneddon vd., 1991; Suri vd., 2010).

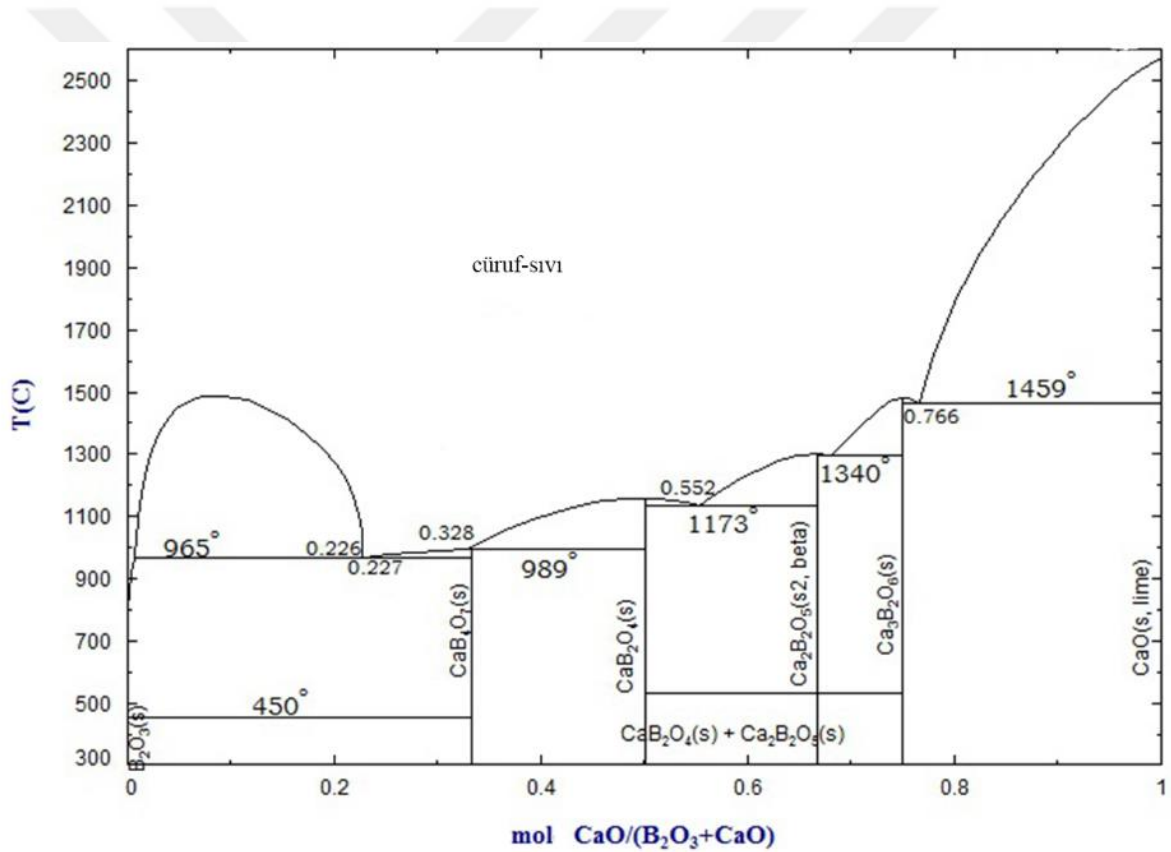
3.3. $CaB_6O_{10}.xH_2O$

Kalsiyum hekzaborat, Türkiye'de kristal su bağlı bileşikler olan nöblit ($CaB_6O_{10}.4H_2O$) ve goverit ($CaB_6O_{10}.5H_2O$) şeklinde doğal olarak bulunmaktadır. Doğal boratlar cam elyaf, cam fiber, alev geciktiriciler gibi pek çok endüstriyel uygulamada kullanıldığında sisteme taşınan safsızlıklar, sentetik boratların önem kazanmasına neden olmaktadır.

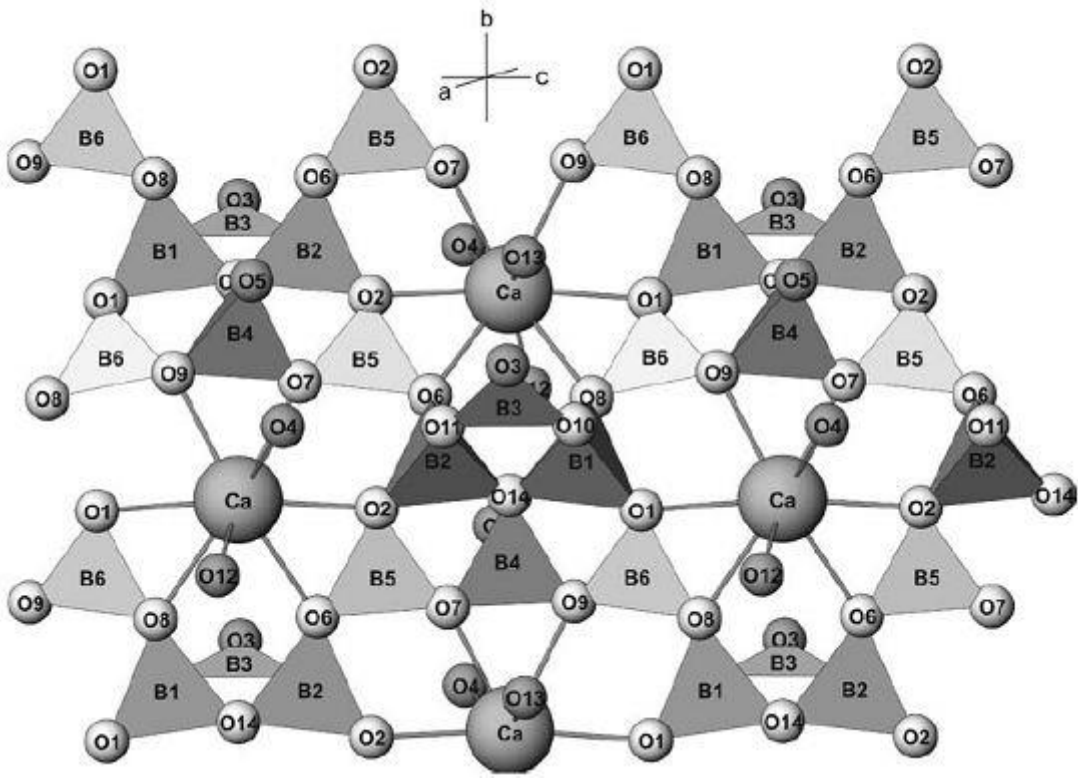
$CaO-B_2O_3$ evre çizgesinde (Şekil 3.7) borca zengin boratlar CaB_2O_4 ve CaB_4O_7 olarak yer almaktadır. Evre çizgesinde yer alan diğer boratlar, kalsiyumca zengin boratlar

olup, borca zengin boratlara göre daha kararlıdır. $\text{CaB}_6\text{O}_{10}$, stokiyometrik olarak sentezlenebilse de, yarı-kararlı bir borat olduğundan, ergime sıcaklığı üstüne çıkıldığında evre çizgesinde yer alan daha kararlı boratları oluşturmak üzere bozunacaktır (Yılmaz vd., 2017).

Literatürde, sentetik boratların üretimine ilişkin pek çok çalışma mevcuttur. Hidratlı kalsiyum boratlar, meyerhofferit ve üleksit gibi cevherlerin borik asit çözeltisi içerisinde bir haftayı geçkin sürelerde bekletilmesiyle elde edilebilmektedir. Fakat uzun proses süreleri ve morfoloji kontrolünün zor olması, prosesi endüstriye uyarlanabilirlikten uzaklaştırmaktadır (Schubert, 1986; Wieder vd., 1967).

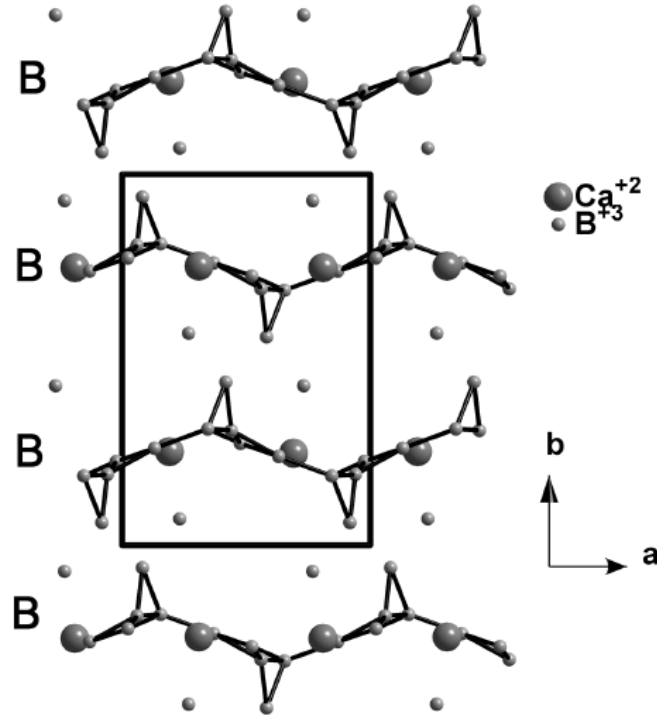


Şekil 3.7. $\text{CaO-B}_2\text{O}_3$ evre çizgesi (FactSage, 2016)



Şekil 3.8. $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kafes yapısı (Karanović vd., 2004).

Şekil 3.8’de $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ’nun kafes yapısı verilmektedir. (100) düzlemine paralel bir tek tabaka üçlü ve dörtlü borat polihedraları görülmektedir. Oksit iyonları küçük açık gri küreleri, hidroksile ait O atomları (O3, O5) ve suya ait O atomları (O4, O12, O13) ise küçük koyu gri kürelerle gösterilmiştir. Boşluklara Ca atomları yerleştirilmiş ve H atomları gösterilmemiştir. Doğal halde goveit minerali olarak da bilinen $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sistemine ait kafes yapısı bilgisi literatürde oldukça azdır. Tabakalı bir yapı olan $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ’nın her bir tabakası (Şekil 3.9), 3 üyeli 2 yerinden bağlı bir borat halkasından oluşmaktadır. Bu halka, 1 üçgen ve 2 tetrahedral borat polihedrasına ek olarak, ayrı bir tetrahedral borat polihedrası ve 2 üçgen polihedra içeren bir halka ve izole üçgen borat polihedrası içerir (Grice ve Pring, 2012).



Şekil 3.9. Goussierite tabakalarının yapısı (Grice ve Pring, 2012)

Temelde 3 O atomuna bağlı 3 adet BO₃ polihedrası ve 3 adet 1 adet paylaşılan O atomuna bağlı BO₄ polihedrasının bir terminal atomuna bağlanarak ağ oluşturmalarından oluşan hekzaborat ailesine üye CaB₆O₁₀.5H₂O, monoklinik kafes yapısına sahiptir ve P2₁/a uzay grubundadır (Lehmann vd., 1966; Karanović vd., 2004; Belokoneva, 2005; Lin vd., 1999; Konnert vd., 1972).

4. MATERİYAL VE YÖNTEM

4.1. Yerinde Oluşan B₄C ile BKTİ Üzerinden CaB₆ Sentezi

4.1.1. H₃BO₃-C₆H₁₄O₆ üzerinden B₄C sentezi (BM-6)

C₆H₁₄O₆ (D(-)-Manitol) (Merck™, 105893) ve H₃BO₃ (Borik asit) (Etibor™-Ultra Düşük Sülfatlı) içeren öncü malzemeler, esterifikasyon için stokiometrik (nBA:nM=2 ; C/B₂O₃=6) olmak üzere hazırlanmıştır. M-Su çözeltisi, BA-Su çözeltisi içine akış hızı 10 ml/dk olacak şekilde eklenmiştir. Manyetik karıştırıcıya entegre kontakt termometre yardımıyla çözelti sıcaklığı 80°C olacak şekilde sabit tutulmuştur. Esterifikasyonu takiben çözeltideki fazla su buharlaştırılmış ve çökmeden kuruyan jel, etüve konularak 100°C’de tamamen kurumaya bırakılmıştır. Oluşan şeffaf görünümlü ürünlerden FTIR için numuneler ayrıldıktan sonra piroliz işlemine geçilmiştir.

Herhangi bir çökme ya da evre ayrışması olmaksızın esterifikasyonun başarılı bir şekilde gerçekleşmesini sağlamak için derişim ve pH değeri optimize edilmiştir. Sistemin pH değerini ayarlamak için farklı kimyasallar denenmiştir. Nihai pH ayarlayıcısının seçimi için, kullanılan kimyasalın ester yapısına olan etkisi, sisteme eklenmesi gereken miktar ve kimyasalın son ürüne olan etkisi göz önünde bulundurulmuştur.

BA-M sulu çözeltilerinde derişim veya pH optimizasyonu gerçekleştirilmediği sürece, çözeltideki su buharlaştırıldıkça pH değerinde azalma ve evre çökmesi gözlemlendiğinden, deney setleri başlangıç pH’ı bazik şekilde ayarlanmış ve pH değeri ayarlanmamış olarak hazırlanmıştır. Çizelge 4.1’de BM-6 sisteminde, ([M]/[BA]=[5]) denemeleri gerçekleştirilen setlere ilişkin detaylar verilmektedir.

Çizelge 4.1. pH ayarlama denemelerinde kullanılan kimyasallar ve detaylar

pH Kimyasalı	Miktar (%)	Kaynak	Başlangıç pH Değeri	Son pH değeri (Son 50 ml)
NH ₃ (Amonyak)	5	NH ₄ OH çözeltisi (%20 seyreltik)	9	6

pH değiştirici kimyasalların sisteme eklenmesinde, esterifikasyonun kalitesini etkilememesi amacıyla, sistemin %10'u kadar pH kimyasalı limit değeri olarak belirlenerek eklemeler gerçekleştirilmiştir. Amonyum karbonat, pH değiştirici kimyasal olarak kullanıldığı zaman yüksek miktarlarda eklenmesi gerektiğinden potansiyel olarak kabul edilmesine rağmen, kullanılmamıştır. Amonyum pentaborat ise, jelin oluşum aşamasında çökerek, muhtemel çökeltiler için çekirdeklenme yüzeyleri oluşturabileceğinden kullanılmamıştır. Sistemin pH'ı amonyak çözeltisi yardımıyla ayarlanmıştır.

B₄C sentezi için öncelikle esterifikasyon için stokiyometrik olan BM-6 serisi çalışılmıştır. Bu sette C/B₂O₃ oranını B₄C için uygun değere getirebilmek için havada piroliz gerçekleştirilmiştir. Havada piroliz için jelin DTA/TGA sonucunda bozunmanın başladığı ve tamamlandığı sıcaklık aralığı olan 400-500°C seçilmiş ve sıcaklık optimizasyonu sentez sonuçlarına göre gerçekleştirilmiştir. Piroliz işlemi Protherm marka dikey tüp fırında gerçekleştirilmiştir.

Pirolizden çıkan tozların, fırında 1250-1350°C aralığında ve 2-4-6 saat sürelerinde gerçekleştirilen ısıtma işlemi sonrasındaki XRD sonuçlarına göre sentez koşulları optimize edilmiştir. Karbotermik indirgeme işlemi ProthermTM marka yatay tüp fırında grafit krozeler kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

4.1.2. CaCO_3 -Yerinde oluşan B_4C (H_3BO_3 - $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ - CaCO_3) üzerinden CaB_6 sentezi (BMCaC-6 ve BMCaC-3)

Borik asit (EtibankTM-Ultra Düşük Sülfatlı), D(-)- Manitol (MerckTM, 105893), CaCO_3 (MerckTM, 102066-Emsure) içeren öncü malzemeler, esterifikasyon için stokiometrik ($n\text{BA}:n\text{M}:n\text{Ca}=6:3:1$; $\text{C}/\text{B}_2\text{O}_3=6$) ve boro-karbotermik indirgeme için stokiometrik; fakat bor kayıplarını da göz önünde bulundurularak C oranı $\sim\%15$ azaltılmış ($n\text{BA}:n\text{M}:n\text{Ca}=12:3:2$; $\text{C}/\text{B}_2\text{O}_3=3$) oranda iki set şeklinde hazırlanmıştır. Çizelge 4.2’de öncü malzemelerin detayları verilmektedir. M-Su çözeltisi, BA-Su çözeltisi içine akış hızı 10 ml/dk olacak şekilde eklenmiştir. Manyetik karıştırıcıya entegre kontakt termometre yardımıyla çözelti sıcaklığı 80°C olacak şekilde sabit tutulmuştur. Son olarak sisteme gerekli ölçüde kalsiyum kaynağı ilave edildikten sonra çözeltideki fazla su buharlaştırılmış ve çökmeden kuruyan jel, etüve konularak 100°C ’de tamamen kurumaya bırakılmıştır.

Çizelge 4.2. Öncü Malzemelere İlişkin Detaylar

Öncü Malzeme	BA miktarı (mol)	D(-)-Manitol miktarı (mol)	CaCO_3 miktarı (mol)	C/ B_2O_3 Oranı
BMCaC-6	2	1	0,33	6
BMCaC-3	4	1	0,66	3

Herhangi bir çökme ya da evre ayrışması olmaksızın esterifikasyonun başarılı bir şekilde gerçekleşmesini sağlamak için derişim ve pH değerinin optimize edilmesi gerektiği bilinmektedir. Sisteme eklenen Ca, sistemi bazik hale getirdiği ve esterifikasyon için uygun bir ortam hazırladığı için sisteme ek olarak pH değıştirici ajan ilave edilmemiştir. Derişim değeri ise, bor karbür öncülerinde olduğu gibi denemeler $[\text{M}]=0.5$, $[\text{BA}]=0.1$ derişimiyle gerçekleştirilmiştir.

BMCaC-6 sisteminin piroliz işlemi NaberthermTM marka döner fırın kullanılarak hava atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. BMCaC-3 sisteminin pirolizi ise ProthermTM marka dikey tüp fırın kullanılarak Argon atmosferi altında 450°C ’de 3 saat gerçekleştirilmiştir.

BKTİ sıcaklığı olarak 1350-1450°C seçilmiş ve B₄C oluşumu için 6 saat gerektiği daha önceki denemelerle ortaya konduğundan, indirgeme süresi olarak 6, 8, 10 ve 12 saat denenmiştir. Boro-karbotermik indirgeme işlemi Protherm marka yatay tüp fırında grafit krozeler kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

4.2. PVA-CaB₆O₁₀ Üzerinden CaB₆ Sentezi

4.2.1. CaB₆O₁₀.xH₂O sentezi

Kalsiyum boratların hidrotermal sentezinde stokiyometri açısından nöblit (CaB₆O₁₀.4H₂O) veya goverit (CaB₆O₁₀.5H₂O) minerali hedef alınmıştır. Hammadde olarak Borik asit (EtibankTM-Ultra Düşük Sülfatlı), CaCO₃ (MerckTM, 102066-Emsure) ve saf su kullanılmıştır. Deneylere ilişkin diğer detaylar Çizelge 4’de verilmiştir.

Deney değişkeni olarak, sonuç ürünün özelliklerini değiştireceği tahmin edilen sıcaklık (80-100°C), süre (2-4 saat) ve hammaddelerin oranı (BA/Su:0,35-0,45 ve Ca/BA:0,05-0,1) seçilmiştir (Çizelge 4.3). Şekil 4.1’de kalsiyum hekzaborat sentezi için kullanılan deney düzeneği görülmektedir. 3 boyunlu balon yardımıyla sıcaklık sürekli kontrol edilebilmiş ve geri soğutucu yardımıyla sabit tutulmuştur. Aşamalı ekleme sisteminin sıcaklık değişmeden gerçekleştirilebilmesi için besleme ağzı kullanılmıştır. Karışımlar, belirtilen sürelerde bekletildikten sonra vakum filtrasyon ile süzülerek, 80°C’de etüvde bekletildikten sonra tozlar elde edilmiştir.

Çizelge 4.3. Kalsiyum borat sentezine ilişkin deney koşulları

<u>Numune Kodu</u>	Etkin Değişken	BA/Su	Ca/BA	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)
<i>CaBO-1</i>	Süre-Hız	0,35	0,1	80	4
<i>CaBO-2</i>	BA/Su	0,45	0,1	80	2
<i>CaBO-3</i>	Sıcaklık	0,35	0,1	100	4
<i>CaBO-4</i>	Ca/BA	0,35	0,05	100	4



Şekil 4.1. Kalsiyum borat sentezi için deney düzeneği

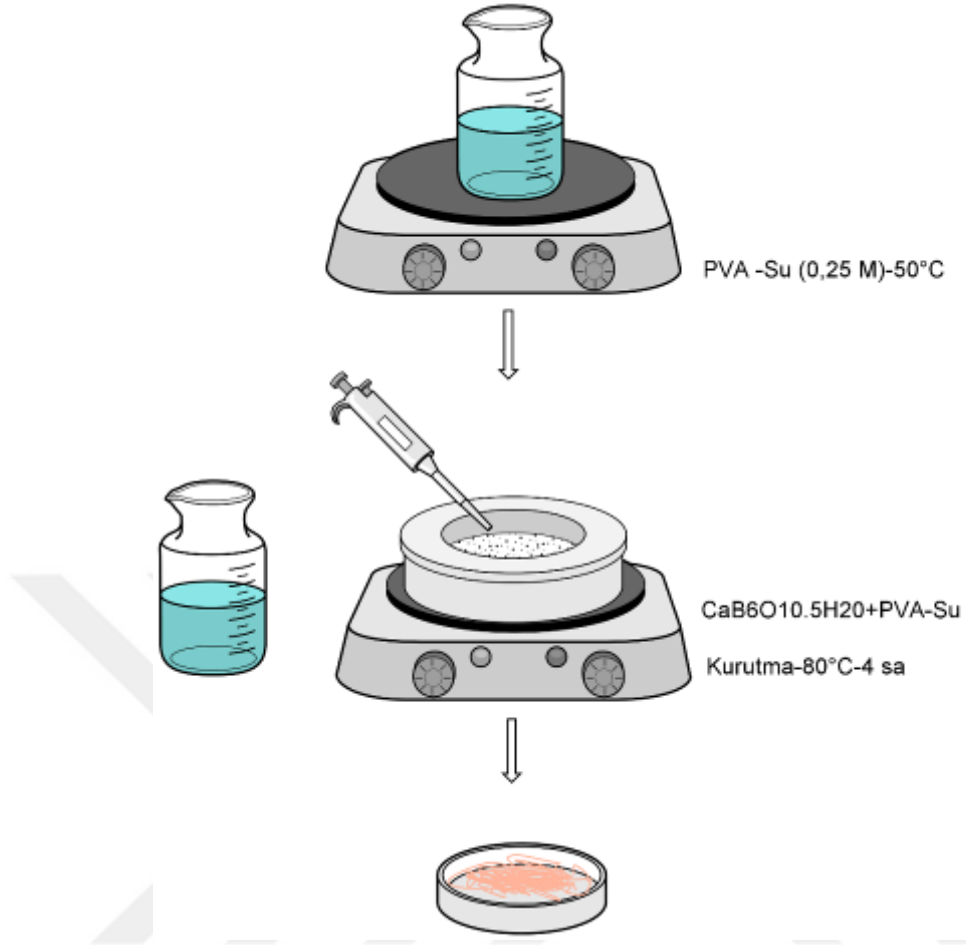
4.2.2. CaB₆O₁₀-PVA karışımlarının hazırlanması ve CaB₆ sentezi

Bölüm 4.2.1’de detaylı şekilde anlatıldığı gibi sentezlenen CaB₆O₁₀.5H₂O ve C kaynağı olarak ise molekül ağırlığının son ürün üzerindeki etkisini gözlemleyebilmek için 3 farklı molekül ağırlığına sahip (Mw:~15000, 60000, 130000, Sigma AldrichTM) PVA (Polivinil alkol-(C₂H₄O)_n) kullanılmıştır. Tepkime 4.1’deki eşitlik göz önünde bulundurularak başlangıç malzemeleri her 1 mol CaB₆O₁₀.5H₂O için bir monomerde 2 mol C bulunduran PVA’dan 5 mol alınarak hazırlanmış ve Şekil 4.2’deki akış şeması izlenerek karıştırılmıştır.



Burada kullanılan boratlar, dehidrasyon için ısı işlem yapılmaksızın, hidratlı şekilde doğrudan PVA ile karıştırılmıştır. Hidratlı boratların tercih edilmesinin sebebi, dehidrasyon için gerçekleştirilecek ısı işleminden kaçınmak, elde edilmiş nano hidratlı boratların bu ısı işlemle topaklanma riski taşımamasını engellemek ve PVA suda çözünen ve suyu seven bir polimer olduğu için hidratlı boratlar PVA ile karışırken daha verimli ve eş dağılımlı bir yapı elde etmeyi amaçlamış olmaktadır.

Elde edilen granüller RetschTM marka halkalı değirmende 700 devir/dk’da 20 dakika öğütüldükten sonra PVA’nın literatürde belirtilen bozunma sıcaklığı göz önünde bulundurularak 500°C’de 2 saat Ar atmosferinde ProthermTM marka dikey tüp fırında piroliz edilmiştir. Piroliz işlemi için uygulanan ısı işlem rejimi Çizelge Çizelge 4.4’de verilmiştir. Piroliz sonrasında elde edilen karbon kaplı boratlar 1400-1500°C’de 6-12 saat boyunca karbotermik indirgeme işlemine tabii tutulmuştur.



Şekil 4.2. PVA- CaB₆O₁₀.5H₂O karışımı hazırlama aşamasının şematik gösterimi

Çizelge 4.4. PVA-CaB₆O₁₀.5H₂O sistemine ilişkin piroliz rejimi

Aşama	İlk-Son Sıcaklık (°C)	Süre (dk)
1	25-100	75
2	100-100	60
3	100-165	65
4	165-165	60
5	165-216	50
6	216-216	60
7	216-280	64
8	280-280	60
9	280-500	220
10	500-500	120
11	500-25	150

4.3. Karakterizasyon Cihazları

D-(-) Manitol'ün başlangıç malzemesi olarak kullanıldığı B_4C ve CaB_6 , kalsiyum borat sentezi ve kalsiyum borat-PVA üzerinden CaB_6 sentezi deneylerinin karakterizasyonları Anadolu Üniversitesi-Malzeme Bilimi ve Mühendisliği'nde gerçekleştirilmiştir.

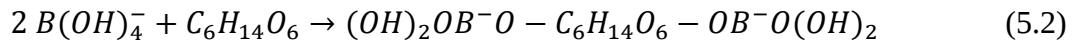
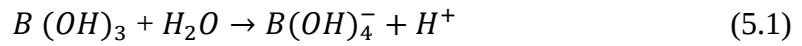
XRD analizleri Rigaku™ marka Miniflex 600 model XRD cihazı'nda, SEM analizleri ise Zeiss™ marka Supra 50 VP model SEM'de (SE modu) gerçekleştirilmiştir. Elementel analiz için SEM-EDS (Zeiss™ EVO 50 EP) kullanılmıştır. EDS kalibrasyonu bor nitrür (BN) standardı üzerinden gerçekleştirilmiştir ve tozlar Lacey karbon (C) kaplı Bakır (Cu) gritler üzerine dağıtılarak analizin tek bir parçacık üzerinden gerçekleştirilmesi sağlanmaya çalışılmıştır. FTIR desenleri Bruker™ marka Tensor 27 model FTIR transmission modunda kullanılmıştır. Isıl analizler için Netsch™ marka STA 449 F1 Jupiter model eşzamanlı ısı analiz cihazı kullanılmıştır.

Tozların yüzey alanları BET tekniği ile Quantachrome™ Autosorb-1 kullanılarak ölçülmüştür. Parçacık boyut dağılımı için Malvern™ Zetasizer Nano kullanılmıştır. PVA- $CaB_6O_{10}.5H_2O$ karışımlarının ergiyik akış indisleri Dynisco™ LMI4000 ergiyik akış hızı ölçer yardımıyla $180^{\circ}C$ 'de ve 2060 g yük altında ölçülmüştür. Tozların elektron kırınım deseni ve aydınlık alan parçacık görüntüleri geçirimli elektron mikroskobu (TEM-JEOL™ JEM 2100F) ile elde edilmiştir. Elektron kırınım desenleri NanoMEGAS™ ImViTEM yazılımı kullanılarak fosfor ekran üzerinden CCD kamera yardımıyla alınmıştır. TEM numunelerinin hazırlanmasında Lacey C kaplı Cu gritler kullanılmıştır ve tozlar ultrasonik banyo kullanılarak etanolde dağıtıldıktan sonra gritler üzerine damlatılmıştır.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

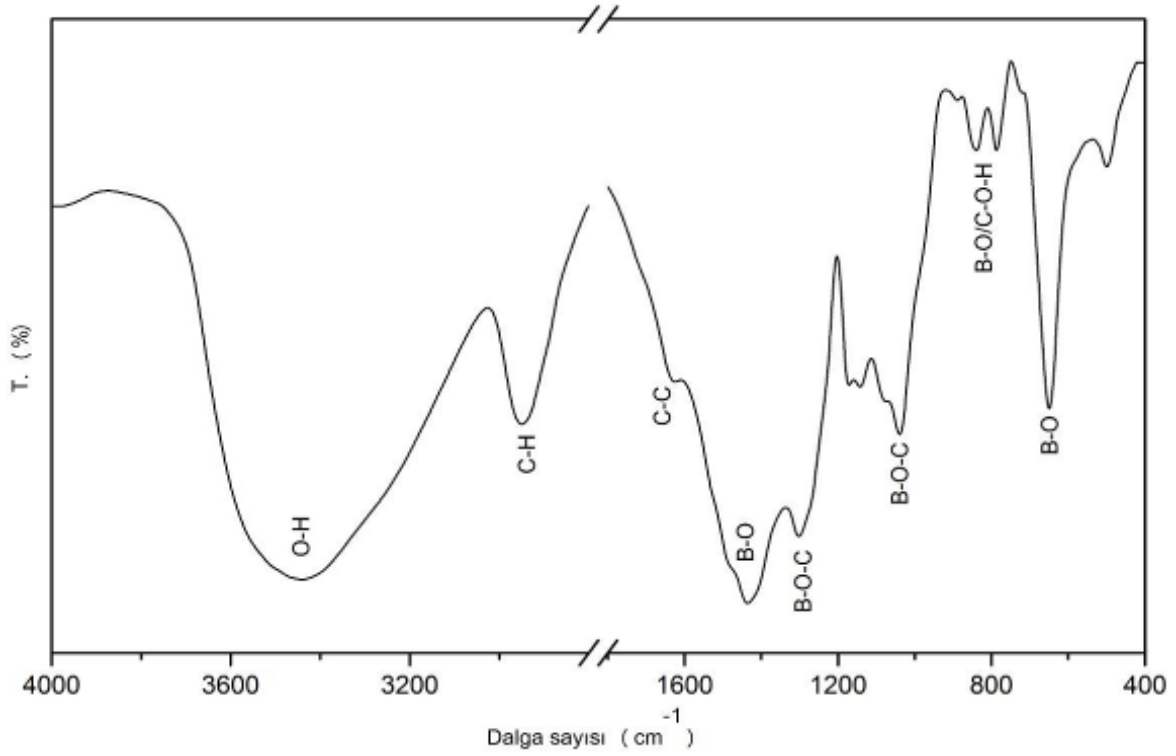
5.1. CaB₆ için H₃BO₃-C₆H₁₄O₆ Üzerinden B₄C Sentezi

Manitolün, borik asitle esterifikasyon tepkimesi gerçekleştirdiği bilindiğinden, sistemde serbest borik asit kalmamasını sağlamak amacıyla C miktarının BKTİ tepkimesi için fazla olmasını da bir değişken olarak alarak, C/B₂O₃ değeri 6 olan jelin esterifikasyonu amaçlanmıştır. Yüksek borat derişikliği durumlarında manitol ve borik asidin LB⁻, LB₂⁻² ve LB₃⁻³ yapısında esterler oluşturduğu bilinmektedir. Çalışmada mümkün olan en yüksek bor içeriğine sahip esterlerin elde edilmesi amaçlandığından, bir mol manitolün, iki mol borik aside bağlandığı LB₂⁻² formundaki ester, bu çalışmada esterifikasyon temelli jel sentezinde hedeflenen stokiyoetrideki esterdir. Borik asidin, suda çözünmesi (Tepkime 5.1) ve C/B₂O₃=6 sisteminde manitolla birleşerek gerçekleştirdiği esterifikasyon mekanizması Tepkime 5.2’de verilmiştir.

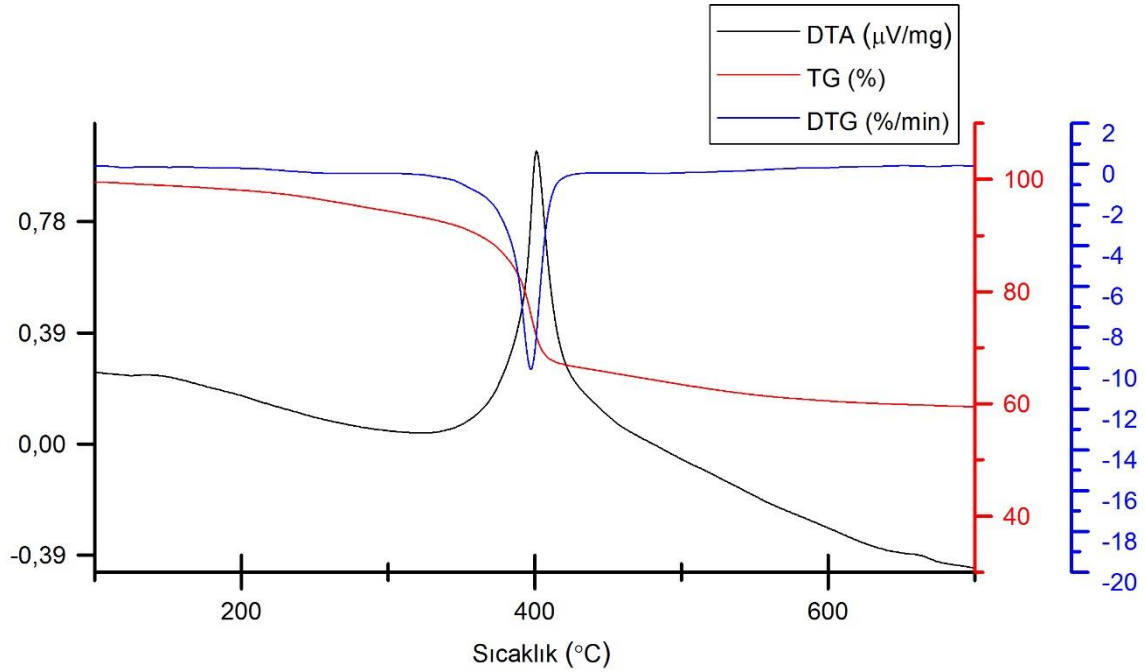


D(-)-Manitol’dan elde edilen C üzerinden gerçekleştirilen karbotermik indirgeme sisteminin analizi için öncelikle başlangıç malzemesi olarak hazırlanan BM-6 jelinin FTIR deseni (Şekil 5.1) incelenmiştir. Esterifikasyon sonucunda sistemde B-O-C bağları oluşmalı ve serbest borik aside özgü B-O-H bağına ait kırınım çizgileri de kaybolmalıdır. 1030-1050 cm⁻¹’de görülen kırınım çizgileri, B-O-C bağlarının oluştuğunu göstermiştir. 1195 cm⁻¹ noktasındaki kırınım bandı, borik asidin B-O-H bağına aittir ve sistemde gözlenmemiştir. Bu nedenle, sistemde serbest borik asit kalmadığı ve tüm borik asidin manitol ile bağ yaptığı söylenebilir. 1430 cm⁻¹’de gözlenen kırınım bandı, B-O bağına aittir ve borat esterlerinde beklenen bir kırınım bandıdır. 2950 cm⁻¹’de gözlenen kırınım bandı ise C-H bağına aittir ve tüm sistemlerde gözlenmiştir (Kakiage vd., 2012). Buradan hareketle istenilen özelliklerde başlangıç malzemesinin elde edildiği görülmüştür.

İstenilen özelliklerde jelin elde edilmesinin ardından, jelin ısı karakteristiğinin belirlenmesi açısından STA (eş zamanlı ısı analiz) cihazı yardımıyla jelin DTA/TG/DTG analizi gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.2). Borik asidin $\sim 175^\circ\text{C}$ 'de eridiği bilinmektedir. Bu sıcaklıkta herhangi bir kırınım bandı gözlenmemesi, FTIR sonuçlarında da görüldüğü gibi, yapıda herhangi bir serbest borik asit kalmadığını göstermiştir. Jelin bozunmaya başladığı sıcaklık değeri göz önünde bulundurularak, piroliz sonrasında yapıda kalacak bor oksidin tamamen karbonla kaplanmasını sağlamak için jelin piroliz sıcaklığı $400\text{-}500^\circ\text{C}$ arasında seçilmiştir. İstenilen $\text{C/B}_2\text{O}_3$ değerine ulaşabilmek için bu sıcaklık aralığı ve piroliz süresi taranmıştır.



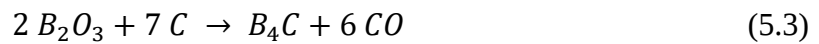
Şekil 5.1. BM-6 jeline ait FTIR deseni.



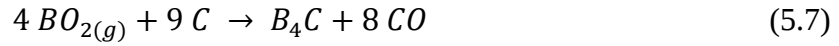
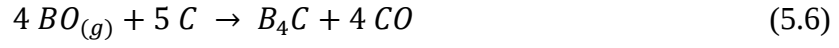
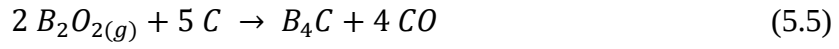
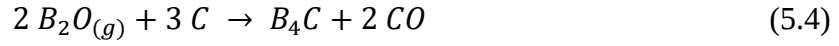
Şekil 5.2. BM-6 jeline ait DTA/TG/DTG analizi.

STA sonuçlarına göre seçilen sıcaklık aralığında ve belirli sürelerde piroliz edilmiş numunelerin C/B₂O₃ değerleri belirlenmiştir. Şekil 5.3’de BM-6 jeline C/B₂O₃ değeri ve ağırlık kaybının piroliz sıcaklığı ve süresine bağlı olarak değişimi görülmektedir. 400, 450 ve 500°C’de gerçekleştirilen pirolizlerde süre 2, 3 ve 4 saat olarak seçilmiştir.

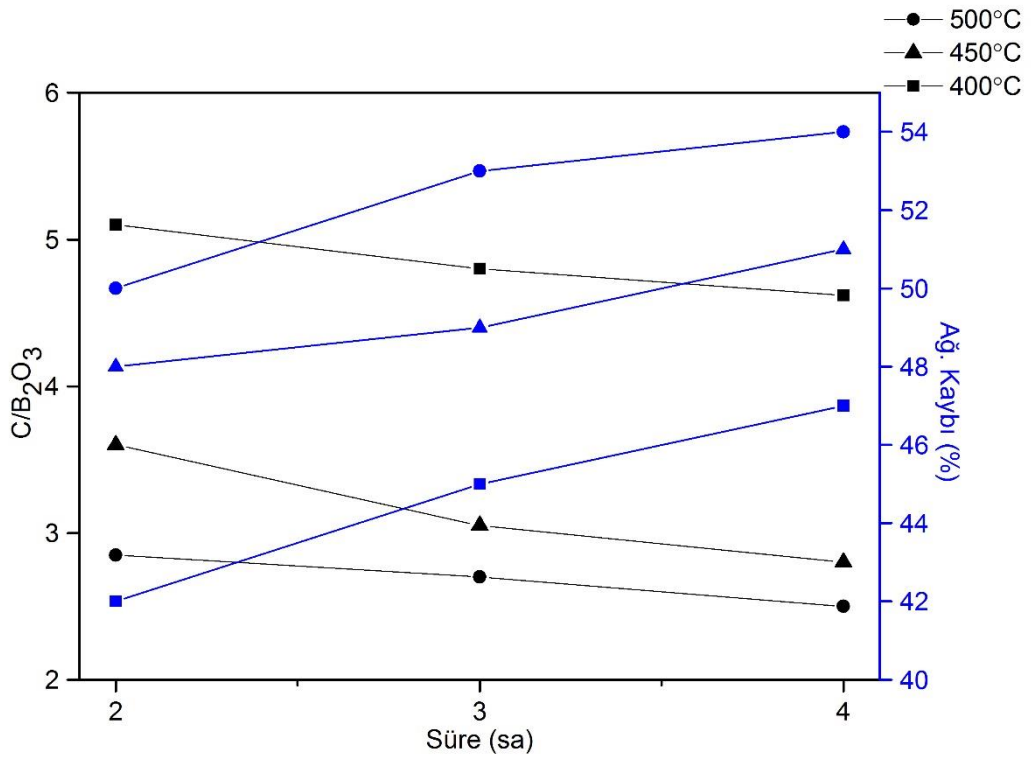
Sistemde piroliz sonrasında C kaplı B₂O₃ sistemi üzerinden B₄C sentezi için gerçekleştiği düşünülen en temel karbotermik indirgeme tepkimesi (Tepkime 5.3) verilmiştir.



Bununla birlikte indirgemenin genel olarak Tepkime 5.3 üzerinden yürüdüğü bilinse de, tepkime sırasında oluşan uçucu bor alt oksitleri üzerinden yürüdüğü de düşünülmektedir (Tepkime 5.4-5.7).



Karbotermik indirgeme için gerekli C/B_2O_3 değeri teorik olarak 3.5 olmasına rağmen, sistemde gerçekleşmesi olası B_2O_3 kayıpları da göz önünde bulundurulduğunda bu oranın 3-3,5 aralığında seçilmesi gerektiğinden, $450^\circ C$ sıcaklık olarak seçilmiş ve süre olarak da 3 saat piroliz süresi olarak seçilip karbotermik indirgeme işlemine geçilmiştir.

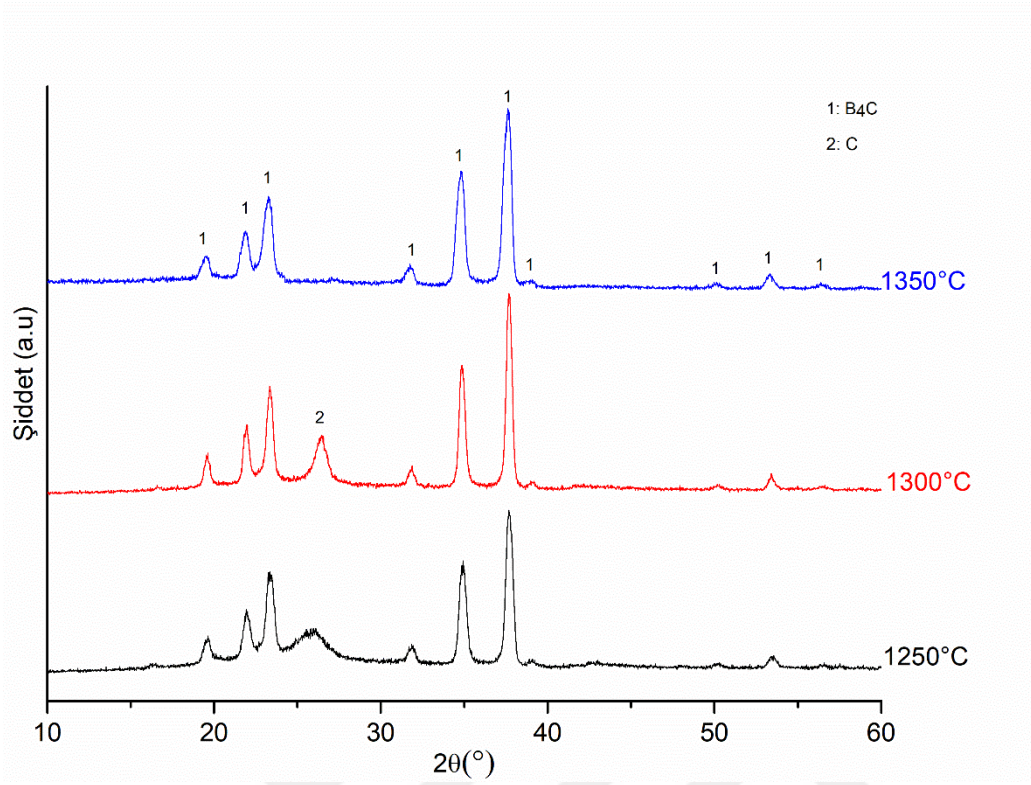


Şekil 5.3. BM-6 jelinde C/B_2O_3 değeri ve ağırlık kaybının piroliz sıcaklığı ve süresine bağlı olarak değişimi.

5.1.1. Karbotermik indirgeme sıcaklığının etkisi

BM-6 sisteminin pirolizi sonrasında karbotermik indirgeme sıcaklığının son ürüne etkisini gözlemlemek için piroliz edilen tozlar 1250, 1300 ve 1350°C’de 6 saat boyunca karbotermik indirgeme işlemine tabi tutulmuştur. Sıcaklık ve süre değerleri, literatürde verilen çalışmalar ışığında belirlenmiş ve çeşitli denemeler sonrasında eniyileştirilmiştir.

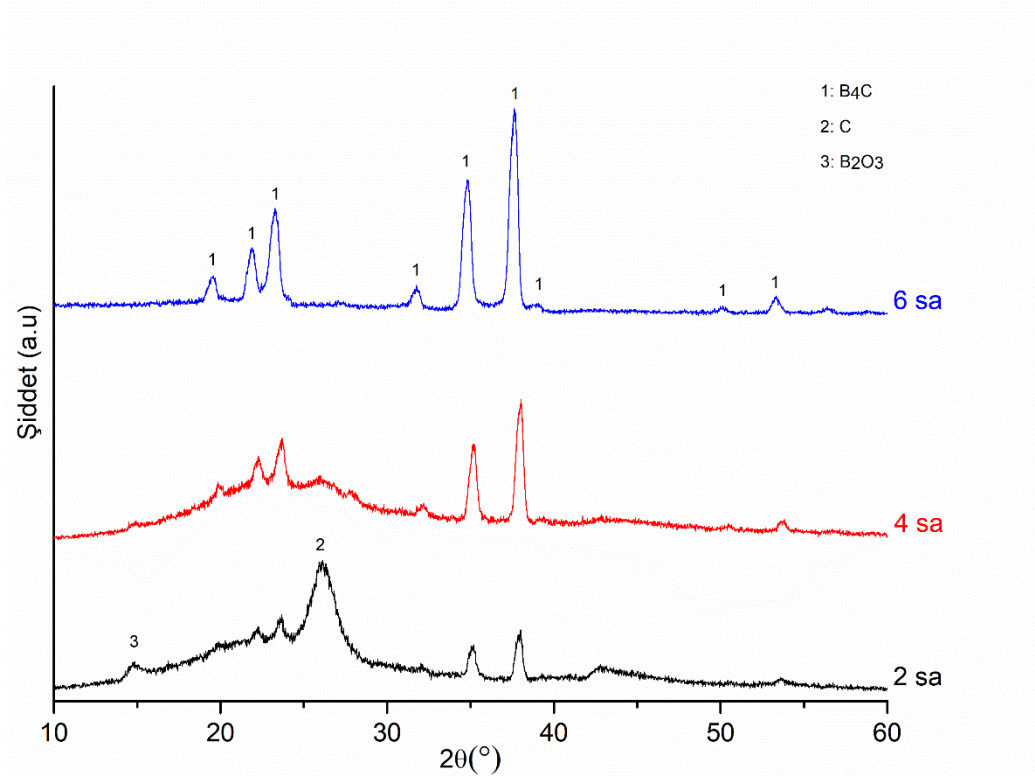
Şekil 5.4’de BM-6 jelinin 450°C’de 3 saat pirolizi ve 1250, 1300 ve 1350°C’de 6 saat karbotermik indirgeme işleminden sonra elde edilen tozların XRD desenleri verilmiştir. 1250°C’de sentezlenen tozun XRD deseni incelendiğinde, sistemde C kırınım çizgileri gözlenmiş ve bununla birlikte örütsüz halde bir miktar C ve B₂O₃’ün de kırınım çizgisi altındaki alanda ve karakteristik kırınım çizgilerinin gözlemlendiği noktalarda zemini yükselttiği görülmüştür. Bu noktadan hareketle, sistemde henüz tepkimeye girmemiş bileşenlerin bulunduğu ve bu sıcaklığın B₄C oluşum tepkimesinin tamamlanması için yeterli olmadığı düşünülmüştür. Sıcaklık 1300°C’ye çıkarıldığında, B₄C’ye ek olarak C kırınım çizgisi doruğu, hem de bir miktar örütsüz C ve B₂O₃ evreleri gözlenmiştir. Bu sıcaklıkta da sistem içerisinde tepkimeye girmemiş bileşenler gözlemlendiğinden, tepkimenin tamamlanmadığı söylenebilir. Sıcaklık 1350°C’ye yükseltildiğinde sistemdeki tüm bileşenler tepkimeye girmiş ve sistemde herhangi bir kalıntı C veya örütsüz evre gözlemlenmeden B₄C elde edilebilmiştir.



Şekil 5.4. BM-6 jelinin 450°C’de 3 saat pirolizi ve 1250, 1300 ve 1350°C’de 6 saat karbotermik indirgeme işleminden sonra elde edilen tozların XRD deseni (1250 ve 1300°C’de sentezlenen tozlara ait kırınım çizgilerinin altında bir miktar örütsüz B₂O₃ evresi de gözlenmektedir).

5.1.2. Karbotermik indirgeme süresinin etkisi

BM-6 sisteminin pirolizi sonrasında karbotermik indirgeme süresinin son ürüne etkisini gözlemlemek için piroliz edilen tozlar 1350°C’de 2, 4 ve 6 saat boyunca karbotermik indirgeme işlemine tabi tutulmuştur. Sıcaklık taramasında elde edilen kalıntı C’suz sistemden yola çıkılarak, sıcaklığın kalıntı C’un giderilmesinde daha etkili olduğu düşünülmüş ve 6 saatlik denemenin hemen sonrasında 2 saatlik karbotermik indirgeme işlemi gerçekleştirilmiş; fakat sistemde çok miktarda örütsüz kalıntı C’a ilave olarak B₂O₃’in de varlığı gözlenmiştir. 2 saatin karbotermik indirgeme işlemi için yeterli olmadığı görülmüş ve süre 4 saate çıkarılmıştır. Ancak 4 saat de karbotermik indirgeme işlemi için yeterli olmamış ve sistemde kalıntı C ve B₂O₃ örütsüz evreler şeklinde gözlenmiştir (Şekil 5.5).

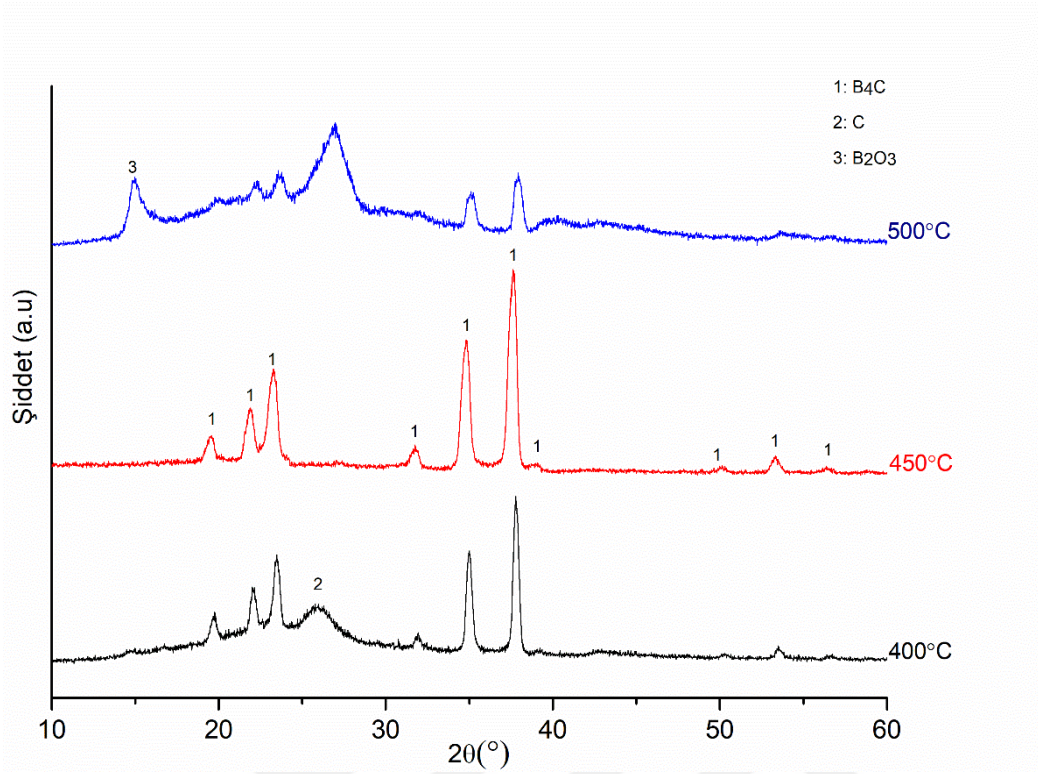


Şekil 5.5. BM-6 jelinin 450°C’de 3 saat pirolizi ve 1350°C’de 2,4 ve 6 saat karbotermik indirgeme işleminden sonra elde edilen tozların XRD deseni (2 ve 4 saat karbotermik indirgemeyle sentezlenen tozlara ait kırınım çizgilerinin altında bir miktar örütsüz B₂O₃ evresi de gözlenmektedir).

5.1.3. Piroliz değişkenlerinin etkisi

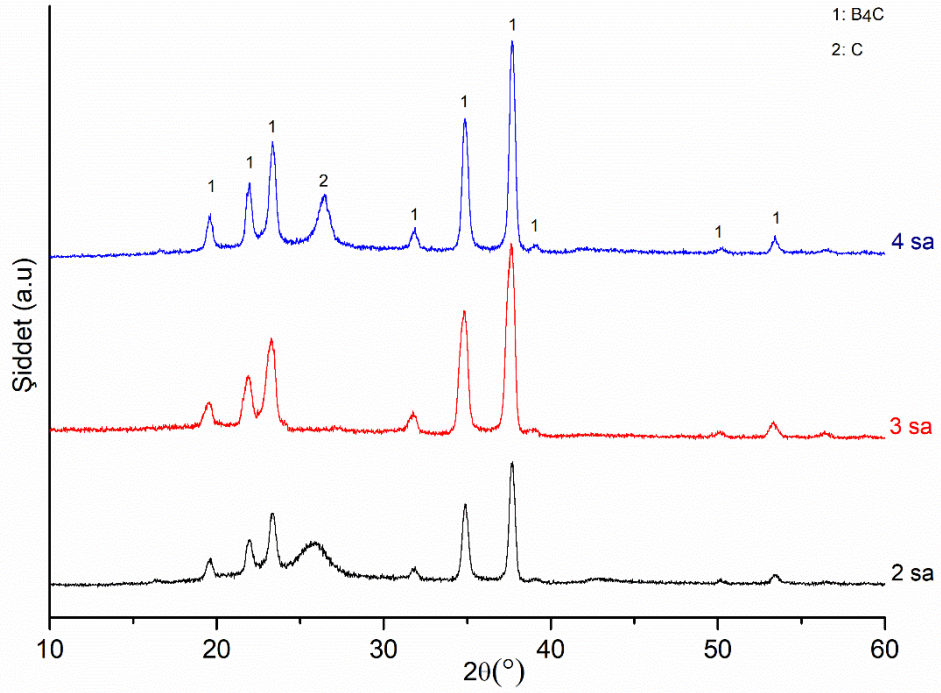
Piroliz sonrasında jelin C/B₂O₃ değeri ve ağırlık kaybı hesaplanmış olmasına rağmen, yapıdaki C/B₂O₃ değerinin en uygun karbotermik indirgeme sıcaklığı ve süresi altındaki karakteristiğini gözlemlemek için piroliz sıcaklığının etkisi de incelenmiştir. Şekil 5.6’da BM-6 jelinin 400, 450 ve 500°C’de 3 saat pirolizi ve 1350°C’de 6 saat karbotermik indirgeme işleminden sonra elde edilen tozların XRD deseni verilmiştir. 400°C’de sistemdeki kalıntı karbon, indirgeme sonrasına da taşınmıştır. 500°C’de piroliz edilen numuneye bakıldığında ise sistemde hem kalıntı karbon hem de bor oksit varlığı görülmüştür.

Piroliz sıcaklığı ve süresi, elde edilen C/B₂O₃ değerlerine göre mümkün olduğunca düşük tutulmuştur; çünkü sıcaklık yükseldikçe, sistemdeki B₂O₃ evresinin eriyerek B-O-C eş dağılımını bozduğu düşünülmüştür ve XRD sonuçları da bunu doğrulamıştır.

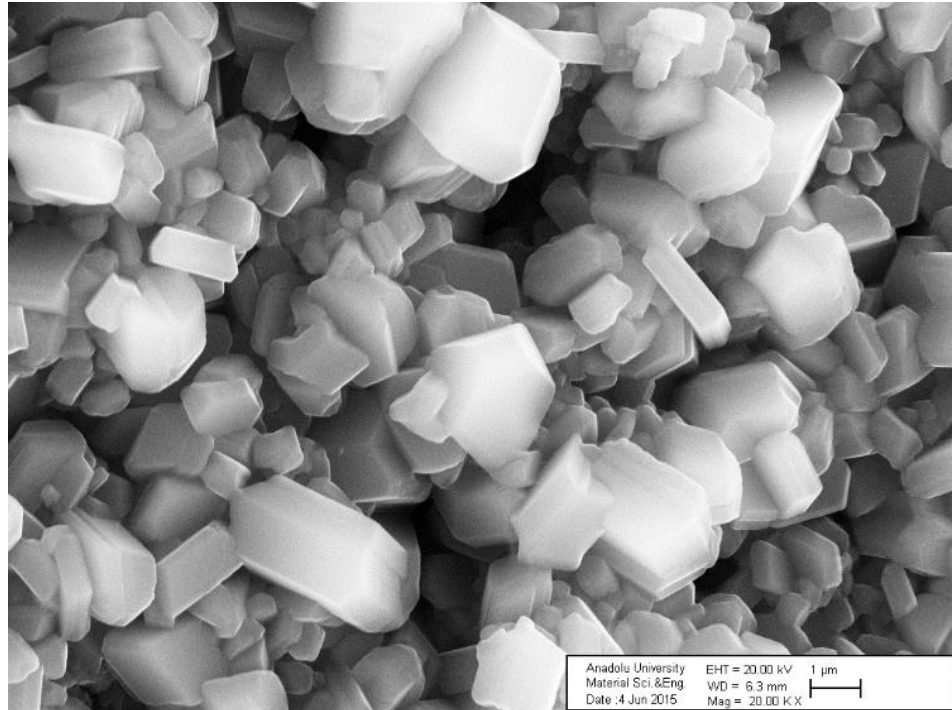


Şekil 5.6. BM-6 jelinin 400, 450 ve 500°C’de 3 saat pirolizi ve 1350°C’de 6 saat karbotermik indirgeme işleminden sonra elde edilen tozların XRD deseni (400 ve 500°C’de pirolizden sonra sentezlenen tozlara ait kırınım çizgilerinin altında bir miktar örütsüz B₂O₃ evresi de gözlenmektedir).

Şekil 5.7’de ise BM-6 jelinin 450°C’de 2, 3 ve 4 saat pirolizi ve 1350°C’de 6 saat karbotermik indirgeme işleminden sonra elde edilen tozların XRD deseni verilmiştir. Sıcaklık etkisine benzer şekilde, 2 saat piroliz edilen sistemde kalıntı karbon son ürüne de taşınmıştır. 4 saat piroliz edilen sistemde ise C/B₂O₃ değeri, sistemdeki bor kaybını tolere edecek düzeyde olmadığından, sistemde yine kalıntı karbon gözlenmiştir. Sonuç olarak manitol üzerinden gerçekleştirilen karbotermik indirgeme işlemiyle, 450°C’de 3 saat piroliz edilen BM-6 jeli üzerinden 1350°C’de 6 saatte kalıntı karbonsuz bor karbür elde edilebilmiştir. Şekil 5.8’de kalıntı karbonsuz bor karbüre ait SEM mikrografı verilmiştir. Parçacık boyutu genel olarak 1 µm’nin altındadır.



Şekil 5.7. BM-6 jelinin 450°C’de 2, 3 ve 4 saat pirolizi ve 1350°C’de 6 saat karbotermik indirgeme işleminden sonra elde edilen tozların XRD deseni (2 ve 4 saat piroliz sonrasında sentezlenen tozlara ait kırınım çizgilerinin altında bir miktar örütsüz B₂O₃ evresi de gözlenmektedir).



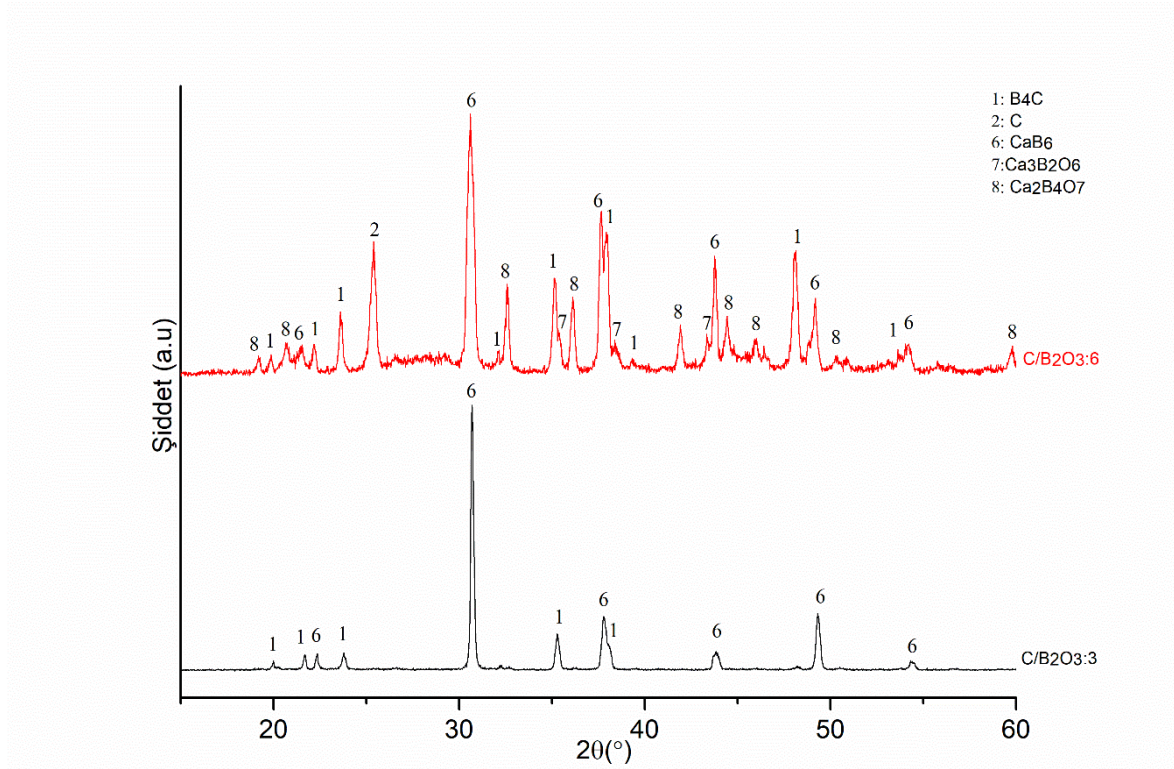
Şekil 5.8. 1350°C’de 6 saat boyunca BM-6 jeli üzerinden karbotermik indirgemeyle sentezlenen B₄C tozuna ait SEM mikrografı.

5.2. CaCO₃-Yerinde Oluşan B₄C Üzerinden CaB₆ Sentezi

5.2.1. BMCaC-6 ve BMCaC-3 üzerinden CaB₆ sentezi

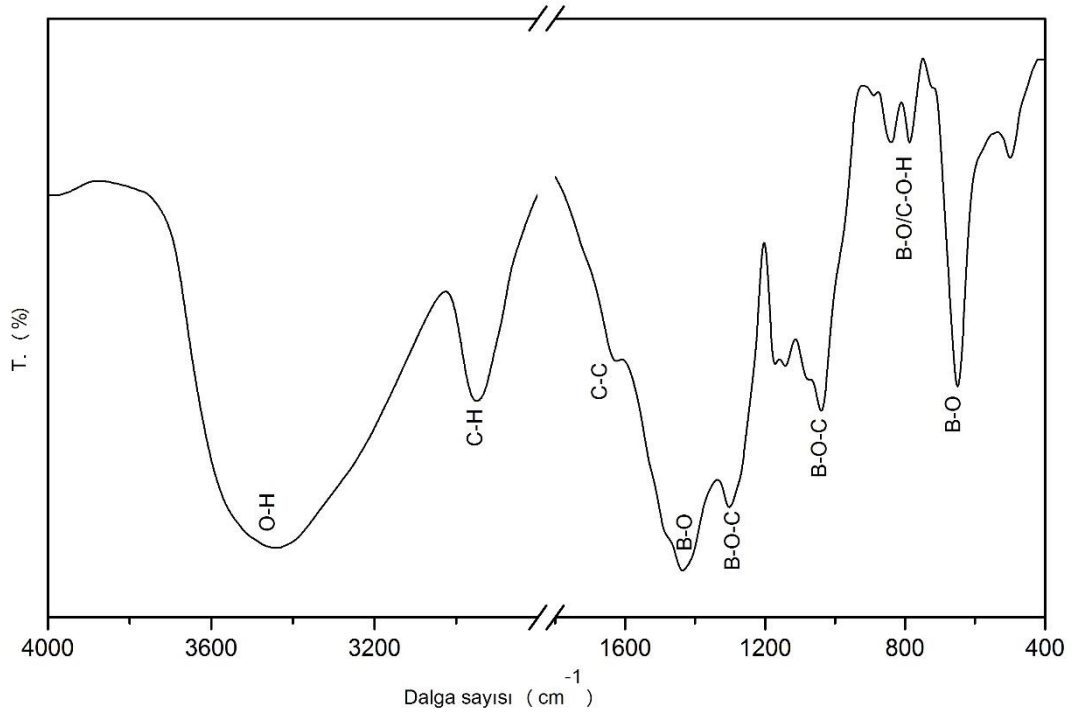
BMCaC öncülünün hazırlanmasında önemli bir değişken olan derişim değeri daha önceki denemelerle eniyileştirme çalışmaları gerçekleştirilerek $[M]=0.5$, $[BA]=0.1$ şeklinde belirlenmiş ve öncül, bu derişim değeriinde sentezlenmiştir.

BMCaC-6 ve BMCaC-3 sistemi üzerinden CaB₆ sentezlemek için öncelikle en uygun C/B₂O₃ değeriinin seçilmesi gerektiğine karar verilmiştir. Şekil 5.9'da BMCaC-6 ve BMCaC-3 jellerine ait 1400°C'de 6 saat boro-karbotermik indirgemeye tabi tutulmuş tozların XRD desenleri verilmiştir. C/B₂O₃ değeri 3 olan sistemin B₄C ve CaB₆'dan oluştuğu görülmüştür. C/B₂O₃ değeri 6 olan sistemde ise iki farklı borat evresiyle birlikte yüksek miktarda C görülmüştür. Karbonun giderilmesi için hem yüksek sıcaklık hem de yüksek sürelerle çıkılması gerektiğinden, C/B₂O₃ değeri 3 olan sistem üzerinden devam etmeye karar verilmiş; fakat bu sistemde oluşan boratların boro-karbotermik indirgeme sırasında sistemden uzaklaşmasını engellemek için eniyileştirme çalışmaları yapılması gerektiği de düşünülmüştür.



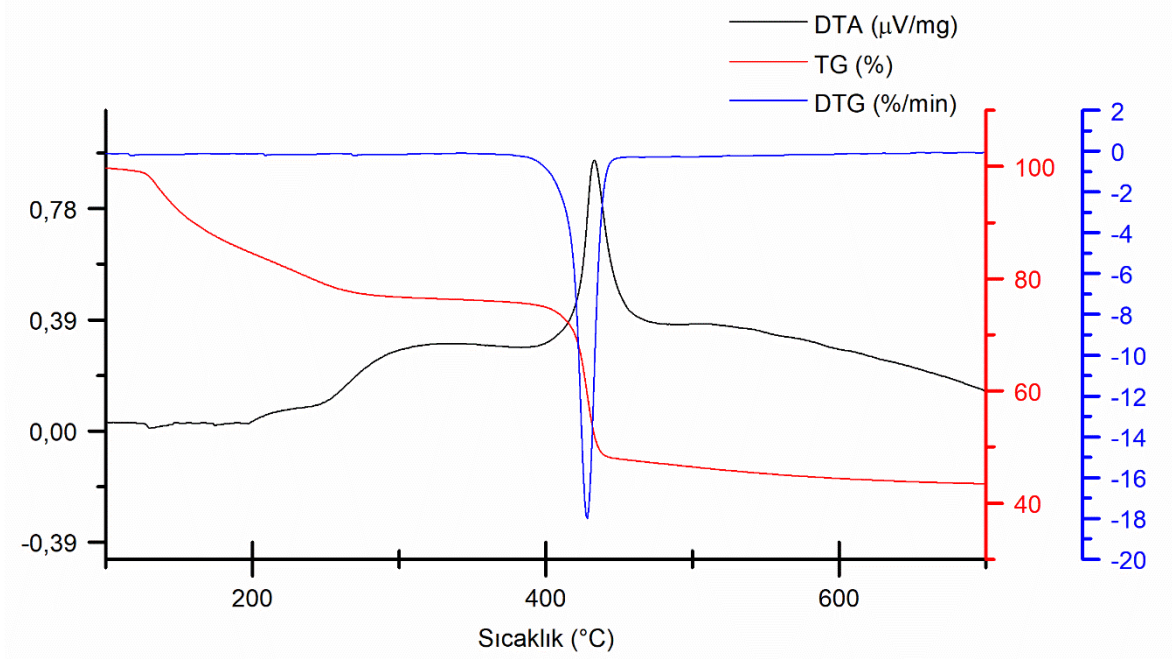
Şekil 5.9. BMCaC-6 ve BMCaC-3 jellerine ait 1400°C’de 6 saat boro-karbotermik indirgemeye tabii tutulmuş tozların XRD desenleri.

Şekil 5.10’da $[M]=0.5$, $[BA]=0.1$ derişiminde CaCO_3 içeren eniyileştirilmiş jellerin 4000-400 cm^{-1} aralığında FTIR analizleri verilmiştir. Borat esterleri için önemli kırınım çizgileri, borik asitteki B-O-H bağının kaybolması ve B-O-C bağlarının oluşmasına ilişkin kırınım çizgileridir ve $[M]=0.5$ derişimindeki sistemde 1195 cm^{-1} konumundaki kırınım bandının kaybolması, sistemde bağ yapmamış kalıntı borik asidin kalmadığını göstermiştir. 1030 cm^{-1} konumundaki kırınım bandının varlığı da kısmi de olsa manitolle birleşen borik asidin ester oluşumunu doğruladığını göstermiştir (Kakiage vd., 2012).



Şekil 5.10. BMCaC-3 jeline ait FTIR deseni.

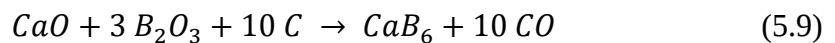
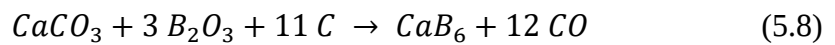
Şekil 5.11’de CaCO_3 içeren ve $\text{C/B}_2\text{O}_3$ değeri 3 olan BMCaC-3 sistemine ait DTA/TGA/DTG eğrileri verilmiştir. Yaklaşık olarak 430°C ’de polimerik öncülün bozunarak % 40’a tekabül eden bir ağırlık kaybı sergilediği söylenebilir. Yapının bozunmasını takiben gerçekleşmesi beklenen bor esaslı bileşenlerin kaybını engellemek için argon altında gerçekleştirilen piroliz sıcaklığı bu bozunma sıcaklığında seçilmiş ve B_2O_3 ’ün ergime sıcaklığı olan 450°C ’ye kadar çıkılmamıştır.



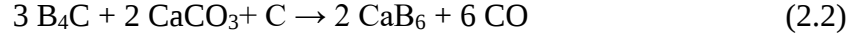
Şekil 5.11. BMCaC-3 jeline ait DTA/TG/DTG grafiği.

Şekil 5.12’de BMCaC-3 jelinin 1350-1450°C’de 6 saat boyunca boro-karbotermik indirgemeye tabi tutulmasıyla elde edilen tozların XRD deseni verilmiştir. 1350°C’de sentezlenen toza ait XRD deseninde sistemde farklı stokiyometrilere kalsiyum boratların olduğu ve henüz sistemden uzaklaşmadıkları görülmüştür. Aynı zamanda sistemde yüksek miktarda B₄C görülmüştür. Sıcaklık 50°C daha artırılarak 1400°C’ye çıkartıldığında yüksek sıcaklık sebebiyle sistemde boro-karbotermik indirgeme sırasında oluşan boratlar sistemden uzaklaşmış ve yapıda yalnızca B₄C-CaB₆ kalmıştır. Fakat sıcaklığın halen indirgemenin tamamlanması için yeterli olmadığı söylenebilir. Sıcaklık 1450°C’ye çıkartıldığında ise sistemde baskın evre CaB₆ olmasına rağmen, indirgeme tamamlanmadığı için ve sistemdeki boratlar da yapıdan uzaklaştığı için sıcaklığın bu düzeyde bırakılarak sürenin değişken olarak alınmasına karar verilmiştir.

CaB₆’nın oluşum sürecinin jel öncü malzeme içerisindeki bileşenler üzerinden Tepkime 5.8-5.9 uyarınca yürüdüğü düşünülmektedir.



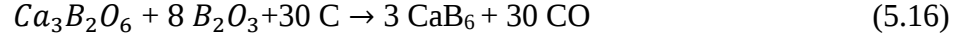
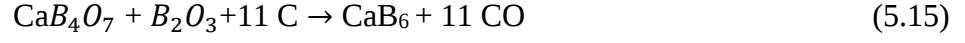
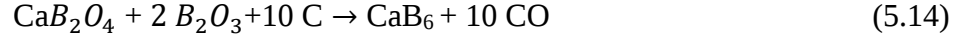
XRD kırınım çizgilerine bakıldığında, CaB_6 oluşum tepkimelerinin henüz tamamlanmadığı ve bileşenlerin tümünün henüz indirgenmediği sıcaklık ve sürelerde, yapıda kalıntı B_4C gözlemlendiğinden, sistemdeki ilk B_4C oluşumunu takiben, tepkime 2.2 ve 2.6'nın da CaB_6 oluşum mekanizmasında görev alması beklenir. Bu noktadan hareketle, indirgemenin boro/karbotermik indirgeme üzerinden yürüdüğü söylenebilir.



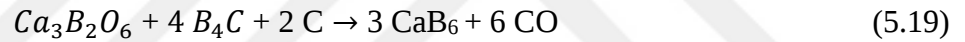
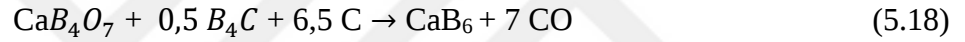
Yine benzer şekilde XRD kırınım çizgilerine bakıldığında, CaB_6 oluşum tepkimelerinin henüz tamamlanmadığı ve bileşenlerin tümünün henüz indirgenmediği sıcaklık ve sürelerde, yapıda kalıntı borat evreleri gözlemlendiğinden, jel öncü malzeme içerisindeki bileşenlerin tepkimeye girerek (Tepkime 5.10-5.13) farklı stokiometrilere geçiş evrelerini oluşturdukları gözlenmiştir.



Bu geçiş evrelerinden yalnızca $\text{CaB}_6\text{O}_{10}$ yarı-kararlı bir evredir ve 1150°C 'ye kadar kararlı olduğu bilinmektedir (Yılmaz vd., 2017). CaB_2O_4 ve CaB_4O_7 'nin karbotermik indirgeme sıcaklığı $1300-1800^\circ\text{C}$ arasındadır ve borat içerisindeki kalsiyum miktarı yükseldikçe, indirgeme sıcaklığının da yükseldiği bilinmektedir (Yildiz vd., 2005; Kakiage vd., 2015). Oluşan boratların jel öncü malzeme içindeki bileşenlerle tepkimeye girerek indirgenmesi için oluşması gereken tepkimeler aşağıda verilmiştir (Tepkime 5.14, 5.15, 4.1 ve 5.16).



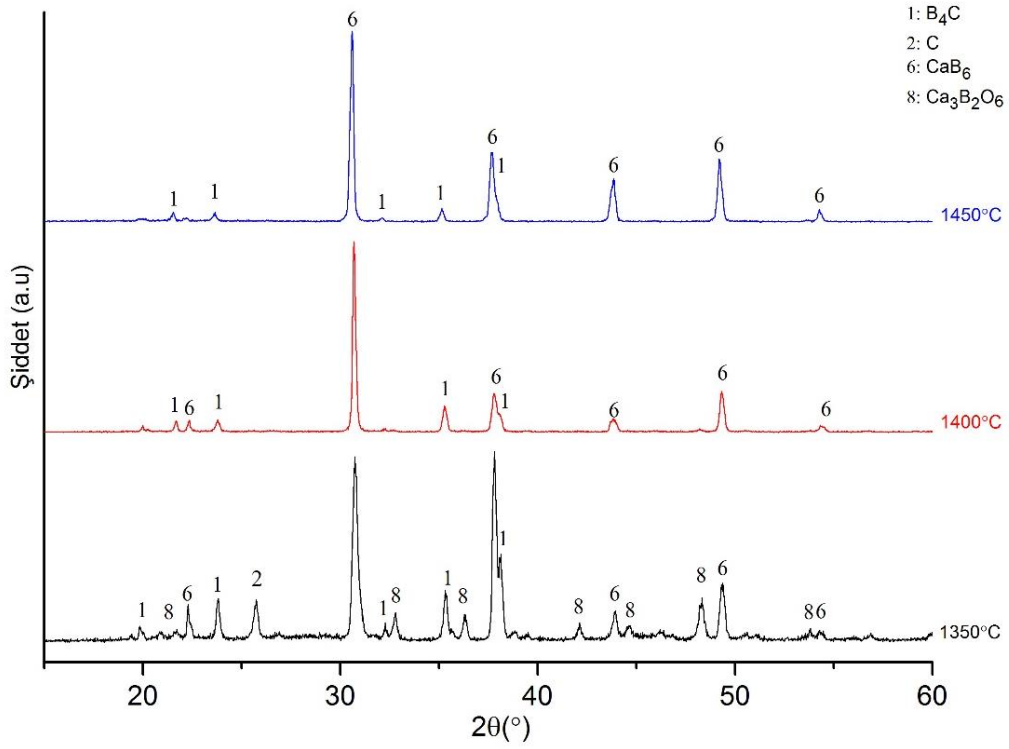
Oluşan boratların, yerinde oluşan B_4C üzerinden indirgenmesi için gerçekleşmesi gereken tepkimeler ise (Tepkime 5.17-5.19) aşağıda verilmiştir.



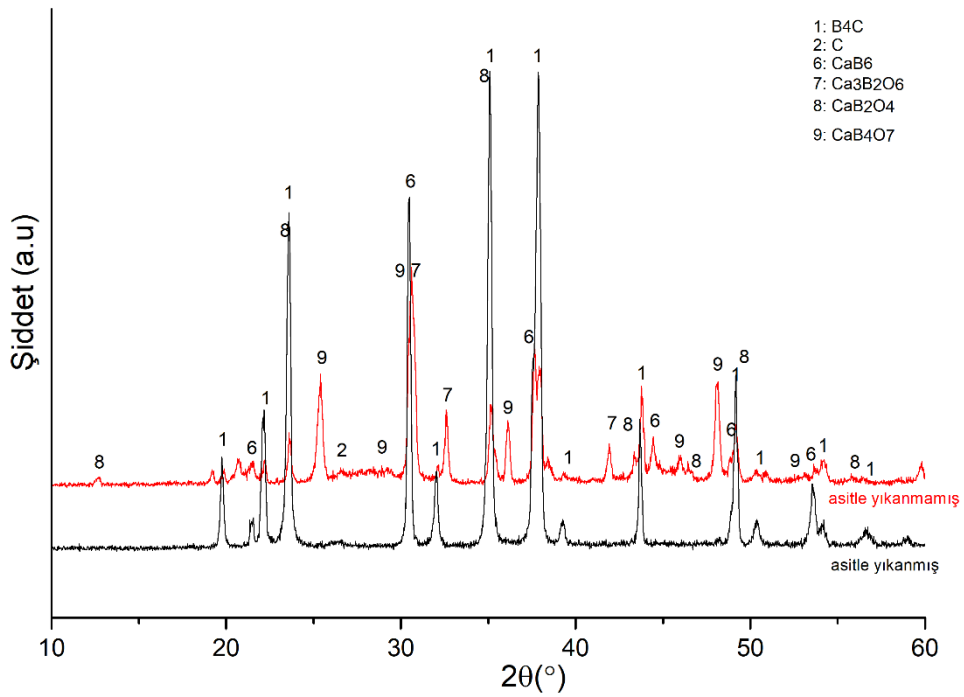
Jel öncü malzeme içindeki $\text{CaO}:\text{B}_2\text{O}_3$ değeri 1:3 olarak ayarlandığından CaB_6 oluşum tepkimelerinin temel olarak tepkime 5.8, 5.9, 2.2, 5.12 ve 4.1 üzerinden yürüdüğü düşünülmüştür. Bununla birlikte sistemde $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{C}$ evrelerinin eş karışmış olarak bulunmadığı noktalarda oluşan boratların (Tepkime 5.10, 5.11 ve 5.13) ise boro/karbotermik olarak indirgendiği düşünülmüştür (Tepkime 5.17-5.19).

1200°C'nin üzerinde, hedeflenen geçiş evresi $\text{CaB}_6\text{O}_{10}$ 'un da tepkime 5.20 uyarınca bileşenlerine ayrıldığı ve bu bileşenlerin de karbotermik-boro/karbotermik olarak indirgendiği düşünülmüştür.

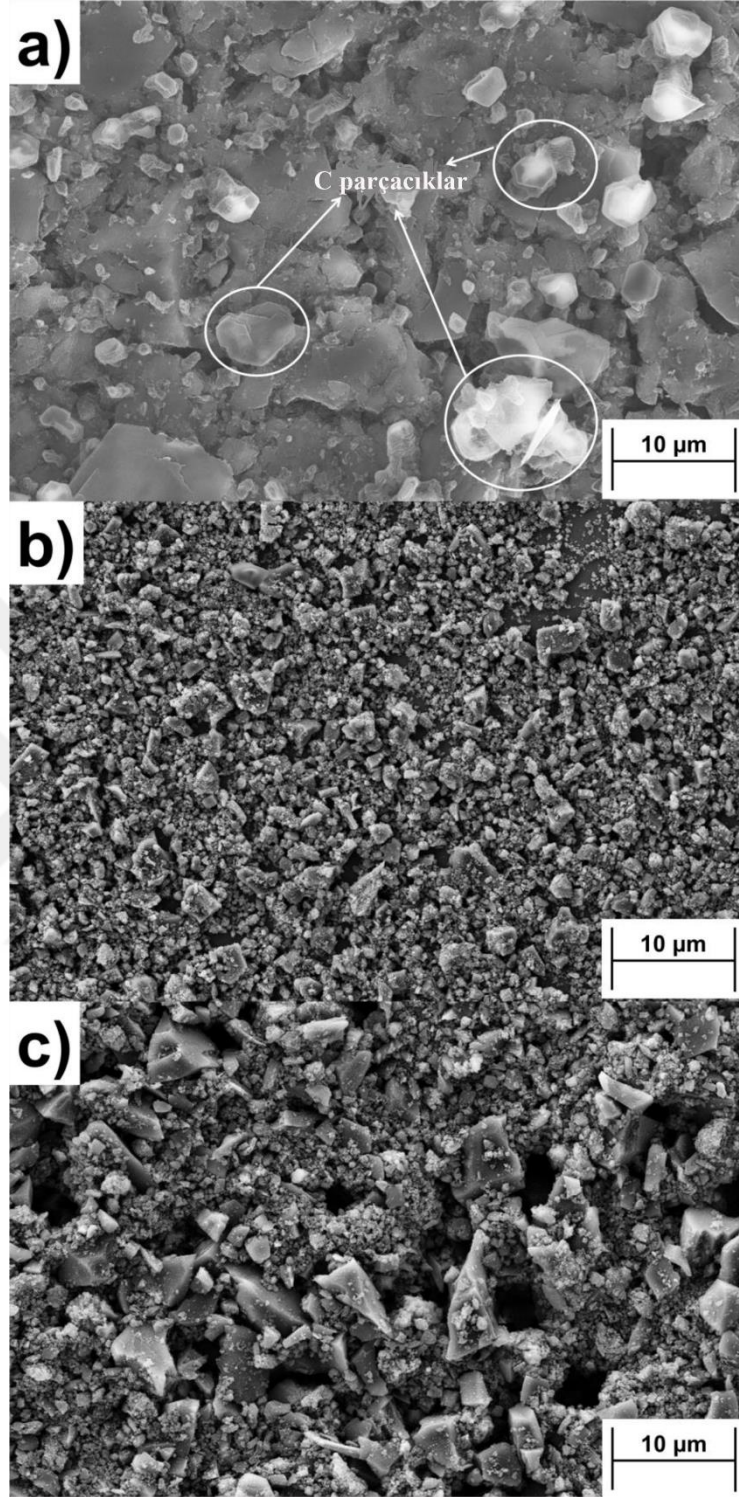




Şekil 5.12. BMCaC-3 jelinin 1350-1450°C’de 6 saat boyunca boro-karbotermik indirgemeye tabii tutulmasıyla elde edilen tozların XRD deseni.



Şekil 5.13. BMCaC-3 jelinin 1375°C’de 4 saat boyunca boro-karbotermik indirgemeye tabii tutulmasıyla elde edilen asitle yıkanmış (üst) ve yıkanmamış tozların XRD deseni.

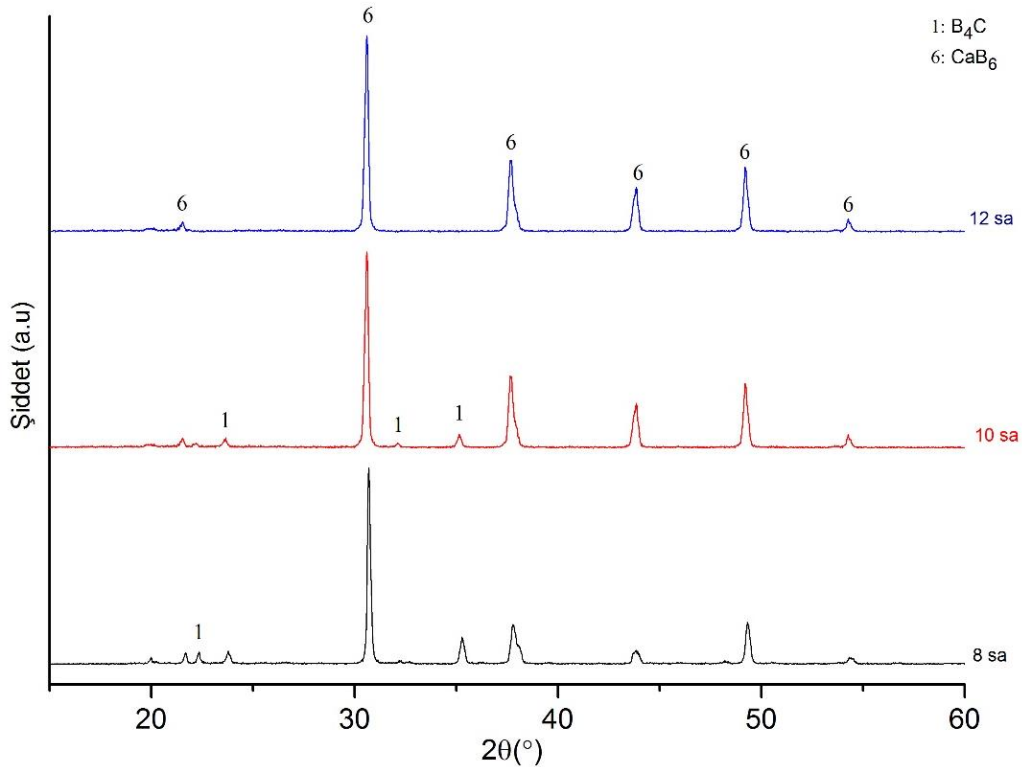


Şekil 5.14. BMCaC-3 jelinin 1350-1450°C’de (a-c) 6 saat boyunca boro-karbotermik indirgemeye tabi tutulmasıyla elde edilen tozların SEM mikrografı.

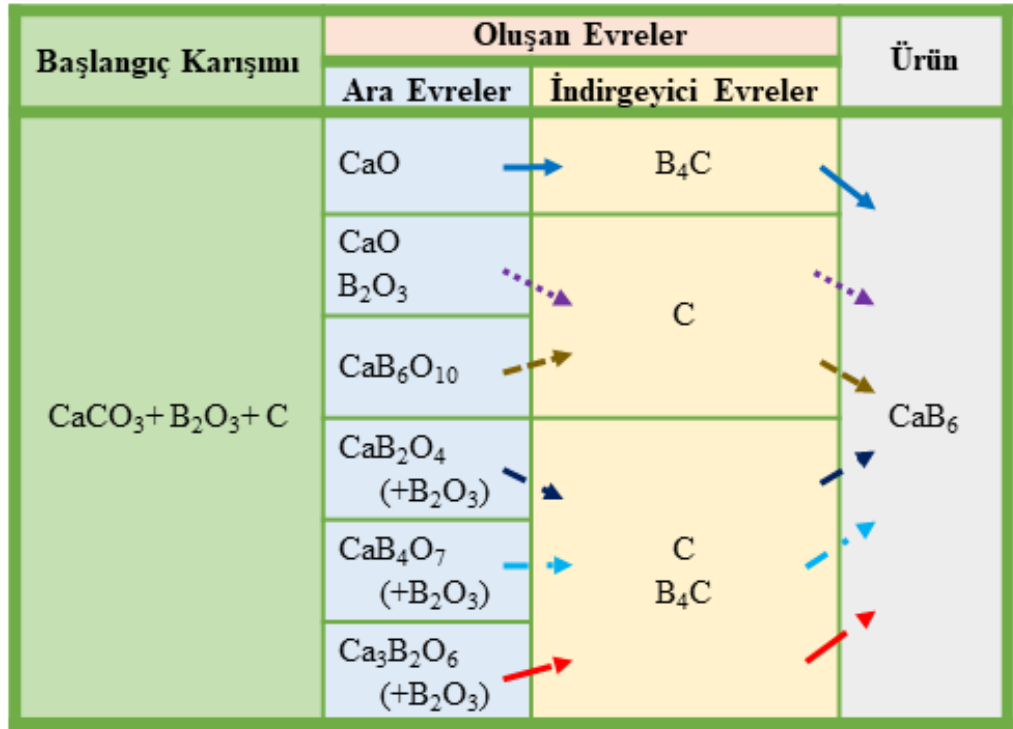
Şekil 5.15’da BMCaC-3 jelinin 1400°C’de 8-12 saat boyunca boro-karbotermik indirgemeye tabi tutulmasıyla elde edilen tozların XRD deseni verilmiştir. 8 saat boyunca boro-karbotermik indirgemeyle sentezlenen tozlara ait XRD deseninde, yapıda halen B_4C kırınım çizgileri görülebilmektedir. 10 saat boyunca boro-karbotermik indirgemeyle sentezlenen numuneye ait XRD desenine bakıldığında ise indirgenmenin büyük ölçüde tamamlandığı; fakat yapıda halen B_4C ’ye ait kırınım çizgilerinin kaldığı görülmüştür.

Süre 2 saat daha artırılarak 12 saate çıkarıldığında B_4C ’e ait kırınım çizgileri yok olmuş ve indirgenme işlemi tamamlanmıştır. Artan süre nedeniyle sistemde boro-karbotermik indirgeme sırasında oluşan boratlar sistemden uzaklaşmış ve XRD deseninde yer almamıştır. BMCaC-3 sisteminde CaB_6 sentezi için gerçekleşen tepkimelerin özet şeması Şekil 5.16’da verilmiştir.

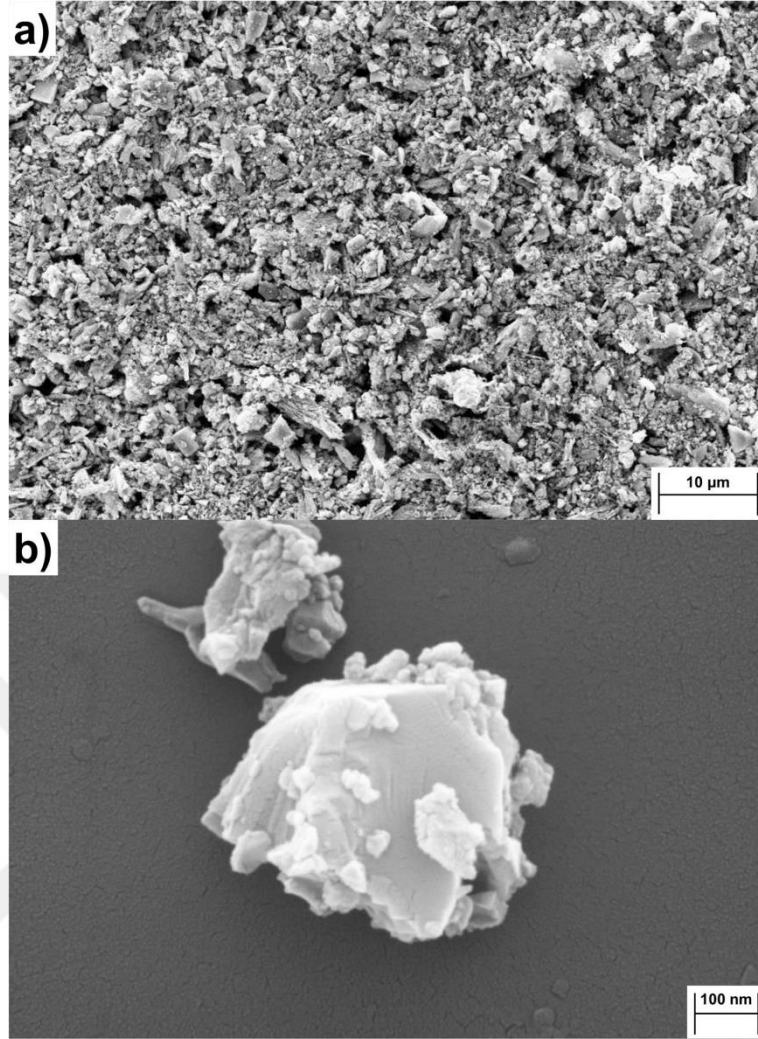
Şekil 5.17’de 1400°C’de 12 saat boyunca boro-karbotermik indirgemeye tabii tutulmasıyla elde edilen tozların SEM mikrografi verilmiştir. Parçacık boyutu 1 μm civarında ve ortalama olarak eş dağılımdadır.



Şekil 5.15. BMCaC-3 jelinin 1400°C’de 8-12 saat boyunca boro-karbotermik indirgemeye tabi tutulmasıyla elde edilen tozların XRD deseni.

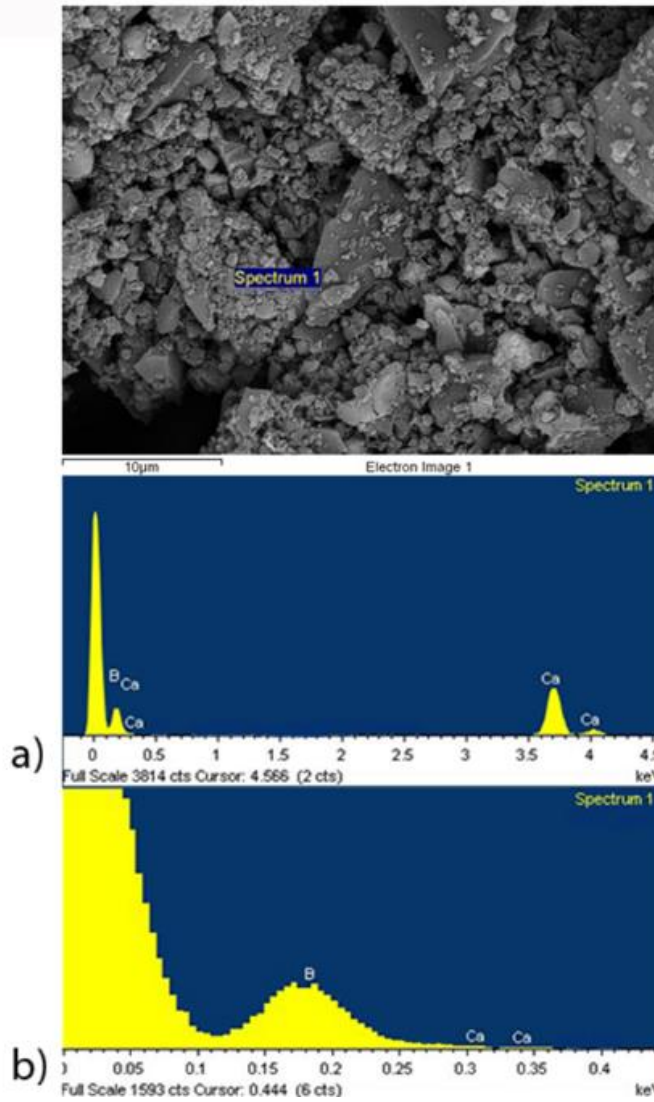


Şekil 5.16. BMCaC-3 sistemi üzerinden CaB_6 sentezi özet şeması



Şekil 5.17. 1400°C’de 12 saat boyunca BKTİ’ye tabii tutulmasıyla elde edilen CaB_6 tozların SEM mikrografı (a) 4kX, b) 50kX).

BMCaC-3 jelinin 1400°C’de 12 saat boyunca boro-karbotermik indirgemeye tabi tutulmasıyla elde edilen tozların EDS’u Şekil 5.18’de 0,5 (a) – 4,5 keV (b) aralığında olmak üzere verilmiştir. Bu EDS analizi, borür stokiyometresini incelemekten ziyade, yapıda kalıntı B_4C ve boratlardan ileri gelen herhangi bir C veya O olup olmadığını kontrol etmek için genel olarak geniş alandan nokta analiziyle gerçekleştirilmiştir. EDS analizi sonucunda yapıda ağ. % 71,21 - at. % 90,55 B ve ağ. % 28,79 – at. % 9,45 Ca bulunmuştur. Bu değerler teorik olarak ağ. % 62 – at. % 85,72 B ve ağ. % 38 – at. % 14,28 Ca değerlerine oldukça yakındır. Sonuç olarak BMCaC-3 öncü malzemesi üzerinden CaB_6 tozu, 1400°C’de 12 saat boyunca boro-karbotermik indirgeme yöntemiyle başarıyla sentezlenmiştir.



Şekil 5.18. BMCaC-3 jelinin 1400°C’de 12 saat boyunca boro-karbotermik indirgemeye tabii tutulmasıyla elde edilen tozların EDS sonuçları (a) 4,5 keV, b) 0,5 keV).

5.3. $\text{CaB}_6\text{O}_{10.5}\text{H}_2\text{O}$ Sentezi

Kalsiyum boratların hidrotermal sentezinde stokiyometri açısından nöblit ($\text{CaB}_6\text{O}_{10.4}\text{H}_2\text{O}$) veya goverit ($\text{CaB}_6\text{O}_{10.5}\text{H}_2\text{O}$) minerali hedef alınmıştır. Çalışmamıza benzer şekilde konuyla ilgili yayımlanan patent çalışmasında da (Schubert, 1986) benzer şekilde nöblit ve goverit’in birlikte elde edildiği ve daha yüksek sıcaklıkta goverit’in elde edildiği görülmüştür. Sıcaklıkla birlikte CaO/BA değeri, BA/Su değeri ve kalsiyum kaynağının sisteme eklenme hızı da evre yapısını birinci dereceden etkilemiştir.

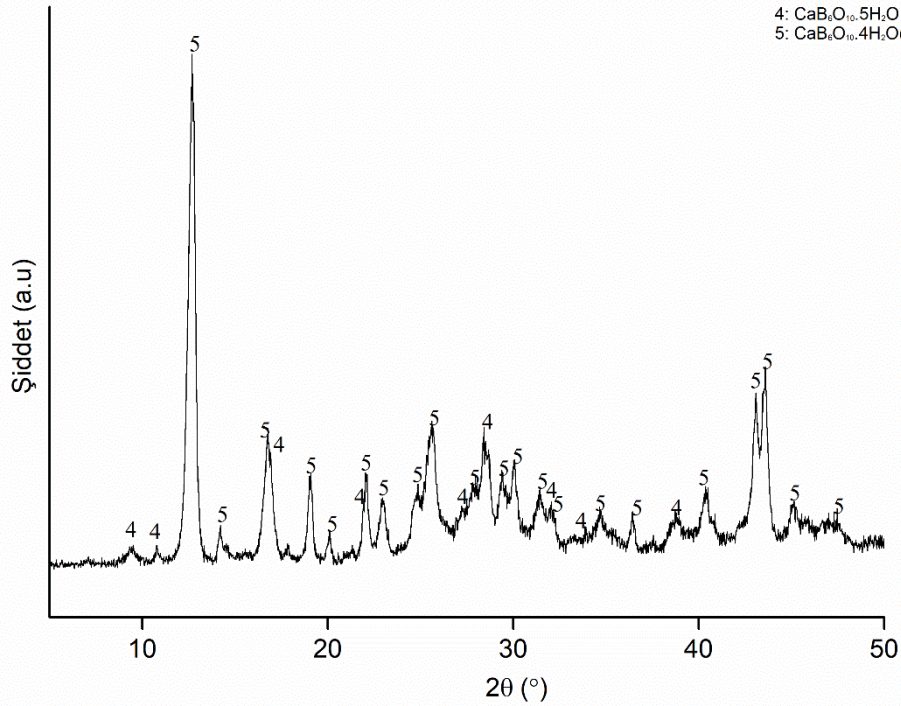
Aynı zamanda yine aynı patentte atıf yapılan bir diğer çalışmada da (Lehmann vd., 1966) goverit oluşumunun yüksek sıcaklıklarda (100°C), nöblit oluşumunun ise düşük sıcaklıklarda (60°C) baskın olarak gözlemlendiği söylenmiştir.

Deney değişkeni olarak, sonuç ürünün özelliklerini değiştireceği tahmin edilen sıcaklık ($80\text{-}100^{\circ}\text{C}$), süre (2-4 saat), dağıtıcı ajan etkisi (% 1 ağı.) ve hammaddelerin oranı (BA/Su:0,35-0,45 ve Ca/BA:0,05-0,1) seçilmiştir ve gerçekleştirilen pek çok deneme içerisinde sistemi değiştirmeyen değişkenler çıkartılmış ve sonuç olarak Çizelge 5.1.'de de verildiği gibi 4 farklı deney üzerinden incelenmiştir.

Çizelge 5.1. Kalsiyum borat sentezine ilişkin deney koşulları

<u>Numune Kodu</u>	BA/Su	Ca/BA	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	Süre (saat)
<i>CaBO-1</i>	0,35	0,1	80	4
<i>CaBO-2</i>	0,45	0,1	80	2
<i>CaBO-3</i>	0,35	0,1	100	4
<i>CaBO-4</i>	0,35	0,05	100	4

Sürenin uzatılması ve Ca kaynağının sisteme daha yavaş eklenmesiyle birlikte hedeflenen bileşimde boratlar elde edilebilmiştir. BA/Su oranının artırıldığı deneme setinde ise BA miktarı arttığı için asitlik miktarı artmış ve CaCO_3 'ün tepkime noktasıyla temas ettiği anda çözünürlüğünün artması ve daha fazla BA ile buluşması sağlanarak istenilen bileşim elde edilebilmiştir. Bu noktada gözlenebilir ilk etki, BA/Su oranı arttıkça goverit oluşma eğiliminin artması olmuştur. Şekil 5.19'da, değişken olarak süre ve kalsiyum kaynağının eklenme hızının alındığı, BA/Su değerinin 0.35 ve Ca/BA değerinin 0,1 olduğu karışım 80°C 'de 4 saat bekletildiğinde elde edilen borat sistemi (CaBO-1) verilmiştir. Sistemde hem 4, hem de 5 mol su bağlı kalsiyum hekzaboratların oluştuğu görülmüştür. CaBO-1 deneyi sonrasında elde edilen boratın cam balondan çıkartılmasının zor olması nedeniyle, sonraki deneylerde sisteme % 0.1 oranında dağıtıcı ajan (Darvan C-N) eklenmiştir.

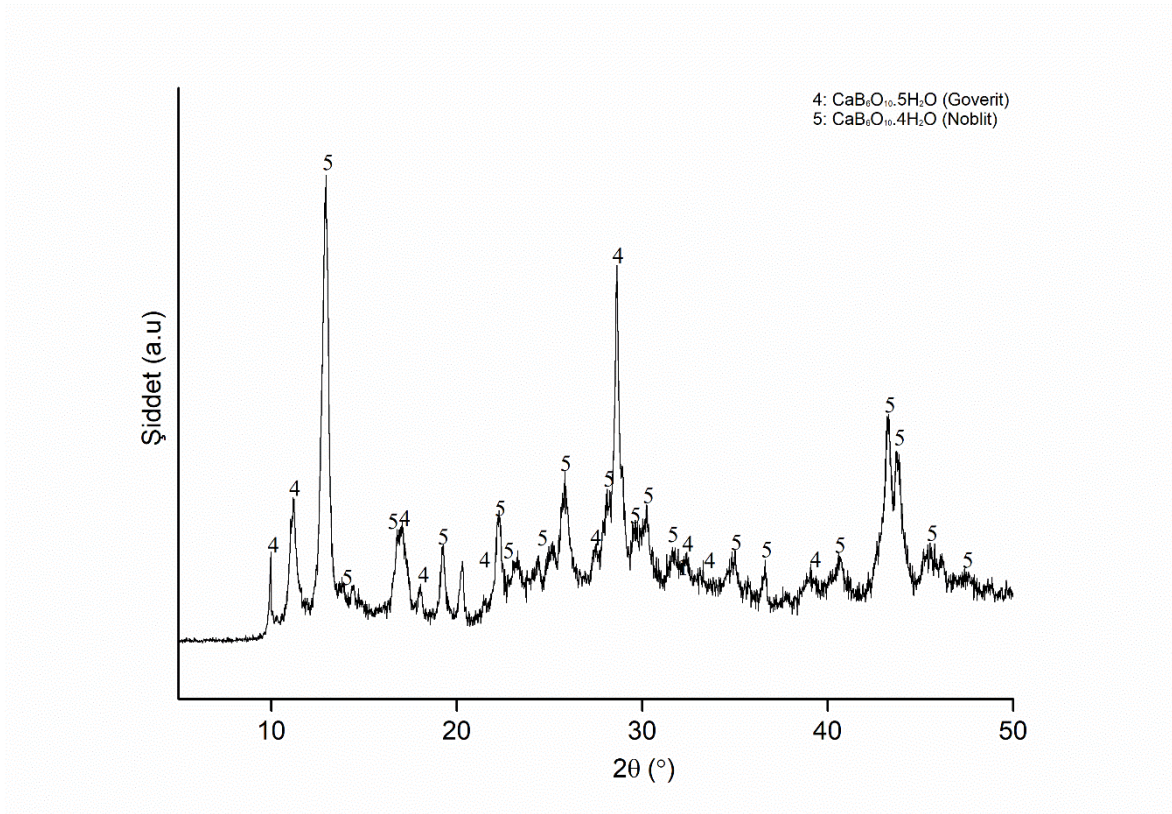


Şekil 5.19. CaBO-1'e ilişkin XRD deseni.

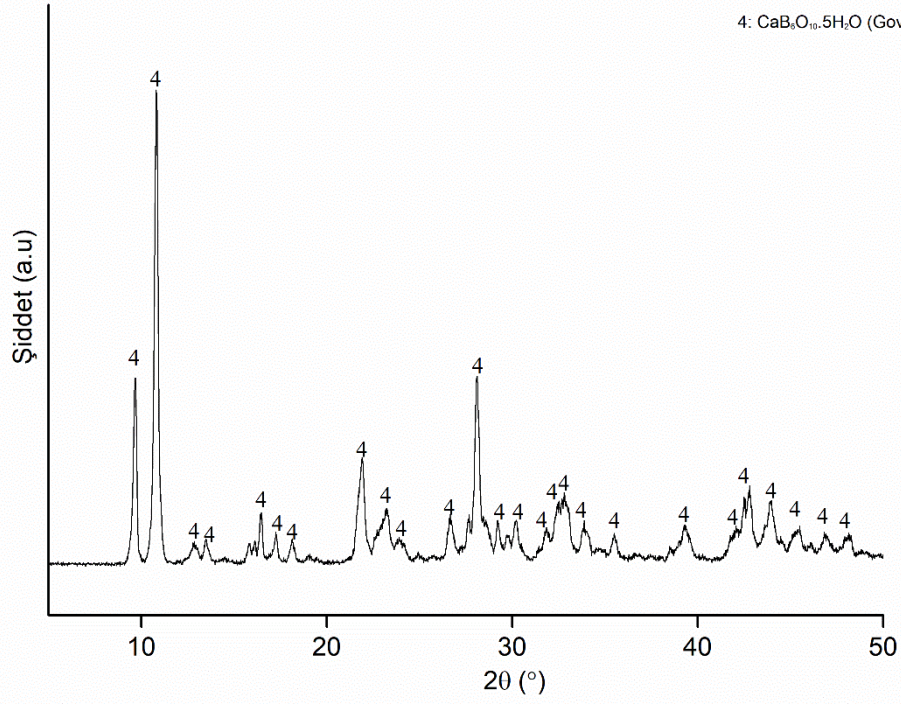
Şekil 5.20'de değişken olarak BA/Su değerinin (0,45) alındığı, Ca/BA değerinin yine CaBO-1'e benzer şekilde 0,1 olduğu karışım 80°C'de 2 saat bekletildiğinde elde edilen borat sistemi verilmiştir. Sistemde CaBO-1'e benzer olarak hem 4, hem de 5 mol su bağlı kalsiyum hekzaboratların oluştuğu görülmüştür. Buradan hareketle değişken olarak BA/Su ve süre alındığında bu değişkenlerin sistemi tek evreli yapmaya yetmediği söylenebilir.

Şekil 5.21'de değişken olarak sıcaklık değerinin (100°C) alındığı, BA/Su değerinin 0,35 ve Ca/BA değerinin 0.1 olduğu 4 saat boyunca bekletilerek sentezlenen borat sistemi (CaBO-3) verilmiştir. Bu sistemde 5 mol su bağlı kalsiyum hekzaborat tek evre olarak elde edilebilmiştir. Buradan yola çıkılarak, tek evreli goverit elde etmek için sıcaklığın en etkili değişkenlerden biri olduğu söylenilebilir.

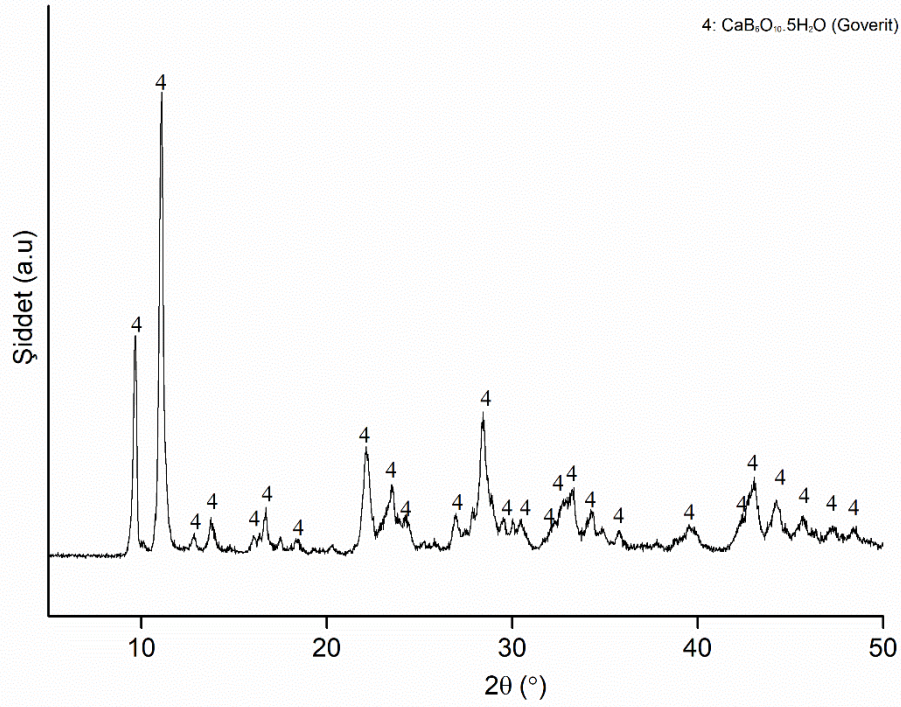
Benzer şekilde Şekil 5.22’de de değişken olarak Ca/BA değerinin (0,05) alındığı, BA/Su değerinin 0,35 ve sıcaklığın 100°C olduğu 4 saat boyunca bekletilerek sentezlenen borat sistemi verilmiştir. Bu sistemde de, sıcaklığın değişken olarak alındığı sisteme benzer şekilde tek evreli geverit elde edilebilmiştir. Boro-karbotermik indirgeme esnasında sistem ayrılarak kalsiyumca zengin boratlar oluşturacağı için sisteme mümkün olduğunca az Ca kaynağı yollamak istenildiğinden en uygun sistem olarak CaBO-4 sistemi seçilmiştir.



Şekil 5.20. CaBO-2’ye ilişkin XRD deseni.



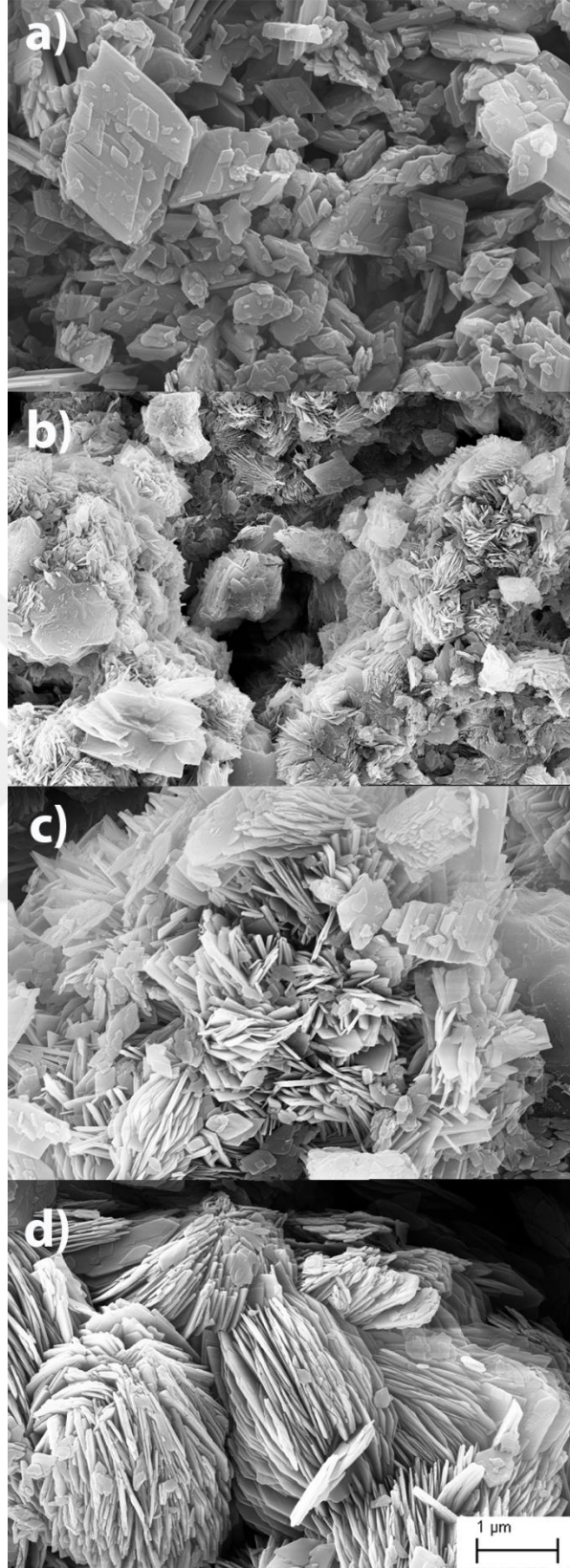
Şekil 5.21. CaBO-3'e ilişkin XRD deseni.



Şekil 5.22. CaBO-4'e ilişkin XRD deseni.

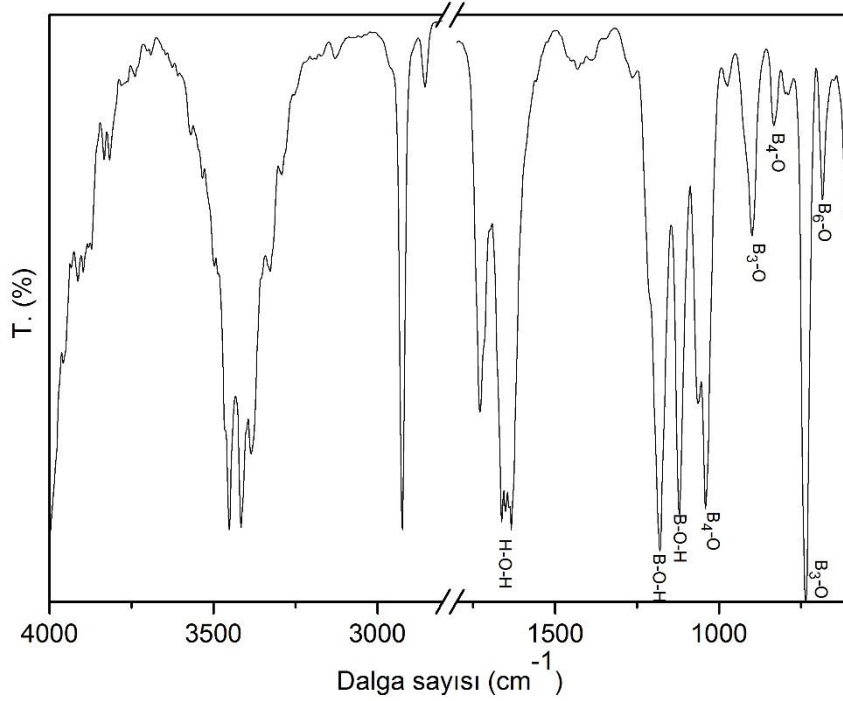
Şekil 5.23’de CaBO-1 (a), CaBO-2 (b), CaBO-3 (c) ve CaBO-4 (d) boratlarına ait SEM mikrografları verilmiştir. CaBO-1 yapısının plakalar şeklinde olmasına rağmen, sistemde herhangi bir dağıtıcı bulunmadığından daha kalın ve irili ufaklı plakalar şeklinde olduğu görülmüştür. Dağıtıcı eklenmesiyle birlikte, BA/Su oranı artırılarak ve süre azaltılarak gerçekleştirilen deney sonucunda elde edilen CaBO-2 yapısı ise daha ince; fakat öbekleşmiş plakalardan meydana geldiği gözlenmiştir. BA/Su değerinin artmasıyla, sistemdeki çekirdeklenme merkezlerinin arttığı bilinmektedir (Lehmann vd., 1966; Schubert 1986).

CaBO-1 yapısı ve CaBO-3 yapısı karşılaştırıldığında, sıcaklığın artırılması ve dağıtıcı ajan eklenmesinin sonucu olarak plakaların inceldiği ve boyut farklılıklarının azaldığı gözlenmiştir. Deney süresi artırıldığında da plakalar arasındaki boyut farklılıklarının önemli oranda azaldığı görülmüştür. CaBO-4 yapısının evre ve şekilsel nitelik açısından istenilen özellikleri taşıması nedeniyle, sentezlenen boratlar arasından ara ürün olarak CaBO-4 seçilmiştir.



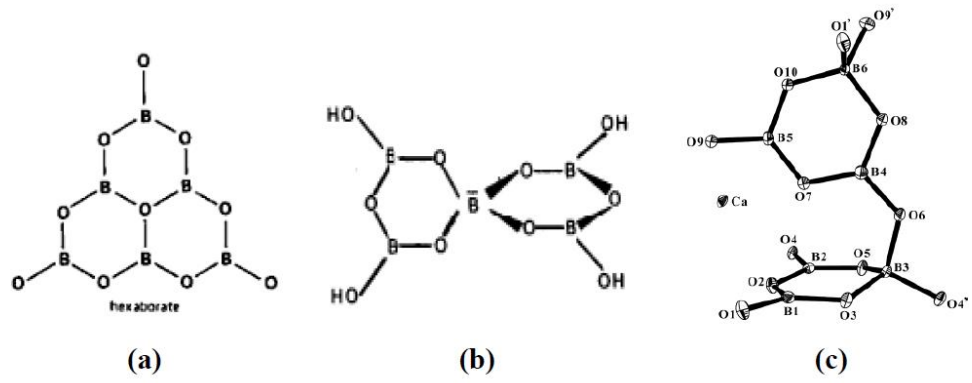
Şekil 5.23. CaBO-1 (a), CaBO-2 (b), CaBO-3 (c) ve CaBO-4 (d) boratlarına ait SEM-SE mikrografları.

CaBO-4'ün ($\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) bağ yapısına ilişkin analiz FTIR deseni üzerinden gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.24'de $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 'a ait FTIR deseni verilmiştir.



Şekil 5.24. $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 'a ait FTIR deseni.

Hekzaboratlar yapılarında BO_3 ve BO_4 grubu içerirler (Şekil 5.25) ve sistemdeki kation, OH grupları ve H_2O ile koordinasyondadır. Hekzaboratların diğer boratlardan farkı, diğer borat anyonlarında oksijen atomunun köşelerdeki bor atomu tarafından paylaşılmayıp OH grubu oluşturması; hekzaboratlarda ise oksijenin üç halkanın ortak elemanı olarak tutulmasıdır (Weir 1966; Chen vd., 2008). 680 cm^{-1} konumunda gözlenen hekzaborat anyonuna ait kırınım bandı sistemde borat oluştuğunun kanıtı olarak verilebilir. Bununla birlikte 730 ve 900 cm^{-1} konumundaki kırınım bandı BO_3 yapısının varlığına, 830 cm^{-1} konumundaki kırınım bandı ise hekzaborattaki BO_4 anyonunun varlığına işaretir (Çizelge 5.2).

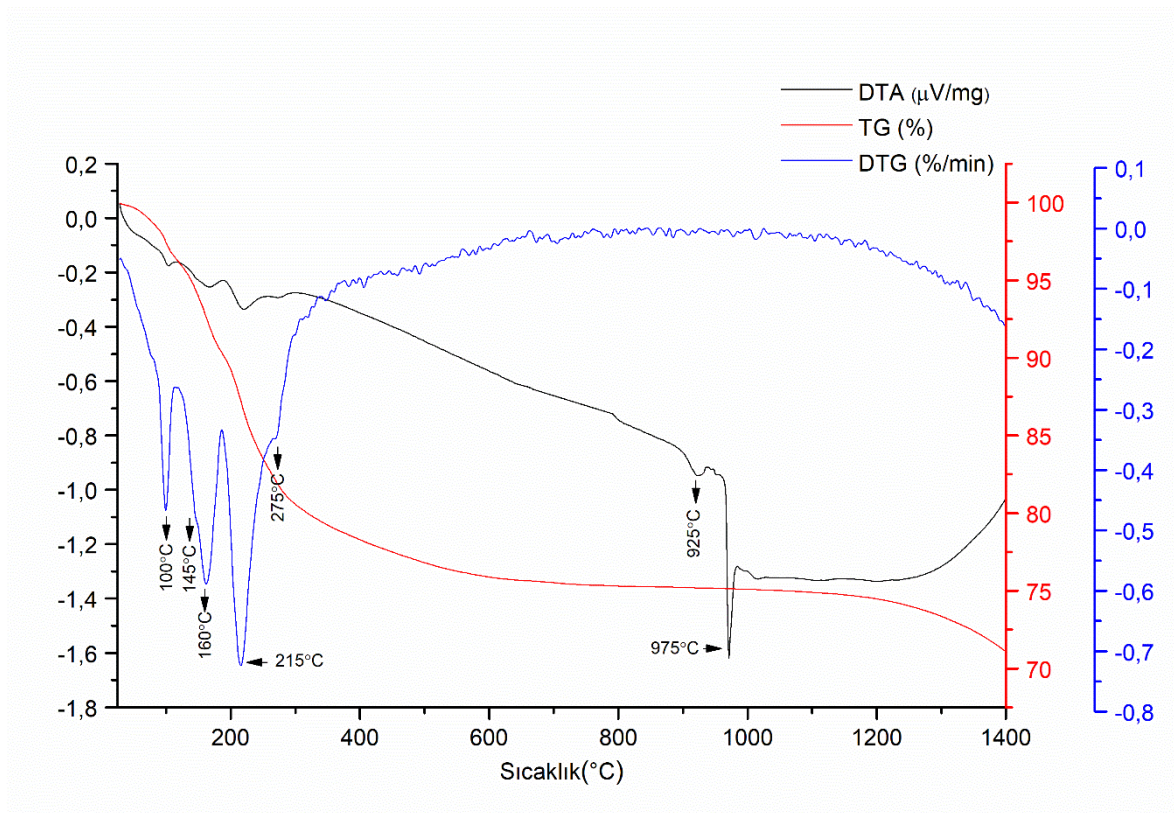


Şekil 5.25. Hekzaborattaki BO_3 grupları (a), BO_4 grupları (b) ve Ca ile koordine hekzaborat yapısı.

Çizelge 5.2. Karakteristik kırınım bantları ve konumları (Weir, 1966)

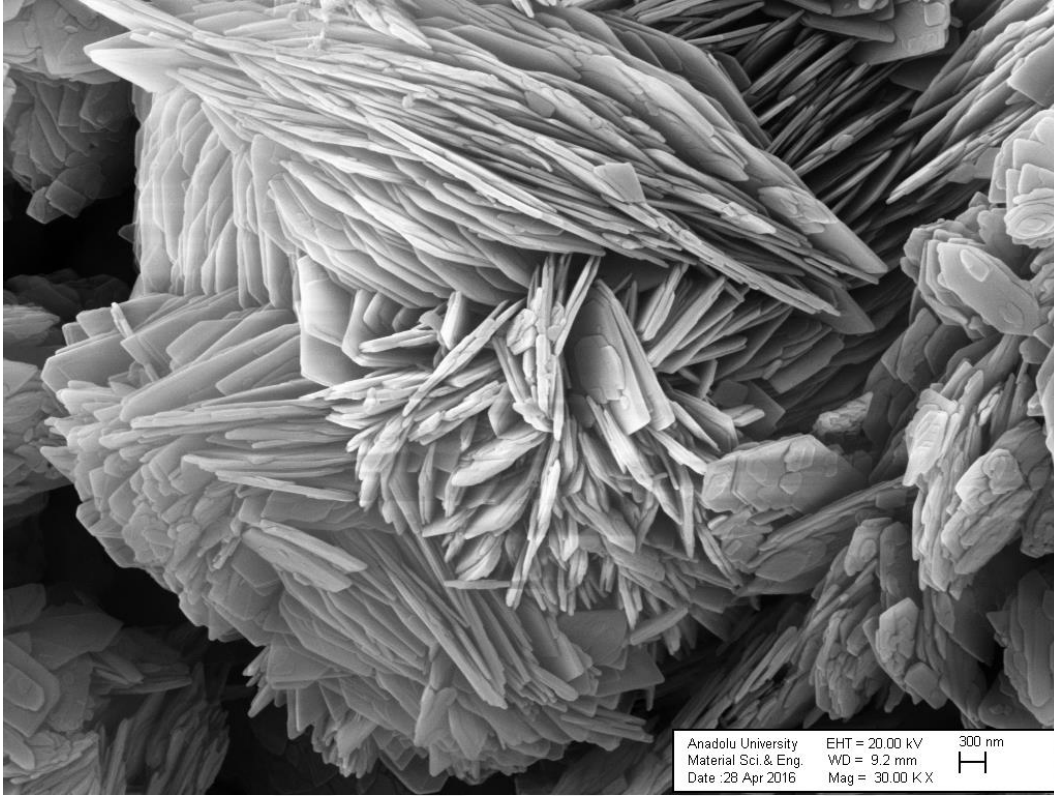
Karakteristik	Konum (cm^{-1})
H-O-H eğilme bandı	1650
B(3)-O simetrik titreşim bandı	900
B(3)-O düzlem dışı eğilme band	730
B-O-H düzlem içi eğilme bandı	1100-1250
B(4)-O simetrik titreşim bandı	830
B(4)-O bandı	1040
B(6)-O bandı	680

Şekil 5.26’da ise $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ’a ait DTA/TG/DTG eğrileri verilmiştir. Beklenildiği gibi, alev geciktiricilerde sıkça kullanılan goverit’in, bünyesindeki suları sırasıyla 100, 145, 160, 215 ve 275°C’de attığı görülmüştür. 925°C’de borat evresinin karakteristiklerinden olan camsı geçiş sıcaklığına ait çizgi doruğu ve 975°C’de gözlenen çizgi doruğunun da erime olduğu düşünülmüştür. 1100°C’nin üzerindeki sıcaklıklarda yapıda gözlenen ağırlık azalmasının, bozunmanın bir işareti olduğu düşünülmüştür. Bu aşamadan sonra karbon kaplama işlemi için PVA ile karıştırılarak elde edilmiş olan PVA-Borat sisteminin piroliz sıcaklığına ilişkin yürütülecek eniyileştirme çalışmalarında, goverit’in ısı karakteristiği de yol gösterici olmuştur.

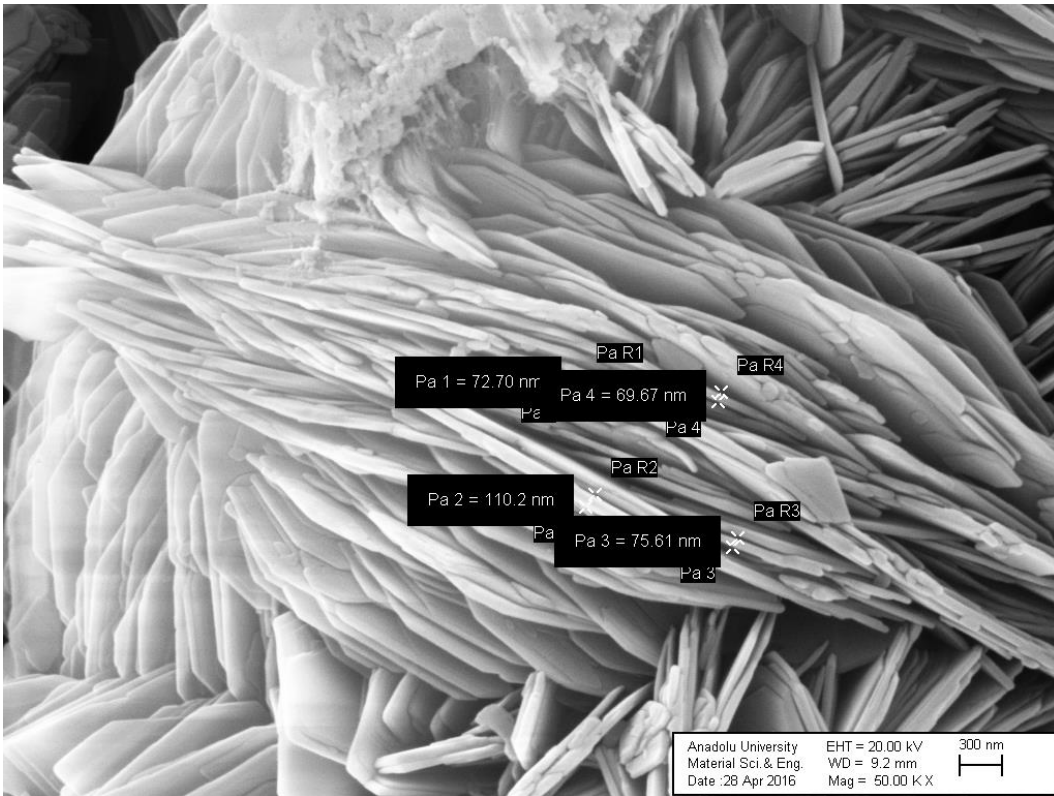


Şekil 5.26. $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ’a ait DTA/TG/DTG eğrileri.

Şekil 5.27 ve 5.28’de $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ’a ait SEM mikrografları verilmiştir. Şekil 5.26’dan da görülebileceği üzere goverit parçacıkları ince plakalardan oluşan birkaç μm boyutunda çiçeksi topaklardan oluşmuştur. Şekil 5.28’de ise goverit topaklarını meydana getiren goverit plakalarının ortalama kalınlıkları birkaç on nanometre civarında olduğu ve oldukça ince plakalar şeklinde oldukları gözlemlenebilmiştir.



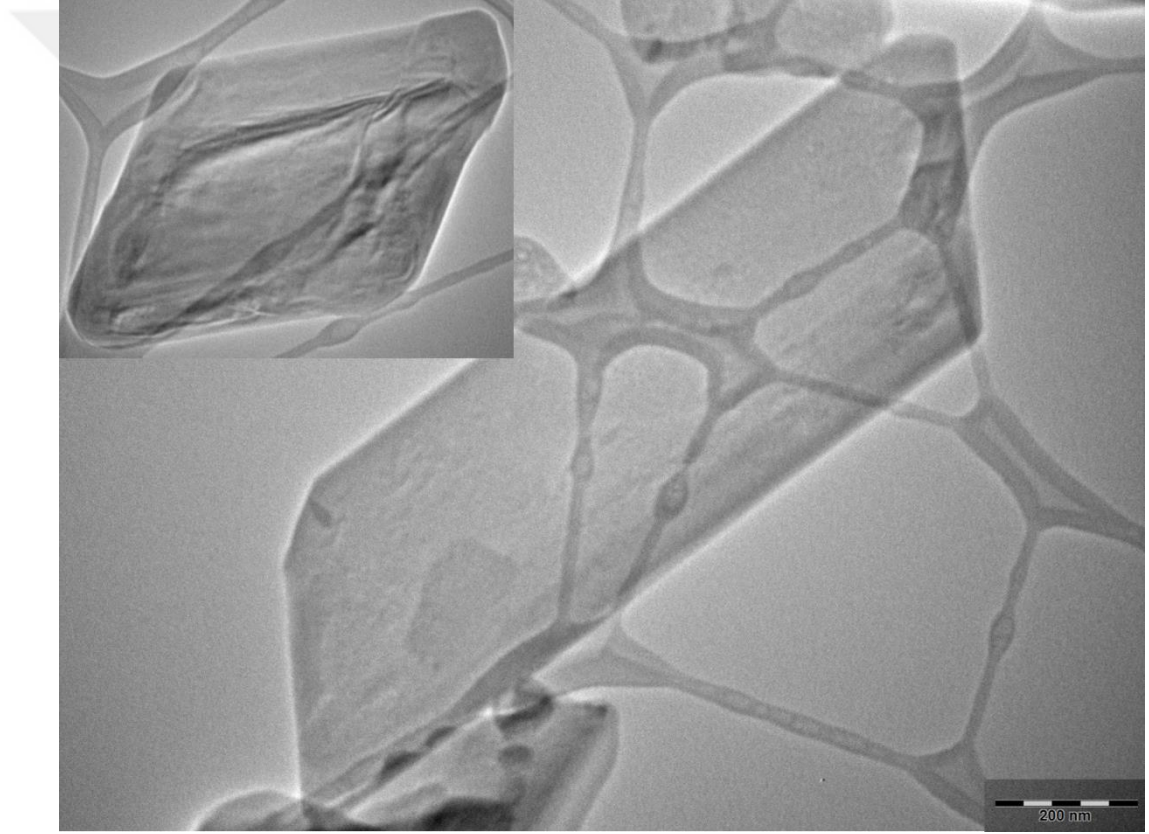
Şekil 5.27. $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 'a ait SEM-SE mikrografı.



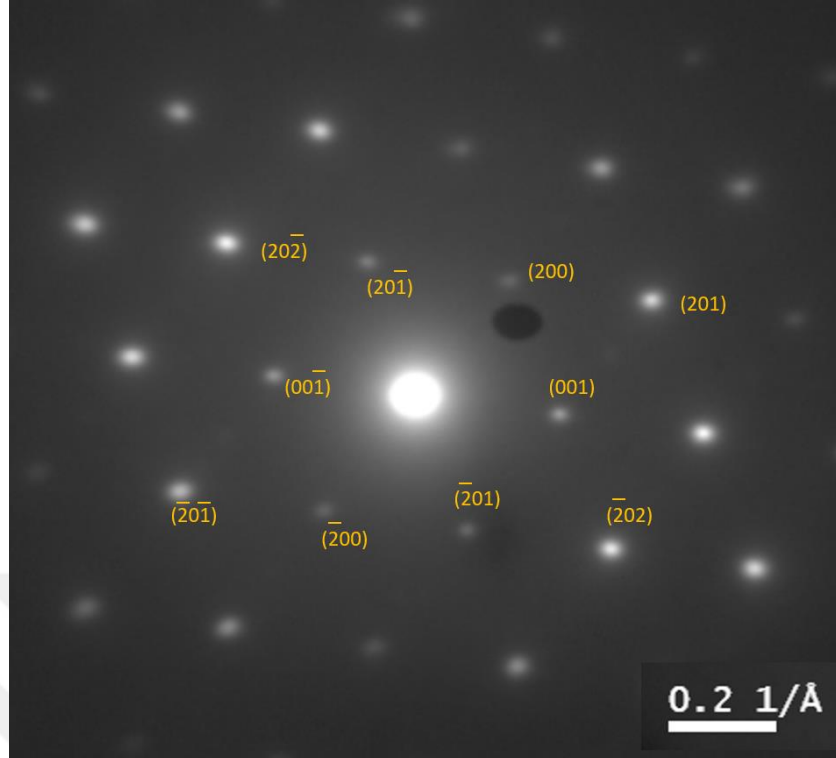
Şekil 5.28. $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 'a ait SEM-SE mikrografı-plaka kalınlıkları.

5.3.1. $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 'nun TEM karakterizasyonu

$\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Şekil 5.29'daki aydınlık alan TEM görüntüsünde düzgün kenarlı, ince, boyutları birkaç yüz nm arasında değişen plakalar şeklinde karşımıza çıkmaktadır. Parçacıkların iyi bir şekilde dağılması ve ince olması sayesinde çoklu örüt SAED deseninden farklı olarak tek örüte daha yakın bir SAED deseni elde edilmiştir. Şekil 5.30'da ise SAED deseni yer almaktadır. [010] zone ekseninden gerçekleştirilen ölçümlerde, $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 'a özgü $P2_1/c$ uzay grubuna ait kırınım desenine göre (001), (200) ve ($\bar{2}$ 01) düzlemleri sırasıyla 5.58, 5.48 ve 5.67 Å d-mesafeleriyle indekslenebilmiştir.

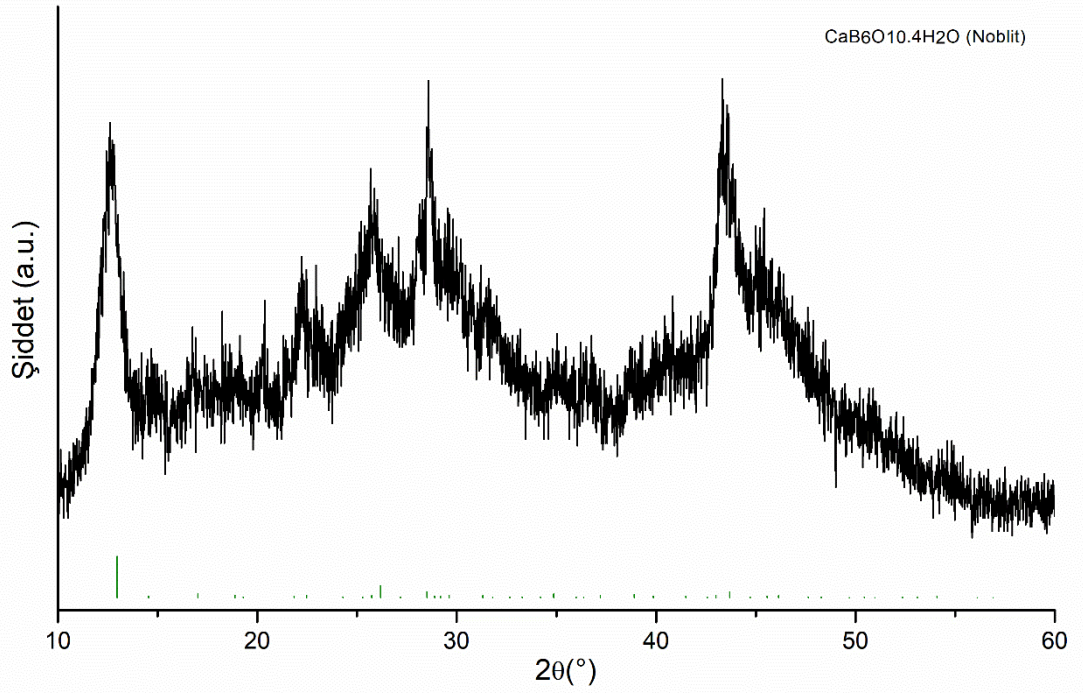


Şekil 5.29. $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 'ye ait aydınlık alan TEM görüntüsü

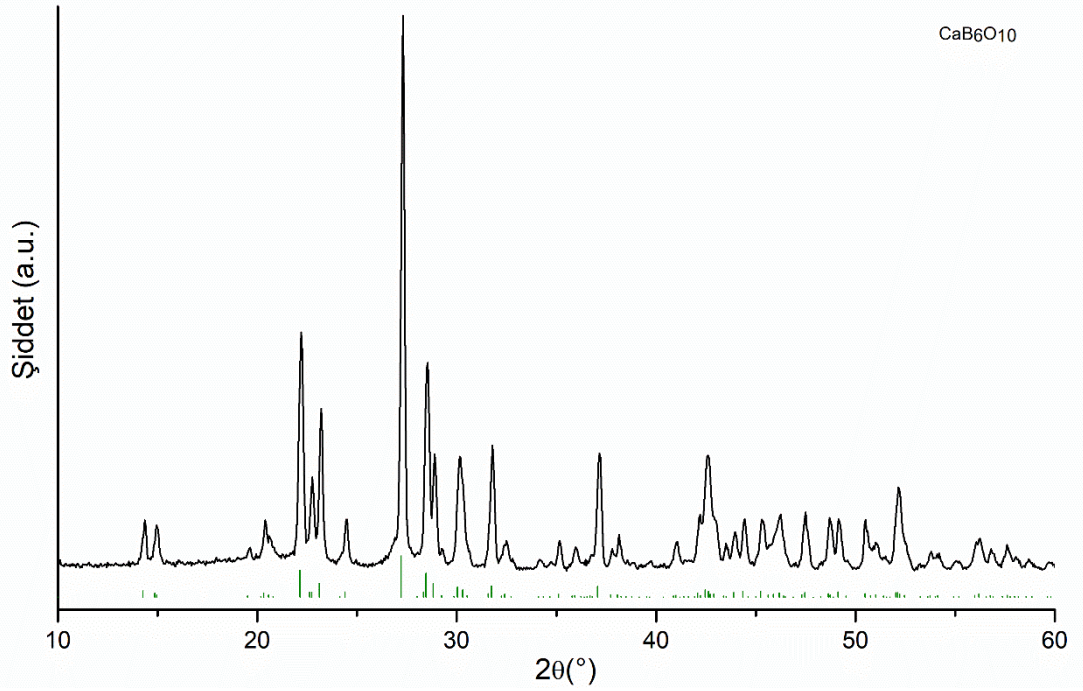


Şekil 5.30. $\text{CaB}_6\text{O}_{10.5}\text{H}_2\text{O}$ 'ye ait SAED deseni

Şekil 5.31'de $\text{CaB}_6\text{O}_{10.5}\text{H}_2\text{O}$ 'nın 400°C 'de 1 saat ısıtılması sonucunda elde edilen XRD deseni verilmiştir. $\text{CaB}_6\text{O}_{10.5}\text{H}_2\text{O}$ 'nın 400°C 'deki 1 saatlik ısıtılması sonrasında örütsüz nitelikli bir kırınım deseni elde edilmiştir. Sıcaklık 900°C 'ye çıkarıldığında ise (Şekil 5.32) susuz $\text{CaB}_6\text{O}_{10}$ elde edilebilmiştir.

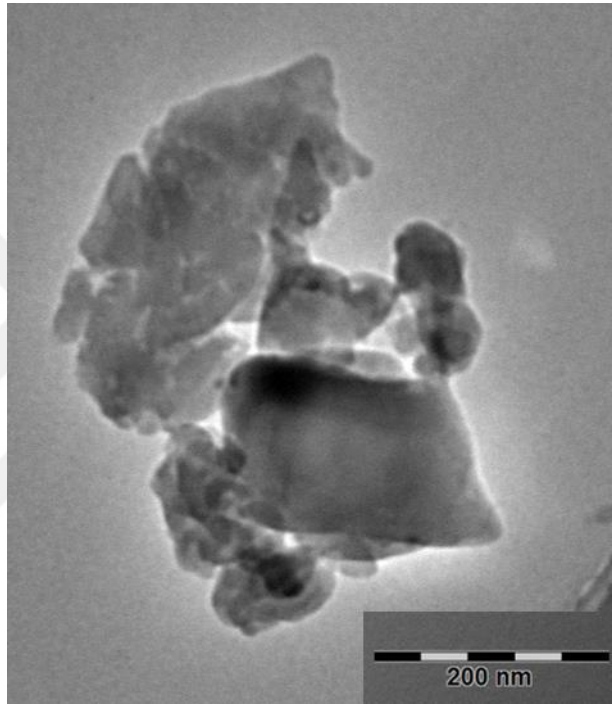


Şekil 5.31. CaB₆O₁₀.5H₂O'nun 400°C'de 1 saat ısıtılması sonucunda elde edilen XRD deseni.

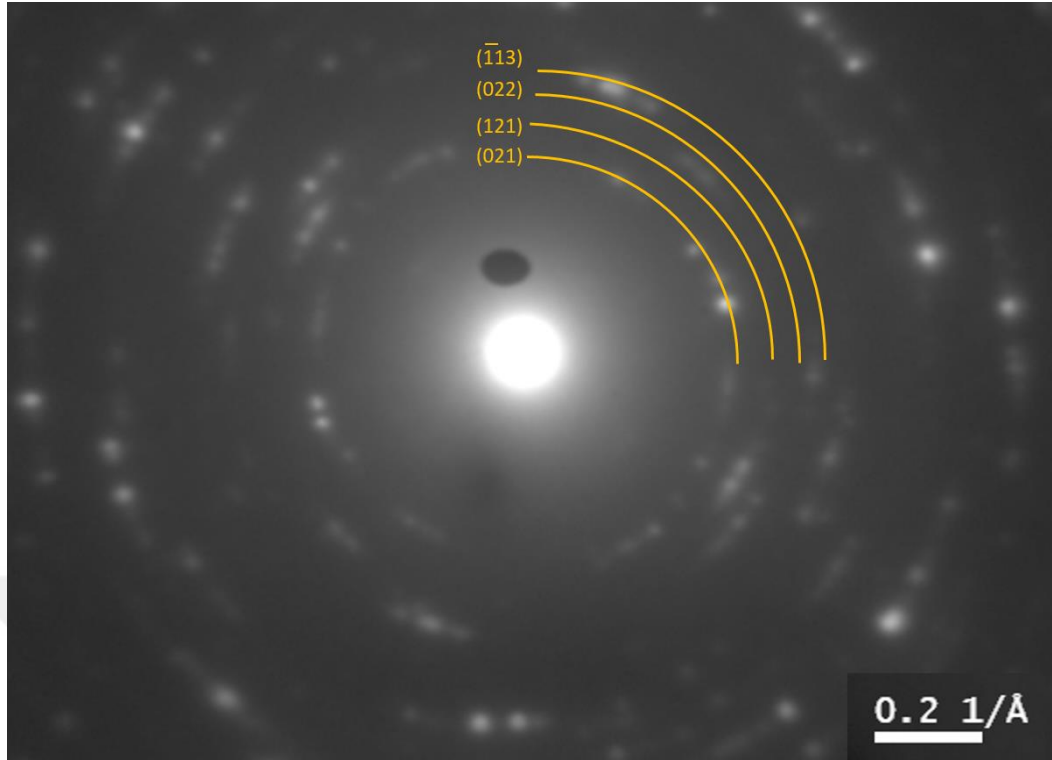


Şekil 5.32. CaB₆O₁₀.5H₂O'nun 900°C'de 1 saat ısıtılması sonucunda elde edilen XRD deseni

$\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 'nun sentezini takiben 900°C 'de 1 saat boyunca ısıtılma sonucunda elde edilen $\text{CaB}_6\text{O}_{10}$ 'a ait aydınlık alan görüntüsü ve SAED deseni sırasıyla Şekil 5.33 ve Şekil 5.34'de verilmiştir. 40-150 nm arasında boyutları değişen parçacıkların şekillerinin düzenli bir yapıda olmadığı ve irili ufaklı topaklar halinde bir araya geldiği görülebilmektedir. Bununla beraber kırınım gözlemlenen düzlemler olarak (021), (121), (022) düzlemleri sırasıyla 3.83, 3.28 ve 2.98 Å d-mesafeleriyle indekslenmiştir.



Şekil 5.33. $\text{CaB}_6\text{O}_{10}$ 'a ait aydınlık alan görüntüsü



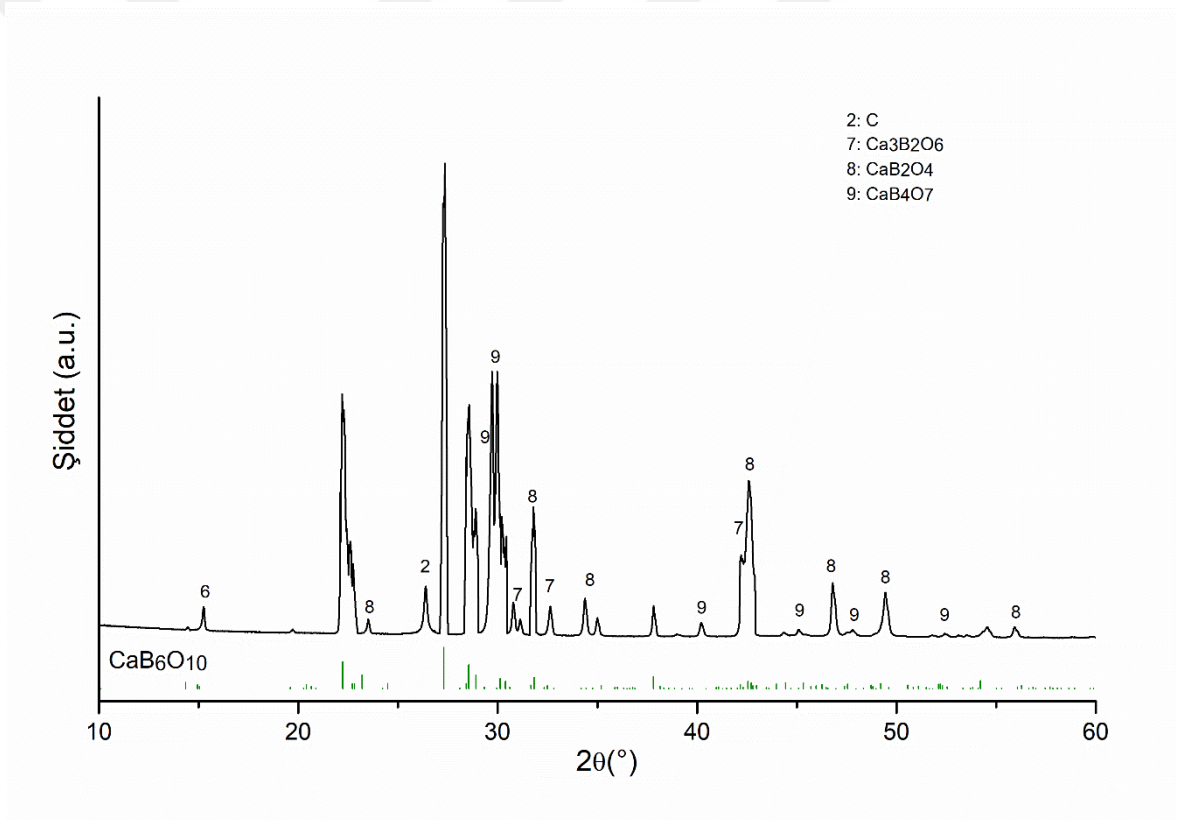
Şekil 5.34. $\text{CaB}_6\text{O}_{10}$ 'a ait SAED deseni.

5.4. PVA-Borat Üzerinden CaB_6 Sentezi

Kalsiyumca zengin boratların hem B_2O_3 , CaO ve C , hem de B_4C üzerinden, CaB_6 oluşturması, diğer boratlara göre daha yüksek sıcaklıklarda gözlenir (Yildiz vd., 2005). Buradan yola çıkılarak, CaB_6 sentezinin mümkün olduğunca borca zengin boratlar üzerinden yürütülmesi gerektiği bilinmektedir. Bu sistemde borca zengin boratları oluşturma tek yolu, sisteme fazla bor ilave etmek ve sistemin mümkün olduğunca eş dağılımlı karışmasını sağlamaktır. Kalsiyumca zengin boratlar, daha kararlı olduğundan, kalsiyumca zengin boratların oluşum sıcaklıklarına çıkıldığında, borca zengin boratların kalsiyumca zengin boratlara dönüşümü kaçınılmazdır.

$\text{CaB}_6\text{O}_{10.5}\text{H}_2\text{O}$, borca zengin bir borat olmasına rağmen, yüksek sıcaklıklarda kalsiyum oksit ve bor oksite, hatta daha kararlı farklı stokiyometrilere boratlara ayrıştığı bilinmektedir. PVA- $\text{CaB}_6\text{O}_{10.5}\text{H}_2\text{O}$ karışımı üzerinden 1200°C 'de 15 saat karbotermik indirgeme işlemi gerçekleştirildiğinde, sistemde bir miktar $\text{CaB}_6\text{O}_{10}$ ile birlikte kalsiyumca zengin diğer boratların da oluştuğu görülmüştür (Şekil 5.35). Bu sonucun, karbotermik

indirgeme için hazırlanan karışım borca zengin bir stokiyometride olsa bile, boratların sıvı evrede olduğu sıcaklıklara çıkıldığında, sistemdeki kalsiyum miktarına bağlı olarak kalsiyumca zengin evrelerin oluşacağını gösterdiği düşünülmüştür. Bu şekilde, kalsiyumca zengin boratlar oluşsa da, sıvı ile dengedeki gaz evresi üzerinden de tepkimenin ilerlemesi sağlanabilecekse de, sıcaklığın mümkün olduğunca düşük tutulması sağlanmalıdır. Sistemde ilk aşamada kalsiyum ve bor kaynağı olarak var olan bileşen kalsiyum hekzaborat olsa da, 1200°C ve üzerindeki zengin boratların oluşumunu ve bu boratların ergime sıcaklıklarını göz önünde bulundurarak ilk denenecek boro-karbotermik indirgeme sıcaklığı 1400°C olarak seçilmiştir (Şekil 3.9). Süre olarak ise, daha önceki çalışmalarımızla bulduğumuz, B₄C oluşumu için yeterli süre olan 6 saat seçilmiştir.



5.4.1. PVA-Borat karışımlarının hazırlanması

PVA-Borat karışımları, Materyal ve Metod kısmında açıklandığı gibi hazırlandıktan sonra karışımların eşit dağılıp dağılmadığı hakkında fikir sahibi olabilmek için bu karışımların eriyik akış hızları ölçülmüştür. Bu tarz polimer-seramik karışımlarında, polimerin ayrışması sırasında oluşan ürünlere bağlı olarak, fiziksel ve kimyasal olarak polimer gövdesine bağlanmış su molekülleri yapıyı, standart şartlardaki ayrışma sıcaklıklarından daha yüksek sıcaklıklarda terkedebilir (Beyler ve Hirschler, 2001). Bu farklılık, karışımın yoğunluğu, sürekliliği, karışımı oluşturan malzemelerin uyumu, oksidasyon direnci, yapışma oranı ve karışımın gaz geçirgenliğine bağlı olacaktır (Beyler ve Hirschler, 2001). Eğer karışım, yüksek oranda gözenekliliğe ve düşük yoğunluğa sahipse, sistem ısı yalıtkan karakteristiği sergileyecek ve piroliz hızı yavaşlayacak, iç kısımlara ısı transferi azalacaktır (Beyler & Hirschler 2001; Barros vd., 2006).

Çizelge 5.3’de üç farklı molekül ağırlığına sahip saf PVA ve bunların $\text{CaB}_6\text{O}_{10}.5\text{H}_2\text{O}$ ile karışımlarının eriyik akış indislerinin analizi verilmiştir. $\text{CaB}_6\text{O}_{10}.5\text{H}_2\text{O}$ ’nın yapıya ilavesiyle, polimerlerin akış hızı, polimerin sürekliliğinin kesilmesine bağlı olarak düşmüştür. $\text{CaB}_6\text{O}_{10}.5\text{H}_2\text{O}$ ’nın dolgu olarak kullanımının, PVA’nın polimerik ağının sürekliliğine etkisi en fazla, en sert ve en yüksek molekül ağırlığına sahip olan PVA 130’da, en az ise PVA 60’da gözlenmiştir.

Öte yandan, bu tarz karışımlarda eşit dağılmış oksit parçacıkların, polimer zincirini kırma tepkimelerini olumlu etkilediği de bilinmektedir. Bu nedenle, eş dağılımlı karışımların saf polimer yapısına oranla daha düşük sıcaklıklarda bozunması beklenir (Beyler & Hirschler 2001).

Çizelge 5.3. Ergiyik akış indisi (EAI) analizi

Numune	EAI (g/10 dk)	Dolgu Etkisi (%)
PVA 130	2,18	-11,01
PVA 130-CaB ₆ O ₁₀ .5H ₂ O	1,94	
PVA 60	2,41	-3,32
PVA 60-CaB ₆ O ₁₀ .5H ₂ O	2,33	
PVA 15	2,87	-4,5
PVA 15-CaB ₆ O ₁₀ .5H ₂ O	2,74	

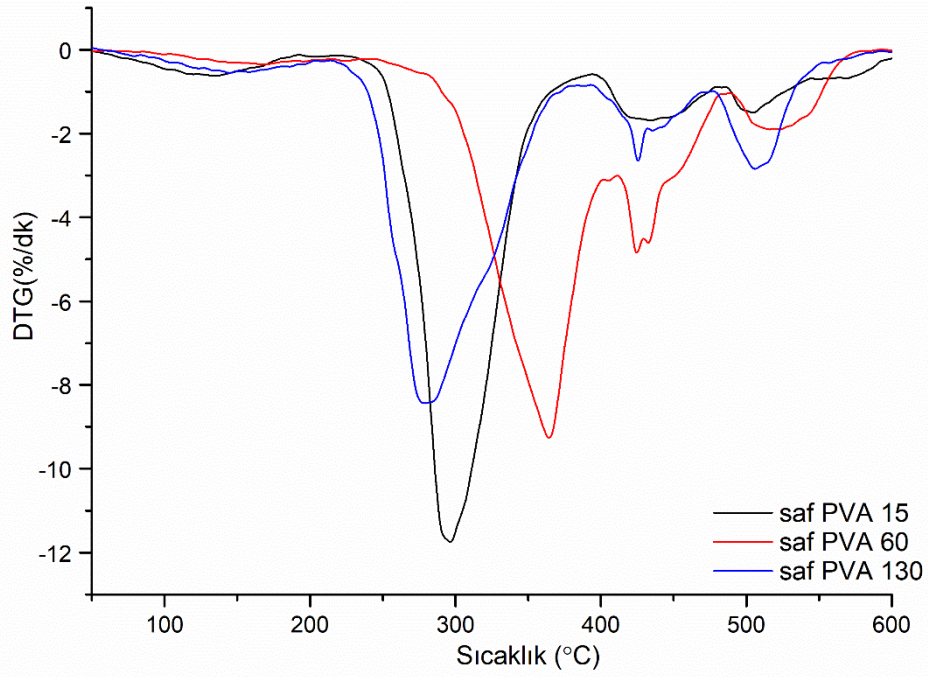
Şekil 5.36'da, saf PVA 15, 60 ve 130'un diferansiyel TG (DTG) eğrileri karşılaştırılmaktadır. Saf PVA 15 ve PVA 130 için gözlenen ilk çizgi doruğu, sırasıyla % 68,41 ve % 63,57 ağırlık kaybıyla 280-290°C civarında olduğu gözlenmiştir. Saf PVA 60 için bu değer % 58,5 ağırlık kaybıyla 365°C'de yer almıştır. Yine Saf PVA 15 ve PVA 130 için gözlenen ikinci çizgi doruğu, her iki sistem için yaklaşık % 11,5 ağırlık kaybıyla 430°C civarında olduğu gözlenmiştir. Bu sıcaklık değerinde, saf PVA 60 için % 14,36 ağırlık kaybı gözlenmiştir. Üçüncü çizgi doruğu ise, saf PVA 15, PVA 60 ve PVA 130 için sırasıyla %5,88 ağırlık kaybıyla 510°C, % 14,36 ağırlık kaybıyla 530°C ve % 11,34 ağırlık kaybıyla 500°C'de gözlenmiştir. DTG eğrilerine bakılarak, ilk ağırlık kaybının gözlemlendiği sıcaklık değeri göz önünde bulundurularak saf PVA 60'ın ısıl olarak daha kararlı olduğu görülmüştür. Bununla birlikte saf PVA 60'ın diğerlerine göre daha yavaş bozunduğu da görülmüştür.

Üç farklı molekül ağırlığına sahip PVA ve borat karışımlarının ısıl karakteristikleri incelendiğinde (Şekil 5.37), her üç sistemde de 120, 200, 345 ve 395° C'de ağırlık kaybı gözlenmiştir. 250°C'ye dek sistemdeki tüm ağırlık kayıplarının nem ve borat içerisindeki suya bağlı olduğu bilinmektedir. PVA15-Borat karışımında, ~290°C'de herhangi bir çizgi doruğu gözlenmezken, bunun yerine daha yüksek sıcaklıklarda daha hızlı bir bozunma gözlenmiştir.

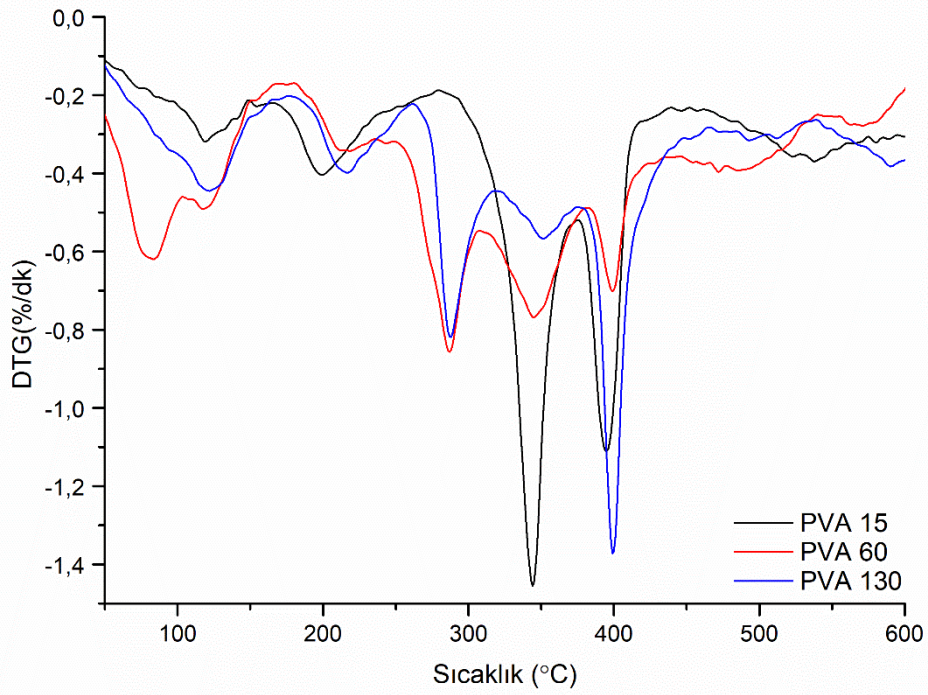
PVA 130-Borat sisteminde ise en son bozunma aşaması, en hızlı bozunma aşaması olarak gözlenmiştir. PVA 60-Borat ve PVA 130-Borat sistemleri için 290°C 'deki ağırlık kayıpları sırasıyla % 6,46 ve 3,82 % olarak gözlenmiştir. Buna ek olarak, 345°C 'de sırasıyla PVA 15-Borat, PVA 60-Borat, PVA 130-Borat sistemleri için ağırlık kaybı % 10,73, 8,85 ve 5,36 olarak hesaplanmış ve bu değerler 395°C için sırasıyla % 7,65, 5,59 ve 9,19 olarak elde edilmiştir. Tüm bu sonuçlara bakıldığında, PVA 60-Borat karışımının her bir bozunma sıcaklığında benzer hızlarda bozunduğu göz önünde bulundurularak, ergiyik akış hızı indisleriyle uyumlu bir sonuçla, daha eş dağılımlı bir karışım oluşturduğu söylenebilir.

Sert veya düşük molekül ağırlıklı polimerlere dolgu malzemesi katmak, dolgu malzemesinin topaklanmasından ve polimerle uyumsuzluğundan dolayı polimer ağındaki sürekliliğin kesintiye uğramasına, polimerin yırtılmasına ve ergiyik akış hızının düşmesine neden olmaktadır. PVA 60, suda çözünebilen ve yumuşak bir polimer olduğundan (Matsumoto, 1962) PVA 60-Borat karışımları kolayca hazırlanabilmekte ve PVA 60, borat evresini eş dağılımlı şekilde kolayca çevreleyebilmektedir. Bu şekilde, PVA kaplı borat oluşturularak sistemdeki suyun daha yüksek sıcaklıklarda yapıdan ayrılması ve boratın polimerin bozunmasında katalizör olarak davranması sağlanabilmektedir (Chetri vd., 2008).

PVA 60-Borat sisteminin ergiyik akış indisi ve DTG sonuçlarına göre en eşit karışmış sistem olduğu bilinse de, bu karışımın özelliklerinin CaB_6 sentezine etkisini gözlemleyebilmek ve seçimi doğrulayabilmek için her üç sistem için de, karışımların pirolizini takiben 1400°C 'de 6 saat Argon ortamında karbotermik indirgeme gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.38). PVA 130- $\text{CaB}_6\text{O}_{10}.5\text{H}_2\text{O}$ sisteminde herhangi bir CaB_6 oluşumu gözlenememişken, PVA 15- $\text{CaB}_6\text{O}_{10}.5\text{H}_2\text{O}$ sisteminde çok küçük miktarda CaB_6 oluşumu gözlenebilmiştir. PVA 60- $\text{CaB}_6\text{O}_{10}.5\text{H}_2\text{O}$ sisteminde ise farkedilir düzeyde CaB_6 ile birlikte henüz tamamlanmamışsa da başarılı bir tepkimenin gerçekleştiğine dair ipucu veren bir miktar B_4C ve C kırınım çizgisine de rastlanmıştır. Bunun üzerine, tepkimenin tamamlanması için, sıcaklık ve süre gibi değişkenlerin PVA 60- $\text{CaB}_6\text{O}_{10}.5\text{H}_2\text{O}$ sistemi üzerinde değiştirilmesine karar verilmiştir.

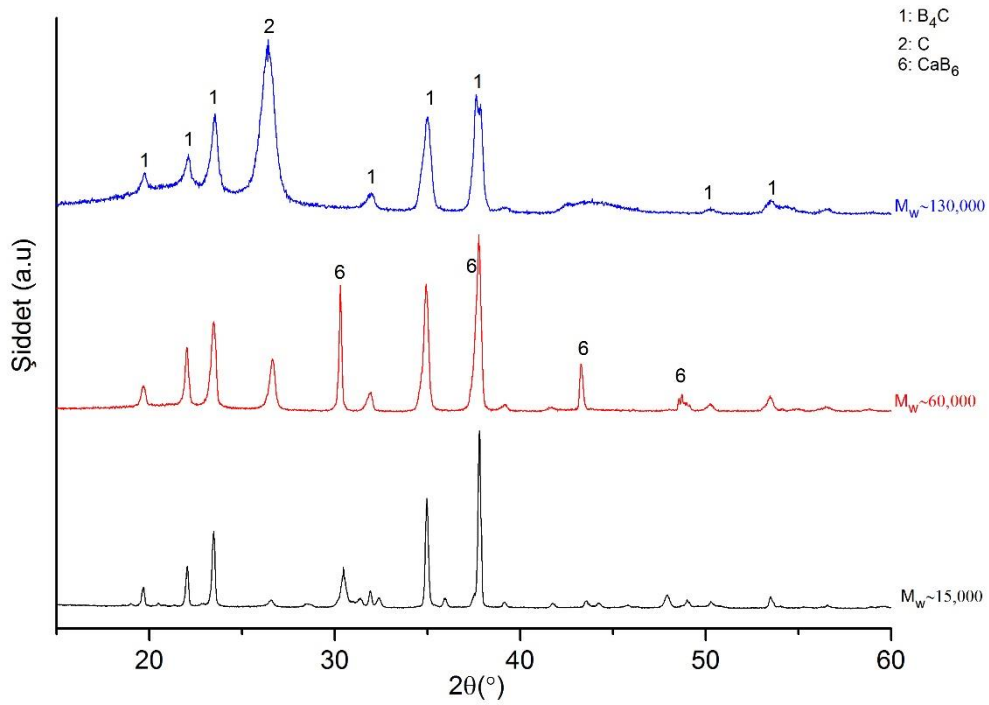


Şekil 5.36. Saf PVA 15, PVA 60 ve PVA 130'a ait DTG eğrileri.



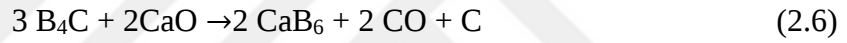
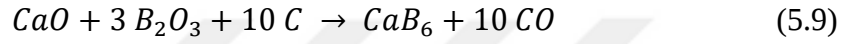
Şekil 5.37. PVA 15- $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, PVA 60- $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve PVA 130- $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 'a ait DTG eğrileri.

PVA 15 kullanıldığında 1400°C 'de 6 saatte gerçekleştirilen karbotermik indirgeme işleminde, yapıda CaB_6 'dan daha fazla B_4C olduğu gözlenmiştir. PVA130 sisteminde ise CaB_6 oluşmamış ve yapıda büyük ölçüde C kaldığı görülmüştür. Uzun zincirli ve yüksek molekül ağırlığına sahip polimerlerin pirolizinden arta kalan C'un camsı bir evre oluşturduğu bilinmektedir. Bu sistemde CaB_6 oluşmamasının nedeninin, oluşan yüksek yoğunluklu camsı evrenin, bor karbür ve eriyik haldeki borat arasındaki bağlantıyı kesmesi olduğu düşünülmüştür. Bu ifadeyi doğrulayan gözlemlerden biri de, bu denemede, krozedden çıkan pellet şeklindeki numunenin alt yarısının farklı renkte, üst yarısının farklı renkte elde edilmesi olmuştur. Buradan hareketle, uygun molekül ağırlığı olarak 60,000 seçilmiş ve denemeler bunun üzerinden gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.38. PVA 15- $\text{CaB}_6\text{O}_{10}.5\text{H}_2\text{O}$, PVA 60- $\text{CaB}_6\text{O}_{10}.5\text{H}_2\text{O}$ ve PVA 130- $\text{CaB}_6\text{O}_{10}.5\text{H}_2\text{O}$ karışımlarının pirolizini takiben 1400°C 'de 6 saat karbotermik indirgeme ile üretilmiş tozlara ait XRD deseni.

PVA-Borat karışımları üzerinden CaB_6 sentez mekanizmasına bakıldığında, BMCaC-3 sisteminden farklı olarak C ve B kaynağı olarak başlangıç malzemesi bir geçiş evresi olduğu için indirgeme tepkimeleri BMCaC-3 sistemine benzer olmakla beraber, daha az tepkime türünün CaB_6 oluşumuna katkıda bulunduğu düşünülmektedir. Bu mekanizmalar aşağıda verilmiştir (Tepkime 4.1, 5.20, 5.9, 5.3, 2.6).

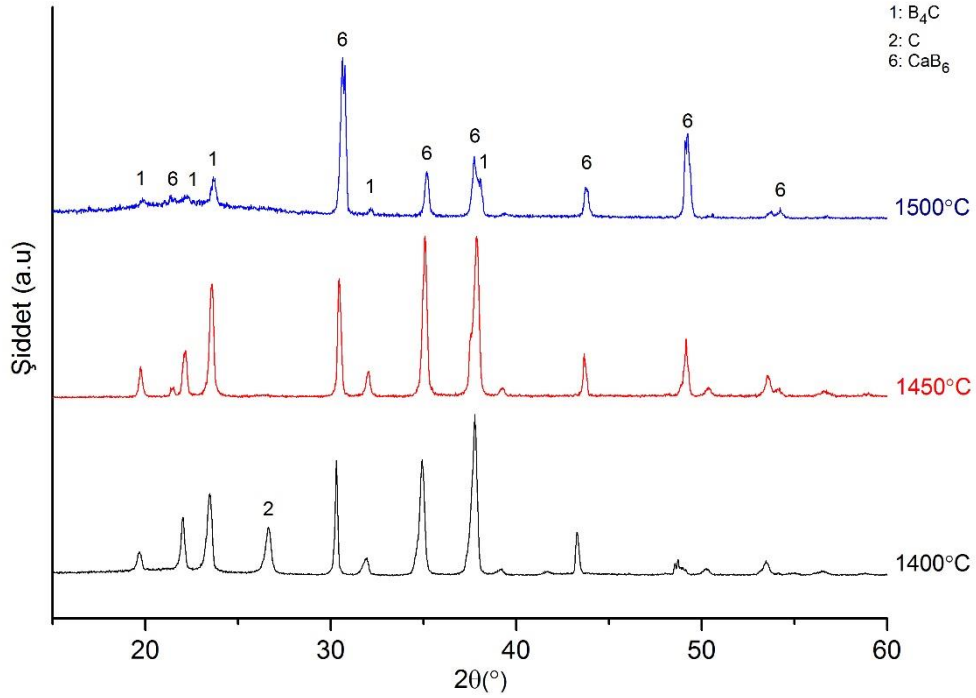


BMCaC-3 sistemine benzer şekilde $\text{CaB}_6\text{O}_{10}$ 'ın bileşenlerine ayrılmasını takiben (Tepkime 5.20) gerçekleşen tepkimeler (5.9, 5.3, 2.6) ve kalsiyumca zengin boratların oluşum tepkimelerini (Tepkime 5.10, 5.11, 5.13) takip eden ve 5.14-5.19 tepkimeleriyle yürüyen karbotermik ve boro/karbotermik indirgemeler üzerinden CaB_6 sentezlenmiştir.

Şekil 5.39'da karbotermik indirgeme sıcaklığının CaB_6 sentezi üzerindeki etkisini gözlemlemek için gerçekleştirilen denemelerden PVA 60- $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ karışımının pirolizini takiben 1400, 1450 ve 1500°C'de 6 saat karbotermik indirgeme ile üretilmiş tozlara ait XRD deseni verilmiştir.

1400°C'de gerçekleştirilen denemede, yapıda bir miktar kalıntı C, B_4C ve CaB_6 gözlenmiştir. Sıcaklık 50°C yükseltip 1450°C'de gerçekleştirilen denemede ise yapıda C gözlenmemesine rağmen baskın evre B_4C şeklinde kalmıştır. 1400 ve 1450°C arasındaki fark, CaB_6 kırınım çizgilerinin belirgin derecede B_4C ile çakışan kırınım çizgilerinden ayrışmasıyla gözlenmiştir.

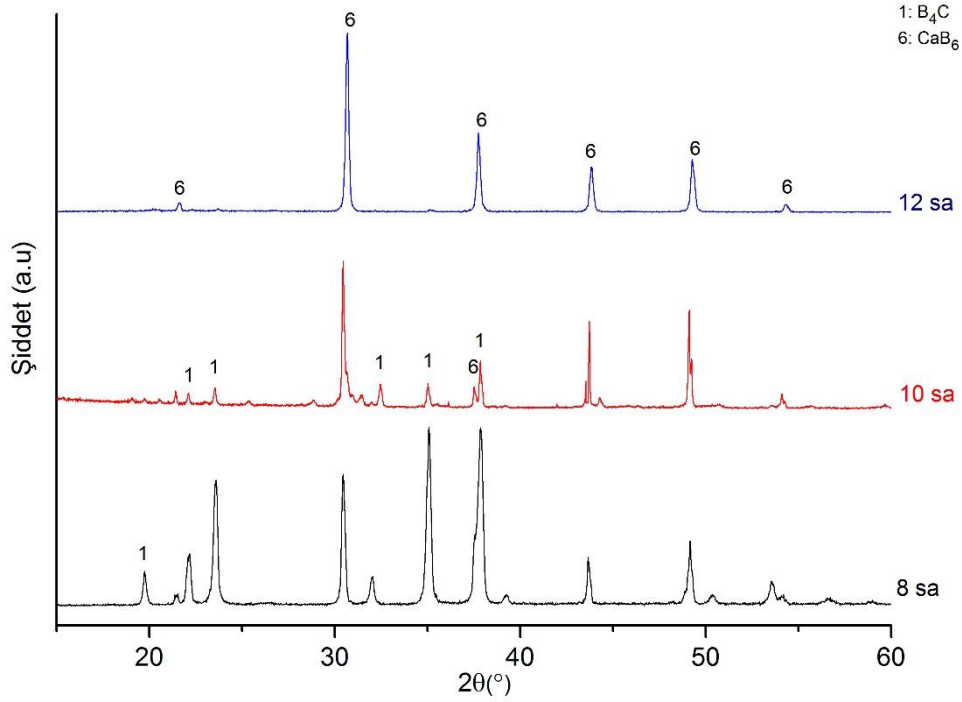
Sıcaklık 50°C daha yükseltip 1500°C’de gerçekleştirilen denemede ise baskın evre CaB_6 haline gelmiş; fakat B_4C sistemdeki varlığını korumuştur. Buradan hareketle, karbotermik indirgeme süresi üzerinde gerçekleştirilecek olan eniyileştirme çalışmaları için seçilen sıcaklık 1400°C olmuştur.



Şekil 5.39. PVA 60- $\text{CaB}_6\text{O}_{10}.5\text{H}_2\text{O}$ karışımının pirolizini takiben 1400, 1450 ve 1500°C’de 6 saat karbotermik indirgeme ile üretilmiş tozlara ait XRD deseni.

Şekil 5.40’da karbotermik indirgeme süresinin CaB_6 sentezi üzerindeki etkisini gözlemlemek için gerçekleştirilen denemelerden PVA 60- $\text{CaB}_6\text{O}_{10}.5\text{H}_2\text{O}$ karışımının pirolizini takiben 1400°C’de 8,10 ve 12 saat karbotermik indirgeme ile üretilmiş tozlara ait XRD deseni verilmiştir.

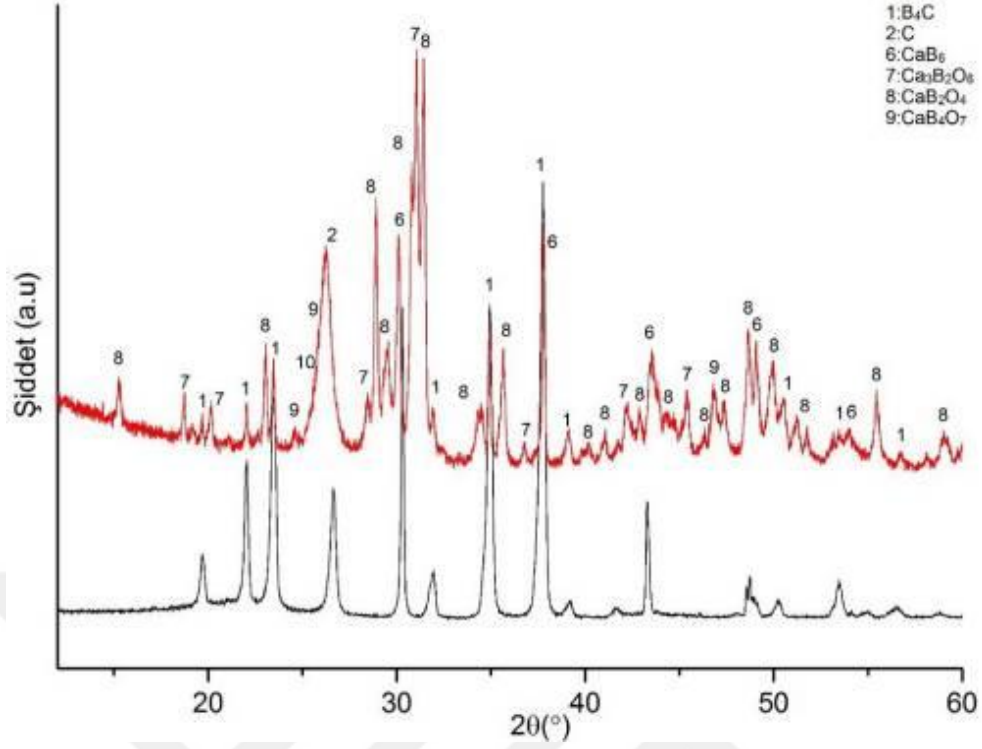
8 saat boyunca karbotermik indirgeme işlemi gerçekleştirilen denemede, yapıda B_4C halen baskın evre olarak gözlenmiş; fakat sistemde herhangi bir C kırınım çizgisi görülmemiştir. Süre 10 saate çıkarıldığında, B_4C ve CaB_6 ’ya ait yakın kırınım çizgileri birbirlerinden ayırmaya başlamıştır. Süre 12 saate çıkarıldığında ise sistem tek evre olarak CaB_6 ’ya dönmüştür.



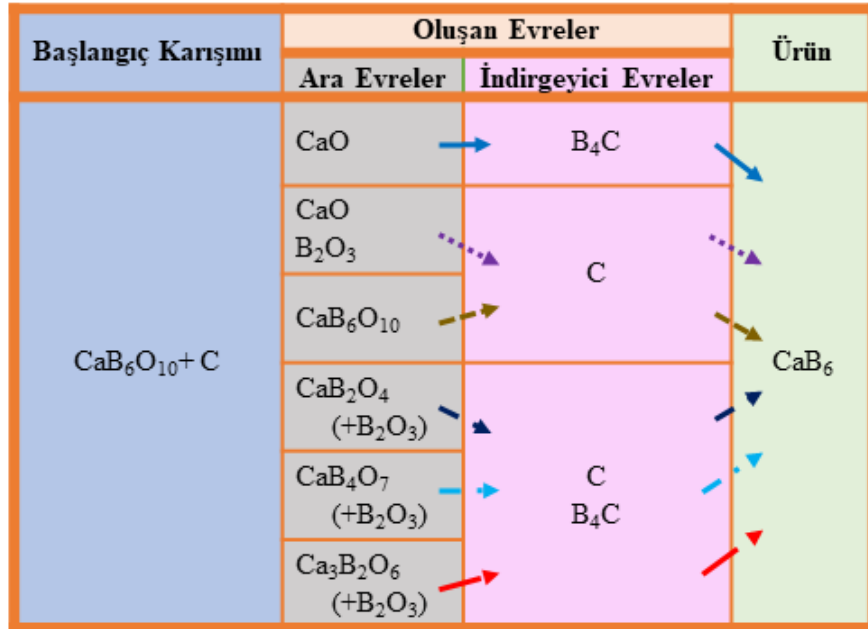
Şekil 5.40. PVA 60- $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ karışımının pirolizini takiben 1450°C 'de 8, 10 ve 12 saat boro-karbotermik indirgeme ile üretilmiş tozlara ait XRD deseni.

Kalsiyum boratlar ve CaB_6 'ya ait XRD desenlerinde kırınım çizgilerinin konumları birbirine yakın olduğundan karbotermik/boro-karbotermik indirgeme sonucu elde edilen tozlara ait XRD desenleri, sistemde var olan kalsiyum borat evrelerinin asit liçi ile temizlenmesinden sonra çizilmiştir. Şekil 5.41'de ise evre dengesinin anlaşılması açısından 1400°C 'de 6 saat boro-karbotermik indirgeme ile üretildikten sonra asit ile temizlenmiş (siyah-alt) ve temizlenmemiş tozlara ait XRD deseni verilmiştir.

Görüldüğü gibi, sistemde kalsiyumca zengin boratlarla birlikte, C, B_4C ve CaB_6 gözlenmiştir. İlk aşamada kalsiyum hekzaborat içeren sistem ayrışarak, kalsiyumca zengin boratları oluşturmuş ve indirgeme, kalsiyumca zengin boratlar üzerinden devam etmiştir. PVA-Borat sistemi üzerinden CaB_6 sentezine ilişkin gerçekleşen tepkimelere ait özet şeması Şekil 5.42'de verilmiştir.

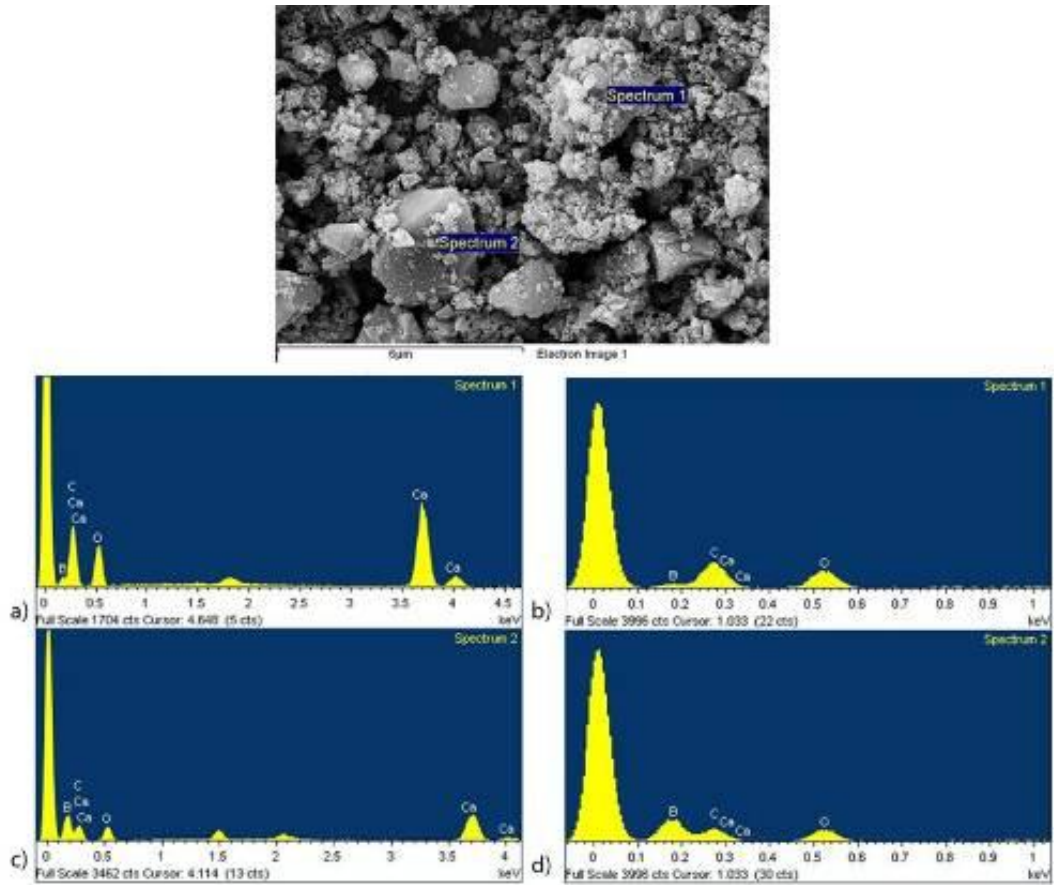


Şekil 5.41. PVA 60- $\text{CaB}_6\text{O}_{10.5}\text{H}_2\text{O}$ karışımının pirolizini takiben 1400°C 'de 6 saat boro-karbotermik indirgeme ile üretildikten sonra asit ile temizlenmiş (siyah-alt) ve temizlenmemiş tozlara ait XRD deseni.



Şekil 5.42. PVA-Borat sistemi üzerinden CaB_6 sentezi özet şeması.

Şekil 5.43’de PVA 60-CaB₆O₁₀.5H₂O karışımının pirolizini takiben 1400°C’de 6 saat karbotermik indirgeme ile üretildikten sonra asit ile temizlenmemiş tozlara ait SEM mikrografi ve EDS sonuçları verilmiştir. Yapıda farklı parçacık boyutlarına sahip pek çok farklı evre bulunduğu görülmüştür. Toz, asitle temizlenmemiş olduğundan yapıda borat sisteminin kanıtı olan oksijen gözlenebilmiştir. Aynı şekilde EDS analizi de Çizelge 5.4’te 1400°C’de 6 saat ve 1450°C’de 12 saat karbotermik indirgeme ile üretilen tozlara ait olarak görülebilmektedir.



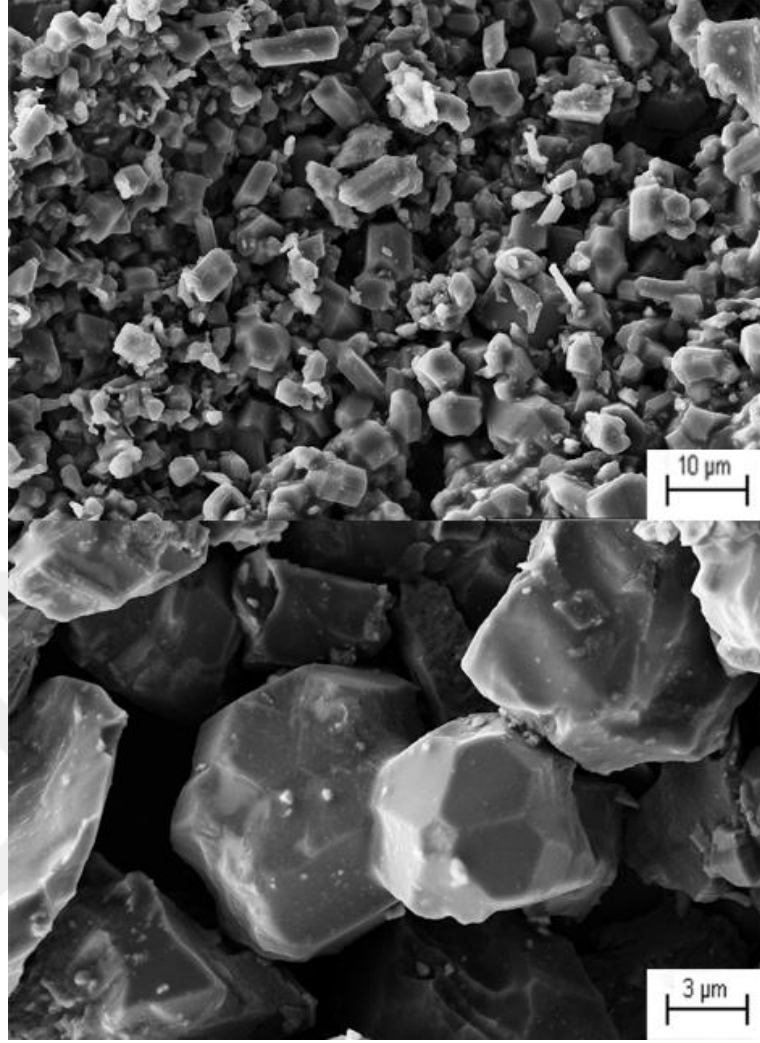
Şekil 5.43. PVA 60-CaB₆O₁₀.5H₂O karışımının pirolizini takiben 1400°C’de 6 saat karbotermik indirgeme ile üretildikten sonra asit ile temizlenmemiş tozlara ait SEM mikrografi ve EDS deseni.

Şekil 5.44’de ise PVA 60-CaB₆O₁₀.5H₂O karışımının pirolizini takiben 1450°C’de 12 saat karbotermik indirgeme ile üretilmiş tozlara ait SEM mikrografi verilmiştir. Parçacık boyutunun yaklaşık olarak 1-10 µm şeklinde olduğu gözlenmiştir. Şekil 5.45’de ise yine aynı toza ait EDS ve analiz sonuçları verilmiştir. Bu EDS analizi, borür stokiometresini

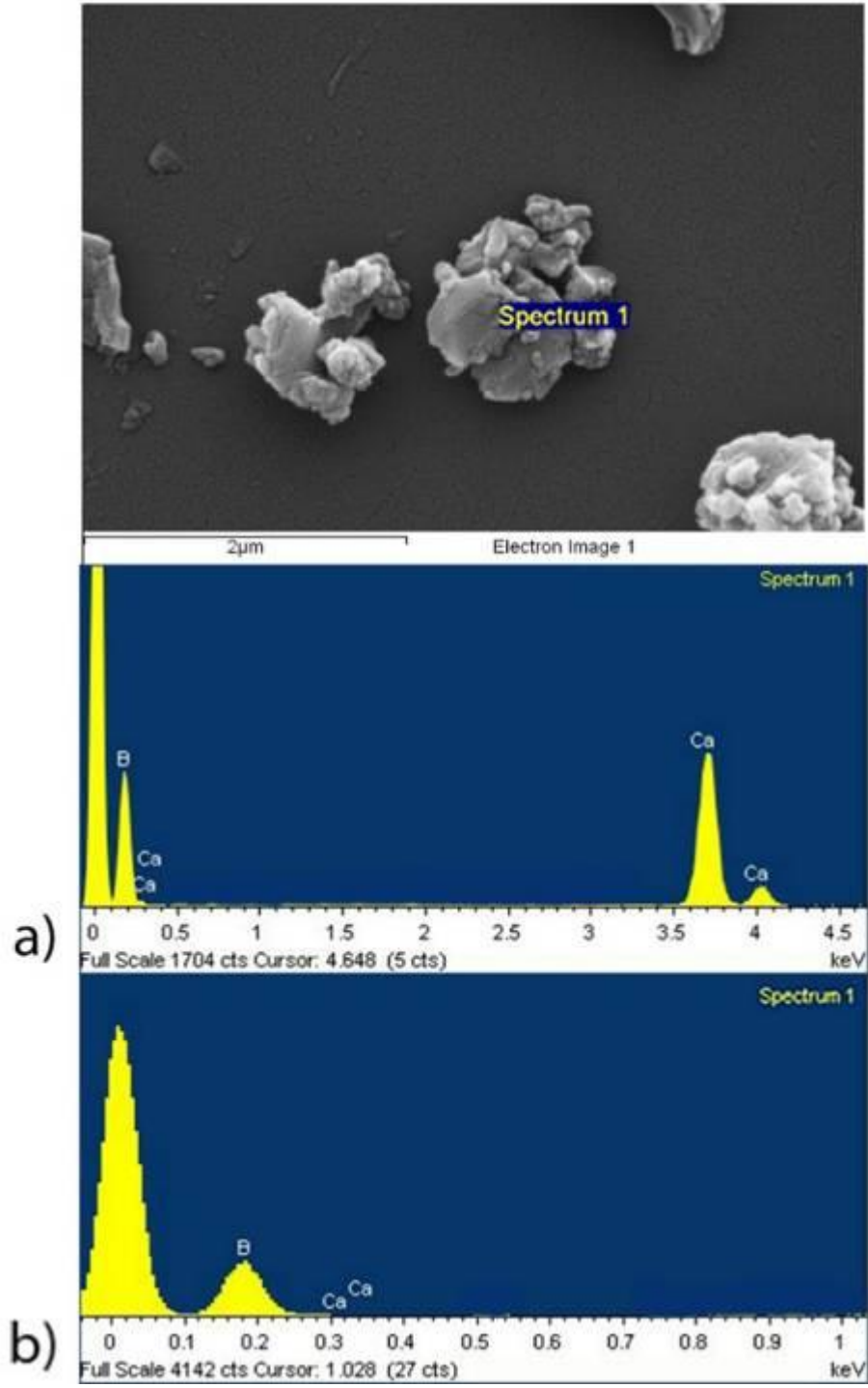
incelemekten ziyade, yapıda kalıntı B_4C ve boratlardan ileri gelen herhangi bir C veya O olup olmadığını kontrol etmek için genel olarak geniş alandan nokta analiziyle gerçekleştirilmiştir. Sistemde bor karbürden ileri gelen karbon ve borat kalmadığı gözlemlenmiştir.

Çizelge 5.4. PVA 60- $CaB_6O_{10}.5H_2O$ karışımının pirolizini takiben $1400^\circ C$ 'de 6 saat ve $1450^\circ C$ 'de 12 saat karbotermik indirgeme ile üretilen tozlara ait EDS analizi.

	1400°C-6 saat (Asit liçi öncesi)				1450°C-12 saat	
	Desen 1		Desen 2		Desen 1	
Element	Ağırlıkça (%)	Atomik (%)	Ağırlıkça (%)	Atomik (%)	Ağırlıkça (%)	Atomik (%)
C	38,54	32,26	33,98	10,89	-	-
B	19,13	25,51	43,22	50,71	73,56	91,16
Ca	18,32	10,59	9,83	3,11	26,44	8,84
O	24,01	31,64	12,97	35,29	-	-
Toplam	100					



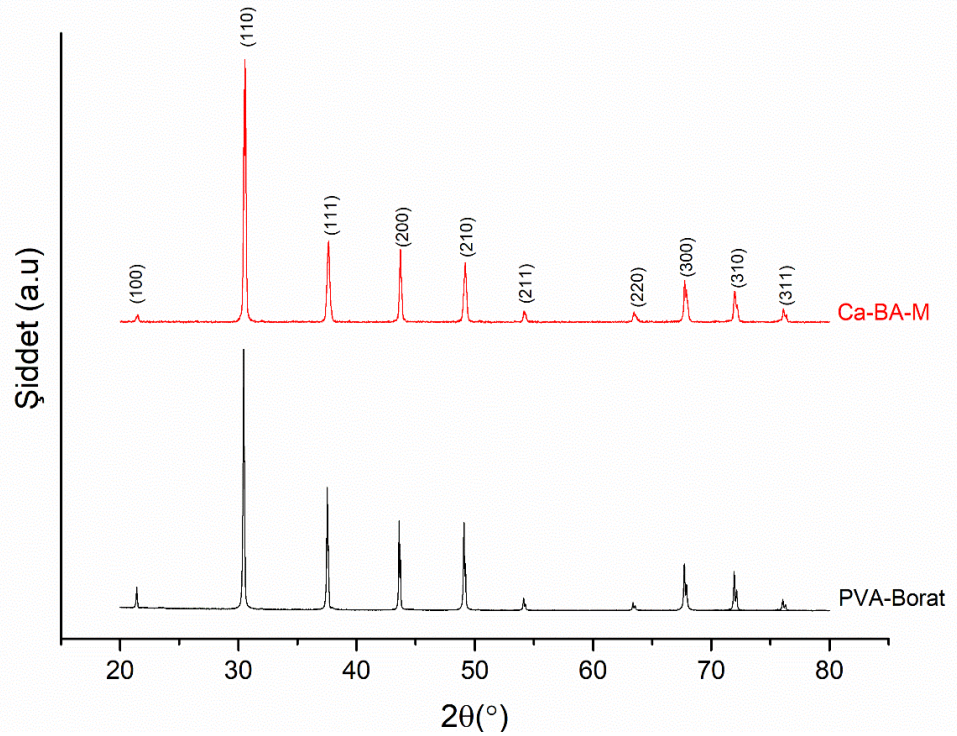
Şekil 5.44. PVA 60- $\text{CaB}_6\text{O}_{10.5}\text{H}_2\text{O}$ karışımının pirolizini takiben 1450°C 'de 12 saat karbotermik indirgeme ile üretilmiş tozlara ait SEM mikrografı.



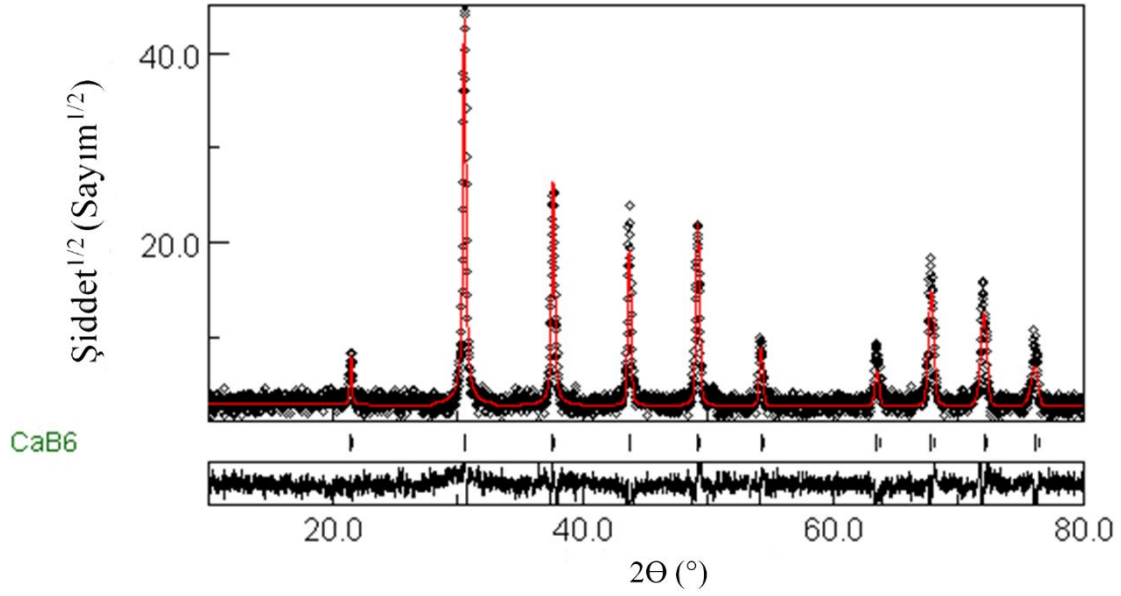
Şekil 5.45. PVA 60- $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ karışımının pirolizini takiben 1450°C 'de 12 saat karbotermik indirgeme ile üretildikten sonra asit ile temizlenmemiş tozlara ait SEM mikrografi ve EDS deseni (a) 4,5 keV, b) 1 keV).

5.5. BMCaC-3 ve PVA Borat Üzerinden Sentezlenen CaB_6 'nın Karşılaştırılması

CaCO_3 'ün H_3BO_3 -Manitol esteri üzerinden yerinde oluşan B_4C ile indirgenmesi sonucu (BMCaC-3) ve PVA 60- $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ karışımlarının piroliziyle elde edilen karbon kaplı boratların karbotermik indirgenmesi sonucu 1500°C 'de 8 saat sentezlenen CaB_6 tozlarına ilişkin evre analizi Şekil 5.46'da verilmiştir. İki yöntemin son ürüne olan etkisini incelemek için tozlar aynı sıcaklık ve aynı sürede ve aynı sentez koşulları (grafit kroze, ısıtma/soğutma hızı vb.) altında sentezlenmiştir. Her iki yöntemde de CaB_6 tozları tek evre olarak elde edilebilmiştir. MaudTM yazılımı kullanılarak gerçekleştirilen Rietveld analizi Şekil 5.47 ve 5.48'de sırasıyla BMCaC-3 ve PVA 60- $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sistemi için verilmiştir. Ca-BA-M sisteminde sentezlenen CaB_6 ile, teorik modeline oldukça uyumlu bir kırınım deseni elde edilmiştir. Kübik kafes yapısında, $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ uzay grubuna ait CaB_6 sisteminin kafes sabiti $a=4,138 \text{ \AA}$ ve kafes hacmi $V=70,855 \text{ \AA}^3$ olarak belirlenmiştir. Rietveld analizinden elde edilen Rietveld değişkenleri R_{exp} (beklenen R çarpanı) ve R_{wp} (ağırlıklı R çarpanı) sırasıyla 1,98 ve 2,299 olarak elde edilmiş ve evrenin, teorik modele uyumunun bir ölçütü olan " χ " değeri ise 1,16 olarak hesaplanmıştır.

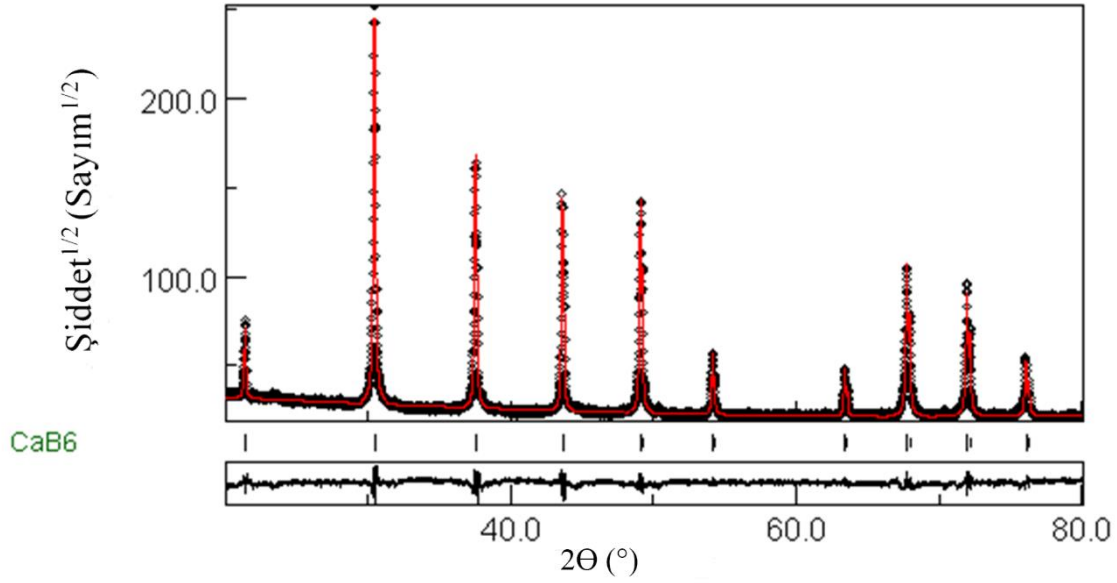


Şekil 5.46. Ca-BA-M ve PVA-Borat sistemi üzerinden sentezlenen CaB_6 tozlarına ait XRD deseni



Şekil 5.47. BMCaC-3 sisteminden sentezlenen CaB₆'nın Rietveld yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen evre analizi. Siyah noktalar gözlenen, kırmızı çizgiler ise hesaplanan deseni temsil etmektedir.

Aynı şekilde, PVA-Borat sistemi için gerçekleştirilen Rietveld analizi incelendiğinde kafes sabiti $a=4,146 \text{ Å}$ ve kafes hacmi $V=71,253 \text{ Å}^3$ olarak belirlenmiştir. Rietveld analizinden elde edilen Rietveld değişkenleri R_{exp} (beklenen R çarpanı) ve R_{wp} (ağırlıklı R çarpanı) sırasıyla 3,123 ve 3,487 olarak elde edilmiş ve evrenin, teorik modele uyumunun bir ölçütü olan " χ " değeri ise 1,11 olarak hesaplanmıştır.



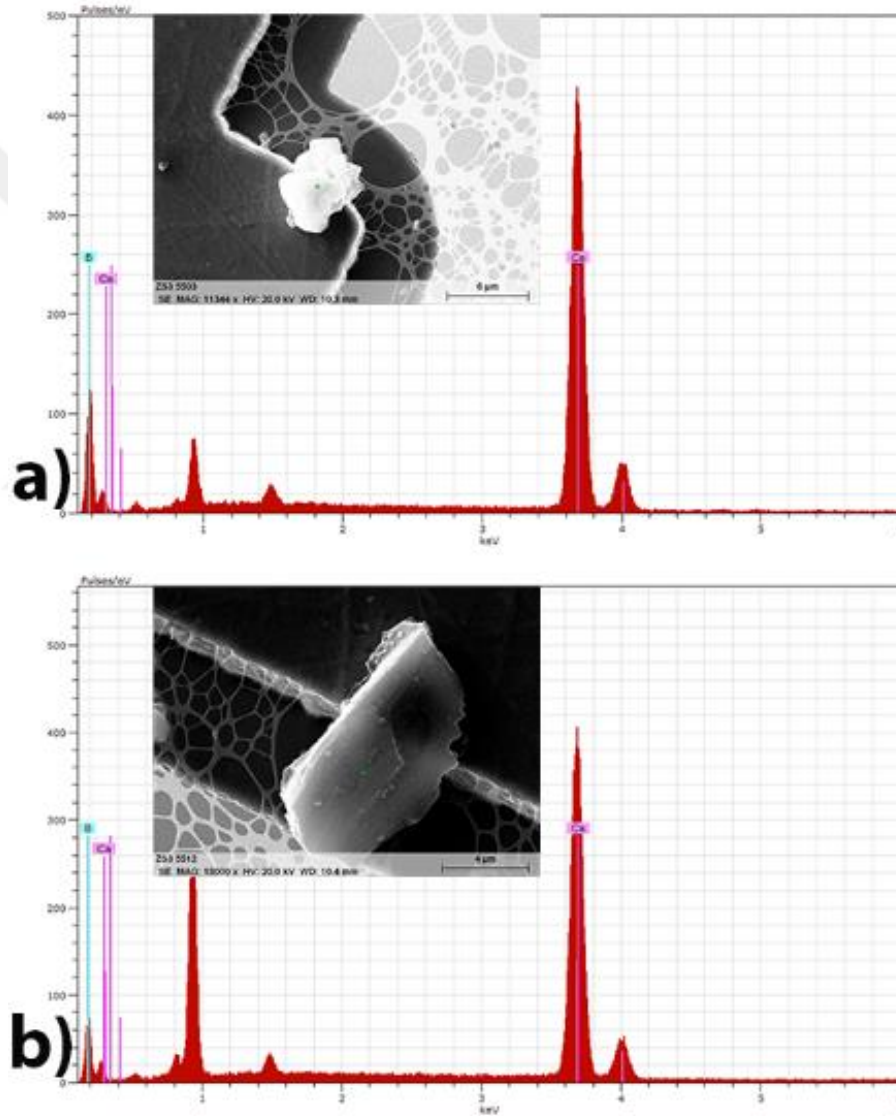
Şekil 5.48. PVA-Borat sisteminden sentezlenen CaB_6 'nın Rietveld yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen evre analizi. Siyah noktalar gözlenen, kırmızı çizgiler ise hesaplanan deseni temsil etmektedir.

Çizelge 5.5'de BMCaC-3 ve PVA60- $\text{CaB}_6\text{O}_{10.5}\text{H}_2\text{O}$ sistemi üzerinden sentezlenen CaB_6 tozlarının elementel analiz sonuçları, Şekil 5.49'da ise EDS sonuçları verilmiştir. Bu EDS analizi, tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen diğer EDS analizlerinden farklı olarak, dedektörün konumu ve sinyal toplama kalitesi de göz önünde bulundurularak, borürlerin stokiyometrisi hakkında bilgi edinme amacıyla gerçekleştirilmiştir. BMCaC-3 sisteminden sentezlenen CaB_6 'da Ca miktarı ağırlıkça % 38,59 olarak bulunmuştur ve bu değer teorik değere (ağ.~%38,19) oldukça yakındır. PVA60- $\text{CaB}_6\text{O}_{10.5}\text{H}_2\text{O}$ sistemi üzerinden sentezlenen CaB_6 'da ise Ca miktarı ağırlıkça % 32,19 olarak analiz edilmiştir. Desende görülen diğer çizgi dorukları Lacey C kaplı Cu grid ve Al numune tutucudan gelen C (0,277 keV), Cu (0,928 keV) ve Al (1,486 keV) verileri olarak analiz edilmiştir.

Çizelge 5.6'da BMCaC-3 ve PVA 60- $\text{CaB}_6\text{O}_{10.5}\text{H}_2\text{O}$ sistemi üzerinden sentezlenen CaB_6 tozlarının parçacık boyut ve BET yüzey alanı analizi sonuçları verilmiştir. BMCaC-3 sistemi üzerinden sentezlenen CaB_6 'nın ortalama parçacık boyutu 1060 nm olarak ölçülürken bu değer PVA 60- $\text{CaB}_6\text{O}_{10.5}\text{H}_2\text{O}$ sistemi üzerinden sentezlenen CaB_6 için 860 nm olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlara uyumlu olarak yüzey alanı değerleri de BMCaC-3 ve PVA 60- $\text{CaB}_6\text{O}_{10.5}\text{H}_2\text{O}$ sistemi üzerinden sentezlenen CaB_6 için sırasıyla 1,98 ve 2,45 olarak ölçülmüştür.

Çizelge 5.5. BMCaC-3 ve PVA 60-CaB₆O₁₀.5H₂O sistemi üzerinden sentezlenen CaB₆ tozlarına ait EDS analizi

Element	Analiz (% ağı.)	
	Ca-BA-M	PVA-Borat
Ca	38,59 ± 1,1	32,19 ± 0,7
B	61,41 ± 8,8	67,81 ± 8,1

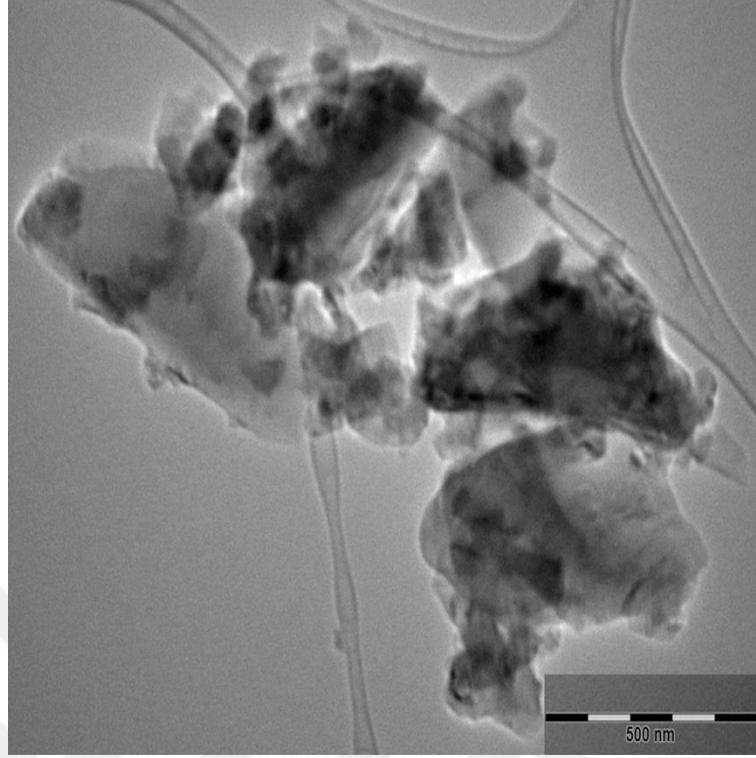


Şekil 5.49. BMCaC-3 (a) ve PVA60-CaB₆O₁₀.5H₂O (b) sisteminden sentezlenen CaB₆ tozlarının EDS analizi

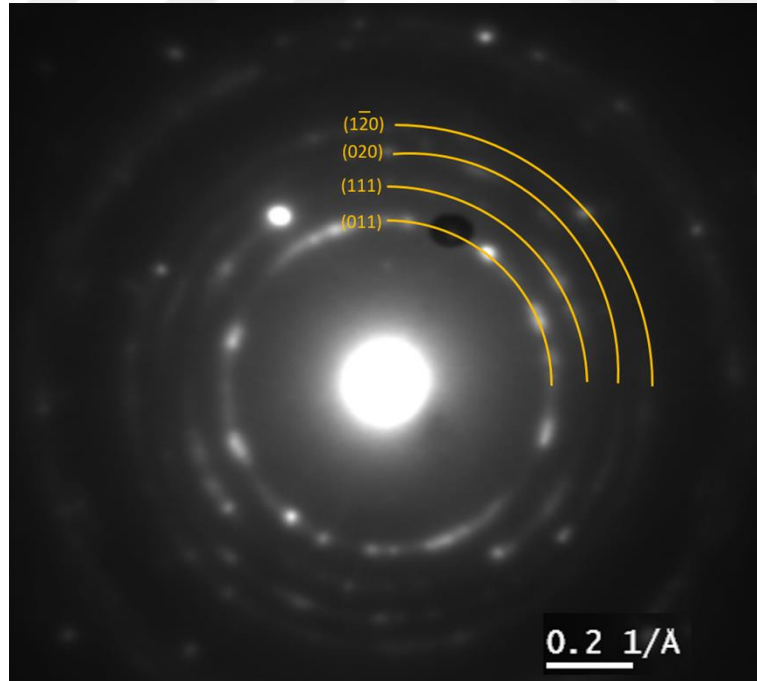
Çizelge 5.6. BMCaC-3 ve PVA 60-CaB₆O₁₀.5H₂O sistemi üzerinden sentezlenen CaB₆ tozlarının parçacık boyut ve BET yüzey alanı analizi

	Parçacık Boyutu (D 50) (nm)	BET Yüzey Alanı (m ² /g)
BMCaC-3	1060	1,98
PVA 60-CaB₆O₁₀.5H₂O	860,5	2,45

Borik asit, D-(-)Manitol ve CaCO₃ ve PVA-Borat kullanılarak sentezlenen CaB₆ tozlarının parçacık boyutu, morfolojik özelliği ve kafes yapısına ilişkin özelliklerinin karakterizasyonu TEM kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.50’de BMCaC-3 sistemi üzerinden sentezlenen CaB₆’ya ait aydınlık alan görüntüsü verilmiştir. Parçacıklar bir araya gelerek topaklanma eğilimi göstermiştir. Genel olarak parçacık boyutunun 100-800 nm arasında geniş bir dağılıma sahip olduğu ve parçacık şeklinin düzgün dağılmış, düzenli bir şekle sahip olmadığı görülmüştür. Parçacık boyutunun genel olarak araştırılması için dinamik ışık saçılımı yöntemiyle ortalama parçacık boyutu 1060 nm olarak ölçülmüştür (Çizelge 5.6). Kafes yapısının doğrulanması ve düzlemlerarası mesafenin ölçülmesi için seçilmiş alan elektron kırınımı yöntemi uygulanmıştır (Şekil 5.51). İndekslenen düzlemler, CaB₆’nın kübik yapısına uygun olarak (011), (111), (020) ve (1 $\bar{2}$ 0) olarak sırasıyla d=2,94, 2,63, 2,09 ve 1,85 Å düzlemlerarası mesafe değeriyle ölçülmüştür. Bu değerler, teorik olarak hesaplanan CaB₆ düzlemlerarası mesafesiyle örtüşmüştür.

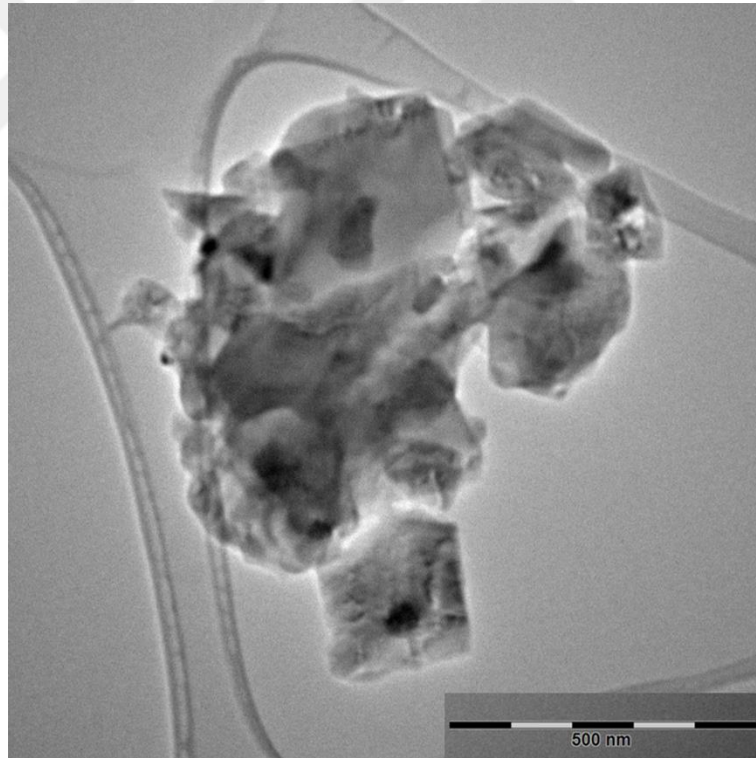


Şekil 5.50. BMCaC-3 Sisteminden Sentezlenen CaB_6 'ya ait aydınlık alan TEM görüntüsü

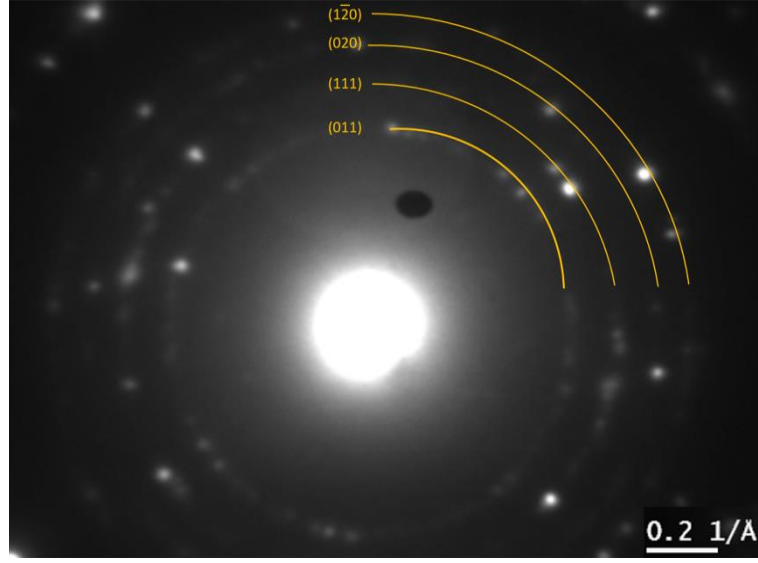


Şekil 5.51. Ca-BA-M Sisteminden Sentezlenen CaB_6 'ya ait SAED deseni

Benzer şekilde, PVA 60- $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ karışımı jeller kullanılarak sentezlenen CaB_6 tozunun parçacık boyutu, morfolojik özelliği ve kafes yapısına ilişkin özelliklerinin karakterizasyonu TEM kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.52’de CaB_6 ’ya ait aydınlık alan görüntüsü verilmiştir. Parçacıklar diğer sisteme benzer şekilde bir araya gelerek topaklanma eğilimi göstermiştir. Genel olarak parçacık boyutunun 100-500 nm arasında bir dağılıma sahip olduğu ve parçacık şeklinin, esterlerden yola çıkılarak sentezlenmiş olan tozlara oranlara daha küçük boyutlu, daha düzgün dağılmış ve daha düzenli olduğu görülmüştür. Şekil 5.53’de ise seçilmiş alan üzerinden alınmış SAED deseni verilmiştir. İndekslenen düzlemler, (011), (111), (020) ve ($1\bar{2}0$) olarak sırasıyla $d=2,96$, $2,39$, $2,07$ ve $1,87$ Å düzlemlerarası mesafe değeriyle ölçülmüştür. Bu değerler, diğer sistemden elde edilen sonuçlara benzer olarak teorik olarak hesaplanan CaB_6 düzlemlerarası mesafesiyle örtüşmüştür.



Şekil 5.52. PVA 60- $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Sisteminden Sentezlenen CaB_6 ’ya ait aydınlık alan TEM görüntüsü



Şekil 5.53. PVA 60-CaB₆O_{10.5}H₂O Sisteminden Sentezlenen CaB₆'ya ait SAED deseni

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada yerli kaynaklar kullanılarak metalurji sektöründe önemli kullanım alanı olan CaB_6 , Borik asit-Manitol esterleri ve PVA-Borat karışımları üzerinden iki farklı yöntem kullanılarak başarıyla sentezlenmiştir. CaB_6 sentezinde ara ürünler olarak kullanılan B_4C ve $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ da yerli kaynaklardan sentezlenmiş ve üretim değişkenleri optimize edilmiştir.

Çalışmada B_4C ; borik asitle esterleşme tepkimesi gerçekleştiren ve maliyeti düşük bir polyol olan manitol üzerinden sentezlenmiş ve süreç optimizasyonundan sonra aynı yöntemle CaB_6 üretimi için öncül jeller oluşturulmuştur. Çalışmada yöntemsel olarak B_4C üretimi için, kalıntı C'ü minimum düzeye indirmek ve CaB_6 üretimi içinse kalıntı B_4C miktarını, kalsiyumu da dikkate alacak şekilde eniyileştirmek amaçlanmıştır. Proje sonucunda manitol üzerinden hazırlanan BM-6 jeliyle kalıntı C'suz B_4C , 1350°C 'de 6 saatte sentezlenebilmiştir. Sonuçlar B-O-C bağlarının oluşumuyla eşit dağılan borik asit ve polyolün moleküler düzeyde karışmasının, B_4C 'ün sentez sıcaklığını düşürdüğünü kanıtlamıştır. Borik asit, manitol ve kalsiyum karbonat içeren BMCaC-3 jeli üzerinden CaB_6 sentezi, 1400°C 'de 12 saatte Argon ortamında gerçekleştirilmiştir.

CaB_6 sentezi için ara ürün olarak kullanılan $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, nano boyutlu plakalar şeklinde herhangi bir ısıtma işlemi gerek olmadan hidrotermal yöntemle 4 saatte yerli borik asit kullanılarak sentezlenmiştir. PVA- $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ karışımı üzerinden elde edilen CaB_6 için en iyi sonucu 60,000 molekül ağırlığına sahip PVA sistemi vermiş ve CaB_6 1450°C 'de 12 saatte elde edilebilmiştir.

BMCaC-3 ve PVA60- $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sistemleri üzerinden sentezlenmiş CaB_6 tozlarının parçacık boyutu, yüzey alanı değerleri bu çalışmada incelenmiş, stokiyometrik bileşim ise EDS ile doğrulanmıştır. BMCaC-3 üzerinden sentezlenen tozun ortalama parçacık boyutu 1060 nm ve yüzey alanı $1,98 \text{ m}^2/\text{g}$ iken, PVA 60- $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ üzerinden sentezlenen CaB_6 'nın ortalama parçacık boyutu 860,5 nm ve yüzey alanı ise $2,45 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuştur.

EDS analizine bakıldığında ise BMCaC-3 sisteminden sentezlenen CaB_6 'da ağırlık % 38,59 Ca, % 61,41 B bulunurken, PVA 60- $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sisteminden sentezlenen CaB_6 'da ağırlık % 32,19 Ca, % 67,81 B bulunmuştur. İki yöntemle sentezlenen tozların yapısal analizi XRD üzerinden gerçekleştirilen Rietveld Analizi ile incelenmiş ve BMCaC-3 sisteminden sentezlenen CaB_6 için kafes sabiti $a=4,138 \text{ \AA}$ ve PVA 60- $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sisteminden sentezlenen CaB_6 için kafes sabiti ise $a= 4,146 \text{ \AA}$ olarak elde edilmiştir. Her iki yöntemle elde edilen CaB_6 için düzlemlerarası mesafe hesaplanmış ve düzlemler indekslenmiştir.

Çalışma sonucunda önemli ileri teknoloji malzemelerinden olan $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, B_4C ve CaB_6 geleneksel yöntemlere göre oldukça düşük sıcaklıklarda, yerli bor kaynağı kullanılarak üretilmiştir.

Tez kapsamında çalışılan iki farklı CaB_6 sentez yöntemiyle de mikronaltı CaB_6 sentezi gerçekleştirilmiştir. Borik asit-manitol sisteminden esterifikasyon üzerinden sentezlenen CaB_6 sisteminde, sentez sıcaklığının düşürülmesi için esterifikasyonun kalitesinin artırılmasının, B-O-C bağlarının eş dağılımını artıracak ve dolayısıyla da yerinde oluşan B_4C verimini de artıracak düşünülmektedir. Yerinde oluşan B_4C veriminin artmasının, oluşan CaB_6 verimini de artıracak ve sistemde eş dağılmış B_4C 'nin borür oluşum noktalarını artıracakından daha düşük boyutta CaB_6 sentezine olanak sağlayacağı düşünülmektedir. Bu noktadan hareketle, tez çalışması kapsamında gerçekleştirilememiş olsa da, esterifikasyon kalitesini detaylı şekilde ortaya koyabilecek analizler ve esterifikasyon kalitesinin artırılmasına yönelik gerçekleştirilecek çalışmalarla son ürün kalitesinin artırılacağı düşünülmektedir.

PVA-Borat karışımları üzerinden gerçekleştirilen sentez yönteminin, endüstriye daha kolay uyarlanabilecek bir yöntem olduğu düşünülmektedir. Bu kapsamda, PVA-Borat karışımlarının daha kolay hazırlanabileceği ekstrüder veya sıcak pres tarzı sıcak karışım gerçekleştirilebilecek yöntemler kullanıldığında, karışımlar daha eşit dağılmış ve birbirleriyle daha iyi bağ yapmış şekilde elde edilebilir. Bununla birlikte, tez çalışması kapsamında en iyi sonucu veren 60,000 molekül ağırlıklı PVA'ya, denenmiş diğer PVA'lardan daha yakın molekül ağırlıklı PVA grupları C kaynağı olarak kullanılarak PVA'nın boratla daha iyi etkileşimi sağlanabilirse, sentezlenecek CaB_6 kalitesinin artırılacağı düşünülmektedir.

Son olarak, yerinde oluşan B_4C ve PVA-Borat sistemleri üzerinden boro/karbotermik ve karbotermik indirgemeyle gerçekleştirilen CaB_6 sentezinde, tepkime oluşum mekanizmalarının daha iyi anlaşılması ve belirlenebilmesi için kinetik bir modelin oluşturulmasının gerekli olduğu düşünülmektedir. İndirgeme tepkimeleri sırasında oluşan ve tepkenlerle tepkimeye girerek harcanan bor alt oksitleri ve yarı-kararlı boratlar gibi uçucu geçiş evrelerinin indirgeme mekanizmalarında yer alıp almadığının belirlenmesi ve bu geçiş evrelerinin hangi sıcaklıklarda oluşup, hangi sıcaklıklarda tepkimeye girdiklerinin ortaya konmasını içeren bir çalışmanın gerçekleştirilmesi, sürecin termodinamik ve kinetik açıdan ele alınmasını sağlayacak ve başta CaB_6 sistemi olmak üzere, bu yöntemlerle sentezlenebilecek diğer hekzaborürler üzerinde gerçekleştirilebilecek çalışmalara da ışık tutacaktır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Akkoyunlu, A., Koç, R., Mawdsley, J., Carter, D., 2011, Synthesis of Submicron-Size CaB_6 Powders Using Various Boron Sources, In M. Sanjay & S. S. Ray, eds. *Nanostructured Materials and Nanotechnology V*, The American Ceramic Society, ss. 127–135.
- Amalajyothi, K., Berchmans, L. J., Angappan, S., Visuvasam, A., 2008, Electrosynthesis of cerium hexaboride by the molten salt technique, *Journal of Crystal Growth*, 310(14), pp.3376–3379.
- Amin, S.S., Li, S., Roth, R. J., Xu, T. T., 2009, Single Crystalline Alkaline-Earth Metal Hexaboride One-Dimensional (1D) Nanostructures: Synthesis and Characterization, *Chemistry of Materials*, 21(4), pp.763–770.
- Andrieux, L., 1929, Electrolyse d'oxydes métalliques dissous dans l'anhydride borique ou les borates fondus. Nouvelles méthodes de préparation du bore amorphe, des borures et de quelques métaux. *Ann. Chim.*, 12, pp.423–507.
- Angappan, S., Kalaiselvi, N., Sudha, R., Visuvasam, A., 2014, Electrochemical Synthesis of Magnesium Hexaboride by Molten Salt Technique, *International Scholarly Research Notices*, 2014, pp.1–6.
- Angappan, S., Helan, M., Visuvasam, A., Berchmans, L. J., Ananth, V., 2011, Electrolytic preparation of CaB_6 by molten salt technique, *Ionics*, 17(6), pp.527–533.
- Aselage, T.L., Tissot, R.G., 1992, Lattice Constants of Boron Carbides, *Journal of the American Ceramic Society*, 75(8), pp.2207–2212.
- Balci, Ö., Ağaoğulları, D., Duman, İ., Öveçoğlu, M. L., 2012, Synthesis of CaB_6 powders via mechanochemical reaction of $\text{Ca/B}_2\text{O}_3$ blends, *Powder Technology*, 225, pp.136–142.
- Barros, P.M., Yoshida, I.V.P., Schiavon, M.A., 2006, Boron-containing poly(vinyl alcohol) as a ceramic precursor. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352(32–35), pp.3444–3450.
- Beauvy, M., 1983, Stoichiometric limits of carbon-rich boron carbide phases, *Journal of The Less-Common Metals*, 90(2), pp.169–175.
- Belokoneva, E.L., 2005, *Borate crystal chemistry in terms of the extended OD theory: topology and symmetry analysis*, Crystallography Reviews, 11(3), 151–198.
- Beyler, C.L., Hirschler, M.M., 2001, Thermal Decomposition of Polymers, *SPE Handbook of Fire Protection Engineering*, pp.110–131.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Bouchacourt, M., Thevenot, F., 1981, The properties and structure of the boron carbide phase, *Journal of The Less-Common Metals*, 82(C), pp.227–235.
- Brotherton, R.J., Steinberg, H., 1970, *Progress in Boron Chemistry*, Vol. 2., New York: Pergamon Press.
- Chen, C.H., Aizawa, T., Iyi, N., Sato, A., Otani, S., 2004, Structural refinement and thermal expansion of hexaborides, *Journal of Alloys and Compounds*, 366(1–2), pp.2003–2005.
- Chen, X., Li, M., Chang, X., Zang, H., Xiao, W., 2008, Synthesis and crystal structure of a new calcium borate, $\text{CaB}_6\text{O}_{10}$. *Journal of Alloys and Compounds*, 464(1–2), pp.332–336.
- Chetri, P., Sarma, N. Sen, Dass, N.N., 2008, Studies of a.C. Conductivity of Poly (Vinyl Borate) and Its Calcium Derivative in Solid State, *Chinese Journal of Polymer Science*, 26(4), pp.501–506.
- Clark, H.K., Hoard, J.L., 1943, The Crystal Structure of Boron Carbide, *Journal of the American Chemical Society*, 65(11), pp.2115–2119.
- Dacic, B.Z., Jokanovic, V., Jokanovic, B., Dramicanin, M. D., 2006, Thermodynamics of gas phase carbothermic reduction of boron-anhydride, *Journal of Alloys and Compounds*, 413(1–2), pp.198–205.
- 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), pp.3605–3628.
- Dou, Z., Zhang, T., Liu, Y., Guo, Y., He, J., 2011, Preparation of CeB_6 nano-powders by self-propagating high-temperature synthesis (SHS), *Journal of Rare Earths*, 29(10), pp.986–990. Available at: [http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721\(10\)60583-2](http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721(10)60583-2).
- Ekbom, L.B., Amundin, C.O., 1981, Microstructural evaluation of sintered boron carbides with different compositions, In R. Carlsson & S. Karlsson, eds. *11th International Conf. on Science of Ceramics*. Stockholm: Swedish Ceramic Society, pp. 237–243.
- Emrullahoglu, O.F., Emrullahoglu Abi, C.B., Saral, U., 2017, ZrB_2 Powder Production From ZrO_2 by Carbothermic Reduction, *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 52(2), pp.395–399.
- Etourneau, J., Mercurio, J.-P., Hagenmuller, P., 1977, Compounds Based on Octahedral B_6 Units: Hexaborides and Tetraborides, In V. I. Matkovich, ed. *Boron and Refractory Borides*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, pp. 115–138. Av. at: https://doi.org/10.1007/978-3-642-66620-9_10.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Greenwood, N.N., Parish, R. V., Thornton, P., 1966, Metal Borides, *Q. Rev. Chem. Soc.*, 20, pp.441–464.
- Grice, J.D., Pring, A., 2012, Veatchite: Structural relationships of the three polytypes, *American Mineralogist*, 97(4), pp.489–495.
- 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), pp.44–49.
- Hahn, T. ed., 2005, *International Tables for Crystallography, Volume A, Space-Group Symmetry* 5., Dordrecht: Springer.
- Huang, X., Zhong, J., Dou, L., Wang, K., 2010, Combustion synthesis of CaB₆ powder from calcium hexaborate and Mg, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 28(2), pp.143–149. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2008.11.009>.
- Hynes, T. V., Alexander, M. N., 1971, Nuclear Magnetic Resonance Study of β -Rhombohedral Boron and Boron Carbide, *The Journal of Chemical Physics*, 54(12), p.5296. Av.at:<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/54/12/10.1063/1.1674828>
- Jemmis, E.D., Balakrishnarajan, M. M., 1999, Ubiquitous icosahedral B₁₂ in boron chemistry, *Bulletin of Materials Science*, 22(5), pp.863–867.
- Ji, X.H., Zhang, Q. Y., Xu, J. Q., Zhao, Y. M., 2011, Rare-earth hexaborides nanostructures: Recent advances in materials, characterization and investigations of physical properties, *Progress in Solid State Chemistry*, 39(2), pp.51–69.
- Kakiage, M., Tahara, N., Tominaga, Y., Yanagidani, S., Yanase, I., Kobayashi, H., 2013, Effect of molecular structure of polyols with different molecular characteristics on synthesis of B₄C powder, *Key Engineering Materials*, 534, 61-65, 6 .
- 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, pp.257–263. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2012.01.010>.
- Karanović, L., Rosić, A., Poleti, D., 2004, Crystal structure of nobleite, Ca[B₆O₉(OH)₂] $\cdot$ 3H₂O, from Jarandol (Serbia), *European Journal of Mineralogy*, 16(5), pp.825–833. Av.at:<http://eurjmin.geoscienceworld.org/content/16/5/825>.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Karasev, A.I., 1973, Preparation of technical zirconium diboride by the carbothermic reduction of mixtures of zirconium and boron oxides, *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 12(11), pp.926–929.
- Kiessling, R., 1951, The Borides of Some Transition Elements, *Journal of The Electrochemical Society*, 98(4), pp.166–170. Available at: <http://jes.ecsdl.org/content/98/4/166.abstract>.
- Kirilova, N. V., Kharlamov, A.I., Loichenko, S. V., 2000, Synthesis of a high-boron aluminum boride via borothermic reduction of alumina, *Inorganic Materials*, 36(8), pp.776–782.
- Koc, R., Mawdsley, J.R., Carter, J.D., 2015, Synthesis of metal borides. Available at: <https://www.google.com/patents/US9073758>.
- Konnert, J.A., Clark, J.R., Christ, C.L., 1972, Goverit, $\text{CaB}_5\text{O}_8(\text{OH}) \cdot \text{B}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: Crystal structure and comparison with related compounds, *Am. Mineral.*, 57, pp.381–396.
- Kuhlmann, U., Werheit, H., 1994, Raman effect of boron carbide ($\text{B}_{4.3}\text{C}$ to $\text{B}_{10.37}\text{C}$), *Journal of Alloys and Compounds*, 205(1–2), pp.87–91. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0925838894907714>.
- Kwei, G.H., Morosin, B., 1996, Structures of the Boron-Rich Boron Carbides from Neutron Powder Diffraction: Implications for the Nature of the Inter-Icosahedral Chains, *The Journal of Physical Chemistry*, 100(19), pp.8031–8039. Available at: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp953235j>.
- Lamoreaux, R.H., Hildenbrand, D.L., Brewer, L., 1987, High-Temperature Vaporization Behavior of Oxides II. Oxides of Be, Mg, Ca, Sr, Ba, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Zn, Cd, and Hg, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 16(3), pp.419–443.
- Lehmann, V.H.A., Schaarschmidt, K., Günther, I., 1966, Über Bildungs und Existenzbedingungen von Gowerit, $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, und Nobleit, $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, sowie ihre Umwandlung in $\text{Ca}_3\text{B}_{20}\text{O}_{33} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 346(1966), pp.12–20.
- Lin, Q.-S., Cheng, W.-D., Chen, J.-T., Huang, J.-S., 1999, Calcium pyroborate, $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$, *Acta Cryst.*, C55, pp.4–6.
- Lihong, B., Wurentuya, B., Wei, W., Yingjie, L., Tegus, O., 2014, Chemical synthesis and microstructure of nanocrystalline RB_6 (R = Ce, Eu), *Journal of Alloys and Compounds*, 617, pp.235–239. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.06.207>.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Lin, Z., Guanghui, M., Huashun, Y., 2009, Reaction mechanism and size control of CaB_6 micron powder synthesized by the boroncarbide method, *Ceramics International*, 35(8), pp.3533–3536.
- Makkee, M., Kieboom, A.P.G., van Bekkum, H., 1985, Studies on borate esters III. Borate esters of D-mannitol, D-glucitol, D-fructose and D-glucose in water, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 104, pp.230–235.
- Matkovich, V.I., 1977, *Boron and Refractory Borides*, Springer-Berlag, Berlin.
- Matsumoto, Y.O., M., 1962, Viscosity of Moderately Concentrated Aqueous Solutions of Polyvinyl Alcohol, *Journal of Colloid Science*, 8, pp.426–438.
- Matsushita, J., Komarneni, S., 1999, High temperature oxidation behavior of CaB_6 sintered body, *Materials Research*, 4, pp.3043–3046. Available at: <http://www.springerlink.com/index/K88K82HQV08QU048.pdf>.
- Mishra, S.K., Pathak, L.C., 2009, Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS) of Advanced High-Temperature Ceramics, *Key Engineering Materials*, 395, pp.15–38. Available at: <http://www.scientific.net/KEM.395.15>.
- Moissan, H., Williams, P., 1897, Sur la preparation et les proprietes des borures de calcium, de strontium et de baryum, In *C.R. Acad. Sci. (Paris)*. pp. 629–634.
- Mondal, S., Banthia, A.K., 2005, Low-temperature synthetic route for boron carbide, *Journal of the European Ceramic Society*, 25(2–3 SPEC. ISS.), pp.287–291.
- Monnier, R., Delley, B., 2001, Point defects, ferromagnetism, and transport in calcium hexaboride, *Physical review letters*, 87(15), p.157204.
- Montgomery, R., 1973, Stability Constants of Some Carbohydrate And Related Complexes by Potentiometric Titration, In H. S. Isbell, ed. *Carbohydrates in Solution*. Advances in Chemistry, American Chemical Society, pp. 197–207. Available at: <http://dx.doi.org/10.1021/ba-1971-0117.ch004>.
- Morosin, B., Kwei, G. H., Lawson, A. C., Aselage, T. L., Emin, D., 1995, Neutron powder diffraction refinement of boron carbides nature of intericosahedral chains, *Journal of Alloys and Compounds*, 226(1–2), pp.121–125.
- Morosin, B., Mullendore, A. W., Emin, D., Slack, G. A., 1986, Rhombohedral crystal structure of compounds containing boron-rich icosahedra, *AIP Conference*, 140(1), pp.70–86. Av.at: <http://link.aip.org/link/?APC/140/70/1%5Cn>.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Pilladi, T. R., Ananthasivan, K., Anthonysamy, S., Ganesan, V., 2012, Synthesis of nanocrystalline boron carbide from boric acid-sucrose gel precursor, *Journal of Materials Science*, 47(4), pp.1710–1718.
- Rao, M. P. L. N., Gupta, G. S., Manjunath, P., Kumar, S., Suri, A. K., vd., 2009, Temperature measurements in the boron carbide manufacturing process - A hot model study, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 27(3), pp.621–628. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2008.10.004>.
- Rentzepis, P., White, D., Walsh, P.N., 1960, The reaction between $B_2O_3(l)$ and $C(s)$: Heat of formation of $B_2O_2(g)$, *Journal of Physical Chemistry*, 64(11), pp.1784–1787.
- Ripplinger, H., Schwarz, K., Blaha, P., 1997, Electronic Structure Calculations of Hexaborides and Boron Carbide, *Journal of Solid State Chemistry*, 133(133), pp.51–54. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022459697973151>.
- Robert, F., 1990, *The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides*, Kluwer Academic Publications.
- Samsonov, G. V., 1964, Refractory transition metal compounds : high temperature cermets, p.220.
- Samsonov, G. V., Serebryakova, T.I., 1978, Classification of Borides, *Poroshkovaya Metallurgiya*, 2(182), pp.116–120.
- Schubert, D.M., 1986, United States Patent [19], 20(1966), pp.54–55.
- Shirai, K., 2010a, Electronic structures and mechanical properties of boron and boron-rich crystals (Part I), *Journal of Superhard Materials*, 32(3), pp.205–225. Available at: <http://www.springerlink.com/index/10.3103/S1063457610030068>.
- Shirai, K., 2010b, Electronic structures and mechanical properties of boron and boron-rich crystals (Part II), *Journal of Superhard Materials*, 32(3), pp.205–225. Available at: <http://www.springerlink.com/index/10.3103/S1063457610030068>.
- 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(2–3), pp.165–169.
- Sneddon, L.G., Mirabelli, M. G. L., Lynch, A. T., Fazen, P. J., Su, K., vd., 1991, Polymeric precursors to boron based ceramics. *Pure and Applied Chemistry*, 63(3), pp.407–410. Available at: <http://iupac.org/publications/pac/63/3/0407/>.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Stackelberg, M.V., Neumann, F., 1932, Die Kristallstruktur der Boride der Zusammensetzung MeB_6 . *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 19(1), pp.314–320.
- Sudoh, A., Konno, H., Habazaki, H., Kiyono, H., 2007, Synthesis of boron carbide microcrystals from saccharides and boric acid, *Tanso*, 2007, pp.8–12.
- Suri, A.K., Subramanian, C., Sonber, J. K., Murthy, T. S. R. Ch., 2010, *Synthesis and consolidation of boron carbide: a review*, Available at: <http://www.ingentaconnect.com/content/maney/imr/2010/00000055/00000001/art00002%5Cnhttp://dx.doi.org/10.1179/095066009X12506721665211>.
- Takeda, M., Terui, M., Takahashi, N., Ueda, N., 2006, Improvement of thermoelectric properties of alkaline-earth hexaborides, *Journal of Solid State Chemistry*, 179(9), pp.2823–2826.
- Takeda, M., Fukuda, T., Miura, T., 2002, Thermoelectric properties of metal-hexaborides, *International Conference on Thermoelectrics, ICT, Proceedings*, 2002–Janua, pp.173–176.
- Thevenot, F., 1991, A Review on Boron Carbide, *Key Engineering Materials*, 56–57, pp.59–88. Available at: <http://www.scientific.net/KEM.56-57.59>.
- Vast, N., Sjakste, J., Betranhandy, E., 2009, Boron carbides from first principles, *Journal of Physics: Conference Series*, 176, p.12002. Available at: <http://stacks.iop.org/1742-6596/176/i=1/a=012002?key=crossref.d266c9d4c7b50532b9dfcf45c4acb3e3>.
- Wang, Y.Y., Jin, H., 2011, Preparation Research of CaB_6 Powder by Self-Propagating High-Temperature Synthesis, *Advanced Materials Research*, 284–286, pp.2106–2109. Available at: <http://www.scientific.net/AMR.284-286.2106>.
- Wei, W., Lihong, L., Luomeng, C., Tegus, O., 2015, Solid-state reaction synthesis and characterization of PrB_6 nanocrystals, *Journal of Crystal Growth*, 415, pp.123–126. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2014.12.030>.
- Weimer, A.W., 1997, Thermochemistry and Kinetics. *Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing*, pp.79–113. Available at: http://www.springerlink.com/index/10.1007/978-94-009-0071-4_3.
- Weir, C.E., 1966, Infrared spectra of the hydrated borates, *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry*, 70A(2), p.153. Available at: http://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/jres/70A/jresv70An2p153_A1b.pdf.
- Wieder, H.H., Clawson, A.R., Parkerson, C.R., 1967, Preparation of Hydrates of $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$, pp.3–5.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Yakel, H.L., 1975, The crystal structure of a boron-rich boron carbide, *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 31(7), pp.1797–1806. Available at: <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0567740875006267>.
- Yıldız, R., 2013, Preparation and characterization of poly (vinyl alcohol) -borate / chitosan films, Dokuz Eylül University, Master Thesis.
- Yildiz, Ö., Telle, R., Schmalzried, C., Kaiser, A., 2005, Phase transformation of transient B₄C to CaB₆ during production of CaB₆ from colemanite, *Journal of the European Ceramic Society*, 25(14), 3375–3381.
- Yilmaz, D. vd., 2017, Carbothermic reduction synthesis of calcium hexaboride using PVA-calcium hexaborate mixed gels, *Ceramics International*, (November), pp.8–13. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884217325075>.
- Yilmaz, D., Koç, N., Turan, S., 2016, Synthesis of Calcium Hexaboride Powder via Boro/Carbothermal Reduction with a Gel Precursor, *J. Ceram. Sci. Tech*, 356(4), pp.7–349. Available at: <http://www.ceramic-science.com>.
- Yuan, Y., Zhang, L., Liang, L., He, K., Liu, R., vd., 2011, A solid-state reaction route to prepare LaB₆ nanocrystals in vacuum, *Ceramics International*, 37(7), pp.2891–2896. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.03.073>.
- Zakharova, K., Mednikova, A., Rumyantsev, V., Genusova, T., 2013, Synthesis of Boron Carbide from Boric Acid and Carbon-Containing Precursors, 2(3), pp.1–4.
- Zhang, L., Min, G., Yu, H., Chen, H., Feng, G., 2006, The Size and Morphology of Fine CaB₆ Powder Synthesized by Nanometer CaCO₃ as Reactant, *Key Engineering Materials*, 326–328, pp.369–372.
- Zhang, M., Zhang, X., Wang, P., Xiong, S., Shi, L., vd., 2009, Direct low-temperature synthesis of RB₆ (R=Ce, Pr, Nd) nanocubes and nanoparticles, *Journal of Solid State Chemistry*, 182(11), pp.3098–3104. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2009.08.032>.
- Zheng, S.Q., Min, G. H., Zou, Z. D., Tatsuyama, C., vd., 2004, High temperature oxidation of calcium hexaboride powders. *Materials Letters*, 58(21), pp.2586–2589.
- Zheng, S.Q., Min, G., Zou, Z., Yu, H., Han, J., 2001, Synthesis of calcium hexaboride powder via the reaction of calcium carbonate with boron carbide and carbon, *Journal of the American Ceramic Society*, 84, pp.2725–2727.

EK AÇIKLAMALAR

Ek Açıklama –A: Tez çalışması kapsamında belirlenen evrelere ait kart bilgileri verilmiştir.

Evre (#ICDD)	2θ (°)	d (Å)	I (%)
B ₄ C (00-035-0798)	19.71	4.499	14
	22.02	4.033	21
	23.50	3.783	49
	34.96	2.565	64
	37.82	2.377	100

Evre (#ICDD)	2θ (°)	d (Å)	I (%)
CaB ₆ (01-074-1171)	30.44	2.934	100
	37.51	2.396	47
	43.58	2.075	24
	49.04	1.856	33

Evre (#ICDD)	2θ (°)	d (Å)	I (%)
CaB ₆ O ₁₀ (01-074-1171)	22.21	4.000	66
	27.28	3.267	100
	28.54	3.125	59
	28.90	3.087	33

EK AÇIKLAMALAR (devam)

Evre (#ICDD)	2 θ (°)	d (Å)	I (%)
CaB ₆ O ₁₀ .4H ₂ O (00-013-0243)	13.02	6.790	100
	17.10	5.180	10
	26.26	3.390	30
	28.58	3.120	8

Evre (#ICDD)	2 θ (°)	d (Å)	I (%)
CaB ₆ O ₁₀ .5H ₂ O (00-012-0528)	9.60	9.200	25
	10.78	8.200	100
	21.71	4.090	20
	27.94	3.190	45

Evre (#ICDD)	2 θ (°)	d (Å)	I (%)
CaB ₂ O ₄ (01-072-1859)	12.34	7.166	67
	24.83	3.583	47
	25.76	3.455	100
	37.47	2.398	44

Evre (#ICDD)	2 θ (°)	d (Å)	I (%)
CaB ₄ O ₇ (01-083-2025)	24.05	3.697	75
	24.37	3.649	35
	25.68	3.466	100
	29.67	3.009	38

EK AÇIKLAMALAR (devam)

Evre (#ICDD)	2θ (°)	d (Å)	I (%)
CaB₄O₇ (01-070-0868)	30.65	2.915	100
	32.48	2.754	48
	35.99	2.493	43
	47.98	1.895	84

ÖZGEÇMİŞ

Duygu Yılmaz, 1987 yılında İstanbul’da doğmuştur. 2009 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği’nden lisans derecesi ile, 2011 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi-Malzeme Bilimi ve Mühendisliği’nden yüksek lisans derecesi ile mezun olmuştur. 2014’de Eskişehir Osmangazi Üniversitesi-Metalurji ve Malzeme Mühendisliği’nde doktora eğitimine başlamıştır.

