

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DİNAMİK / TERMOKİMYASAL YÖNTEMLER
h-BN SERAMİK TOZU ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fulden DOĞRUL

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**
Tez Danışmanı : Doç. Dr. Ayşe Şükran DEMİRKIRAN

Mart 2018

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

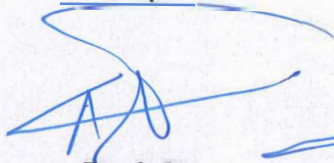
DİNAMİK / TERMOKİMYASAL YÖNTEMLE
h-BN SERAMİK TOZU ÜRETİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

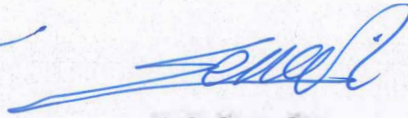
Fulden DOĞRUL

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 20.03.2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.



Prof. Dr.
Ali Osman KURT
Jüri Başkanı



Yrd. Doç. Dr.
Şenol AVCI
Üye



Doç. Dr.
Ayşe Şükran DEMİRKİRAN
Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Fulden DOĞRUL

.../.../....

TEŞEKKÜR

Bu tez alıŐması TUBİTAK (Proje No: 115M562) ve Sakarya Üniversitesi Bilimsel AraŐtırma Projeleri (BAP) Komisyon BaŐkanlıđına (Proje No: 2015-01-08-001 ve 2016-50-01-010) müteteŐkir olduğumu belirtmek isterim.

Tez çalıŐmamda bana yardımcı olan değerli proje koordinatörüm Prof. Dr. Ali Osman KURT ve değerli danıŐman hocam Doç. Dr. Ayşe Şükran DEMİRKIRAN' a, toz analiz ve faz tanımlama bölümündeki yardımlarından dolayı Uzman Fuat KAYIŐ'a, öğrenim hayatım boyunca benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen annem Aynur DOĞRUL, babam Hasan DOĞRUL ve ağabeyim Alper DOĞRUL'a, manevi desteğini her zaman hissettiren ve beni destekleyen Cihan AYDEMİR'e sonsuz teŐekkürlerimi sunuyorum.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ	ix
ÖZET	x
SUMMARY	xi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
SERAMİKLER	3
2.1. Geleneksel Seramikler	4
2.2. İleri Teknoloji Seramikleri	4
2.2.1. Oksit seramikler	7
2.2.2. Oksit olmayan seramikler (Non-oksit seramikler).....	7
BÖLÜM 3.	
HEGZAGONAL BOR NİTRÜR VE ÖZELLİKLERİ	9
3.1. Bor Nitrürün Kristal Yapıları.....	9
3.2. Hegzagonal Bor Nitrürün Özellikleri.....	10
3.3. Hegzagonal Bor Nitrürün Uygulama Alanları	13
BÖLÜM 4.	
HEGZAGONAL BOR NİTRÜR TOZU ÜRETİMİ	17
4.2. Borik Asidin Azot İçerikli Organik Malzemelerle Reaksiyonu	21

4.3. Karbotermal İndirgeme ve Nitrüleme Yöntemi	23
BÖLÜM 5.	
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	27
5.1. Kullanılan Hammaddeler	27
5.1.1. Bor oksit	27
5.1.2. Karbon siyahı	29
5.1.3. CaCO ₃	29
5.1.4. N ₂ gazı	30
5.2. Kullanılan Fırın Sistemi	30
5.3. DKTİN Yöntemi İle Toz Üretimi	31
5.3.1. Kompozisyon belirleme ve karışım hazırlama işlemleri	32
5.3.2. Granülasyon işlemi	33
5.3.3. DKTİN prosesi	35
5.3.4. Kimyasal aktivasyon (liç) işlemi	36
5.3.5. Karbon yakma işlemi	36
5.4. Karakterizasyon İşlemleri	37
5.4.1. X-Işınları difraksiyon analizi (XRD)	37
5.4.2. Alan emisyon taramalı elektron mikroskobu ile morfoloji inceleme (FESEM)	37
5.4.3. Tane boyut dağılımı analizi	37
BÖLÜM 6.	
BULGULAR VE TARTIŞMA	39
6.1. Termodinamik İnceleme ve Modelleme	39
6.2. DKTİN Prosesi İle Toz Üretimi	44
6.2.1. Bileşimin etkisi	45
6.2.2. Granül hazırlama şeklinin etkisi	51
6.2.3. Granül hazırlama süresinin etkisi	54
6.2.4. Reaksiyon sıcaklığının etkisi	55
6.2.5. Reaksiyon süresinin etkisi	55
6.2.6. Reaktör dönme hızının etkisi	56
6.2.7. Kimyasal aktivasyon süresinin etkisi	59
6.2.8. Karbon yakma süresinin etkisi	61

BÖLÜM 7.	
GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	67
7.1. Genel Sonuçlar	67
7.2. Öneriler	68
KAYNAKLAR.....	69
ÖZGEÇMİŞ	74

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

c-BN	: Kübik bor nitrür
h-BN	: Hegzagonal bor nitrür
r-BN	: Rombohedral bor nitrür
t-BN	: Turbostatik bor nitrür
w-BN	: W�rtizik bor nitrür
CVD	: Kimyasal buhar biriktirme
DKTİN	: Dinamik karbotermal indirgeme ve nitrüleme
FESEM	: Alan emisyon taramalı elektron mikroskobu
HP	: Sıcak presleme
HIP	: Sıcak izostatik pres
KTİN	: Karbotermal indirgeme ve nitrüleme
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
XRD	: X- ışınları difraksiyon analizi

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1. Hegzagonal bor nitrürün kristal yapısı.....	10
Şekil 3.2. Bazı önemli yağlayıcı özellik gösteren malzemelerin sıcaklığa bağlı olarak sürtünme katsayısındaki değişimi.....	12
Şekil 4.1. h-BN'e ait çeşitli üretim yöntemleri	20
Şekil 5.1. B ₂ O ₃ başlangıç tozunun XRD paterni	28
Şekil 5.2. B ₂ O ₃ başlangıç tozuna ait SEM mikrografi	28
Şekil 5.3. B ₂ O ₃ başlangıç tozlarının toz boyut dağılımı grafiği.....	28
Şekil 5.4. Kullanılan karbon siyahının SEM mikrografi	29
Şekil 5.5. a) KTİN, b) DKTİN işleminde kullanılan fırın ve ekipmanlarının şematik gösterimi	31
Şekil 5.6. Manuel olarak hazırlanan granüllerin stereo mikroskop görüntüsü	33
Şekil 5.7. Granül elde etmek için kullanılan laboratuvar tipi karıştırıcı	34
Şekil 5.8. Granülatör cihazı ile elde edilmiş granüllerin görüntüsü.....	35
Şekil 5.9. Reaksiyon sonrası elde edilen granüller	36
Şekil 5.10. X-ışını difraktometre cihazı	37
Şekil 5.11. Takip edilen işlem prosedürü	38
Şekil 6.1. A Bileşiminin sıcaklığa bağlı olarak mol değişim grafiği.....	40
Şekil 6.2. B Bileşiminin sıcaklığa bağlı olarak mol değişim grafiği	41
Şekil 6.3. C Bileşiminin sıcaklığa bağlı olarak mol değişim grafiği	42
Şekil 6.4. A, B ve C Bileşimi için sıcaklığa bağlı olarak serbest enerji değişim grafiği	43
Şekil 6.5. Farklı bileşimlerden 2000 dv/dk dönme hızıyla hazırlanmış granüllerin 1400 °C'de 2 saat süreyle 4 dv/dk hızla döndürülerek reaksiyona sokulması sonucu üretilen reaksiyon ürünlerinin XRD paternleri.....	46
Şekil 6.6. CaCO ₃ ayrışma reaksiyonunun şematik gösterimi	47
Şekil 6.7. Tek kristallerde katı hal reaksiyonunun şeması.....	48

Şekil 6.8. $AO + B_2O_3 = AB_2O_4$ spinel oluşum reaksiyonu için uygun net faz sınır reaksiyonları ve reaksiyon mekanizmaları.....	49
Şekil 6.9. B_2O_3 -CaO denge diyagramı	49
Şekil 6.10. Farklı şekillerde hazırlanmış granüllerin 1400 °C’ de 120 dakika süreyle 4 dv/dk döndürülerek reaksiyona sokulması sonucu elde edilen reaksiyon ürünlerinin XRD paternleri	51
Şekil 6.11. a) Manuel olarak, b) 2000 dv/dk ile hazırlanan granüllerin 1400 °C’ de 120 dakika süreyle 4 dv/dk döndürülerek reaksiyona sokulması sonucu elde edilen reaksiyon ürünlerinin FESEM görüntüleri	52
Şekil 6.12. Manuel olarak, 300 dv/dk ve 2000 dv/dk ile hazırlanan granüllerin XRD paternleri	53
Şekil 6.13. Manuel olarak, 300 dv/dk ve 2000 dv/dk ile hazırlanan granüllerin spesifik yüzey alanları.....	54
Şekil 6.14. 2000 dv/dk’da granülatör içerisinde 7 ve 15 dakika süre ile hazırlanmış B bileşiminin 1400 °C’de 2 saat süreyle 4 dv/dk döndürülerek reaksiyona sokulması sonucu elde edilen ürünlerin XRD analizi.....	54
Şekil 6.14. 2000 dv/dk dönme hızıyla hazırlanmış granüllerin farklı sıcaklıklarda 2 saat süreyle 4 dv/dk hızla döndürülerek reaksiyona sokulması sonucu üretilen reaksiyon ürünlerinin XRD paternleri.....	55
Şekil 6.16. 2000 dv/dk dönme hızıyla hazırlanmış granüllerin 1400 °C ’de farklı sürelerde 4 dv/dk hızla döndürülerek reaksiyona sokulması sonucu elde edilen reaksiyon ürünlerinin XRD paternleri	56
Şekil 6.17. 2000 dv/dk dönme hızıyla hazırlanmış granüllerin 1400°C’ de 120 dakika süreyle farklı hızlarda (2, 4 ve 6 rpm) döndürülerek reaksiyona sokulması sonucu elde edilen reaksiyon ürünlerinin XRD paternleri	57
Şekil 6.18. 2000 dv/dk dönme hızıyla hazırlanmış granüllerin 1400°C’ de 120 dakika süreyle a) 2 dv/dk, b) 4 dv/dk ve c) 6 dv/dk döndürülerek reaksiyona sokulması sonucu elde edilen reaksiyon ürünlerinin FESEM görüntüleri	58

Şekil 6.19. Farklı sürelerde kimyasal olarak aktive edilmiş reaksiyon ürünlerinin XRD paternleri	60
Şekil 6.20. Farklı sürelerde karbon yakma işlemi uygulanmış ürünlerin XRD paternleri.....	62
Şekil 6.21. a) DKTİN yöntemiyle üretilen reaksiyon ürününün, b) nihai ürünün FESEM görüntüleri	62
Şekil 6.22. DKTİN yöntemiyle üretilen a) reaksiyon ürününün, b) nihai ürünün XRD paterni	63
Şekil 6.23. B bileşiminden 2000 dv/dk'da hazırlanmış granüllerin a) KTİN, b) DKTİN yöntemiyle üretilmesi sonucu elde edilen reaksiyon ürünlerinin XRD paternleri	64
Şekil 6.24. B bileşiminden 2000 dv/dk'da hazırlanmış granüllerin a) KTİN, b) DKTİN yöntemiyle üretilmesi sonucu elde edilen reaksiyon ürünlerinin FESEM görüntüleri	65
Şekil 6.25. a) Ticari toz, b) Optimum şartlarda DKTİN yöntemiyle elde edilen nihai ürünün XRD analizi	66
Şekil 6.26. a) Ticari toz, b) Optimum şartlarda DKTİN yöntemiyle elde edilen nihai ürünün FESEM görüntüleri	66

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Seramiklerin işlem fonksiyonlarına göre sınıflandırılması.....	5
Tablo 2.2. Bazı ileri teknoloji seramiklerinin özellikleri.....	6
Tablo 3.1. Hegzagonal bor nitrürün bazı fiziksel özellikleri	11
Tablo 4.1. BN üretim yöntemlerinin karşılaştırılmalı tablosu	25
Tablo 5.1. Karışımlarda kullanılan aktif karbonun kül testi sonuçları.....	29
Tablo 5.2. Çalışmalar için belirlenen bileşimlerin kimyasal kompozisyonları	32
Tablo 6.1. Her üç bileşim için FactSage 7.0 programı ile elde edilmiş Mol-T ve $\Delta G-T$ değişim grafiklerinden elde edilen sonuçlar özeti	44
Tablo 6.2. Nihai ürün XRD analizinde pikleri destekleyen JCPDS kartlarının özellikleri	61

ÖZET

Anahtar kelimeler: Bor Nitrür (h-BN); Dinamik Karbotermal İndirgeme–Nitrürleme; Toz Üretimi

İleri teknoloji seramik tozu üretiminde en çok kullanılan üretim yöntemi olan karbotermal indirgeme ve nitrürleme (KTİN) yöntemi, azot atmosferi altında oksitli hammaddenin bir indirgeyici ile reaksiyona girmesinin ardından oksit içerikli olan reaktanların, nitrür bazlı ileri teknoloji seramik tozu oluşturması ilkesine dayanmaktadır.

Dinamik karbotermal indirgeme ve nitrürleme (DKTİN) yöntemi ise bağlayıcılar yardımıyla, oksitli hammaddelerin indirgeyici ile granül haline getirilmesinin ardından azot atmosferi altında proses boyunca belirli dönme hızları ile nitrürleme işleminin gerçekleştirilmesi ile nitelikli seramik tozu elde edilmesi prensibine dayanır.

Bu çalışmada, DKTİN yöntemi ile bor oksit (B_2O_3), karbon karası ve kalsiyum karbonat ($CaCO_3$) hammaddeleri kullanılarak DKTİN yöntemi ile azot atmosferi altında, yüksek saflıkta ve mikron altı boyutlarda hegzagonal bor nitrür (h-BN) seramik tozu üretimi hedeflenmiştir.

PRODUCTION OF HEXAGONAL BORON NITRIDE CERAMIC POWDER WITH DYNAMIC / THERMOCHEMICAL METHOD

SUMMARY

Keywords: Hexagonal Boron Nitride; Dynamic Carbothermal Reduction and Nitridation (DCRN); Powder Production

The carbothermal reduction and nitriding (CRN) method, which is the most widely used production method in advanced ceramic powder production, involves the nitriding-based advanced ceramic powder formation after reacting the oxidized raw material with a reducing agent under nitrogen atmosphere.

Hexagonal BN (h-BN) powder production was realised using modified CRN method as called Dynamic Carbothermal Reduction and Nitridation (DCRN) in which reactants in granular form are rolled consistently during the process.

In this study, using DCRN process, aimed production of h-BN ceramic powder with was aimed high purity and submicron size under nitrogen atmosphere from three different compositions obtained by using high purity (99%) boron oxide, carbon black and calcium carbonate raw materials.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Bor (B) elementinin mineralleri ve bileşenleri tüm dünyada birçok uygulamada kullanılmaktadır. Metalurji sektöründen nükleer sanayiye kadar oldukça geniş uygulama alanlarının mevcudiyeti neticesinde, bor ve bileşimlerinin önemi gittikçe artmaktadır. Teknik seramikler teknolojisindeki son gelişmeler, bor içerikli ileri teknoloji seramiklerinin kullanım alanlarının ilerleyen yıllarda önemli derecede artacağını göstermektedir [1].

Günümüzde yaygın bir şekilde kullanılmasına rağmen oksit seramikler, günümüz ve gelecek teknoloji ihtiyacını karşılayamamaktadır. Bu nedenle bu malzemelerin yerini ileri teknoloji seramikleri ya da istenilen mikro yapı ve özelliklere sahip olacak şekilde üretilen yüksek performans seramikleri almaktadır.

Borür, karbür, nitrür gibi oksit olmayan seramikler yüksek sertlik, mekanik mukavemet, korozyon, oksidasyon ve termal şok direncine sahiptir. Günümüzde bu malzemeler, oksitli bileşenlerinden daha fazla dikkat çekmektedir. Malzeme biliminin üretimdeki yeni rotası bu malzemeleri yüksek saflıkta, daha ucuza daha verimli bir şekilde üretebilmeye olanak sağlamaktır [2].

Bor nitrür (BN) birçok farklı kristal yapısı ve geniş uygulama alanına sahip olmasından dolayı ileri teknoloji seramikleri arasında önemli bir yere sahiptir. Bor nitrürün hegzagonal formu, yumuşak, beyaz ve yağlayıcılık özelliğine sahiptir. Kristal yapısının grafitte olan benzerliği nedeniyle endüstride beyaz grafit olarak da adlandırılmaktadır. Hegzagonal bor nitrürün (h-BN) en önemli özelliği yüksek termal iletkenliği, mükemmel katı yağlayıcılığı ve yüksek elektriksel yalıtkanlığa sahip olmasıdır [3].

Bor nitrürün geniş uygulama alanları ve kullanışlı özelliklerinden dolayı bor nitrür üretmek için daha ucuz ve daha etkili üretim yöntemlerine ihtiyaç duyulmaktadır.

Türkiye dünyadaki bor rezervlerinin büyük çoğunluğuna sahip olmasına rağmen bor içerikli malzemelerin üretimi ülkemizde hala sınırlıdır. Bu nedenle bor içerikli ileri teknoloji seramiklerin üretim yöntemlerinin araştırılması ve geliştirilmesi önem arz etmektedir.

Literatürde h-BN toz üretimi üzerine çeşitli üretim yöntemleri ve reaksiyon mekanizmaları bulunmaktadır. Bu üretim yöntemleri arasında, azot atmosferi altında, bir indirgeyicinin varlığında bor oksitini indirgenerek bor nitrür oluşumunu sağlayan, karbotermal indirgenme ve nitrürleme yöntemi (KTİN), h-BN için en önemli üretim yöntemi olarak kullanılmaktadır. Bu yöntem, özellikle nitrür esaslı ileri teknoloji seramik hammaddelerinin toz halinde üretilmesinde tercih edilmektedir. Bu çalışmada, KTİN yönteminde kullanılan fırın sisteminin modifiye edilmesiyle geliştirilen dinamik termokimyasal indirgeme ve nitrürleme (DKTİN) yöntemi uygulanmıştır. DKTİN sistemi termokimyasal bir yöntem olup, reaksiyon bileşenlerinin (reaktanların) döner bir fırın tüpü içerisinde dinamik bir ortamda etkili ve verimli reaksiyonu ile seramik tozunun elde edilmesini içerir. Bu yöntemde, reaktanlar KTİN'de olduğu gibi statik değil aksine atmosfer kontrollü fırın içerisinde uygun gaz akışı altında hareketli, belirlenen hızlarda dönerek (dinamik) tepkimeye girmektedir [4,5].

BÖLÜM 2. SERAMİKLER

Yunanca pişirilmiş eşya anlamına gelen “keramos” kelimesinden adını alan seramik, en genel anlamda metal olmayan elementlerle, metal veya yarı metal olan elementlerin birbirlerine birinci dereceden iyonik, kovalent ya da iyonik/kovalent olarak bağlanması sonucunda elde edilen inorganik bileşikler olarak tanımlanmaktadır. Güçlü atom bağlarından dolayı yüksek ergime sıcaklığı, iyi kimyasal ve ısıl kararlılık gösteren seramiklerin tipik özellikleri aşağıda sıralanmaktadır.

Yüksek sıcaklıklara karşı dayanıklıdırlar.

Metallere kıyasla daha hafiflerdir.

Hammadde kaynakları metallere kıyasla daha fazladır.

Erozyon ve aşınmaya karşı dayanıklıdırlar.

Oksitlenmeye karşı direnç gösterirler.

Sürtünme katsayıları düşüktür.

Kimyasal kararlılıkları yüksektir.

Basma mukavemetleri yüksektir.

Bunun yanında seramiklerin en büyük dezavantajı gevrek ve kırılğan olmalarıdır.

Seramiklerin kullanım alanı, kap-kacak, çanak çömlek yapımından refrakterlere elektronik devrelere, biyoteknoloji alanına kadar oldukça geniş bir yelpazeye yayılmıştır.

Seramikler geleneksel ve ileri teknoloji seramikleri olarak iki'ye ayrılmaktadır [6-8].

2.1. Geleneksel Seramikler

İlk uygarlıktan bu yana sürekli olarak kullanmakta olduğumuz, hammaddesi doğadan temin edilen seramikler geleneksel seramikler olarak adlandırılır ve bulunduğu ilk zamanlarda çamurun şekillendirmesi ve yakılması ile elde edilmiştir.

Geleneksel seramikler, günümüzde de doğal ve maliyeti düşük olan kil ve silis bazlı doğal hammaddelerden üretilmektedir. Kil, feldspat ($(K, Na)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$), kaolen ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) ve çeşitli minerallerin (boraks [$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$], borik asit [H_3BO_3], sodyum nitrat [$NaNO_3$], potasyum karbonat [K_2CO_3], flospar [CaF_2], kriyolit [Na_3AlF_6]) harmanlanmasının ardından şekillendirilmesi ve pişirilmesi ile elde edilen geleneksel seramiklerin kullanım sıcaklığı, pişirilme sıcaklığı ileri teknoloji seramiklerine kıyasla düşüktür. Pişirildikten sonra elde edilen ürünler çanak, çömlek, çini, fayans, vitrifiye ürünleri olarak kullanılırlar.

Geleneksel seramikler karmaşık mikro yapıya sahip olduğu ve içerdikleri fazlar bölgeden bölgeye farklılık gösterebildiği için özellikleri de değişkenlik gösterebilmektedir [7-10].

2.2. İleri Teknoloji Seramikleri

İleri teknoloji seramiklerinin teknolojideki uygulama alanları oldukça geniştir. Fonksiyonel seramikler olarak da adlandırılan ileri teknoloji seramikleri, kullanım amaçlarına göre ısı, kimyasal, mekanik, elektriksel, manyetik, optik, opto-elektronik, nükleer, biyolojik özellikleri geliştirilmiş olan seramiklerdir [8-10].

İleri teknoloji seramiklerinin sınıflandırılması işlem fonksiyonlarına göre olabileceği gibi kimyasal içeriğine göre de yapılabilir. Tablo 2.1.'de ileri teknoloji seramiklerinin işlem fonksiyonlarına göre sınıflandırılması yer almak almaktadır. Tablo 2.2.'de ise kimyasal içeriğine göre sınıflandırma ve bazı ileri teknoloji seramiklerinin özellikleri görülmektedir.

Tablo 2.1. Seramiklerin İşlem Fonksiyonlarına Göre Sınıflandırılması [8].

Fonksiyon	Sınıf	Bileşim
Elektriksel	Yalıtkan Ferroelektrik Piezoelektik Hızlı İyon İletken Süper İletkenler	Al_2O_3 , MgO, Porselen $BaTiO_3$, $SiTiO_3$ $PbZrO_5$, TiO_5O_3 B- Al_2O_3 dop ZrO_2 $Ba_2YCu_3O_7$
Manyetik	Yumuşak Ferritler Sert Ferritler	$MnO.4ZnO.6Fe_2O_4$ $BaF_{12}O_{19}$, $SrF_{12}O_{19}$
Nükleer	Yakıt Kaplama-Koruma	UO_2 , UO_2 , PuO_2 SiC , B_4C
Optik	Geçirgen Zarf Işık Hafızaları Renkler	Al_2O_3 , $MgAl_3O_4$ dop $PbZrO_5$, $TiO_2.5O_3$ dop $ZrSiO_4$, dop ZrO_2 , dop Al_2O_3
Mekanik	Yapısal Refrakterler Aşınma Direnci Kesme Aşındırıcı İnşaat	Al_2O_3 , MgO, Si_3N_4 , SiC Al_2O_3 , ZrO_2 , Si_3N_4 , SiC, Toklaştırılmış Al_2O_3 TiC, Si_3N_4 , ZnO, SiAlON Al_2O_3 , SiC, ZrO_2 CaO, Al_2O_3 , SiO_2
Isıl	Yalıtım Radyatör	Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 ZrO_2 , TiO_2
Kimyasal	Gaz Algılayıcılar Kataliz Taşıyıcı Elektrot Filtre Kaplamlar	ZnO, ZrO_2 , SnO_2 , Fe_2O_3 Kordiyerit, Al_2O_3 TiO_2 , TiB_2 , SnO_2 , ZnO Al_2O_3 , SiO_2 NaO, CaO, Al_2O_3
Biyolojik	Yapısal Protezler Çimento	Al_2O_3 , Porselen $CaHPO_4.2H_2O$

Tablo 2.2. Bazı İleri Teknoloji Seramiklerinin Özellikleri [8].

Türü	Atomik Bağ Türü	Örnekler	Özellikler
Oksitler	İyonik	Al ₂ O ₃ Cr ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ MgO ZrO ₂ LiAl ₂ SiO ₆	Sert aşındırıcı Sürünme özellikleri iyi Çok sert
Karbürler	Az iyonik Yeralan bileşikler	ZrC TiC VC NbC	Elastik modülü yüksek
	Kovalent	B ₄ C SiC WC	Yüksek sıcaklıklarda kararlı Sürünme özellikleri kötü Kesici takımlarda, aşındırıcılarda ve kalıplarda kullanılır.
Nitrürler	Kovalent	BN Si ₃ N ₄ AlN SiAlON TiN	Düşük yoğunluk Yüksek sıcaklıklarda kararlı Çok sert Sürünme direnci iyi Kesici takımlarda, gaz türbinlerinde, nozul ve potalarda kullanılır.
Borürler	Kovalent	LaB ₆ ZrB ₂	Çok iyi iletken Sürünme özellikleri iyi Elektron mikroskopunda filaman olarak kullanılır.

Geleneksel seramiklerin aksine ileri teknoloji seramiklerinin hazırlanması için kullanılan hammaddeler genellikle sentetik tozlardır yani doğada tabii olarak bulunmamaktadır. İleri teknoloji seramikleri, geleneksel seramiklerden kullanılan hammaddenin pahalı olması, sinterleme ve kullanım sıcaklığının yüksek olması, şekillendirme yöntemlerinin daha karmaşık ve gelişmiş olması ve kullanım alanlarının yüksek performans gerektiren daha kritik yerler olması bakımından ayrılmaktadır.

Kullanılan hammaddelerden dolayı teknik seramikler, bir (ZrO₂, Al₂O₃, Si₃N₄) veya iki fazdan (Y₂O₃-ZrO₂, MgO-Al₂O₃, Na₂O.5Al₂O₃) oluşurken geleneksel seramikler birçok fazdan oluşmaktadır. Aynı zamanda teknik seramiklerin yapay olarak

üretilmesi, elde edilen nihai ürünün istenmeyen maddelerden arındırılmış, daha saf ve istenen niteliğe sahip olan seramik tozunun elde dilmesine olanak sağlamaktadır [6,8,10].

2.2.1. Oksit seramikler

Çok yönlülük sergileyen Alümina (Al_2O_3), kesme, aşınma, refrakter, elektrik ve elektronik, optik, biyomedikal alanlarında kullanıldığından "ileri teknolojik seramikler" için en önde gelen temel bileşik olarak görülmektedir.

Silika (SiO_2) hem seramikçiler hem de cam üreticileri için temel bir bileşik olmakla birlikte, metalurjistler için demir-karbon denge diyagramı ne kadar önemliyse alumina-silika diyagramı da seramikçiler için o kadar önemlidir.

Zirkonya (ZrO_2), iyonik iletkenlik, mekanik amaçlar veya mücevherat için kullanılmaktadır [10].

2.2.2. Oksit olmayan seramikler (Non-oksit seramikler)

Silisyum karbür (SiC), 1800'lü yıllardan bu yana aşındırıcı olarak kullanılmaktadır. Kurşun geçirmez yelekler, seramik plakalar, araba frenleri, zımpara gibi kullanım alanlarına sahip olup yüksek mukavemet ve dayanım gerektiren uygulamalarda kullanılan sert seramikleri elde etmek için sinterlenebilirlik özelliği mevcuttur [11,12].

Bor karbür (B_4C), elmas ve kübik bor nitrürden sonra bilinen en sert malzemelerden biridir. Bu nedenle kurşun geçirmez yelek, tank zırhı gibi çok yüksek mukavemet gerektiren yerlerde kullanılmakla birlikte, aynı zamanda nötronları absorbe etme özelliği olduğundan dolayı nükleer santrallerde nötron emici olarak da kullanılabilir [11,13].

Titanyum karbür (TiC), yüksek mukavemet ve rijitliğe sahip olup oldukça sert bir malzemedir. Sürtünme katsayısı düşüktür ve yüksek sıcaklıklarda kararlılığı yüksektir. Bu nedenle kesme, taşlama aletleri gibi kullanım alanlarında önemli bir endüstriyel malzeme haline gelmiştir.

Titanyum nitrür (TiN), abrasiv aşınmaya karşı mükemmel bir koruma sağlamakla birlikte iyi bir yağlayıcılık özelliği göstermektedir. Kimyasal olarak dayanıklı, termal açıdan da kararlı bir yapı sergilemektedir. Titanyum karbürün aksine mükemmel bir difüzyon bariyeri mevcuttur. Matkaplar için takım çeliklerinin üzerine kaplama olarak kullanılmaktadır [6,11].

Silisyum nitrür (Si_3N_4), yüksek mukavemet ve tokluğa sahiptir. Asitlere, bazlara, tuzlara ve ergimiş metallere karşı yüksek kimyasal direnç göstermektedir. 1500 °C'ye kadar oksidasyona karşı dirençli bir yapı sergilemektedir. Elektriksel olarak izolasyon sağlayıcı, aşındırıcı ve entegre devreler için yalıtkan olarak kullanılmaktadır.

Alüminyum nitrür (AlN), esas olarak elektrik-elektronik alanında uygulama alanı bulmuştur. Elektronik cihazlar için ısı emici yüzey ve ambalaj malzemesi olarak, yüksek frekanslı akustik dalga aygıtlarında kullanılır [11].

Bor nitrür (h-BN), grafit benzemesi nedeniyle endüstride beyaz grafit olarak adlandırılır. Korozyona dayanıklı olan en üstün malzemelerden biridir. Benzin, benzen, alkol, aseton, klorlu hidrokarbonlar ve diğer organik solventler için inerttir. Ergimiş metaller veya birçok erimiş tuz veya cam tarafından ısıtılmaz ve oksidasyona karşı direnci yüksektir bu açıdan grafitten üstündür [11,13].

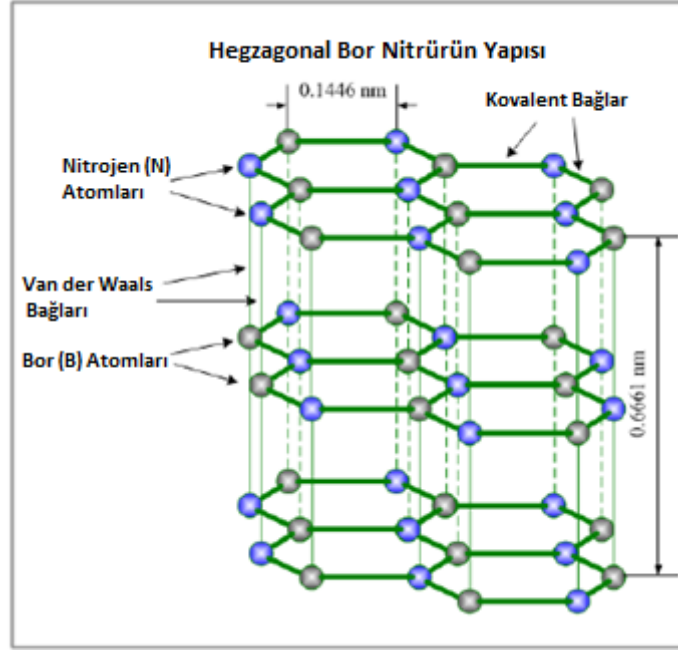
BÖLÜM 3. HEGZAGONAL BOR NİTRÜR VE ÖZELLİKLERİ

3.1. Bor Nitrürün Kristal Yapıları

Bor nitrür (BN) sentetik bir malzemedir ve doğada kendiliğinden bulunamaz. İlk kez 1842 yılında sentezlenmesine rağmen yaklaşık yüz yıl sonra ticari bir ürün haline gelebilmiştir. Bor ve azotun özel bağ karakteristiklerinden dolayı bor nitrür, birçok farklı yapılarda bulunur. Bor ve azot periyodik tabloda karbonun sağında ve solunda bulunduğu için karbonun fazları ile izoelektroniktir. BN fazlarının özellikleri, onun kristal yapısına bağlı olarak farklı özellik göstermektedir [2].

Bor nitrürün, hegzagonal BN (h-BN), kübik BN (c-BN), würtzitik BN (w-BN), rombohedral BN (r-BN) olmak üzere farklı yapıları bulunmaktadır. Ayrıca bu yapılara ek olarak amorf ve turbostatik yapıları da mevcuttur. En önemlileri hegzagonal ve kübik yapılarıdır. Grafite benzeyen ve beyaz grafit olarak da adlandırılan h-BN, yumuşak olup yağlayıcı özellik gösterirken, elmasa benzeyen ve elmastan sonra en sert ikinci malzeme olarak bilinen c-BN sert ve aşındırıcı özelliklere sahiptir [14-16].

Hegzagonal BN, atom düzlemleri B ve N atomlarından oluşan hegzagonal halkalardan ibarettir. Şekil 3.1.'de hegzagonal bor nitrürün kristal yapısı görülmektedir. Halkalar, birbirine çok güçlü kovalent bağ (δ bağları, sp^2 hibritleşmesi) ile bağlanmış atomlardan oluşurken, atom düzlemleri arasında zayıf van der Waals bağları (π bağları) bulunmaktadır. Azot yüksek elektronegativiteye sahip olduğu için, π elektronları azotta konumlanır ve böylece h-BN elektriksel yalıtkandır ve rengi beyazdır [17-19].



Şekil 3.1. Hegzagonal bor nitrürün kristal yapısı [20].

3.2. Hegzagonal Bor Nitrürün Özellikleri

Hegzagonal bor nitrürün özellikleri büyük oranda üretim yöntemine göre değişmektedir. Üretim yöntemlerine bağlı olarak kristalinite, partikül boyut dağılımı, saflık ve hegzagonal bor nitrürün şekli gibi özellikler dikkate değer bir şekilde farklılık göstermekte ve bu özellikler kullanım alanlarına göre belirlenmektedir.

Hegzagonal bor nitrürün elektriksel yalıtkanlık, termal iletkenlik ve katı yağlayıcılık olmak üzere üç önemli özelliği bulunmaktadır. Aynı zamanda bu özelliklerinden dolayı beyaz, düşük sertlikte ve inert bir malzemedir [14,19,21].

Bor nitrürün öz direnci oda sıcaklığında yaklaşık olarak 10^{13} ohm'dur. $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 10^3 ohm değerine kadar düşer ki bu değer çoğu refrakter özellik gösteren oksitlerin sahip olduğu değerden bile çok daha yüksektir. Sıcaklıkla birlikte bu direncin düşüşü yarı iletken davranışın karakteristiğidir.

h-BN'ün termal iletkenliği ve dielektrik sabiti çok yüksek olduğu için termal genişmesi düşüktür ve termal şoka karşı direnci yüksektir. Bu özellikler h-BN'ü

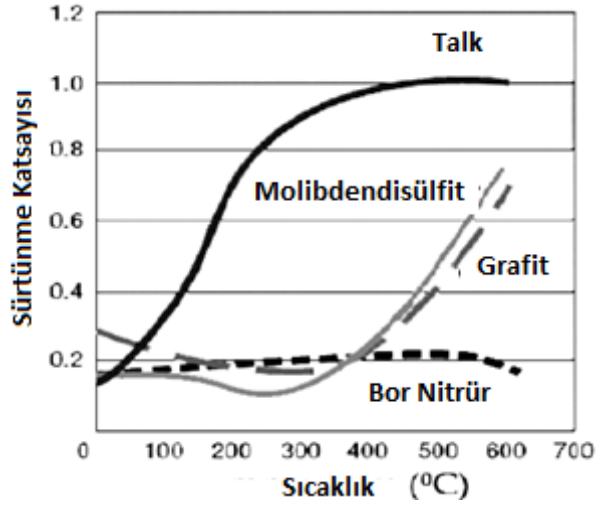
elektronik devrelerinde yalıtım ve soğutucu parçalarda kullanımı için aday malzeme haline getirir.

Yüksek termal iletkenlik hegzagonal bor nitrürün bir diğer önemli özelliğidir. Ancak hegzagonal bor nitrürün termal iletkenlik özelliği artan sıcaklıkla azalır ayrıca termal genleşmesi de düşüktür ve artan sıcaklıkla artar. Bu termal özelliklerle hegzagonal bor nitrür yüksek sıcaklık uygulamalarında yaygın bir şekilde kullanılır [1-3,17,22].

Hegzagonal bor nitrür, hegzagonal katmanlar arasındaki zayıf van der Waals bağlarından dolayı birbiri üzerinden kolaylıkla kayabilen yapısı nedeniyle katı yağlayıcılık özelliğine sahiptir. Şekil 3.2.'de bazı önemli yağlayıcı özellik gösteren malzemelerin sıcaklığa bağlı olarak sürtünme katsayısında meydana gelen değişimi gösteren grafik yer almaktadır. Görüldüğü gibi yüksek sıcaklıklarda yağlayıcılık özelliğinin gerekli olduğu metal işleme proseslerinde kullanılan diğer malzemelerden farklı olarak h-BN'ün sürtünme katsayısı artan sıcaklıkla birlikte artış göstermez [17,23]. Ayrıca sürtünme katsayısı en düşük olan malzemedir. Tablo 3.1.'de hegzagonal bor nitrürün bazı fiziksel özellikleri görülmektedir.

Tablo 3.1. Hegzagonal bor nitrürün bazı fiziksel özellikleri [24].

Özellikler	Birimi	Değeri
Yoğunluk	(g/cm ³)	2,27
Termal İletkenlik, 25 °C için	(Wcm ⁻¹ K ⁻¹)	0,627 (a ve b ekseninde) 0,015 (c ekseninde)
Dielektrik Sabiti		4,2
Erime Sıcaklığı	(°C)	2700
Oksitlenme Sıcaklığı	(°C)	980
Latis Sabiti	(Å)	a=b=2,504
Elektrik Direnci	(Ω.cm)	c= 6,661
B-N arası mesafe	(Å)	1,446



Şekil 3.2. Bazı önemli yağlayıcı özellik gösteren malzemelerin sıcaklığa bağlı olarak sürtünme katsayısındaki değişimi [1].

Bazı kaynaklarda [17], h-BN'nin oksitleyici atmosferde 1000 °C, inert atmosferde 2800 °C ve vakum altında 1400 °C'ye kadar kullanılabilceği ifade edilmesine rağmen bazı kaynaklarda da [25], azot atmosferi altında 2333 °C üzerindeki sıcaklıklarda h-BN'nin süblimleşme özelliği gösterdiği ifade edilmiştir.

Hegzagonal bor nitrür, mükemmel bir şekilde korozyona dirençli olup alkol, aseton, benzen, gazolin ve diğer organik çözücülere karşı inert özellik gösterir. Alüminyum, bronz, kadmiyum, bizmut, germanyum, cüruf ve metalik olmayan ergiyikler tarafından ıslatılamaz [3].

Husain ve ark., hegzagonal bor nitrürün korozyona karşı davranışını incelemek için, paslanmaz çelik üzerinde h-BN/polimer kaplamaların performansını deniz suyu ortamında elektrokimyasal teknikler kullanarak simüle etmişler ve sonuç olarak h-BN/polimer kaplamanın $5,14 \times 10^{-8}$ A/cm² ile düşük bir korozyon akım yoğunluğu ve $1,19 \times 10^{-3}$ mm/yıl korozyon hızıyla etkili bir korozyon koruması gösterdiğini deneysel sonuçlarla ispatlamışlardır [26].

h-BN, bor nitrürün üzerinde en çok çalışılan polimorfu olmasına rağmen onun bant aralığı üzerinde çok fazla çalışma gerçekleştirilmemiştir. Literatür verilerine bakıldığında enerji bant aralığı (Eg) 3,6 ve 7,1 arasında değiştiği gözlemlenmiştir.

Solozhenko ve ark., oda sıcaklığında farklı ortam koşullarında (kuru h-BN tozu ve suda ya da etanol içinde süspansiyon olarak) hegzagonal bor nitrür seramik tozunun bant aralığı enerjisini ölçmek için lazerle uyarılmış floresan metodu (LIF) yöntemini kullanmışlardır. Floresan uyarma spektrumundan absorpsiyona kadar bant aralığı enerjisi tam olarak $E_g = 4,02 \pm 0,01$ eV olarak belirlenmiştir [27].

3.3. Hegzagonal Bor Nitrürün Uygulama Alanları

Özelliği büyük oranda üretim yöntemiyle ilişkili olan beyaz, yumuşak ve inert h-BN, mükemmel özelliklerinden dolayı sıcak preslenmiş şekilli katı parça olarak, toz, fiber, kaplama, aerosol veya sıvı içerisinde disperse olmuş haliyle pek çok uygulamalarda tercih edilir.

h-BN tozları proses parametrelerinin değiştirilmesiyle çok spesifik uygulamalarda kullanılabilir. Yüksek sıcaklıklarda veya bazı katkı maddeleri kullanılarak üretilen hegzagonal bor nitrür tozları düşük yüzey alanı ve kaba taneli bir yapıya sahiptir. Bu tip bir tozun termal iletkenlik ve yağlayıcılık özelliği iyi olmasına rağmen sinterlenebilirliği zordur. Diğer yandan düzensiz tane şekline ve yüksek dislokasyon yoğunluğuna sahip olan h-BN partikülleri farklı parametreler altında üretilebilir ve böyle üretilen tozlar yüksek dislokasyon yoğunluğundan dolayı sinterlenebilirlik açısından elverişlidir [21].

Maksimum 400 °C'ye kadar kullanılabilen grafit gibi yağlayıcı özelliğe sahip olan h-BN, grafitten daha yüksek sıcaklıkta oksidasyona uğrar ve 900 °C' ye kadar oksitleyici atmosfer altında oldukça iyi bir yağlayıcıdır. Toz halindeki h-BN, boya, alaşım, seramik ve polimerlerin içine katkı maddesi olarak ilave edilebilir. Beyaz rengi ve kayganlığı nedeniyle kozmetikte dahi kullanılır.

Mineral, silikon ya da son derece viskoz organik bileşenler olan sıvı yağlayıcıların yüksek sıcaklık yağlayıcılık özelliğini arttırmak için h-BN tozu disperse edilerek kullanılır [23,24,28].

Yüzey kaplamada h-BN, inert oluşu, yapışmama ve oksitlenmeye dirençli olmasından dolayı ideal bir malzemedir. Proses ve döküm sırasında kalıpların yüzeyi

h-BN ile kaplandığında, yapışma azalır, malzeme ve kalıp arasında reaksiyon önlenmiş olur. Böylece malzeme kalıptan rahatlıkla ayrılır ve aynı zamanda kalıp ömrü ve proses hızı da artar. Bu tür kaplamalar kauçuk, plastik, cam, metal endüstrisinde kullanılır.

h-BN kaplamalar CVD teknikleri ile püskürtme, fırçalama, daldırma ile üretilirler. Grafit eşyaları oksidasyondan korumak için su bazlı h-BN kaplama uygulaması vardır. Mükemmel işlenebilirlik gösteren, organik veya inorganik bağlayıcı içeren h-BN kaplamalar, bağlayıcı olmayan kaplamalarla karşılaştırıldığında daha düşük kullanım sıcaklığı ve saflığa sahiptirler [2,29,30].

BN tozları, sıcak presleme (HP) veya sıcak izostatik presleme (HIP) ile sinterlenerek katı şekilli parçalara dönüştürülür. Kristalleşmiş h-BN'nin sinterlenmesi çok zordur ve çok yüksek sıcaklık gerektirir, bu nedenle sinterleme için amorf veya turbostatik BN kullanmak gerekir. Sinterleme özelliklerini iyileştirmek için borik oksit ile birlikte h-BN tozuna MgO veya CaO eklenir. Bu metal oksitlerin amacı sıcak presleme işleminde B_2O_3 'ün buharlaşmasını azaltmaktır. HP tarafından üretilen h-BN seramikleri sıcak presleme yönüne bağlı olarak anizotropik mekanik, termal ve elektriksel özellik gösterir. h-BN'ün yüksek sıcaklık ve kimyasal kararlılığından dolayı sinterlenerek elde edilmiş ürünler, sıvı metallerin veya cürufların tutulması için kalıplar, potalar veya sürekli çelik dökümünde veya demir dışı sanayinde kırılma halkaları olarak kullanılırlar. Düşük sıcaklıklarda ve yüksek yoğunluklarda h-BN'ün sinterlenmesi için gerekli olan farklı sinterleme katkı maddeleri nedeniyle sinterlenmiş parçaların özellikleri farklılık gösterebilir.

BN içeren yağlayıcı malzemeler, yüksek sıcaklık uygulamaları için rulman malzemeleri olarak, Cu, Ag, Pb veya grafit ile doldurulmuş alaşımlardan veya gözenekli seramiklerden oluşan kaymalı kontak malzemeleri olarak kullanılır [12].

Al_2O_3 , ZrO_2 gibi oksit seramikler BN tozu ile takviye edilebilir. Bu tür kompozitler genellikle bor oksit ve kalsiyum oksit gibi sinterleme yardımcılarıyla sıcak presleme ile sinterlenerek üretilirler. Elde edilen kompozitler daha yüksek termal şok direnci

ve mükemmel korozyon direnci gösterirler. Bu nedenle, metal döküm malzemesi olarak veya erimiş metaller ile temas halindeki malzemeler için kullanılırlar. BN içeriğinin artmasıyla kompozitler daha iyi işlenebilirlik sergilemekte ve bu nedenle üretim maliyetleri düşmektedir [12].

Son yıllarda h-BN ilave edilerek üretilmiş olan kompozitler uygulamalarda büyük bir ilgi görmektedir. h-BN takviyeli nitrür, oksit, borür veya karbür seramiklerin işlenebilirliği, erimiş metallere karşı direnci, termal şok direnci artmakta, elastik modülü ise azaltmaktadır. Sürekli dökümde nozul olarak kullanılan bazı önemli kompozitler SiC/h-BN, Si₃N₄/h-BN ve Al₂O₃/h-BN kompozitleridir. Buharlaştırıcı potalar ve tekneler gibi yüksek sıcaklık uygulamaları için kullanılan TiB₂-BN kompoziti, TiB₂'nin yüksek elektrik iletkenliği nedeniyle, elektrotlar için de kullanılabilir. Dünya h-BN üretiminin %70'inden fazlası, TiB₂-BN kompozit üretmek için kullanılmaktadır.

Yüksek termal iletkenliği, mükemmel elektriksel yalıtkanlığı ve dielektrik özellikleri birleştiğinde h-BN, elektrik endüstrisinde çok çeşitli uygulamalar için vazgeçilmez hale gelir. h-BN, yüksek ısı iletkenliği ve düşük termal genişleme özelliklerinden dolayı ısı emici ve altlık olarak kullanılır. Polimerlere katılan bor nitrürden oluşan soğutma bileşenleri, bor nitrürün yüksek ısı iletkenliği ve elektrik yalıtım özelliğinden dolayı termal enerjiyi elektronik devrelerden uzaklaştırmada etkili bir şekilde kullanılır.

Plastiklerin içine bor nitrür eklenmesi yüzey alanını arttırıcı etki yapar. Bor nitrürün eklendiği plastik türüne bağlı olarak, sürtünmeyi azaltır, ısıl iletkenliği arttırır, termal genişleme ve sürtünme katsayısını azaltır ve kullanım sıcaklıklarını arttırır [2,28].

h-BN'ün kullanım alanları kısaca şu şekilde özetlenebilir;

1. h-BN'ün Toz Halde Kullanımı

Yüksek sıcaklık yatakları için katı yağlayıcı,

Cam ve metal dökümü için kalıp ayırıcı maddesi,

Kauçuk, reçine ve plastikler için aktif dolgu maddesi,

Yüksek sıcaklık gres ve yağlarına katkı maddesi,
Ultra yüksek basınç iletim ajanı,
Buhar tesisleri için kaplama,
Grafit sıcak pres kalıpları için kaplama,
Telleri ısıtma için gömme ortamı,
k-BN ve seramik kompozitleri hazırlamak için bor kaynağı.

2. BN'ün Sıcak Preslemeyle Üretilmiş Şekilli Parça Olarak Kullanımı

Erimiş cam ve metaller için pota,
Yatay sürekli döküm için segman,
Yüksek sıcaklık elektrik fırınları için bileşim,
Magnetohidrodinamik aletler için yapısal parçalar,
Radar antenleri ve pencereleri için dielektrik,
Düşük ve yüksek frekans ekipmanları için yalıtkanlar,
Plazma jet fırınları, ark pulse jeneratörleri ve iyon makineleri için yalıtkanlar,
Valf ve transistör devrelerinde tutucular, montaj plakaları, altlıklar ve ısı azaltıcılar,
Sıvı metallerin taşınması için pompa parçaları, borular ve nozullar,
Termokupllar için yalıtım kılıfları ve koruyucu tüpler,
Otomatik kaynakta elektrotlar için koruyucu kılıflar,
Yarı iletkenlerin bor katkısı için ince plaka,
B₆O veya B_{6.5}C gibi seramiklerin sıcak preslenmesi için kalıplar [28].

BÖLÜM 4. HEGZAGONAL BOR NİTRÜR TOZU ÜRETİMİ

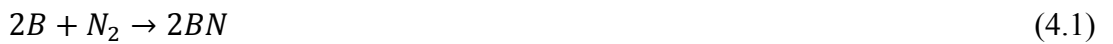
Bor nitrür, doğada kendiliğinden bulunmadığı için sentetik olarak üretilmektedir. BN'nin ilk sentezi 1842 yılında borik asidin potasyum siyanürle olan reaksiyonu sonucunda gerçekleştirilmiştir. Ancak üretilen ürünün kararlı olmaması, üretim için gerekli olan malzemelerin pahalı olması ve sentez yöntemlerindeki teknik zorluklardan dolayı 1950'lere kadar endüstriyel bir ürün haline dönüşmemiştir.

BN tozları, kimyasal buhar biriktirme (CVD), nitrojenle borun doğrudan birleştirilmesi, boroksitin karbotermal indirgenmesi, (HBNH)₃'ün pirolizi, amonyum gazı ile borik asidin doğrudan nitrülenmesi, polimer pirolizi gibi yüksek sıcaklık metotlarıyla üretilebileceği gibi çeşitli düşük sıcaklık işlemleriyle de üretilebilir [31,32]. Düşük sıcaklıkta en yaygın üretim yöntemlerinden biri melamin, üre, dicyanamid gibi azot içeren organik bileşikler ve borik asidin amonyak atmosferinde reaksiyonudur. Üre ve borik asitten düşük sıcaklıkta elde edilen BN birbirleriyle bağıntılı bir düzen içermeyen hegzagonal tabakalar içerir. Dolayısıyla bu metotlarla düşük kristalin yapıda veya turbostatik BN elde edilir. Düzenli birbirine paralel tabakalı yapı elde etmek için lityum karbonat gibi katalist kullanmak gerekebilir[33].

Aşağıda BN üretmek için geliştirilmiş bazı üretim yöntemleri yer almaktadır.

1. Borun doğrudan nitrülenmesi:

Bu yöntemde, elementel bor azot atmosferi altında bir süre yüksek sıcaklıkta bekletilir ve denklem 4.1'de görülen tepkime sonrası h-BN üretilir.



Ancak, saf bor pahalı bir element olduğundan ve yüksek sıcaklıklarda nitrasyonunun homojen olmamasından dolayı bu yöntemin kullanımını sınırlıdır.

2. Amonyum veya amonyak gibi azot içeren bileşikler ile oksijen içeren borun nitrülenmesi:

Bu metotta bir B-N bağı oluşturmak için borik asit (H_3BO_3) veya boraks ($Na_2B_4O_7$) gibi boratlar amonyak veya üre ($(NH_2)_2CO$) gibi azot içeren bileşiklerle birlikte ısıtılır. Bu reaksiyonlar genellikle 800-1200 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilir ve bor bileşiklerinin ergimesinin düşük olmasından dolayı tri kalsiyum fosfat gibi inert dolgular kullanılır. Fazla oksijen girme olasılığından dolayı karbon ilavesi gerekebilir. Üretimde, reaktanlar ve dolgu malzemesi büyük bir hacim yarattığından gözenekli ortam içerisinde akış baskındır. Bu yöntemle ucuz bir ürün elde edilebilmesine rağmen son teknolojileri içeren bilimsel literatürde yer almaz.

3. Alkali veya toprak alkali borürlerin nitrülenmesi:

Alkali veya toprak alkali borürlerin Si ve/veya Al ile azot içeren bir atmosferde 200-1200 °C sıcaklık aralığında reaksiyona girmesiyle h-BN üretilebilir. Bu metotta ürün, suda çözünebilir alkali metal tuzlarını uzaklaştırmak için reaksiyon sonrası, su ve HCl asitten oluşan çözelti içerisinde liç işlemine tabii tutulur.

4. Borazinin basınçlı pirolizi:

Diğer bir yöntem borazinin ($B_3N_3H_6$) basınçlı pirolizi sayesinde amorf formda BN'ün üretildiği yöntemdir.

5. Ara reaksiyon ürünleri olarak elemento-organik BN bileşiklerinin oluşumunu içeren reaksiyonlarla, BN oluşturan karbotermik ayrışma:

Bu yöntemle laboratuvar ölçekli geleneksel tekniklerden daha düşük sıcaklıklarda yüksek saflıkta BN tozu elde edilir. Bu elemento-organik BN bileşikleri boranlar ve

borazinler olabilir. Boranlar arasında hem amin boranları hem de amino boranlar potansiyel adaylardır. Bu yöntemin en büyük dezavantajı başlangıç malzemelerinin oksijen ve nem hassasiyetidir [34].

6. Karbotermal indirgeme ve nitrürleme ile h-BN üretimi:

En yaygın ticari üretim yöntemlerinden biri olan bu yöntemde başlangıç malzemesi olarak B_2O_3 ve C kullanılır. B_2O_3+C karışımının $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda azot atmosferinde reaksiyona girmesi sağlanır ve denklem 4.2'de verilmiş tepkimenin gerçekleşmesiyle h-BN tozu üretilir [35].



Bu reaksiyonda boroksit karbon tarafından redüklenmekte ve açığa çıkan B azot ile reaksiyona girerek BN oluşturmaktadır. Genellikle üründe empürite olarak B_2O_3 ve kül vardır. Bu empüritelerin uzaklaştırılması için sulu HCl asit çözeltisinde liç işlemine tabii tutulur [36].

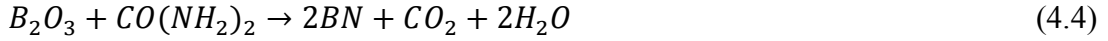
7. Bor oksitin amonyak gazı ile nitrürlenmesi:

B_2O_3 'ün amonyak gazı ile inert bir dolgu malzemesi varlığında (genellikle trikalsiyum fosfat) $900\text{ }^\circ\text{C}$ 'de nitrürlenmesi sayesinde Denklem 4.3'ün gerçekleşmesiyle h-BN üretilir. Ancak, reaksiyon sonrası saflaştırma ve kristalizasyon amacıyla ısı işlem uygulamak gerekir.

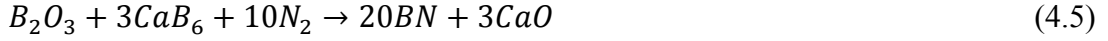


8. Bor oksitin azot içeren organik bileşikler ile nitrürlenmesi:

Bor oksit üre ve melamin gibi azot içeren organik bileşikler ile $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde nitrürlenir.

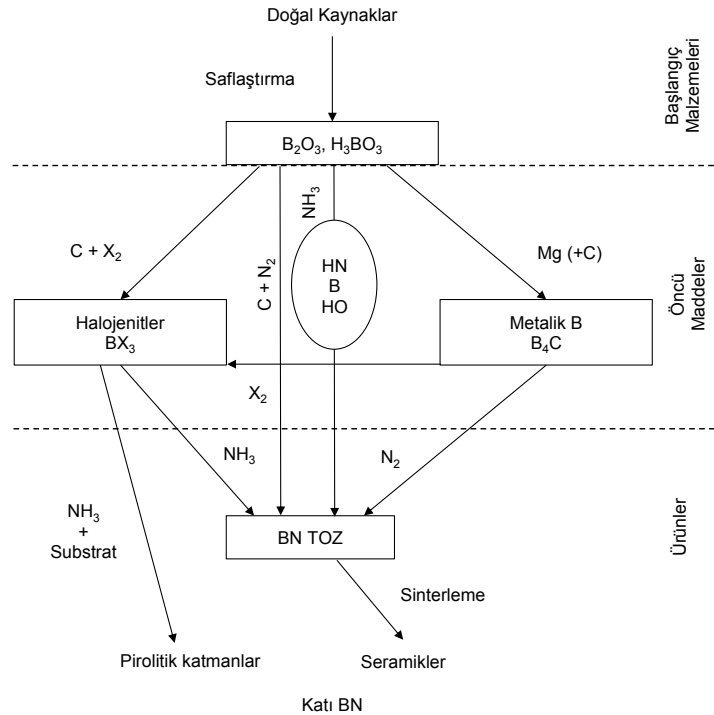


9. Bor oksit ve kalsiyum hekzaborür karışımının nitrülenmesi:



Bor oksit ve kalsiyum hekzaborür azot atmosferinde 1500 °C'nin üzerinde nitrülenir [36].

Yukarıda bahsedildiği gibi BN toz üretimi için pek çok yöntem olmakla beraber, literatürde, günümüzde endüstriyel skalada h-BN üretimi için genellikle üç ana yöntemden bahsedilmektedir. Bazı kaynaklara göre borik asidin amonyakla reaksiyonu en çok kullanılan yöntem iken, bazı kaynaklara göre h-BN'ün endüstride kullanılan ana üretim yöntemi karbotermik metottur. Diğer bahsedilen yöntem ise O'connor yöntemi olarak adlandırılan, borik asit gibi bor içerikli olan maddelerle üre, melamin gibi azot içerikli maddelerin reaksiyonudur [1-3,13,21]. Şekil 4.1.'de h-BN'e ait çeşitli üretim yöntemleri şematik olarak gösterilmiştir.



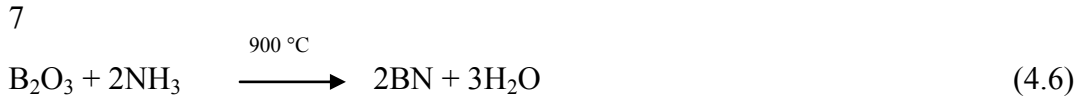
Şekil 4.1. h-BN'e ait çeşitli üretim yöntemleri [2].

Bu üç yöntemi tekrar detaylı olarak ele almakta fayda vardır.

4.1. Borik Asit ya da Bor Oksidin Amonyakla Reaksiyonu

Borik asit ya da bor oksitin amonyak ile arasındaki reaksiyon hızını arttırmak için inert bir dolgu malzemesi gereklidir. İnert dolgu malzemesi olmadan reaksiyon çok düşük yüzey alanına sahip olan bor oksit ergiyiğinden dolayı çok yavaş gerçekleşmektedir. Dolgu malzemesi reaksiyon için yüzey alanını arttırdığından reaksiyon hızı da artmaktadır. İnert malzeme olarak kalsiyum fosfat ya da kalsiyum karbonat kullanıldığında reaksiyon sıcaklığı 900 °C' nin üzerinde meydana gelir. Reaksiyondan sonra dolgu malzemesini uzaklaştırmak için reaksiyon ürünü seyreltilmiş asit çözeltisi ile yıkanmaktadır.

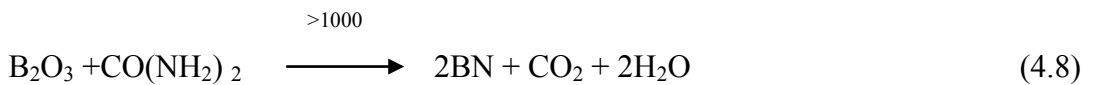
Reaksiyon düşük sıcaklıkta gerçekleştiğinden dolayı oluşan BN amorf yapıdadır ve oksijen empüriteleri ihtiva etmektedir. Stabilizasyon ve saflaştırma için 1500 °C' nin üzerindeki sıcaklıklarda, azot atmosferi altında ikincil işlem gerçekleştirilir [35].



Bu yöntem, kalınlığı yaklaşık 0,1- 0,5 mikron ve çapı 5 mikron olan ince altıgen trombosit formunda kristal h-BN vermektedir [1,2,30].

4.2. Borik Asidin Azot İçerikli Organik Malzemelerle Reaksiyonu

h-BN üretiminde bir diğer önemli yöntem bor oksit, borik asit ya da alkali boratlar gibi bor içerikli olan malzemelerin azot içerikli malzemelerle (üre, melamin, amit vs.) reaksiyonudur. Aşağıda bor oksidin üre ile reaksiyon denklemi verilmiştir.



Bu yöntemde aynı zamanda hem empüritelere giderebilmek hem de turbostatik olan kristalin yapıyı hegzagonal forma dönüştürebilmek için 1500 °C’ de ikincil işlemler yapılmaktadır [2,13].

Öz ve ark., yaptıkları çalışmada, O’conner yöntemi ile h-BN üretmişler, aynı zamanda Li₂CO₃ katkı ilavesinin elde edilen h-BN tozlarına ve h-BN oluşum sıcaklığına olan etkisini incelemişlerdir. Farklı oranlarda Li₂CO₃ ilave edilen bor oksit-üre karışımı 200 °C’de 2 saatlik bir ön ısıtma işlemine tabii tutulmuş, ardından karışım, ana reaksiyonların gerçekleşmesi için 1450 °C’de 3 saat süre ile bekletilmiştir. Sonuç olarak borun nitrürlenme hızının ve oranının Li₂CO₃ ilavesi ile arttığı, h-BN sentez sıcaklığının 1000 °C gibi nispeten düşük sıcaklıklarda bile gerçekleşebildiği ifade edilmiştir [37].

Öz ve ark., yine aynı yöntemle yaptıkları bir diğer çalışmada farklı konsantrasyonlara sahip IA/IIA metal karbonatların [M_x(CO₃)] (M:Li, K, Na, Mg and Ca; x:1 or 2) h-BN üretimine etkisini araştırmışlar ve Na₂CO₃ ve K₂CO₃ katkı maddesi ile hazırlanan karışımlardan elde edilen ürünlerin kristalit boyutunun küçük olduğu, turbostatik veya nano boyutlu formda olduğu, Li₂CO₃, MgCO₃ ve CaCO₃ katkılı bileşimlerden elde edilen ürünlerin ise daha iyi bir kristallenmeye sahip olduğunu belirtmişlerdir. Bununla birlikte, katkı maddesi içeriğindeki artışın kristalit boyutunun, özellikle de kafes parametrelerinin artmasına yol açtığını, ayrıca, ilave edilen katkıya bağlı olarak toz morfolojisinin değiştiğini ifade etmişlerdir [38].

Çamurlu [39], yaptığı çalışmada üre ve borik asidin amonyak, argon veya azot atmosferinde reaksiyonundan elde edilen hegzagonal bor nitrürün oluşumuna sodyum karbonat (Na₂CO₃) ilavesinin etkisini araştırmıştır. Na₂CO₃ etkisinin özellikle NH₃ ortamında daha etkili olduğunu tespit etmiştir. Ortalama kristalit boyutu, partikül boyutu ve h-BN oluşum veriminin Na₂CO₃ ilavesiyle arttığını ifade etmiştir.

4.3. Karbotermal İndirgeme ve Nitrürleme Yöntemi

Karbotermal indirgeme yöntemi; borür, karbür ve nitrür gibi sentetik olarak üretilen ileri teknoloji seramiklerini elde etmek için kullanılan en yaygın yöntem olarak kabul edilmektedir. Karbotermal indirgeme esnasında nitrürleme, azot atmosferi altında gerçekleştirilen deneylerde istenilen nitrür bazlı ileri teknoloji seramik tozu üretimi için kullanılmaktadır. Eğer reaksiyonlar argon gazı gibi inert bir atmosferde gerçekleşirse karbür ürünleri elde edilir [2]. Karbotermal indirgeme reaksiyonlarının metalotermik reaksiyonlara göre önemli bir avantajı da reaksiyon sonrası çıkan CO gibi yan ürünler gaz formundadır ve sistemden kolayca uzaklaştırılabilirler.

h-BN'ün karbotermal üretiminde, bor oksit 1200 °C'nin üstündeki sıcaklıklarda saf azot gazının varlığında karbonla birlikte indirgenmesi yolu ile elde edilir [2,6,13,24]. Karbotermal yöntem, h-BN üretimi için endüstride en yaygın kullanılan teknik olarak ifade edilmektedir [24].

Bor oksidin karbotermik indirgemesiyle elde edilen h-BN'ün oluşum mekanizmasını ortaya çıkarmak için çeşitli çalışmalar yapılmıştır.

Çamurlu tarafından yapılan doktora çalışmasında, h-BN oluşumu sırasında redüklenme ve nitrürleme adımlarının ayrı ayrı gerçekleştiği, bor karbür oluşumundan sonra azot varlığında bor oksit ve bor karbürün reaksiyonu ile h-BN oluşumunun meydana geldiği öne sürülmüştür [2].



Bartnitskaya ve ark., tarafından raporlanan başka bir çalışmada, bor nitrür oluşumunun, azotun penetre olduğu karbon partikülleriyle bor oksidin temas halinde olması sonucu gerçekleştiği belirtilmiştir [40].



Karbotermal indirgeme ve nitrüleme yöntemiyle h-BN oluşum verimini arttırmak amacıyla sürekli çalışmalar yapılmakta ve çalışmaların büyük bir kısmını katkı maddeleri oluşturmaktadır. Aşağıda bu konuyla ilgili yapılan bazı çalışmalar yer almaktadır.

Akyıldız ve Sevinç tarafından, karbotermal indirgeme ve nitrüleme yöntemiyle h-BN oluşumu üzerine Na_2CO_3 'ın etkisi araştırılmıştır. $\text{B}_2\text{O}_3+\text{C}$ başlangıç karışımına %0-40 aralığında değişen miktarlarda Na_2CO_3 eklenerek, N_2 atmosferi altında gerçekleştirilen çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre Na_2CO_3 katkı maddesinin partikül boyutunu arttırmada CaCO_3 'dan daha etkili olduğu ifade edilmiştir [41].

Çamurlu ve ark., Li, Na, K ve Ca karbonatların karbotermal indirgeme ve nitrüleme yöntemiyle hegzagonal bor nitrür üretimine etkisini araştırmışlardır. Bu kapsamda $\text{B}_2\text{O}_3+\text{C}$ başlangıç karışımına değişen oranda katkılar ilave edilmiş ve 1400 °C sıcaklıkta 40-160 dk sürede deneyler gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak Li_2CO_3 ve Na_2CO_3 katkılarının partikül boyutunu arttırmada K_2CO_3 ve CaCO_3 'dan daha etkili olduğunu görmüşlerdir [42]

Çamurlu ve ark., tarafından yapılan başka bir çalışmada ise h-BN'ün karbotermal oluşumu üzerine MgO, BaO, CaO gibi toprak alkali oksitlerin etkisi incelenmiştir. Toprak alkali oksit ilavesi içeren $\text{B}_2\text{O}_3+\text{C}$ karışımı 1500 °C'de 30-120 dk azot atmosferi altında işleme tabii tutulmuş ve katkı ilavesiyle h-BN miktarı ve partikül boyutu önemli derecede artmış ve sistemde oluşan B_4C miktarı önemli oranda azalmıştır [43].

Tablo 4.1.'de çeşitli üretim yöntemleri ile üretilen h-BN'e ait bazı çalışmalar özetlenmiştir.

Tablo 4.1. BN üretim yöntemlerinin karşılaştırmalı tablosu

Metot / Teknik	Hammadde / Katkılar	Reaksiyon(lar)	Koşullar	Ürün(ler)	Açıklama	Ref.
Hammaddenin Amonyakla Reaksiyonu	B ₂ O ₃ , Ca ₃ (PO ₄) ₂ , CaCO ₃	B ₂ O ₃ +2NH ₃ = 2BN+3H ₂ O	T=900 °C	h-BN, H ₂ O	Endüstriyel teknik %80-%90 saflık	44
	H ₃ BO ₃ , Ca ₃ (PO ₄) ₂ , CaCO ₃	H ₃ BO ₃ +NH ₃ = BN+3H ₂ O	T>900 °C	Amorf BN	Oksijen safsızlıkları ¹ Isıl işlem	2
Nitrojen İçerikli Organik Malzemelerin Borik Asitle Reaksiyonu	H ₃ BO ₃ , B ₂ O ₃ , üre, melamin	B ₂ O ₃ + CO(NH ₂) ₂ = 2BN + CO ₂ + 2 H ₂ O	+T=1000-2100 °C N ₂ akışı	BN,H ₂ O	Oksijen safsızlıkları ^{2,3,4}	2
Karbotermal Redüksiyon	B ₂ O ₃ , C, N ₂	B ₂ O ₃ +3C+N ₂ =2BN+3CO	1450-1650 °C 2 saat	%92.31 BN, %4.8 B ₂ O ₃ , % 2.89 kül	Endüstriyel teknik	45
Alkali element içeren sistemlerden BN eldesi	B ₂ O ₃ ,CaB ₆	B ₂ O ₃ + 3 CaB ₆ +10 N ₂ =20 BN + 3CaO	T>1500 °C Azot atmosferi	BN, CaO	Laboratuvar	46
	CaB ₆ , N ₂	CaB ₆ + 3N ₂ = 6BN + 3Ca	T>1000 °C	FeB ₄₉ , Trimetal Hidroksit	Laboratuvar	2
Pirolitik bor nitrür üretimi	Yüksek saflıktaki gazlar, azot, amonyak ve hidrokarbon	BCl ₃ + NH ₃ = BN + 3 HCl	T = 2000 °C	%99'a varan yoğun kaplamalar	Yüksek maliyetli saflıkKaplama kalınlığı porsuzsınırlı, 1000:1 oranında yüksekkanizotropi	46

Tablo 4.1. (Devam)

Metot / Teknik	Hammadde / Katkılar	Reaksiyon(lar)	Koşullar	Ürün(ler)	Açıklama	Ref.
CVD	BCl ₃ , NH ₃ ,	BCl ₃ - NH ₃ -H ₂	1027-1427 °C	.	.	47
	Ar, B ₂ H ₆ ,	B ₃ N ₃ H ₆ -Ar	427-727 °C			
	H ₂ , B ₃ N ₃ H ₆	B ₂ H ₆ -NH ₃ -H ₂	1027-1327 °C			
Bor nitrürün metalotermik üretimi	B ₂ O ₃ , Mg, Na	B ₂ O ₃ +6Na+N ₂ =2BN+3Na ₂ O	T _{başlangıç} =300 °C T _{bitiş} =1000 °C	BN, oksitler	.	48

NOT:

^{1,2} Reaksiyon sonrası üründe yüksek miktarda oksit faz safsızlıkları oluşmakta ve daha sonra asitle yıkama yapılarak uzaklaştırılmaktadır.

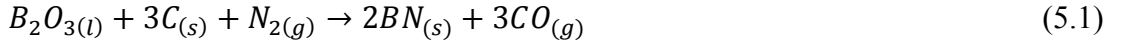
³ Bu reaksiyonla H₃BO₃ 900 °C'de 2 saat kalsinasyona tabi tutulmuş ve B₂O₃' e dönüşümü gerçekleşmektedir.

⁴ Reaksiyon oksijen empüritelerinin giderilmesi için 1500 °C'de ısıtılma tutulmasının ardından nihai ürün t-BN'dir. Turbostatik BN yapısı 1800 °C'nin üzerinde muamele edilerek h-BN yapısına dönüşüm gerçekleştirilebilir.

BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Kullanılan Hammaddeler

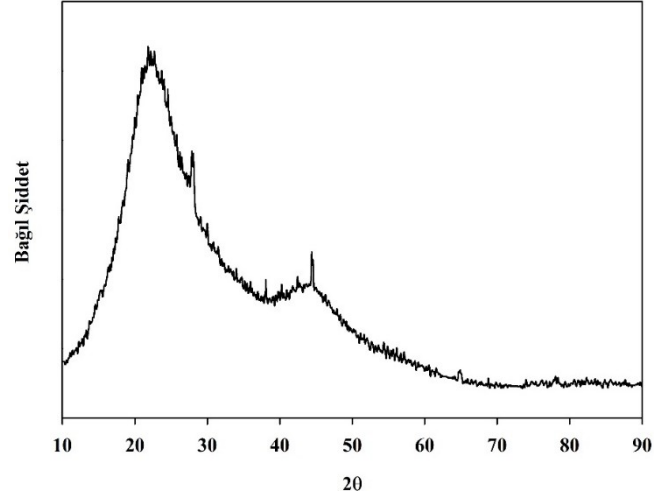
Ticari h-BN üretiminde en sık kullanılan yöntemlerden biri karbotermal indirgeme ve nitrürleme (KTİN) yöntemidir. Bu yöntemde başlangıç hammaddesi olarak B_2O_3 ve C kullanılır. Genellikle, B_2O_3+C karışımından hazırlanan peletler $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda azot atmosferinde reaksiyona girer ve aşağıdaki tepkimenin gerçekleşmesiyle h-BN tozu üretilir.



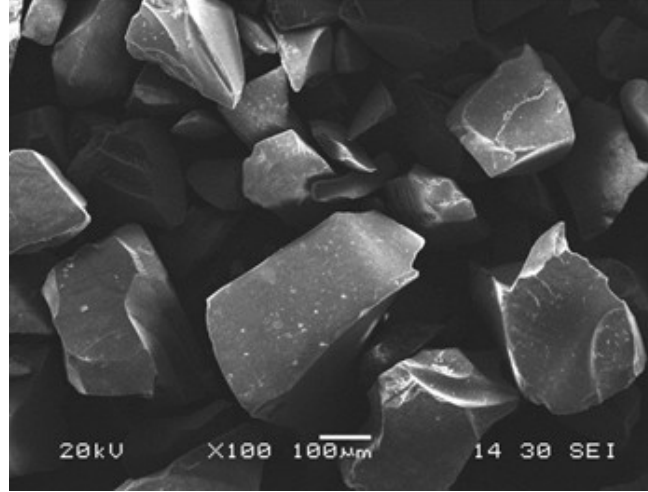
Dolayısıyla bu çalışmada başlangıç hammaddesi olarak B_2O_3 , C, katalizör olarak $CaCO_3$ ve N_2 gazı kullanılmıştır.

5.1.1. Bor oksit

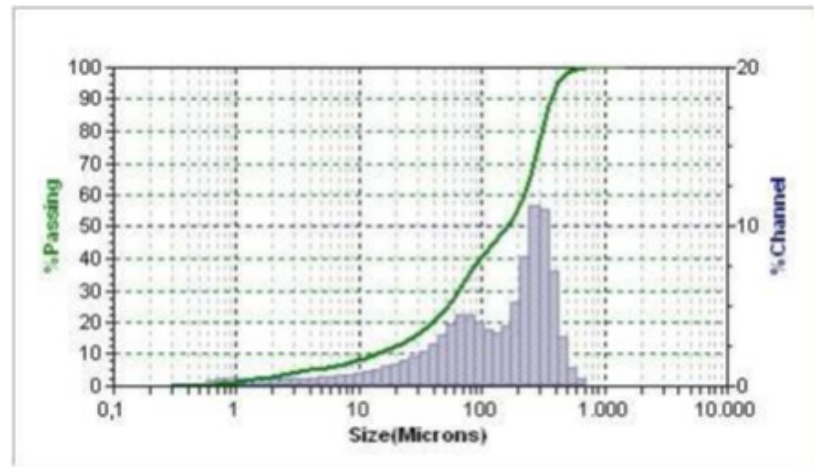
Bor kaynağı olarak Alfa Aesar firmasından temin edilen %99 saflıkta kalsine bor oksit kullanılmıştır. Şekil 5.1.'de B_2O_3 'ün XRD paterni görülmektedir. Paternde bulunan tüm pikler B_2O_3 'e ait olup, hammaddenin önemli oranda amorf olduğu dikkat çekmektedir. Şekil 5.2.'de B_2O_3 'e ait SEM mikrografı yer almaktadır. Görüldüğü gibi hammadde kırma öğütme ile elde edilen keskin köşeli, düzensiz şekilli ve kaba taneli parçacıkların kayaç görünümü şeklindedir. B_2O_3 'ün tane boyutunu belirlemek amacıyla yapılan tane boyut analizinden elde edilen sonuç 5.3.'de verilmiştir ve bu analizden B_2O_3 hammaddesinin ortalama tane boyutunun yaklaşık $160\text{ }\mu\text{m}$ olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 5.1. B₂O₃ başlangıç tozunun XRD paterni (Tüm pikler B₂O₃'e aittir)



Şekil 5.2. B₂O₃ başlangıç tozuna ait SEM mikrografi



Şekil 5.3. B₂O₃ başlangıç tozlarının toz boyut dağılımı grafiği

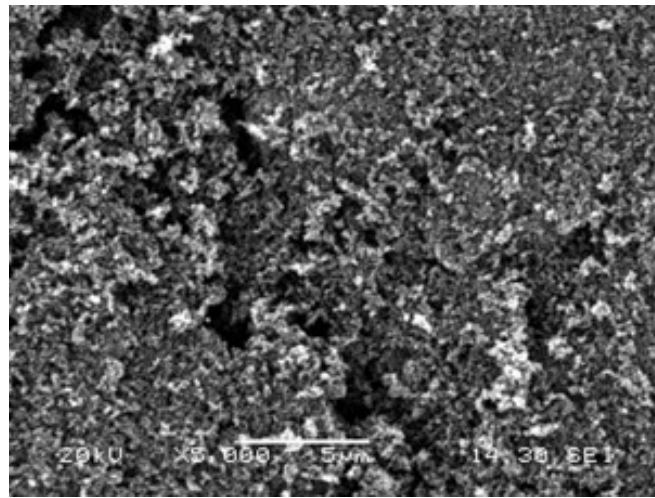
5.1.2. Karbon siyahı

Katı karbon kaynağı olarak Körfez Petrokimya Şirketi'nden temin edilen ISAF N 220 kodlu ekstra saf karbon siyahı kullanılmıştır. Kullanılan karbonun yapılan kül testi sonucu Tablo 5.1.'de verilmiştir. SEM mikrografı ise Şekil 5.4.'de yer almaktadır. Görüldüğü gibi aktif karbon eş eksenli homojen yapıda ve mikron altı tane boyutundadır.

Tablo 5.1. Karışımlarda kullanılan aktif karbonun (ISAF N 220) kül testi sonuçları

Reaksiyon Parametreleri	Karbon yakma öncesi ağırlık (g)	Karbon yakma sonrası kül (g)	Yanma oranı (%)*
680 °C – 1,5 saat	2,7383	0,0052	99,81
900 °C – 1 saat	0,909	0,0004	99,95

*: Yanma oranı yüzdesi $\frac{\text{Giren Ürün} - \text{Çıkan Ürün}}{\text{Giren Ürün}} * 100$ bağıntısı ile hesaplanmıştır.



Şekil 5.4. Kullanılan karbon siyahının SEM mikrografı (Ölçü çizgisi 5 µm)

5.1.3. CaCO₃

Katalizör olarak Merck firmasından temin edilen CAS-NO: 471-34-1 ve katalog numarası: 1.02066.1000 olan CaCO₃ kullanılmıştır.

5.1.4. N₂ gazı

Nitrüleme işlemi için fırın atmosferi olarak kullanılan N₂ ise %99,98 saflıkta olup ARTOK firmasından temin edilmiştir. Yüksek saflıktaki azot gazı bir debimetre aracılığıyla sisteme kontrollü bir şekilde yaklaşık 1 lt / dk'lık hızla verilmiştir.

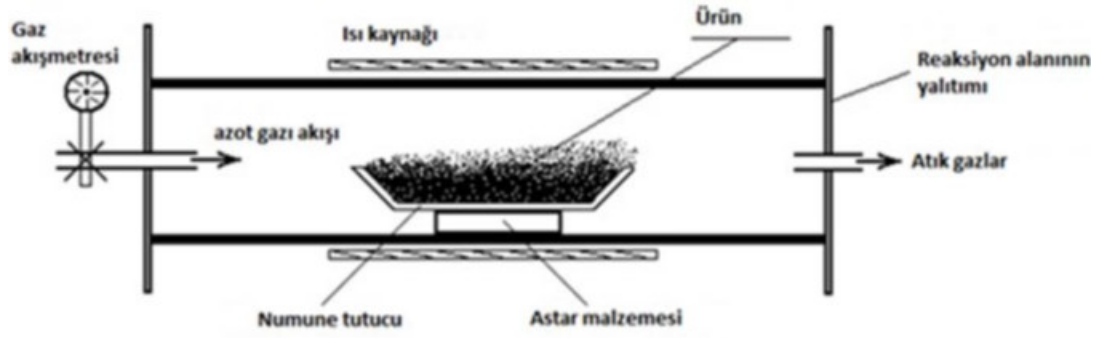
5.2. Kullanılan Fırın Sistemi

Karbotermal indirgeme ve nitrüleme (KTİN) yöntemi, atmosfer kontrollü bir ortamda oksit esaslı başlangıç hammaddesinin indirgenip, azotun sistem içindeki indirgenmiş olan yapılarla tepkimeye girmesiyle nitrür esaslı seramik tozu elde edilmesi prensibine dayanmaktadır.

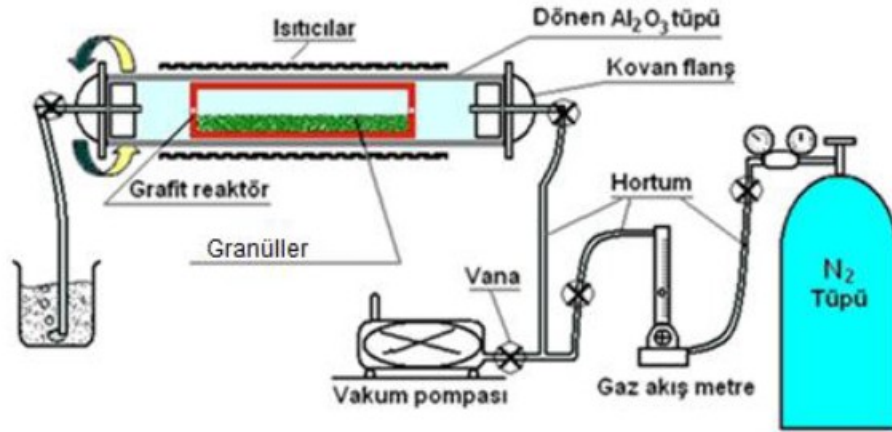
Literatüre yeni kazandırılmış bir yöntem olan dinamik karbotermal indirgeme ve nitrüleme yöntemi (DKTİN) ise KTİN yönteminde kullanılan fırın sisteminin modifiye edilmesiyle geliştirilmiştir. KTİN yönteminde deneyler, reaktanların sabit (statik) halde reaksiyona girmesiyle gerçekleştirilirken, DKTİN yönteminde deneyler, reaktanların servo motor yardımıyla ayarlanabilen çeşitli devirlerde döndürülmesiyle gerçekleştirilir. Böylece, reaktanların dönmesiyle, sisteme verilen azot gazı daha geniş yüzey alanına nüfuz ederek reaksiyonun verimini artırır [49].

Deneysel çalışmalarda 1600 °C'ye çıkabilen, ısıtma ve soğutma hızı ayarlanabilen, atmosfer kontrollü, sürekli kullanım sıcaklığı maksimum 1500 °C olan, Al₂O₃ tüp içeren Protherm marka yatay bir fırın kullanılmıştır. Bu fırın modifiye edilerek Al₂O₃ tüpün dönmesi sağlanmıştır. Tüpün dönme hızının ayarlanmasında sürücülü DC-servo motor kullanılmıştır. Böylece yeni bir sistem olan dinamik karbotermal indirgeme ve nitrüleme sistemi (DKTİN) geliştirilmiştir. Çalışmalarda kullanılan fırın sisteminin şematik gösterimi KTİN ile karşılaştırmalı olarak Şekil 5.5.'de görülmektedir. Tüm deneyler için fırının ısıtma hızı sabit olup 5 °C/dk olarak ayarlanmıştır. Isıtma hızını sınırlayan faktör fırının Al₂O₃ tüpten imal edilmiş olmasıdır. Endüstriyel uygulamalarda su ceketli çelik gövdeli grafit esaslı fırınların kullanılması durumunda ısıtma hızı 20 °C/dk ve üzeri yüksek hızlara kadar

çıkılabilir. DKTİN sonrası fırın 500 °C'nin altındaki sıcaklıklara düştüğünde bu sıcaklıklarda herhangi bir tepkime olmayacağı için servo motor kapatılmıştır.



a)



b)

Şekil 5.5. a) KTiN, b) DKTiN işleminde kullanılan fırın ve ekipmanlarının şematik gösterimi [6].

5.3. DKTİN Yöntemi İle Toz Üretimi

DKTiN yöntemi ile toz üretimi sırasında izlenen işlem beş aşamadan oluşmaktadır. Bu aşamalar sırasıyla kompozisyon belirleme ve karışım hazırlama aşaması,

granülasyon, DKTİN prosesi, kimyasal aktivasyon prosesi ve reaksiyona girmemiş karbonun yanma prosesidir.

5.3.1. Kompozisyon belirleme ve karışım hazırlama işlemleri

Çalışmalarda üç farklı bileşim kullanılmıştır. Birinci bileşim Denklem 5.1’de görülen stokiometriye göre hesaplanmış B_2O_3 ve C’den oluşan bileşimdir. İkinci bileşim, birinci bileşime ağırlıkça %10 oranında $CaCO_3$ ilave edilerek oluşturulmuştur. Üçüncü bileşim ise referans olarak alınan çalışmada optimum bileşim olarak ifade edilen bileşimdir [2]. Belirlenen bileşimlerin kimyasal kompozisyonları Tablo 5.2.’de verilmiştir. Bileşimler belirlendikten sonra FactSage 7.0 programında termokimyasal analizler yapılmış, modellemelerde sıcaklığa bağlı faz değişimlerinin neler olabileceği görülmeye çalışılmıştır.

Tablo 5.2. Çalışmalar için belirlenen bileşimlerin kimyasal kompozisyonları

KOD	Bileşim (%)		
	B_2O_3	C	$CaCO_3$
A	65.90	34.10	---
B	59.31	30.69	10
C	71.50	18.50	10

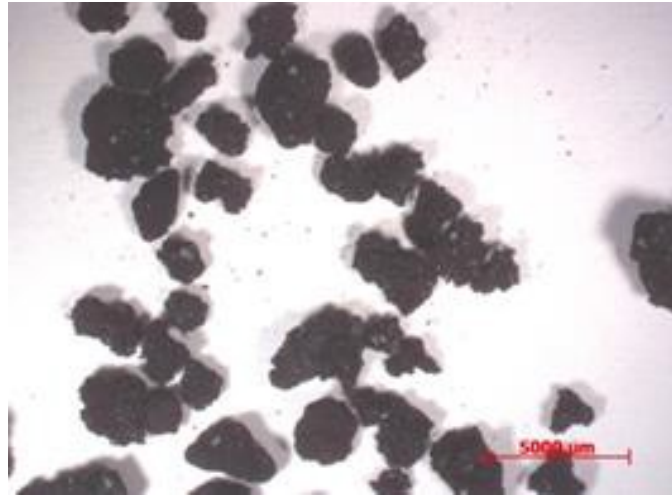
Tablo 5.2.’de verilen bileşimlere göre tespit edilen miktarlarda tartılan hammaddeler bir öğütme kabı içerisine konulmuştur. Homojen karışımın sağlanabilmesi amacıyla bu toz karışımına zirkonya bilye ilave edilmiştir. Bilye/hammadde oranı 5:1 olacak şekilde ayarlanmış ve bu kap manuel olarak yaklaşık 30 dakika boyunca çalkalanmıştır.

5.3.2. Granülasyon işlemi

Tüpün dönüşü sırasında toz karışımının reaktör duvarına bulaşmasını önlemek, taşımayı kolaylaştırmak ve tozmadan kurtulmak amacıyla yapılan granülasyon işlemi manuel olarak ve cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

5.3.2.1. Manuel olarak granülleme

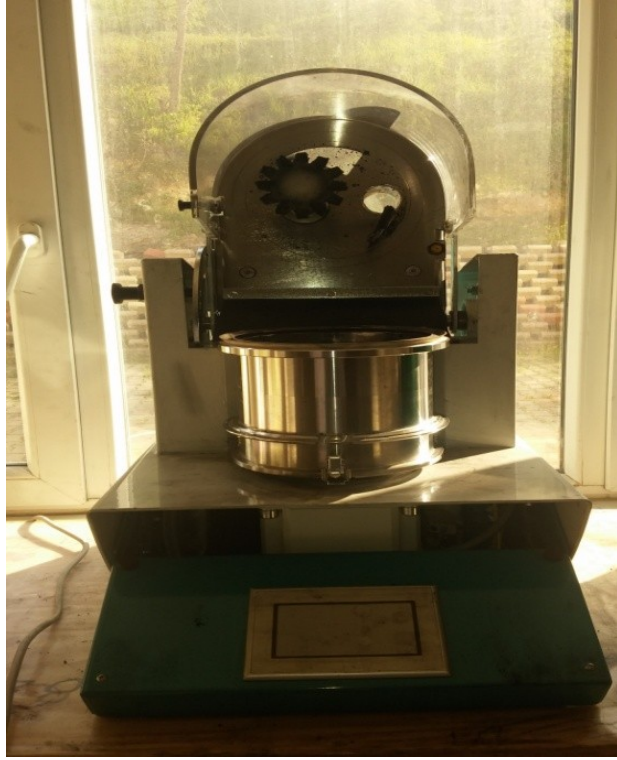
Hammadde karıştırma işlemi sona erdikten sonra, zirkonya bilyeler ayrıştırılmış, karışım, bir başka karışım kabına alınarak üzerine tozların bağlanmasını sağlamak amacıyla hacimce %5 gliserol içeren gliserol-alkol karışımı belirli periyotlarla püskürtülerek manuel olarak granülleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Farklı boyutlarda elde edilen bu granüllerin homojen boyut aralıklarında olmasını sağlamak için 1–3 mm eleklerden geçirilmiş ve elek arasında kalan (1 mm üzeri 3 mm altı) granüller kullanılmıştır. Şekil 5.6.'da manuel olarak hazırlanan granüllerin stereo mikroskop görüntüsü yer almaktadır.



Şekil 5.6. Manuel olarak hazırlanan granüllerin stereo mikroskop görüntüsü

5.3.2.2. Granulatör cihazıyla granülleme

Cihaz ile granülasyon işleminde hızı ayarlanabilen Eirich Mixer EL01 marka mikro granülasyon cihazı kullanılmıştır. %5 gliserol içeren bağlayıcı ilavesi sonrası karışım, cihaz haznesine konarak 300 ve 2000 rpm'de 15 dakika süreyle granüllere dönüştürülmüş ve sonrasında 1-3 mm boyutundaki eleklerden geçirilmiştir. Sonrasında granüller 80 °C'de 2 saat süreyle kurutulmuştur. Şekil 5.7.'de kullanılan granulatör cihazının görüntüsü ve Şekil 5.8.'de ise elde edilen granüllerin görüntüsü yer almaktadır.



Şekil 5.7. Granül elde etmek için kullanılan laboratuvar tipi karıştırıcı



Şekil 5.8. Granülatör cihazı ile elde edilmiş granüllerin görüntüsü

5.3.3. DKTİN prosesi

Hazırlanan granüller reaktör içerisine konulmuştur. Reaktör, işlem sırasında reaktör içine ve dışına gaz akışını sağlamak için her iki uçta delik bulunan kapalı silindir şekilli, grafitten imal edilmiş bir kaptır. Daha sonra içerisinde granüller bulunan grafit reaktör, fırın içerisindeki alümina tüpün ortasına yerleştirilmiştir. Grafit reaktör, Al_2O_3 tüp ile birlikte aynı yönde dönmektedir. Yerleştirme sonrası, grafit reaktör içindeki tanecikler, $5\text{ }^\circ\text{C} / \text{dk}$ 'lık sabit ısıtma hızı ile farklı parametrelerde (reaktörün dönme hızı (2, 4, 6 dv/dk), sıcaklık (1300, 1350, 1400 ve $1500\text{ }^\circ\text{C}$), süre (30, 60 ve 120 dakika) gibi azot gazı atmosferi altında tepkimeye sokulmuştur. Belirlenen işlem süresi sona erdiğinde, soğumaya geçen fırın sıcaklığı $500\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ulaştığında alümina tüpün döndürülmesi durdurulmuştur. Fırın oda sıcaklığına ulaştığında grafit reaktör fırından çıkarılmış ve reaktörden alınan granül halindeki reaksiyon ürünleri agat havanda hafifçe öğütülmüştür. Şekil 5.9.'da granül halindeki reaksiyon ürünlerinin görüntüsü yer almaktadır.



Şekil 5.9. Reaksiyon sonrası elde edilen granüller

5.3.4. Kimyasal aktivasyon (liç) işlemi

Ergime noktası düşük (yaklaşık 420 °C - 430 °C) olan B_2O_3 ' ün sıvı faza geçmesini engellemek ve verimliliği arttırmak için başlangıç karışımına $CaCO_3$ katkı maddesi eklenmiştir [43]. 450 °C' nin üstündeki sıcaklıklarda B_2O_3 ' le birleşen $CaCO_3$ reaksiyon sonunda boratlı bileşiklerin ($Ca(BO_2)_2$) oluşmasına neden olmaktadır. Reaksiyon sonrası oluşan bu boratlı bileşiklerin giderilmesi için saf su ile hazırlanmış olan 5M'lık HCl asit çözeltisi kullanılmıştır. Reaksiyon ürünleri, bu çözelti içerisinde 5, 10 ve 15 saat süre ile bekletilerek kimyasal aktivasyon işlemi gerçekleştirildi. Kimyasal aktivasyon işleminden sonra ürünler bol saf su ile yıkandı, filtreden geçirilip kurutuldu.

5.3.5. Karbon yakma işlemi

Reaksiyon sonrasında elde edilen ürüne XRD analizi yapıldığında h-BN, C, $Ca(BO_2)_2$ olduğu görülmüştür. Boratlı bileşiklerin giderilmesi asitli yıkama ile karbonun giderilmesi ise oksidasyonla mümkündür. Oksidasyon işlemi için Al_2O_3 kayıkçıklara konan asitle yıkama sonrası elde edilen ürünler, kül fırında 5, 10, 15 saat süre ile 800 °C'de bekletilmiştir.

5.4. Karakterizasyon İşlemleri

5.4.1. X-Işımları difraksiyon analizi (XRD)

Reaksiyon ürünleri ve nihai ürünlerin faz yapılarını belirlemek amacıyla yapılan XRD analizi Rigaku D/Max-2200/PC marka X-ışını difraktometre cihazıyla, 2°/dk lık tarama hızıyla, 10°- 90° açı aralığında Cu-K α radyasyonu ($\lambda = 1,544 \text{ \AA}$) kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.10.).

5.4.2. Alan emisyon taramalı elektron mikroskobu ile morfoloji inceleme (FESEM)

Reaksiyon ürünleri ve nihai ürünlerin yüksek çözünürlükteki mikrografları Sakarya Üniversitesi merkez laboratuvarında bulunan FEI markalı FEG 450 model FESEM cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

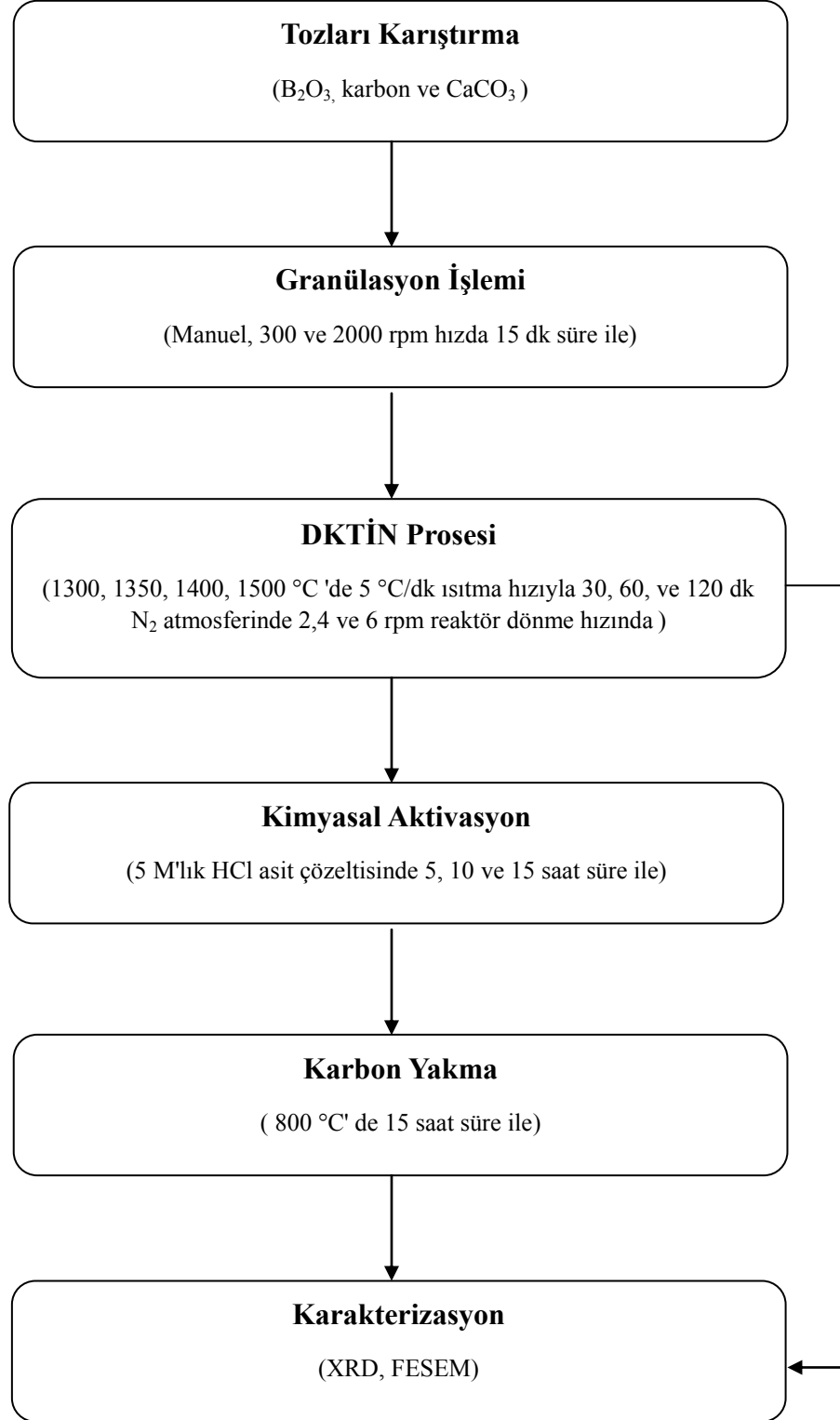
5.4.3. Tane boyut dağılımı analizi

Deneyleerde kullanılan hammaddelerin tane boyut dağılımı analizleri Microtrac S3500 markalı tane boyut analiz cihazı ile yapılmıştır.



Şekil 5.10. X-ışını difraktometre cihazı

Şekil 5.11.'de çalışmaları özetleyen şematik gösterim yer almaktadır.

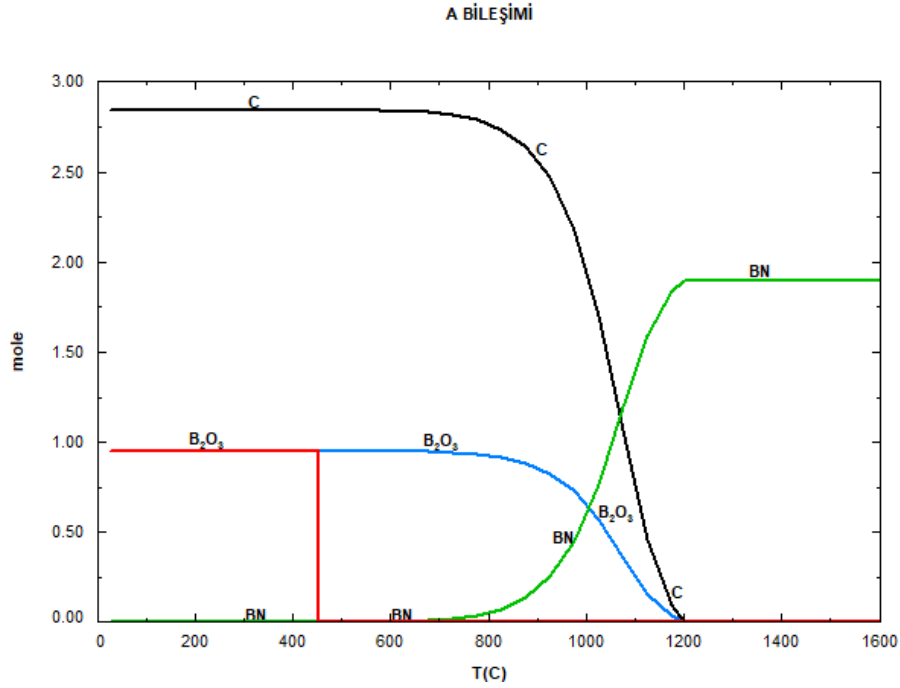


Şekil 5.11. Takip edilen işlem prosedürü

BÖLÜM 6. BULGULAR VE TARTIŞMA

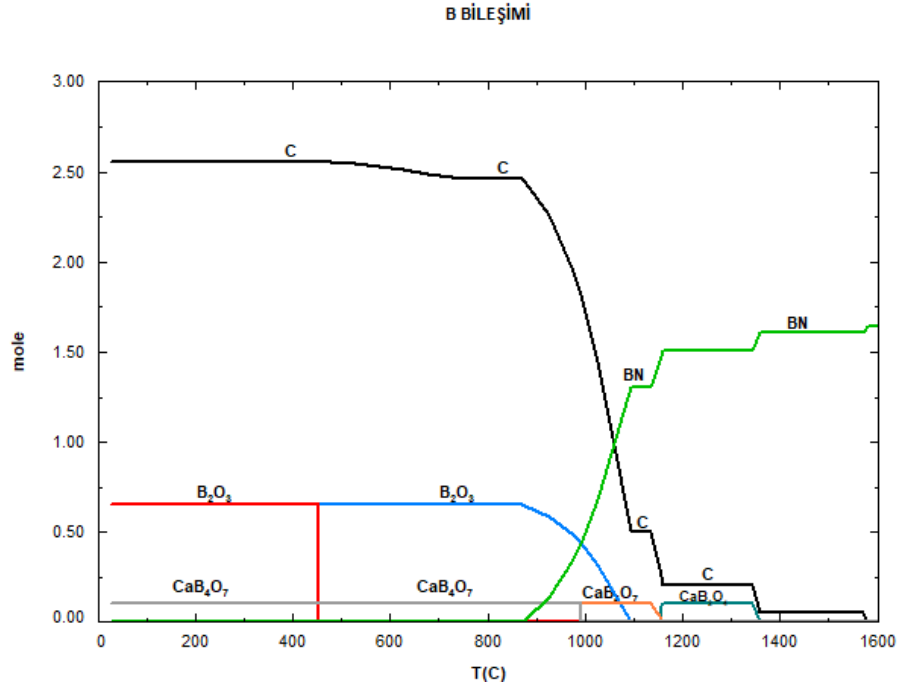
6.1. Termodinamik İnceleme ve Modelleme

Belirlenen ve kimyasal bileşimleri Tablo 5.2.'de görülen üç bileşim (A, B ve C bileşimi) için FactSage 7.0 programında termokimyasal analizler yapılmış, modellemelerde sıcaklığa bağlı faz değişimlerinin kolaylıkla izlenebilmesi amacıyla sistemin kapalı olduğu varsayılmıştır. Yapılan analizlerde A Bileşimi için elde edilen sıcaklığa bağlı faz değişimini gösteren grafik Şekil 6.1.'de verilmiştir. Şekilden görüleceği üzere B_2O_3 680 °C'den itibaren parabolik olarak azalmakta ve 1200 °C'de tükenmektedir. Yaklaşık 450 °C'de meydana gelen değişim B_2O_3 'ün faz değişimine (ergimesine) işaret etmektedir. B_2O_3 'ün 680°C'de parabolik olarak azalmaya başlaması ile birlikte bunla uyumlu olarak karbon da azalmakta ve 1200 °C'de tüketilmektedir. Karbonun 680 °C'de B_2O_3 'i indirgemesi ile birlikte açığa çıkan serbest bor sistemde mevcut azot ile tepkimeye girerek eş zamanlı olarak BN'ü oluşturmakta ve oluşan BN miktarı da parabolik olarak artarak karbon ve B_2O_3 'ün tükendiği sıcaklık olan 1200 °C'de sabitlenmektedir. Bu düzeyde sistemde yaklaşık 1,9 mol BN oluşmaktadır.



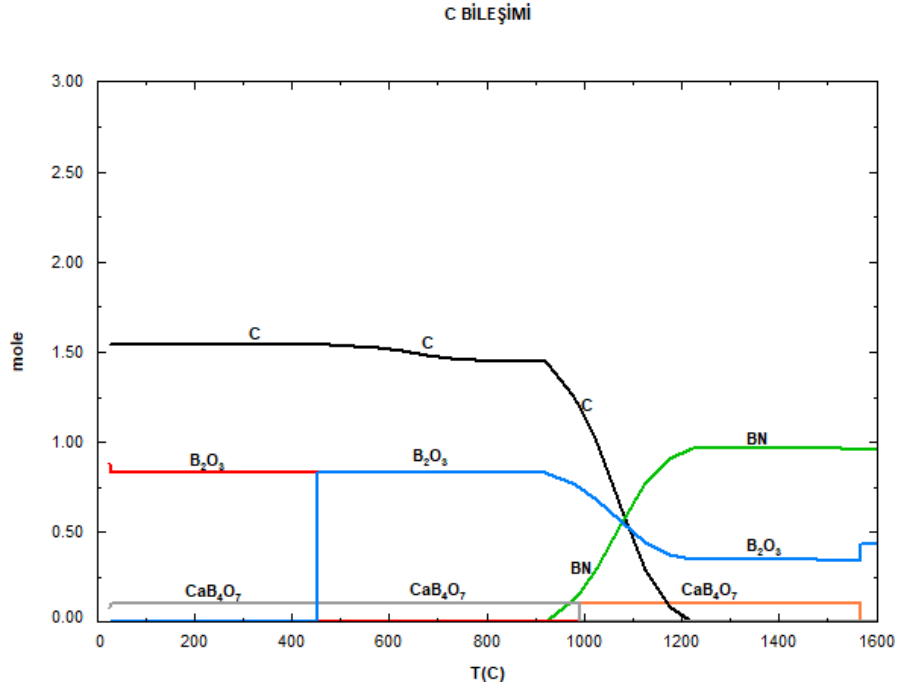
Şekil 6.1. A Bileşiminin sıcaklığa bağlı olarak mol değişim grafiği

Şekil 6.2.'de B bileşimine ait mol-sıcaklık değişim grafiği yer almaktadır. Ergime sıcaklığı 450 °C olan B_2O_3 870 °C'den itibaren azalmaya başlamakta ve 1090 °C'da tükenmektedir. Ancak B_2O_3 ve bu bileşimde ilave edilen $CaCO_3$ 'dan ergime sıcaklığı 990 °C olan CaB_4O_7 oluşmakta ve bu faz 1160'dan itibaren ergime sıcaklığı 1360 °C olan CaB_2O_4 'de dönüşmektedir. Karbon da B_2O_3 gibi 870 °C'den itibaren kademeli olarak azalmakta ve 1590 °C'de tükenmektedir. Hem karbon hem de B_2O_3 'ün azalmaya başladığı sıcaklık olan 870 °C'de BN oluşmaya başlamakta ve oluşum kademeli olarak ilerleyerek 1360 °C'de sabitlenmekte ve toplam 1,63 mol BN elde edilmektedir.



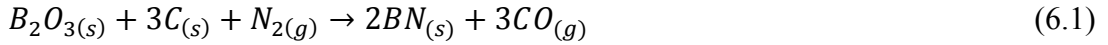
Şekil 6.2. B Bileşiminin sıcaklığa bağlı olarak mol değişim grafiği

Şekil 6.3.'de C bileşiminin mol-sıcaklık değişim grafiği görülmektedir. Ergime sıcaklığı 450 °C olan B₂O₃ 920 °C'de azalmaya başlamakta ve 1600 °C'de hala tükenmemektedir ve bu bileşimde sadece ergime sıcaklığı 1570 °C olan CaB₄O₇ fazı oluşmaktadır. Karbon 920 °C'den itibaren azalmakta ve 1220 °C'de tükenmektedir. 920 °C'de başlayan BN oluşumu, karbonun tükendiği sıcaklık olan 1220 °C'de sabitlemekte ve toplam 0,95 mol BN elde edilmektedir.



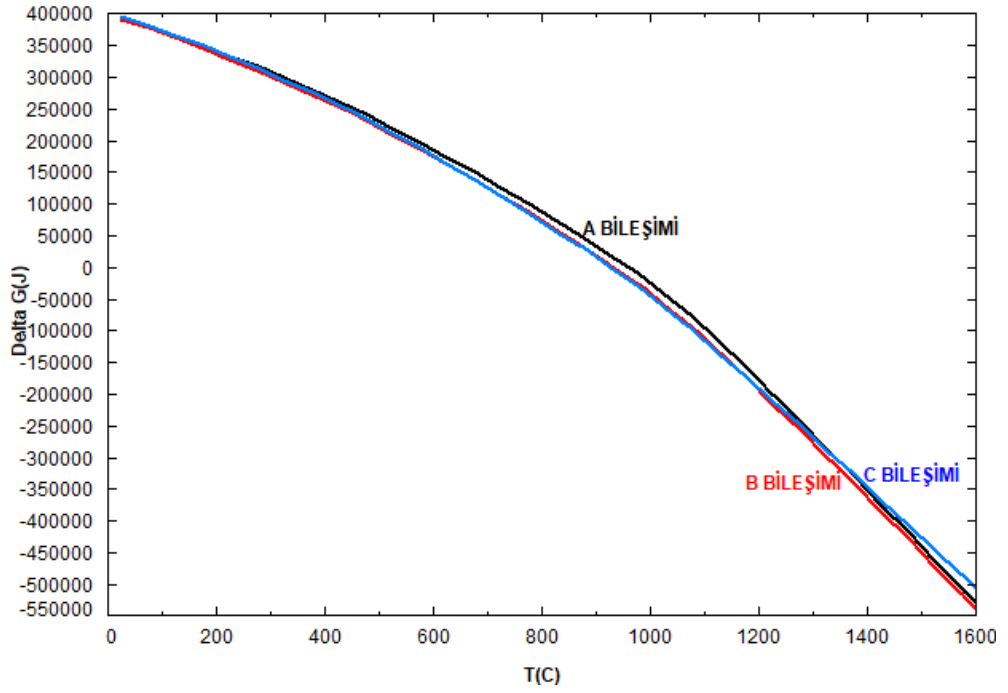
Şekil 6.3. C Bileşiminin sıcaklığa bağlı olarak mol değişim grafiği

Ticari h-BN üretiminde en sık kullanılan yöntemlerden biri olan karbotermal indirgeme ve nitrüleme (KTİN) yönteminde meydana gelen reaksiyon aşağıda görülmektedir.



Bu reaksiyonun soldan sağa ilerleyerek BN oluşturması için gereken serbest enerjinin (-) olması gerekir. Her üç bileşim için olası $\Delta G-T$ değişim grafiği FactSage 7.0 programı ile incelenmiş ve elde edilen grafik Şekil 6.4.'de verilmiştir. Görüldüğü gibi her üç bileşim için de reaksiyonun soldan sağa ilerleyebilmesi için 930 °C'nin üzerinde bir sıcaklığa ihtiyacı vardır. B ve C bileşiminde bulunan $CaCO_3$ serbest enerji miktarını düşürmekte ve sıcaklığı 50 °C aşağı çekmektedir. 1000 °C'de A bileşiminin serbest enerjisi -25 kJ iken C ve B bileşimlerinin serbest enerjisi eşit olup -48 kJ'dür. 1170 °C'nin üzerinde C bileşiminin serbest enerjisi B bileşimine göre yükselmekte yani reaksiyon daha zor gerçekleşmektedir.

1370 °C'den itibaren en zor gerçekleşecek reaksiyona sahip bileşime dönüşmektedir. 1400 °C 'de A, B ve C bileşiminin serbest enerjisi sırasıyla -35, -36 ve -34 kJ' dür. Her üç bileşim için FactSage 7.0 programı ile elde edilmiş Mol-T ve ΔG -T değişim grafiklerinden elde edilen sonuçlar Tablo 6.1.' de özetlenmiştir. Bu durumda diğer bileşimlerle ilgili çalışmalar yapılsa da B bileşimi ile deneylere devam etmekte fayda olduğu görülmektedir.



Şekil 6.4. A, B ve C Bileşimi için sıcaklığa bağlı olarak serbest enerji değişim grafiği

Tablo 6.1. Her üç bileşim için FactSage 7.0 programı ile elde edilmiş Mol-T ve ΔG -T değişim grafiklerinden elde edilen sonuçlar özeti

		A	B	C
		BİLEŞİMİ	BİLEŞİMİ	BİLEŞİMİ
B ₂ O ₃ 'ün azalmaya başladığı sıcaklık	(°C)	680	870	920
C'ün azalmaya başladığı sıcaklık	(°C)	680	870	920
BN'ün oluşmaya başladığı sıcaklık	(°C)	680	870	920
B ₂ O ₃ 'ün tükendiği sıcaklık	(°C)	1200	1090	1600
C'nun tükendiği sıcaklık	(°C)	1200	1590	1220
BN oluşumunun sabitlendiği sıcaklık	(°C)	1200	1360	1220
Toplam BN miktarı	(Mol)	1,9	1,63	0,95
1400 °C'de mevcut fazlar		BN	BN, C	BN, B ₂ O ₃ , CaB ₄ O ₇
1100 °C'de ΔG	kJ	-25	-48	-48
1400 °C'de ΔG	kJ	-35	-36	-34

6.2. DKTİN Prosesi İle Toz Üretimi

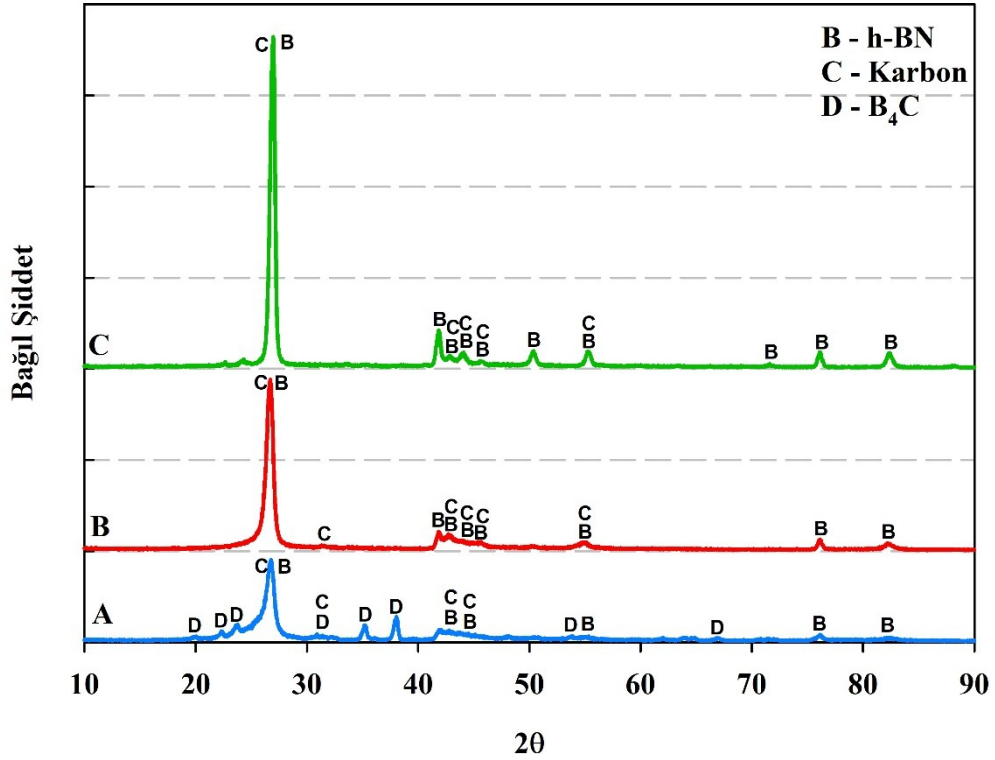
DKTİN prosesi ile toz üretimine etki eden faktörler şöyle sıralanabilir;

- Bileşim,
- Granül hazırlama şekli,
- Granül hazırlama süresi,
- Reaksiyon sıcaklığı,
- Reaksiyon süresi,
- Reaktör dönme hızı,
- Kimyasal aktivasyon süresi,
- Karbon yakma süresi,
- Karbon yakma sıcaklığı

6.2.1. Bileşimin etkisi

Granülatör cihazı ile 2000 dv/dk dönme hızında hazırlanmış üç farklı bileşime ait granüller 1400 °C’ de 120 dakika süreyle 4 dv/dk reaktör dönme hızı ile reaksiyona sokulmuş ve elde edilen ürünlerin XRD paternleri Şekil 6.5.’de verilmiştir.

Tablo 5.2.’ de görüldüğü gibi A bileşimi sitokiyometriye göre ayarlanmış ve katkı maddesi ilave edilmemiştir. Bu kompozisyona ait olan XRD paternine bakıldığında BN pik şiddetinin diğer bileşimlere göre daha düşük olduğu BN fazının yanı sıra C, B₄C ve amorf fazın da mevcut olduğu görülmektedir. B bileşimi, sitokiyometriye göre hazırlanmış ve CaCO₃ ilave edilmiştir. Bu bileşime ait olan XRD paternine bakıldığında katkı maddesinin etkisinin oldukça fazla olduğu dikkat çekmektedir. A bileşiminin XRD paterni ile karşılaştırıldığında amorf faz miktarı azalmış, BN pik şiddeti artmış ve B₄C fazı oluşmamıştır. C bileşimi ise Referans [2]’de belirtilen bileşim olup, BN fazının yanı sıra C, amorf faz ve B₄C içermektedir. En yüksek pik C bileşiminde olmasına rağmen, pik genişliği dardır ve B₄C fazı içermektedir (Şekil 6.5.). Kristalit büyüklüğü ve latis gerilimi, pik genişliği, şiddeti ve bazı durumlarda 2θ açısının kaymasını etkiler. Ayrıca pik genişliği daha ince kristalit boyutunu temsil eder. Bu nedenle bundan sonraki çalışmalar için B bileşimi kullanılmıştır. Ayrıca Bölüm 6.1.’de yer alan termodinamik inceleme ve modelleme çalışmaları da bu kararı desteklemektedir.



Şekil 6.5. Farklı bileşimlerden 2000 dv/dk dönme hızıyla hazırlanmış granüllerin 1400 °C'de 2 saat süreyle 4 dv/dk hızla döndürülerek reaksiyona sokulması sonucu üretilen reaksiyon ürünlerinin XRD paternleri

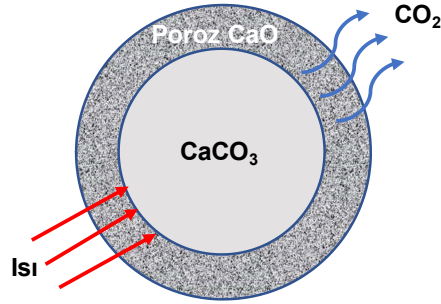
CaCO₃ varlığında BN oluşum mekanizması literatürde şu şekilde açıklanmaktadır:

Özkenter ve arkadaşları [50] tarafından yapılan çalışmada CaCO₃ ilave edildiği takdirde BN oluşumunun iki mekanizma ile gerçekleştiği ifade edilmiştir. Birinci mekanizma kalsiyum boratların oluşumu, ikinci mekanizma ise ortamda bulunan N₂ gazının kalsiyum borat içerisinde çözünerek iyon haline geçmesi ve oluşan nitrojen iyonları ile kompleks borat iyonlarının birleşerek BN oluşturmasıdır.

1) Kalsiyum Boratların Oluşması

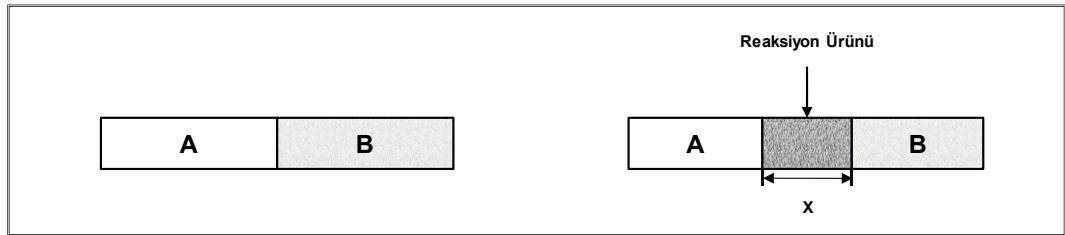
CaCO₃ yaklaşık 537°C (810 K)'nin üzerinde kararsızdır. Dolayısıyla katı CaCO₃ ısıtıldığı zaman ayrışma reaksiyonu gerçekleşecek ve CaCO₃'dan katı CaO ve CO₂ gazı (Denklem 6.2) oluşacaktır. Şekil 6.6.'da görüldüğü gibi ısıtılan reaktantın gözeneksiz çekirdeği çevresinde gözenekli bir tabaka meydana gelecektir. Birçok

katı hal tepkimesinde olduğu gibi, reaksiyon kesin olarak tanımlanmış bir ara yüzeyde oluşması nedeniyle heterojendir [51].



Şekil 6.6. CaCO₃ ayrışma reaksiyonunun şematik gösterimi [50].

A ve B gibi iki katı faz arasında meydana gelecek reaksiyon ile ara yüzeyde oluşan katı çözeltili reaksiyon ürünü, iki katı fazı birbirinden ayıracaktır. Birkaç muhtemel mekanizma ile atomların, iyonların veya moleküllerin taşınması sonucu ara yüzeyde oluşmaya başlayan ve iki katıyı birbirinden ayıran ürün miktarı zamanla artacaktır (Şekil 6.7).



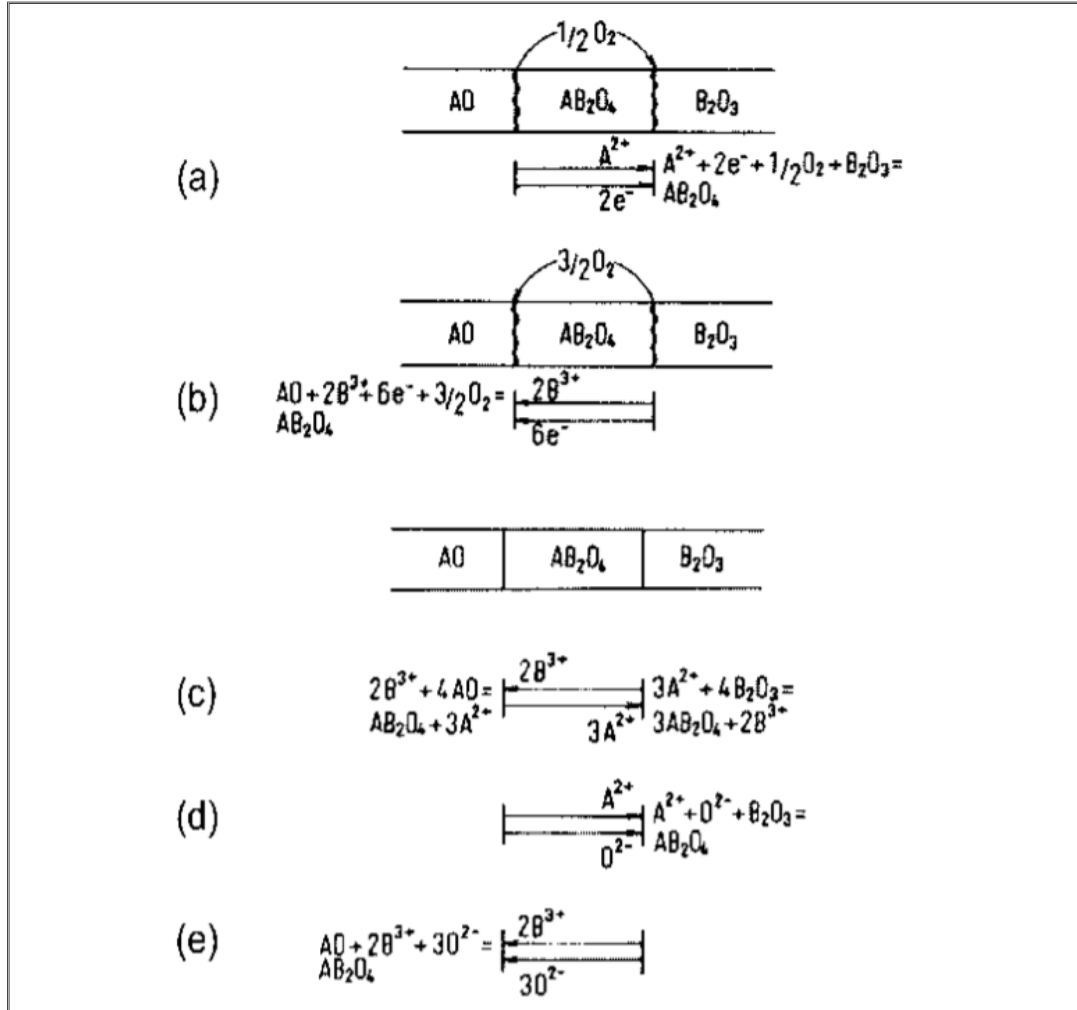
Şekil 6.7. Tek kristallerde katı hal reaksiyonunun şeması [51].

Referans 2'de B₂O₃'ün bir AO ile reaksiyonu sonucu AB₂O₄ spineli oluşturmaya yönelik olası birkaç mekanizma açıklanmıştır. Şekil 6.8.'de özetlenen bu mekanizmalar;

a) Gaz fazı sayesinde O₂ moleküllerinin taşındığı ve elektronötrallitenin ürün tabakası içerisinde elektron transferiyle sağlandığı mekanizma (Şekil 6.8.a ve b),

b) Hareketsiz oksijen iyonlarıyla katyonların karşı difüzyonunu içeren mekanizma (Şekil 6.8.c), ve

c) O^{2-} iyonlarının ürün katmanı boyunca difüze olduğu mekanizmalardır (Şekil 6.8.d ve e).

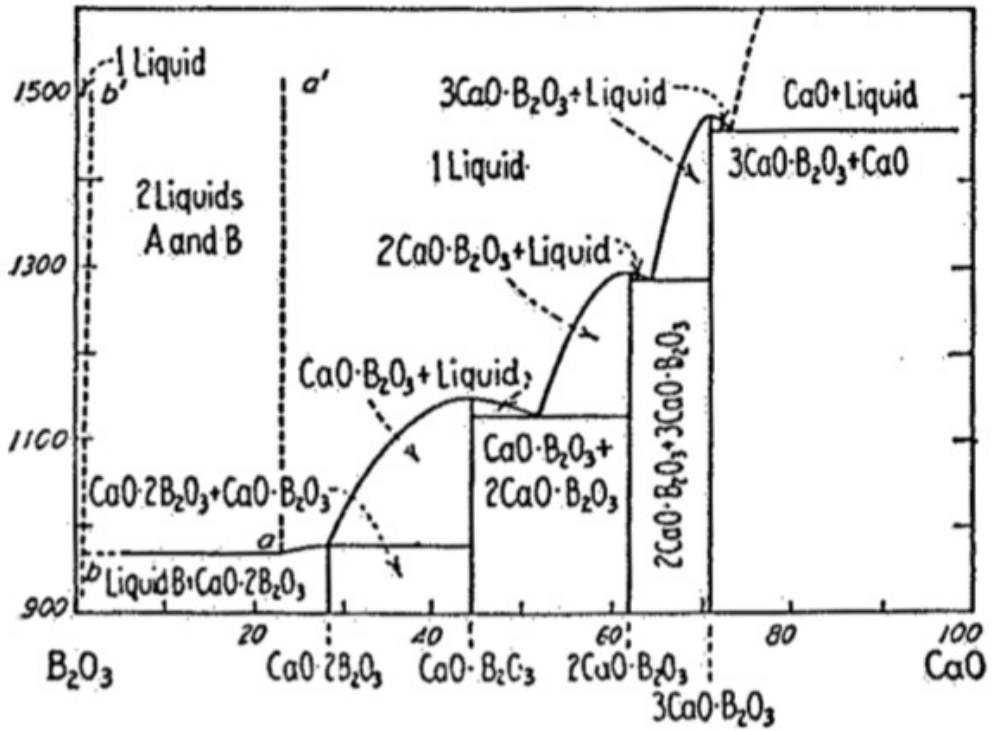


Şekil 6.8. $AO + B_2O_3 = AB_2O_4$ spinel oluşum reaksiyonu için uygun net faz sınır reaksiyonları ve reaksiyon mekanizmaları [51].

Aynı referansta uygulamada, iyonların difüzyon katsayılarının büyük ölçüde farklılık gösterdiği, örneğin, spinellerde, büyük O^{2-} iyonlarının difüzyonunun katı iyonik difüzyondan çok yavaş olduğu dolayısıyla Şekil 6.8.d ve e'deki mekanizmaların elemine edilebileceği, ayrıca, faz sınırlarında ideal temas oluştursa, O_2 moleküllerinin taşınımı yavaş olduğu için Şekil 6.8.a ve b'deki mekanizmaların

önemsiz olduğu belirtilmektedir. Bu koşullar altında, en muhtemel mekanizmanın, kationların karşı difüzyonu mekanizması (Şekil 6.8.c) olduğu ifade edilmektedir [51].

Bu bilgiler ışığında CaCO_3 ayrışmasından oluşan katı CaO ile B_2O_3 'ün "kationların karşı difüzyonu mekanizması" ile kalsiyum boratların oluşacağı söylenebilir. Şekil 6.9.'da B_2O_3 - CaO denge diyagramı görülmektedir. B_2O_3 kristalin formda asla elde edilemez. %28 CaO içeren tüm karışımlarda birincil faz olarak camsı CaB_4O_7 ($\text{CaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ yani kalsiyum diborat) oluşur. HCl asit çözeltisinde çözünebilir bu fazın ergime sıcaklığı yaklaşık $986 \pm 5^\circ\text{C}$ 'dir. %29-51 oranında CaO içeren karışımlarda ise kristalin formda monokalsiyum borat ($\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ yani CaB_2O_4) fazı oluşur. Bu fazın ergime sıcaklığı ise $1154 \pm 5^\circ\text{C}$ 'dir [52].



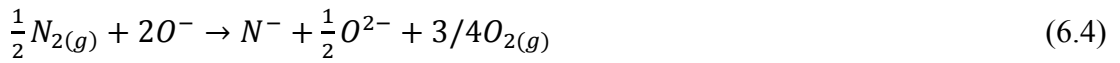
Şekil 6.9. B_2O_3 - CaO denge diyagramı [50].

2) N₂ Gazının Kalsiyum Borat İçerisinde Çözünerek İyon Haline Geçmesi

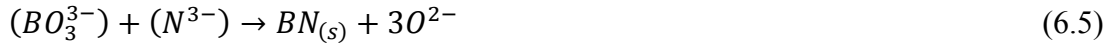
Özkenter ve arkadaşları [50] tarafından yapılan çalışmada, bazik cüruflarda N₂'un çözünme reaksiyonunun;



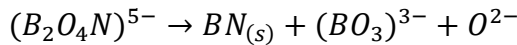
ve asidik cüruflarda ise (B₂O₄N)⁵⁻, (B₃O₆N)⁶⁻ vb. şekilde kompleks borat iyonlarına dahil edildiği düşünülen azotun çözünme reaksiyonunun;



şeklinde gerçekleşeceği ifade edilmektedir. Ayrıca BN'nin karbotermik oluşumu sırasında C-B₂O₃ karışımına CaCO₃ ilavesi ve meydana gelebilecek B₂O₃ buharlaşmasından dolayı oluşacak kalsiyum borat eriyiklerinin bileşiminin ve dolayısıyla baziklik derecesinin değişken olduğu, eriyik bazik ise kalsiyum borat eriyiğinden BN oluşumunun aşağıdaki reaksiyon ile gerçekleşeceği;



eriyik asidik ise BN oluşum reaksiyonunun;



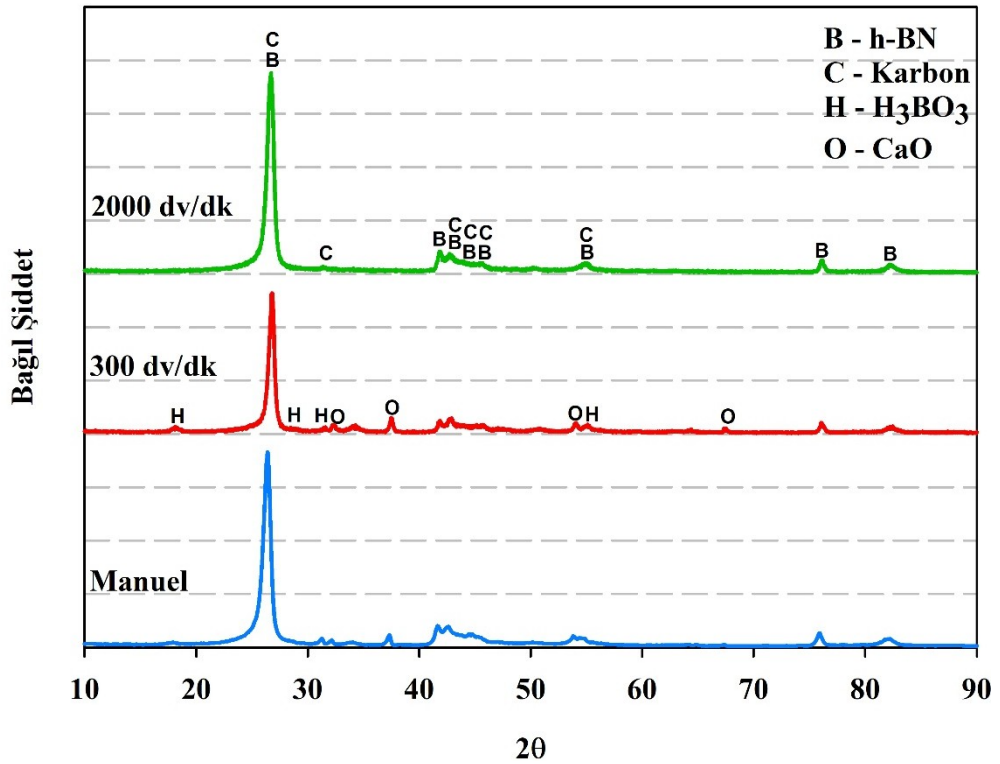
veya



Reaksiyonu ile gerçekleşeceği belirtilmiştir.

6.2.2. Granül hazırlama şeklinin etkisi

Granülleme yönteminin etkisini incelemek amacıyla üç farklı şekilde granül hazırlanmıştır. Birinci grup granüller polimerik esaslı geniş tabanlı bir kap içerisinde ahşap spatül kullanılarak elle manuel olarak hazırlanmıştır. İkinci ve üçüncü grup granüller ise granülatör cihazıyla 300 ve 2000 dv/dk döndürme hızları kullanılarak elde edilmiştir. Sonrasında hazırlanan granüller 1400 °C’ de 120 dakika süreyle 4 dv/dk reaktör döndürme hızıyla muamele edilmiş ve elde edilen reaksiyon ürünlerine ait XRD paternleri Şekil 6.10.’da sunulmuştur.

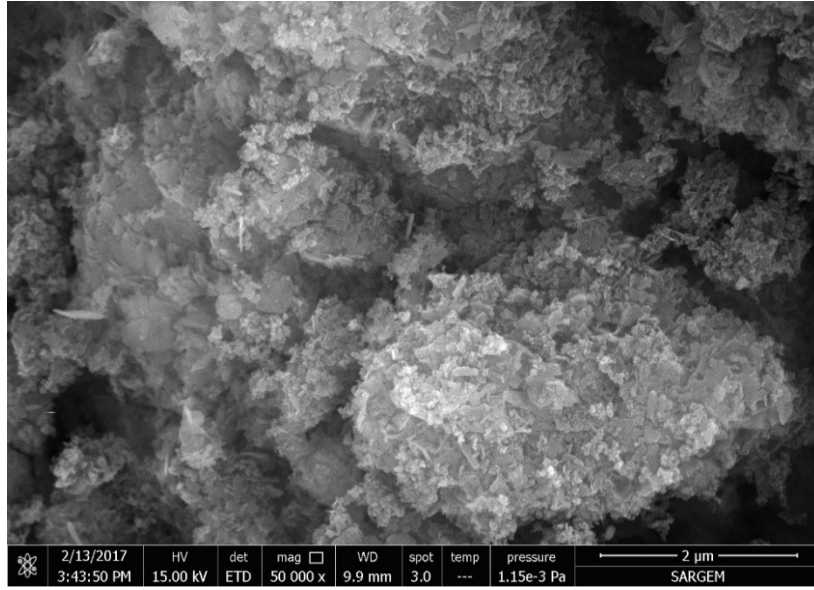


Şekil 6.10. Farklı şekillerde hazırlanmış granüllerin 1400 °C’ de 120 dakika süreyle 4 dv/dk döndürülerek reaksiyona sokulması sonucu elde edilen reaksiyon ürünlerinin XRD paternleri

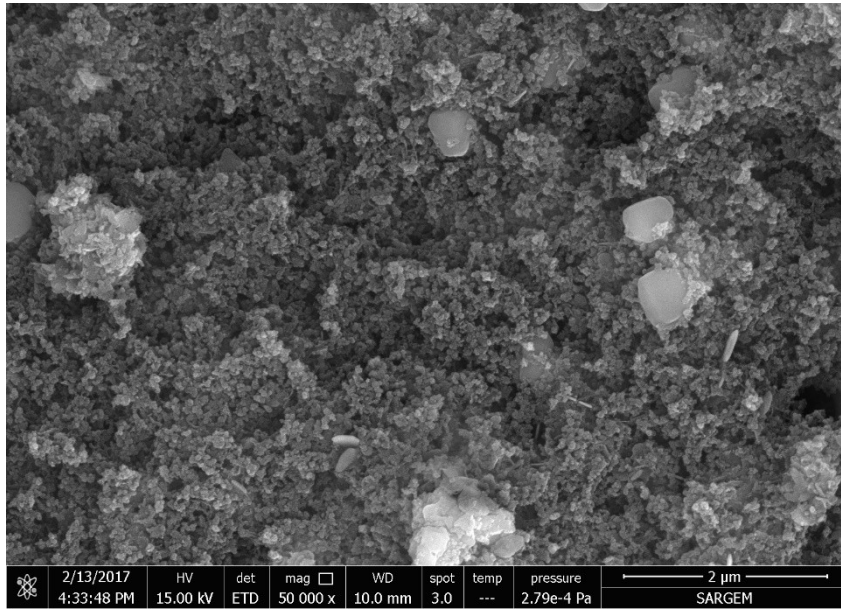
Manuel olarak ve düşük devir (300 dv/dk) ile hazırlanmış granüllerden elde edilen ürünlerin XRD analizi incelendiğinde H_3BO_3 ve CaO fazının, yüksek devire (2000 dv/dk) göre olmaması ya da yok denecek kadar az olması ve yüksek devirde BN' e ait olan maksimum pik şiddetinin daha yüksek olması nedeniyle granül hazırlama şeklinde 2000 dv/dk dönme hızının optimum olduğuna karar verilmiştir. Manuel

olarak ve 2000 dv/dk dönme hızıyla hazırlanmış olan granüllerden edilen ürünlere ait FESEM görüntüleri Şekil 6.11.' de sunulmuştur.

Manuel olarak hazırlanmış granüllerden elde edilen reaksiyon ürünlerinde sıkı aglomere bir yapı varken, diğerinde ince taneli yuvarlak hatlı tanelerden oluşmuş bir yapı söz konusudur.



(a)

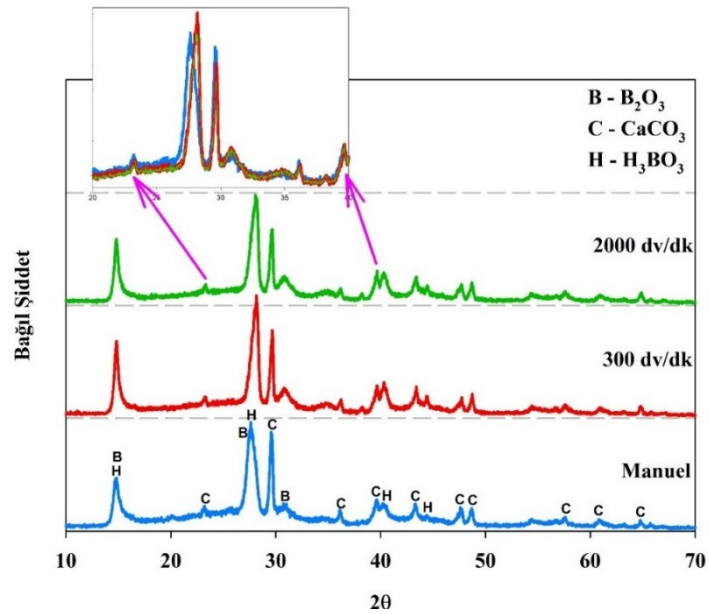


(b)

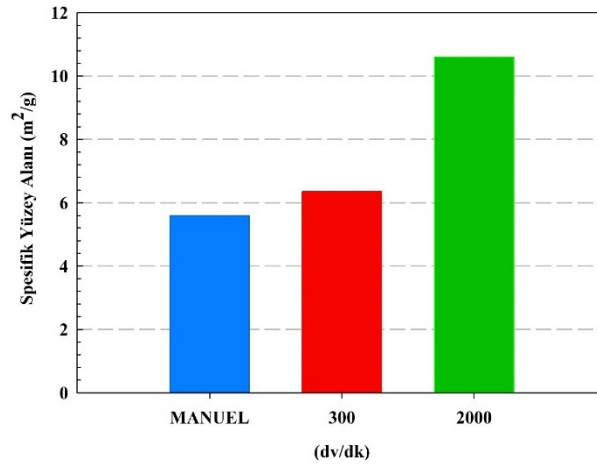
Şekil 6.11. a) Manuel olarak, b) 2000 dv/dk ile hazırlanan granüllerin 1400 °C' de 120 dakika süreyle 4 dv/dk döndürülerek reaksiyona sokulması sonucu elde edilen reaksiyon ürünlerinin FESEM görüntüleri

XRD analizlerinden ve FESEM görüntülerinden de anlaşılacağı gibi DKTİN yöntemi ile h-BN üretiminde granül hazırlama işlemi önemli bir kademedir ve reaksiyon ürünlerinin niteliği değişmektedir. Bu nedenle hazırlanan granüllerin XRD analizi ve spesifik yüzey ölçümleri yapılmış ve elde edilen sonuçlar ile DKTİN sonrası ürün nitelikleri ilişkilendirilmeye çalışılmıştır.

Şekil 6.12.'den görüldüğü gibi CaCO_3 pikinin şiddeti granülatör hızının artmasıyla birlikte azalmaktadır. Bu durum, kalsiyum karbonatın yüksek karıştırma devirlerinde mekaniksel olarak ayrışmaya başlamış olabileceği yolunda değerlendirilmiştir. Ayrıca granülatörde karıştırıcının devir sayısı arttıkça elde edilen ürünlerin spesifik yüzey alanı da artmaktadır (Şekil 6.13.). 2000 dv/dk hızla hazırlanan granüller ile elle manuel olarak hazırlanan granüller kıyaslandığında cihazla hazırlanan granüllerin spesifik yüzey alanının yaklaşık iki kat daha fazla olduğu görülmektedir. Bor kaynağının ve katı formda indirgeyicinin mükemmel ve homojen bir şekilde karışmış olması ve yüksek spesifik yüzey alanında bulunması oksit faz ile karbonun temas noktalarını arttırmakta, bu ise BN çekirdeklenme miktarını yükselterek daha düşük sıcaklıklarda ana faz oluşumunu arttırarak homojen parçacık dağılımına sahip nano boyutta toz üretimine imkan sağlamaktadır (Şekil 6.11-b). Zira oksit fazın karbon ile indirgenmeye başlaması ile BN çekirdeklenmesi aynı anda başlamaktadır (Şekil 6.2).



Şekil 6.12. Manuel olarak, 300 dv/dk ve 2000 dv/dk ile hazırlanan granüllerin XRD paternleri

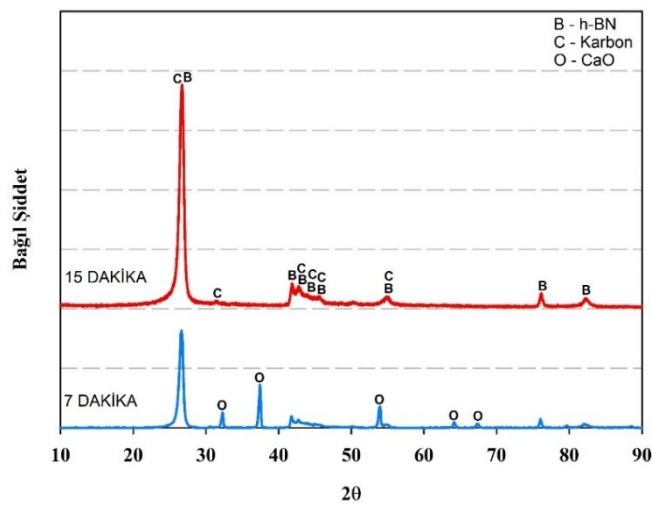


Şekil 6.13. Manuel olarak, 300 dv/dk ve 2000 dv/dk ile hazırlanan granüllerin spesifik yüzey alanları

6.2.3. Granül hazırlama süresinin etkisi

B bileşimi granülatör ile 2000 dv/dk'da 7 ve 15 dakika olmak üzere iki farklı sürede granül haline dönüştürülmüştür. Sonrasında granüller, 1400 °C'de 120 dakika süreyle 4 dv/dk reaktör dönme hızıyla 1 lt/dk azot gazı akışı altında DKTİN işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen ürünlerin XRD analiz sonuçları Şekil 6.14.'da verilmiştir.

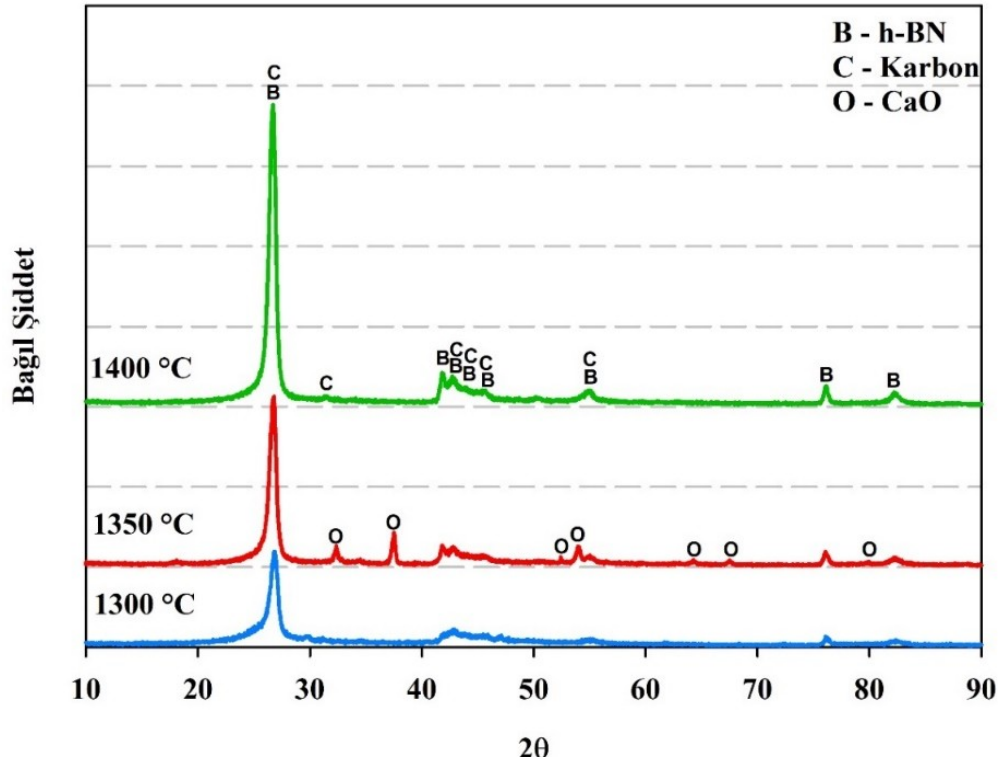
Granüllemeye sürenin yaklaşık iki katına çıkarılması, BN pik şiddetinin iki katından fazla artışına, genişlemesine ve CaO piklerinin kaybolmasına neden olmuştur.



Şekil 6.14. 2000 dv/dk'da granülatör içerisinde 7 ve 15 dakika süre ile hazırlanmış B bileşiminin 1400 °C'de 2 saat süreyle 4 dv/dk döndürülerek reaksiyona sokulması sonucu elde edilen ürünlerin XRD analizi

6.2.4. Reaksiyon sıcaklığının etkisi

B bileşiminin 2000 dv/dk karıştırma hızıyla hazırlanan granüllerinin farklı sıcaklıklarda 120 dakika süreyle 4 dv/dk reaktör dönme hızıyla gerçekleştirilen DKTİN işlemi sonrası elde edilen reaksiyon ürünlerinin XRD paternleri Şekil 6.15.'de verilmiştir. Sıcaklığın artmasıyla BN fazının maksimum pikinin şiddeti artmış ve genişlemiştir ve düşük sıcaklıklarda görülen amorf faz ve CaO miktarı azalmıştır bu nedenle en iyi sonucun 1400 °C sıcaklıkta elde edildiğine karar verilmiştir.

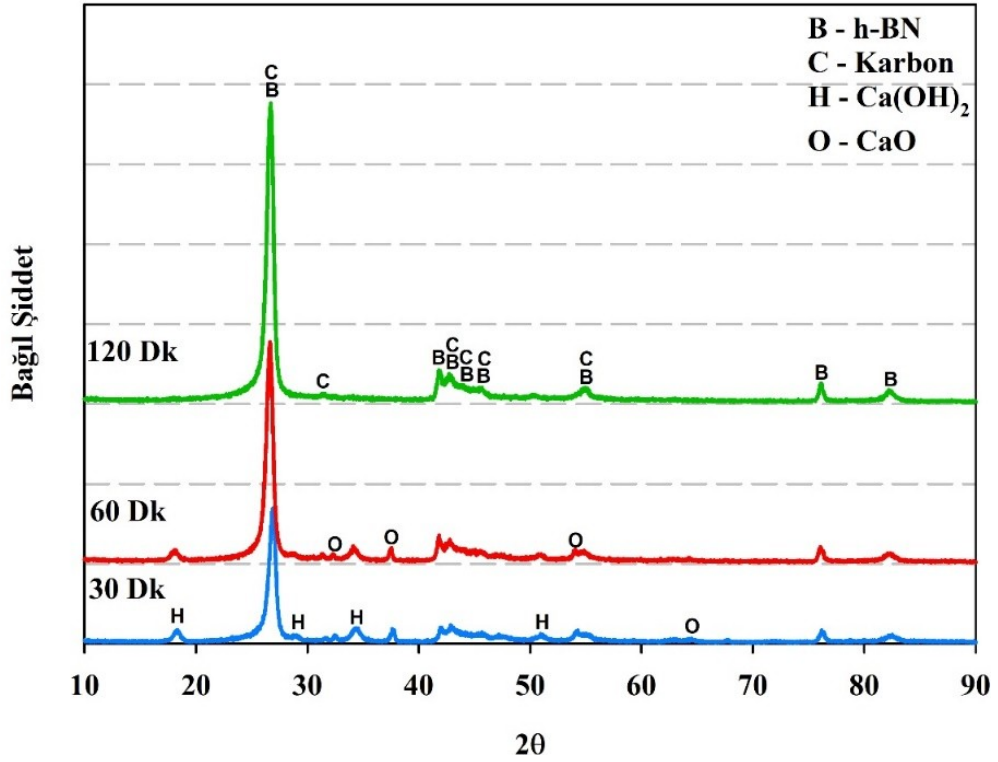


Şekil 6.15. 2000 dv/dk dönme hızıyla hazırlanmış granüllerin farklı sıcaklıklarda 2 saat süreyle 4 dv/dk hızla döndürülerek reaksiyona sokulması sonucu üretilen reaksiyon ürünlerinin XRD paternleri

6.2.5. Reaksiyon süresinin etkisi

2000 dv/dk hızla hazırlanan B bileşimi granüllerinin 1400 °C'de 4 dv/dk reaktör dönme hızıyla farklı sürelerde DKTİN işlemine tabii tutulması sonrası elde edilen reaksiyon ürünlerinin XRD analiz sonuçları Şekil 6.16.'da görülmektedir. Reaksiyon

süresinin artmasıyla BN pik şiddeti artmıştır ve diğer iki sürede açığa çıkan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pikleri 120 dakikada görülmemiştir. Bu nedenle süre 120 dakika olarak belirlenmiştir.

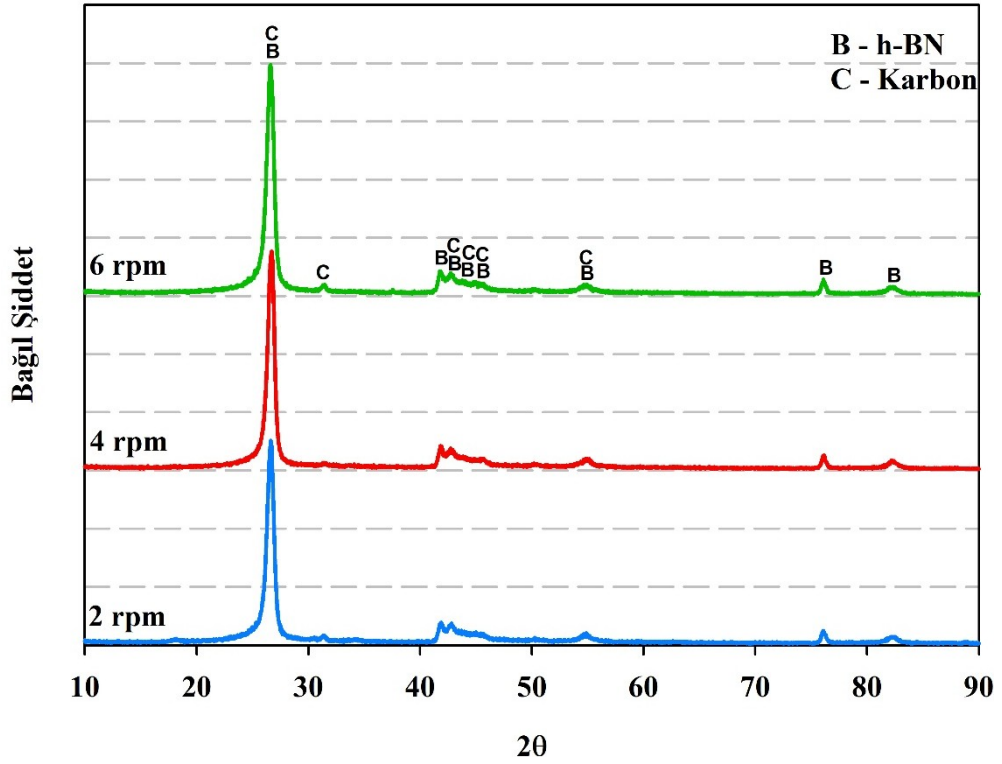


Şekil 6.16. 2000 dv/dk dönme hızıyla hazırlanmış granüllerin 1400 °C' de farklı sürelerde 4 dv/dk hızla döndürülerek reaksiyona sokulması sonucu elde edilen reaksiyon ürünlerinin XRD paternleri

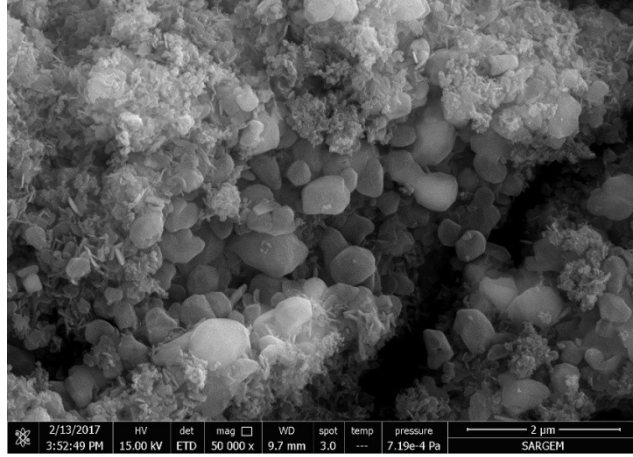
6.2.6. Reaktör dönme hızının etkisi

B bileşimi ile 2000 dv/dk hızla hazırlanan granüller, 1400 °C' de 120 dakika boyunca 2, 4, 6 dv/dk reaktör dönme hızıyla azot atmosferi altında DKTİN işleme tabii tutulmuştur. Elde edilen reaksiyon ürünlerinin XRD analizleri yapılmıştır (Şekil 6.17.). 4 dv/dk hızında elde edilen ürünlerde görülen BN pik şiddetinin 2 dv/dk dönme hızında elde edilen BN pik şiddetinden daha büyük olduğu, dönme hızının 6 dv/dk'ya çıkarıldığında ise çok büyük bir değişiminin olmadığı gözlenmiştir. Bu nedenle deneylere 4 rpm ile devam edilmiştir.

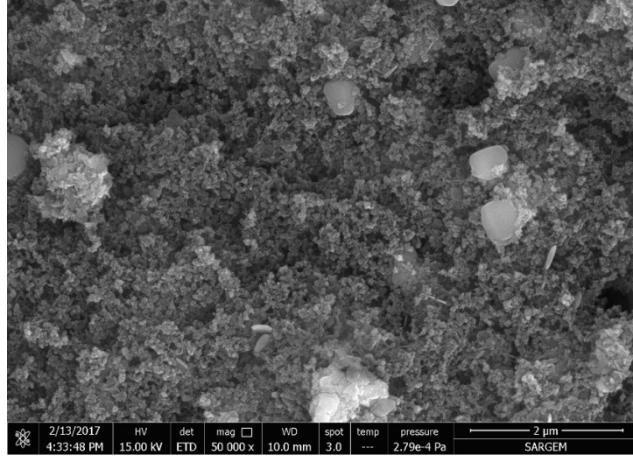
Elde edilen reaksiyon ürünlerine ait morfolojileri gösteren FESEM görüntüleri ise Şekil 6.18.'de yer almaktadır. 2 dv/dk ile üretilen numunelerde, görüldüğü gibi flake şeklinde olan taneler ve daha iri, çatılı yapıya sahip yuvarlak hatlı taneler olmak üzere iki farklı morfolojiye sahip tane bulunmaktadır. Çatılı yapıya sahip olan yuvarlak hatlı tanelerin miktarı reaktör dönme hızının artmasıyla azalmakta ve yapı genel olarak daha ince yuvarlak hatlı bir hale dönüşmektedir. 6 dv /dk ile üretilen reaksiyon ürünleri, 4 dv /dk ile üretilen reaksiyon ürünlerine kıyasla daha sıkı aglomere olmuş bir mikrograf sergilemektedir. Böylece reaktör dönme hızının etkisi FESEM mikrograflarında daha rahat görülmektedir.



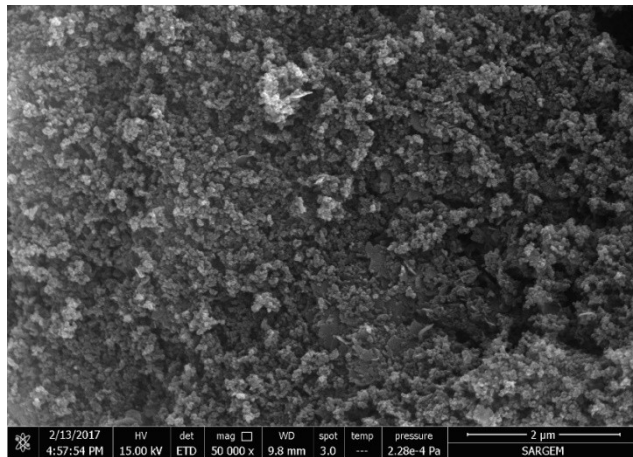
Şekil 6.17. 2000 dv/dk dönme hızıyla hazırlanmış granüllerin 1400 °C' de 120 dakika süreyle farklı hızlarda (2, 4 ve 6 rpm) döndürülerek reaksiyona sokulması sonucu elde edilen reaksiyon ürünlerinin XRD paternleri



(a)



(b)



(c)

Şekil 6.18. 2000 dv/dk dönme hızıyla hazırlanmış granüllerin 1400 °C’ de 120 dakika süreyle a) 2 dv/dk, b) 4 dv/dk ve c) 6 dv/dk döndürülerek reaksiyona sokulması sonucu elde edilen reaksiyon ürünlerinin FESEM görüntüleri

6.2.7. Kimyasal aktivasyon süresinin etkisi

Toz üretiminde safsızlıkların giderilmesi için en çok başvurulan yöntemlerden biri kimyasal aktivasyon işlemi (liç işlemi)dir. Kimyasal aktivasyon işlemi su, alkali çözeltiler veya asidik çözeltiler ile yapılabilir. Mümkün olduğu kadar BN yapısına zarar vermeyecek bir ortam seçilerek safsızlıkların uzaklaştırılması gerekir.

Düzensiz yapılı yüksek saflıktaki BN, ticari saflıktaki BN ve düzenli yapıdaki BN nemli havada kolayca hidrolize olur ve kaynayan su içerisinde tamamen ayrışır. Asit saldırılarına karşı saf BN'in direnci HNO₃, HCl ve H₂SO₄ sıralamasıyla düşer. Ticari saflıktaki bor nitrür, seyreltilmiş hidroklorik asitte konsantre olana kıyasla daha yüksek bir oranda ayrışır. Alkali çözeltilerdeki tozların ve kompakt numunelerin korozyon direnci ise oldukça yüksektir ve konsantrasyondan hemen hemen bağımsızdır [53].

Bu bilgiler ışığında kimyasal aktivasyon için 5 M'lık HCl asit çözeltisi seçilmiş ve işlem oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Üretilen reaksiyon ürünlerinde genellikle safsızlık olarak camsı faz, kalsiyum borat veya kalsiyum oksit bulunmaktadır. Reaksiyon ürünleri HCl asit sulu çözeltisinde kimyasal olarak aktive edildiğinde, çözelti içerisinde çözülmüş olarak bulunan, yıkama ve filtrasyon işlemiyle çabucak uzaklaştırılabilecek olan CaCl₂ tuzunun oluşması beklenir. Ana tepkime birbirini takip eden tepkimeler ile gerçekleşir. Bu tepkimeler sırasıyla;

HCl asitin iyonlaşması ($HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$),

Çözelti içinde bulunan bu H⁺ iyonlarının partikül yüzeylerine difüzyonu,

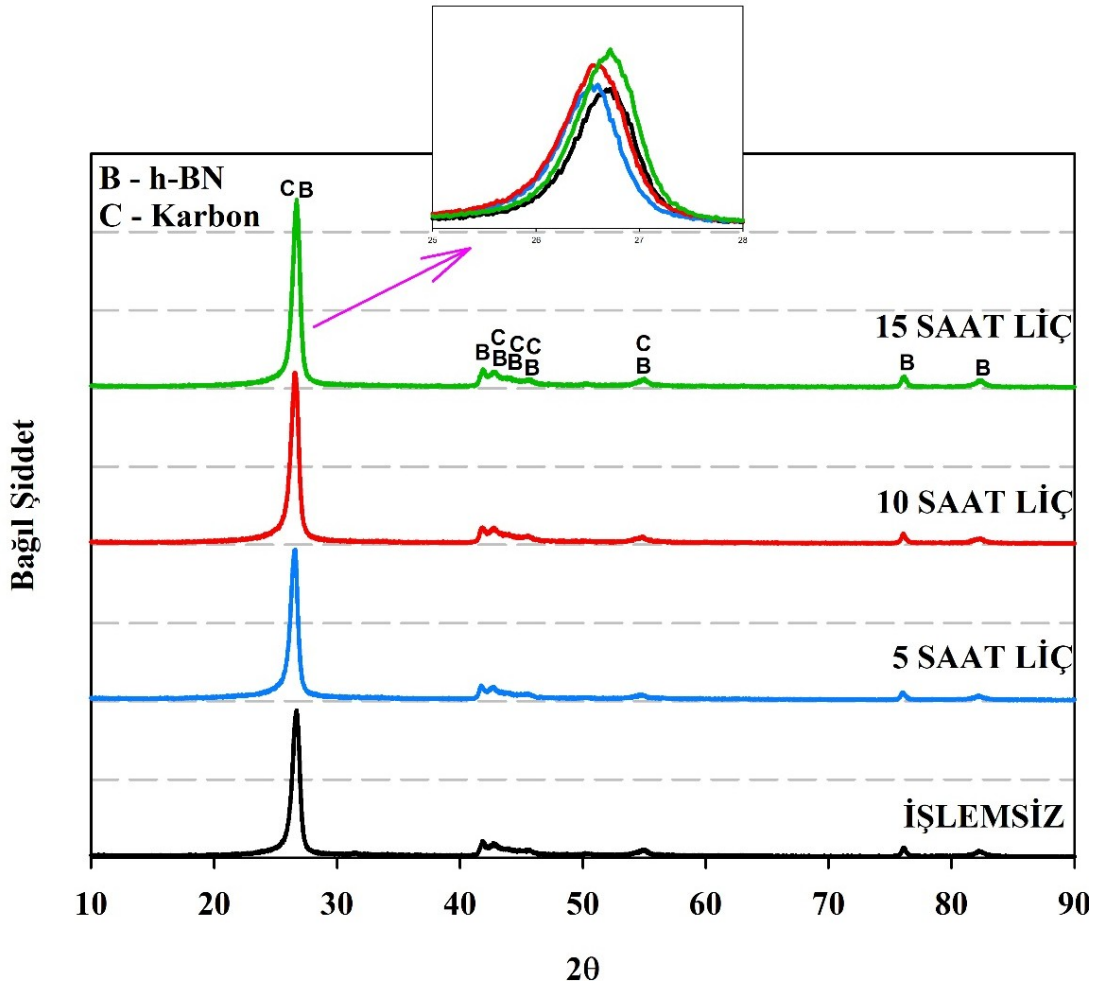
H⁺ iyonlarının katı partiküller içerisindeki CaO veya kalsiyum borata saldırısı ve Ca²⁺ iyonlarının açığa çıkarak çözeltiye yayılması,

Ca²⁺ ve Cl⁻ iyonları arasında aşağıda verilen bir reaksiyon meydana gelmesi



Kalsiyum klorid oluşumu, asidin konsantrasyonu, reaksiyon süresi, sıcaklığı, karıştırma hızı, doğası ve kullanılan katı partiküllerin boyutu gibi çeşitli parametrelere bağlıdır. Yukarıda da bahsedildiği gibi oluşan bu ürün süzme, yıkama ile ortamdan çabucak uzaklaşacaktır [54].

DKTİN işlemi sonrasında elde edilen reaksiyon ürünlerinde bulunan CaO , $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$ ve amorf fazlarını uzaklaştırmak için kimyasal aktivasyon (asitli yıkama) işlemi yapılmıştır. B bileşimi kullanılarak 2000 dv/dk' da hazırlanan granüller, 1400 °C' de 120 dakika 4 dv/dk reaktör dönme hızıyla reaksiyona sokulduktan sonra elde edilen ürünler 5, 10, 15 saat süreyle 5 M'lık HCl çözeltisinde kimyasal aktivasyona tabii tutulmuştur. Kimyasal aktivasyondan sonra elde edilen ürünler yıkayıp kurutularak XRD analizine tabii tutulmuştur (Şekil 6.19.).



Şekil 6.19. Farklı sürelerde kimyasal olarak aktive edilmiş reaksiyon ürünlerinin XRD paternleri

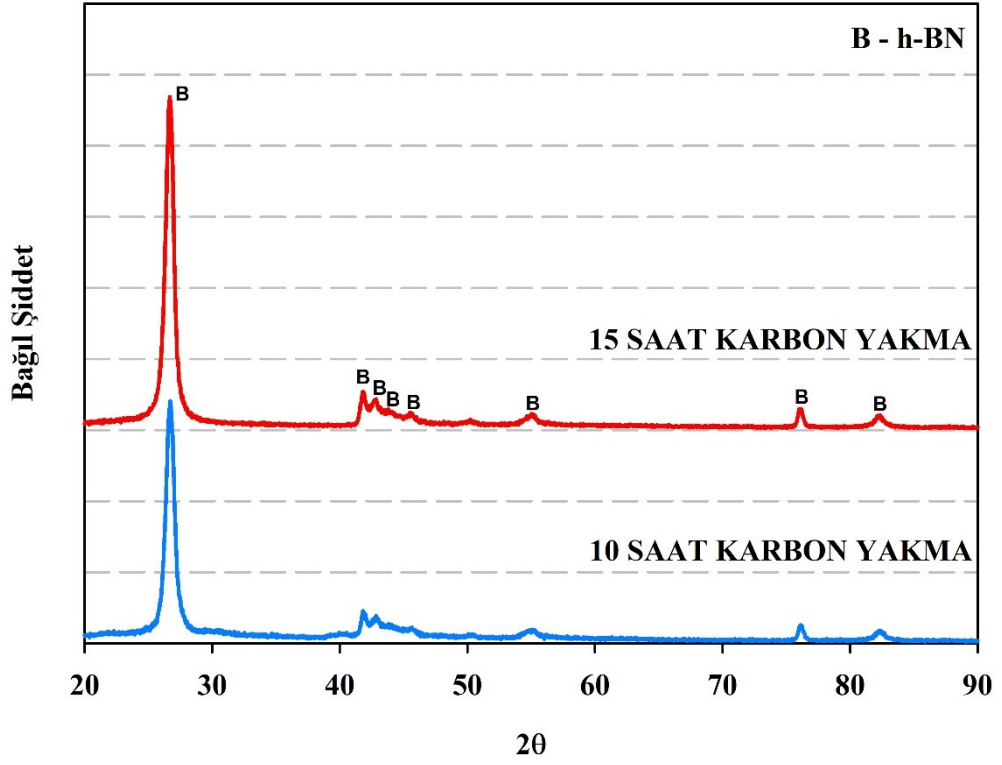
Yapılan XRD analizleri kimyasal aktivasyon sonrasında kalsiyumlu bileşiklerin çözünerek sistemden uzaklaştırıldığını ve yapı içerisinde sadece BN ve C fazlarının kaldığını göstermektedir. Kimyasal aktivasyon süresinin artmasıyla BN pik şiddeti arttığı için optimum kimyasal aktivasyon süresi 15 saat olarak belirlenmiştir.

6.2.8. Karbon yakma süresinin etkisi

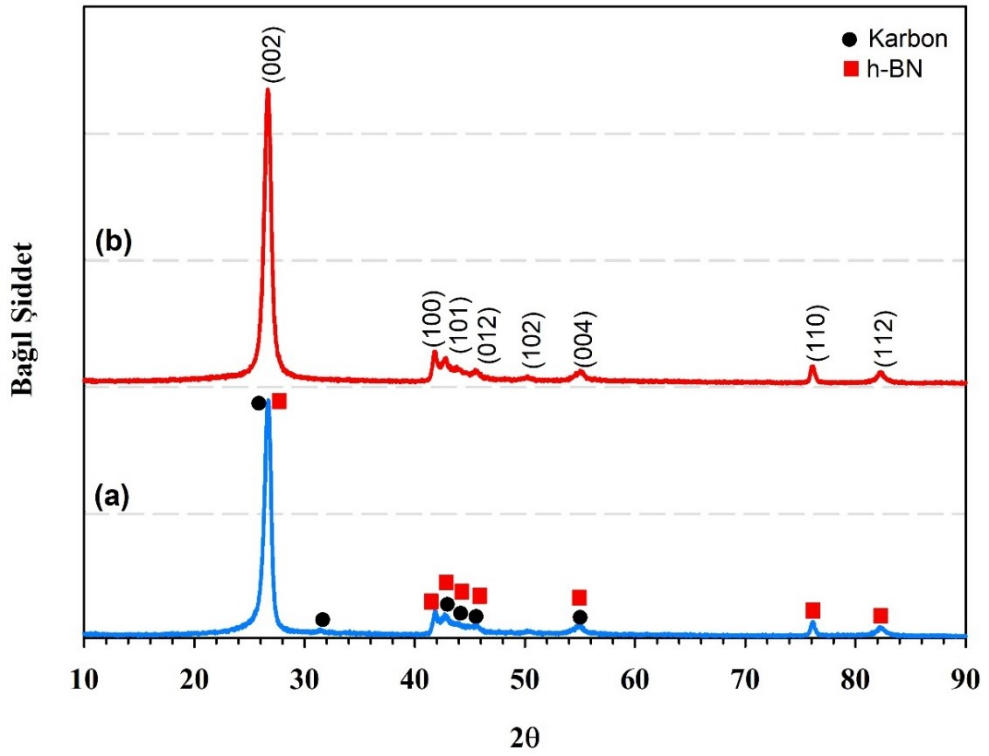
Belirlenen optimum şartlarda üretilen reaksiyon ürünlerinde var olan kalsiyumlu bileşikler 15 saat kimyasal aktivasyon ile uzaklaştırıldıktan sonra yapıda mevcut olan kalıntı karbonun giderilmesi için 800 °C’de 10 ve 15 saat süreyle karbon yakma işlemi yapılmıştır. Farklı sürelerde gerçekleştirilen karbon yakma işlemine ait XRD paternleri Şekil 6.20.’de sunulmuştur. Görüldüğü gibi karbon yakma süresinin artmasıyla BN pik şiddeti yükselmiş ve yapı tamamen BN’e dönüşmüştür. Böylece nihai ürün elde edilmiştir. Nihai üründe mevcut olan pikler h-BN fazı olarak iki kart tarafından (JCPDS Kart No: 851068 and 451171) desteklenmektedir. İki kart tarafından desteklenmesi yapıda iki farklı morfolojiye sahip h-BN olduğunu göstermektedir. Tüm XRD çalışmalarında mevcut BN piklerini destekleyen kartların özellikleri Tablo 6.2.’de yer almaktadır. Şekil 6.21.’ de reaksiyon sonrası ürünün ve nihai ürünün XRD analizi karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Tablo 6.2. Nihai ürün XRD analizinde pikleri destekleyen JCPDS kartlarının özellikleri

KART NO	Kafes Parametreleri			Kafes Hacmi	Yoğunluğu
	a	b	c		
451171	2.504	2.504	10	54.3	2.28
851068	2.510	2.510	6.690	36.5	2.258
340421	2.504	2.504	6.656	36.2	2.28

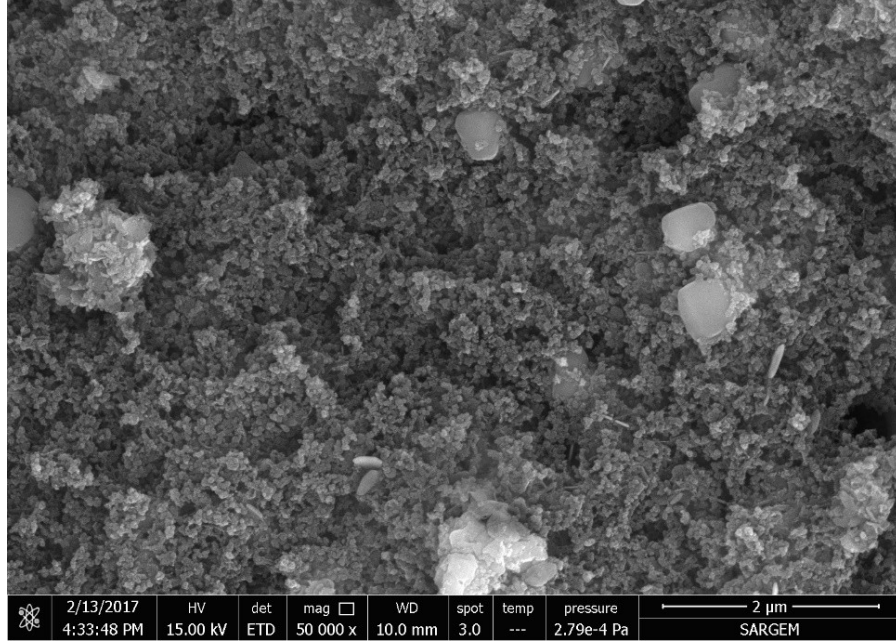


Şekil 6.20. Farklı sürelerde karbon yakma işlemi uygulanmış ürünlerin XRD paternleri

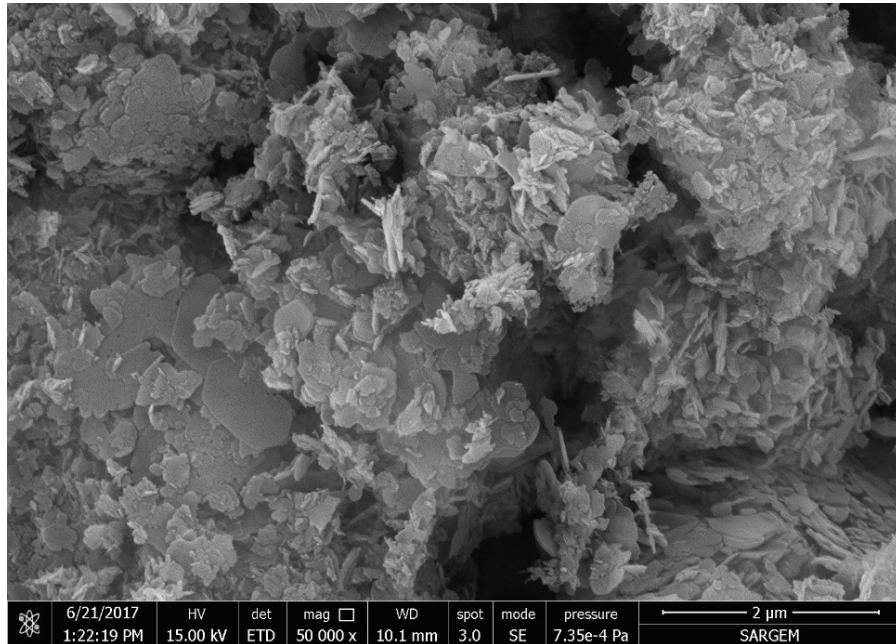


Şekil 6.21. a) DKTİN yöntemiyle üretilen reaksiyon ürününün, b) nihai ürünün XRD paterni

Şekil 6.22.' de reaksiyon ürünü ile nihai ürünün FESEM görüntüleri karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. FESEM görüntülerinden kimyasal aktivasyon ve karbon yakma işlemlerinden sonra yapının pulumsu (flake) olduğu görülmektedir.



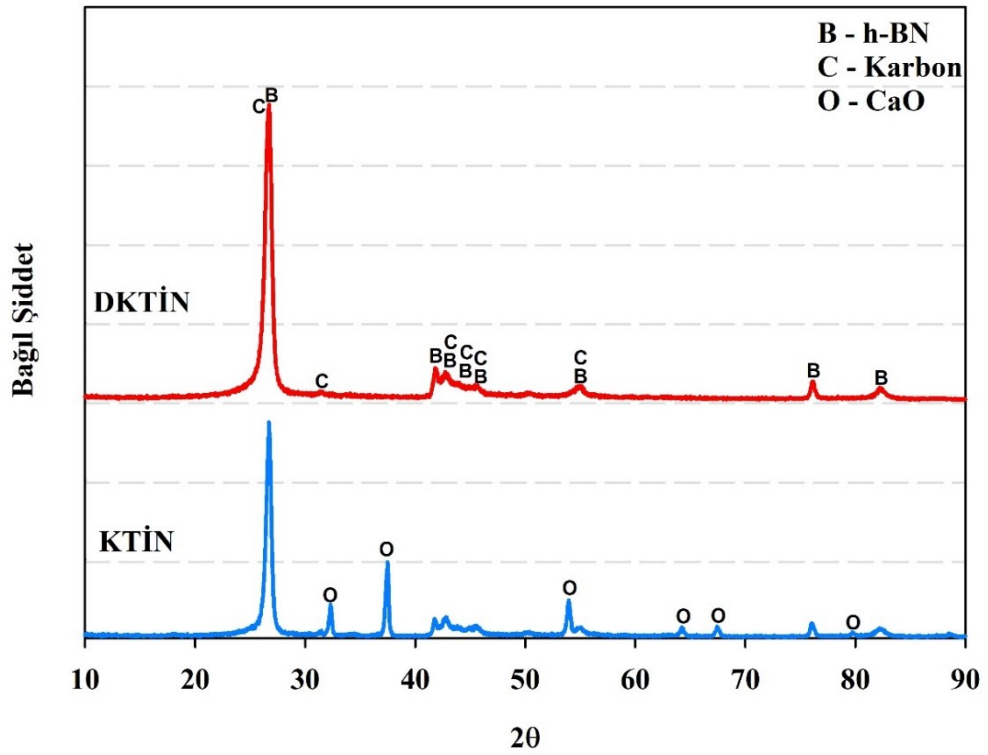
(a)



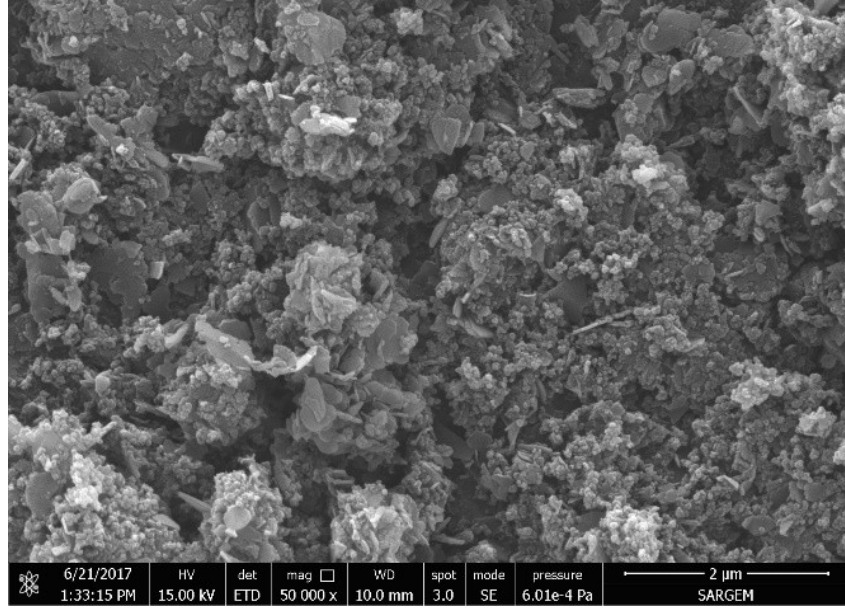
(b)

Şekil 6.22. DKTİN yöntemiyle üretilen a) reaksiyon ürününün, b) nihai ürünün FESEM görüntüleri

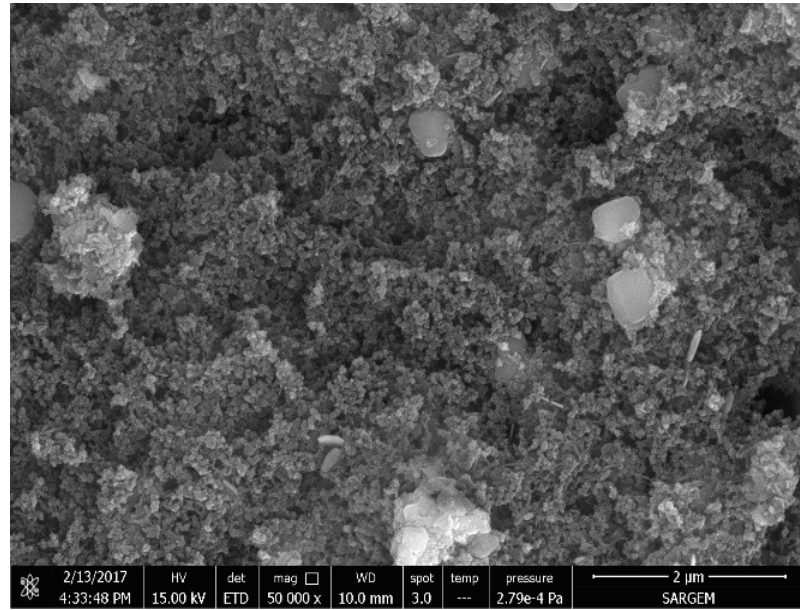
Granülatörle 2000 dv/dk'da hazırlanmış olan granüller, 1400 °C'de 120 dakika süreyle 4 dv/dk reaktör dönme hızında (dinamik olarak) ve reaktör döndürülmeden (statik olarak) azot atmosferinde reaksiyona sokulmuş ve her iki yöntemle elde edilen reaksiyon ürünlerinin XRD analiz sonuçları incelenmiştir (Şekil 6.23.). DKTİN yöntemi ile elde edilen BN pik fazının ve şiddetinin daha yüksek olduğu açıkça görülmektedir ve KTİN'de oluşan CaO fazı DKTİN'de bulunmamaktadır. DKTİN sonrası elde edilen reaksiyon ürünleri, KTİN ile elde edilen reaksiyon ürünlerine kıyasla çok daha homojen ve ince tane yapıdadır (Şekil 6.24.).



Şekil 6.23. B bileşiminden 2000 dv/dk'da hazırlanmış granüllerin a) KTİN, b) DKTİN yöntemiyle üretilmesi sonucu elde edilen reaksiyon ürünlerinin XRD paternleri



(a)



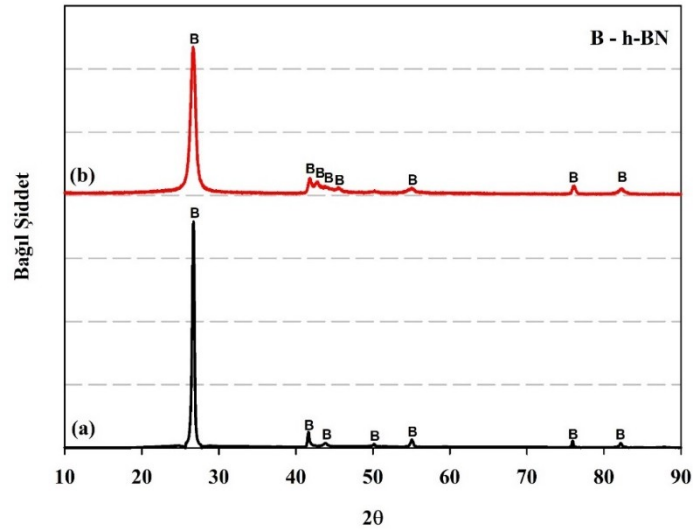
(b)

Şekil 6.24. B bileşiminden 2000 dv/dk'da hazırlanmış granüllerin a) KTİN, b) DKTİN yöntemiyle üretilmesi sonucu elde edilen reaksiyon ürünlerinin FESEM görüntüleri

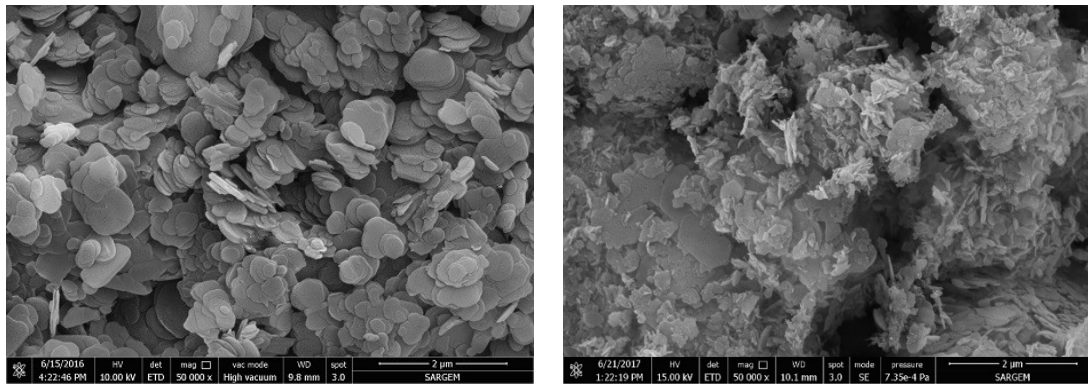
B bileşimi kullanılarak 2000 dv/dk dönme hızında elde edilen granüllerin 1400 °C'de 120 dakika süreyle 4 dv/dk reaktör dönme hızında DKTİN işlemine tabii tutulduktan sonra elde edilen reaksiyon ürünlerinin 15 saat kimyasal aktivasyon ve 800 °C'de 15 saat karbon yakma yapılması ile elde edilen nihai ürünün ticari BN (ALFA AESEAR) ile karşılaştırmalı olarak XRD paterni Şekil 6.25.'de görülmektedir. Ticari

tozda pikler 340424 no'lu tek kart ile desteklenmektedir. Ticari ürünün BN pik şiddetinin DKTİN ile elde edilen ürüne kıyasla daha yüksek olmasına karşın pik genişliği daha küçüktür. XRD pik genişliğinin daha büyük olması DKTİN ile elde edilen ürünün daha ince taneli yapıda olduğunu göstermektedir.

Ticari ürün ile DKTİN sonrası nihai ürünün FESEM görüntüleri karşılaştırmalı olarak Şekil 6.26.'da yer almaktadır. DKTİN yöntemi ile elde edilen nihai ürünün çok daha ince taneli yapıya sahip olduğu ve flake kalınlığının 50 nm'den küçük, genişliğinin ise 300 nm'nin altında olduğu görülmektedir. Ancak daha iri taneli olan ticari BN daha homojen tane boyut dağılımına sahiptir.



Şekil 6.25. a) Ticari toz, b) Optimum şartlarda DKTİN yöntemiyle elde edilen nihai ürünün XRD analizi



(a)

(b)

Şekil 6.26. a) Ticari toz, b) Optimum şartlarda DKTİN yöntemiyle elde edilen nihai ürünün FESEM görüntüleri

BÖLÜM 7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

7.1. Genel Sonuçlar

Bu çalışmada, literatüre yeni kazandırılmış olan DKTİN yöntemi kullanılarak iri ve kayaç görünümlü B_2O_3 başlangıç ham maddesinden nitelikli h-BN seramik tozu üretimi için, üç farklı bileşim denenmiş, manuel ve cihaz yoluyla granüller elde edildikten sonra sıcaklık, süre, reaktör dönme hızının etkisi incelenmiştir. Reaksiyon sonrası elde edilen ürünler değişik sürelerde kimyasal aktivasyona ve karbon yakma işlemine tabii tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

1) Aynı üretim şartlarında, üç farklı bileşimle gerçekleştirilen çalışmalarda ana faz olarak h-BN elde edilmiştir. A ve C bileşiminde h-BN fazının yanısıra C, B_4C ve amorf faz bulunmaktadır. B bileşiminde amorf faz miktarının azalmış olması ve B_4C fazının oluşmaması, ayrıca termodinamik modellemelerin de B bileşimini desteklemesi, bu bileşimin optimum bileşim olarak belirlenmesine sebep olmuştur.

2) B bileşiminden üç farklı şekilde hazırlanan granüllerle (manuel granüller, 300 dv/dk'da hazırlanan granüller ve 2000 dv/dk'da hazırlanan granüller) aynı şartlarda gerçekleştirilen DKTİN prosesi sonrası elde edilen reaksiyon ürünlerinde ana faz yine h-BN'dür. Manuel olarak ve düşük devirde hazırlanmış granüllerden elde edilen ürünlerde ana fazın yanı sıra C, H_3BO_3 ve CaO fazı vardır. Yüksek devirde hazırlanmış granüllerden üretilen reaksiyon ürünlerinde BN' e ait olan maksimum pik şiddetinin yüksekliği artmış ve diğer fazların yok denecek kadar azalmış olduğu görülmüştür.

3) Granülatör cihazında 2000 dv/dk ile 7 ve 15 dk süreyle granüller hazırlanmış, granüllemeye sürenin yaklaşık iki katına çıkarılması, BN pik şiddetinin iki katından

fazla artışına, genişlemesine ve CaO piklerinin kaybolmasına neden olmuştur. Yani granülatör hızının artmasıyla daha ince taneli ürünler elde edilmektedir.

4) Reaksiyon sıcaklık ve süresinin arttırılmasıyla BN pik şiddetinin arttığı ve istenmeyen fazların azaldığı görülmüştür. Dolayısıyla optimum sıcaklık olarak 1400 °C ve süre olarak 120 dakika belirlenmiştir. Yapılan ancak tezde yer almayan bazı çalışmalardan 1500 °C'de tanelerin büyüdüğü ve istenmeyen bazı fazların oluştuğu tespit edilmiştir. Amaç zaten en kısa sürede ve en düşük sıcaklıkta ürün elde edebilmektir.

5) Azot atmosferi altında 2000 dv /dk granülatör cihazı ile hazırlanan granüller ile 1400 °C'de 120 dakika süreyle 2, 4, 6 rpm reaktör dönme hızı denemesi yapılmıştır. Sonuç olarak reaktör hızının 2 rpm'den 4 rpm'e yükselmesinde pozitif bir etki söz konusu iken 6 rpm'de büyük bir değişim görülmemiştir. Reaktör dönme hızındaki artışla daha küçük taneli ürünler elde edilmektedir.

6) Reaksiyon sonrası elde edilen ürünler 5, 10, 15 saat süreyle kimyasal aktivasyona tabii tutulmuştur ve 15 saat süreyle kimyasal aktivasyon daha iyi sonuç vermiştir.

7) Karbon yakma sonrasında elde edilen nihai ürünler mikron altı boyutlara sahip olup, ticari BN tozu ile karşılaştırıldığında DKTİN ile elde edilen ürünlerin daha ince taneli daha yoğun bir yapıya sahip olduğu gözlemlenmiştir.

7.2. Öneriler

1) DKTİN prosesiyle h-BN üretiminin öncüsü olan bu çalışmadaki bilgiler ışığında, homojen boyutlu toz üretimi için optimizasyon çalışmalarına devam edilmelidir.

2) Elde edilen ürünler farklı karakterizasyon teknikleri kullanılarak karakterize edilmelidir.

KAYNAKLAR

- [1] Özkenter, A.A. Effect of Calcium Oxide Addition on Carbothermic Formation of Hexagonal Boron Nitride, ODTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2009.
- [2] Çamurlu, H.E. Carbothermic Production of Hexagonal Boron Nitride, ODTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Doktora Tezi, 2006.
- [3] Akyıldız, U. Effect of Sodium Carbonate on Carbothermic Formation of Hexagonal Boron Nitride, ODTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2010.
- [4] Doğrul, F., Demirkıran, A.Ş., Kurt, A. O., Effects of test parameters on the production of hexagonal boron nitride by DCRN method, 3rd. International Porous Powder Materials Symposium & Exhibition (PPM 2017) Proceedings Book, Kuşadası, 456-460, 2017.
- [5] Mutlu, N., Özdemir, B., Doğrul, F., Canikoğlu, N., Demirkıran, A.Ş., Yaralı Özbek, Y., Kurt, A. O., Synthesis of nitride powders by dynamic carbothermal reduction, International Materials Technologies and Metallurgy Conference in Honor of Prof. Dr. Erdem Demirkesen (MTM 2017) Proceedings Book, İstanbul, 12-15, 2017.
- [6] Türker, E.B. Dinamik Karbotermal İndirgeme Nitrüleme Yöntemiyle Titanyum Nitrür Seramik Tozu Üretimi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, 2013.
- [7] Bengisu, M. Seramik Bilimi ve Mühendisliği. Nobel Yayın Dağıtım, Nisan, 895-69, 2006.
- [8] Dağışan Bulucu, E. Seramikler Ders Notları, Erciyes Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Kayseri, 2016.
- [9] Kingery, W., D., Bowen, H., K., Uhlman, D. R. Introduction to Ceramics 2. Baskı, John Wiley&Sons Yayınları, Canada, 1-20, 1975.
- [10] Boch, P., Niepce, J. Ceramic Materials - Processes, Properties and Applications, 2.Baskı, ISTE Ltd Yayınları, İngiltere, 1-50, 2007.

- [11] Pierson, H., O. Handbook of Refractory Carbides and Nitrides : Properties, Characteristics, Processing and Applications, Noyes Yayınları, Amerika, 55-78, 118-135, 223-246, 1996.
- [12] Dehghanpour, H. İleri Seramiklerin Özellikleri Ve Kullanım Alanları, Atatürk Üniversitesi.
- [13] Schwetz, K., A. Boron Carbide, Boron Nitride, and Metal Borides, ESK GmbH, A Company of Wacker Chemie, Kempten, Germany, 2005.
- [14] Lipp, A., Schwetz, K., A., Hunold, K. Hexagonal Boron Nitride : Fabrication, Properties and Applications, Journal of the European Ceramic Society : 3-9, 1989.
- [15] Vel, L., Demazeau, G., Etourneau, J. Cubic Boron Nitride: Synthesis, Physicochemical Properties And Applications, Materials Science and Engineering, B IO : 149-164, 1991.
- [16] Wentorf, R., H. Synthesis of the Cubic Form of Boron Nitride, The Journal of Chemical Physics Volume 34. Number 3 March, 1961.
- [17] Haubner, R., Wilhelm, M., Weissenbacher, R., Lux, B., Boron Nitrides-Properties, Synthesis and Applications, Springer-Verlag, Berlin, 2002.
- [18] Aksu, A. Hegzagonal Bor Nitrürün Karakterizasyonu ve Spektrofotometrik Özellikleri, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2012.
- [19] Öztaş, E. Hegzagonal Bor Nitrürün Karakterizasyonu ve Kalıp Ayırıcılarda Kullanılabilirliği, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2012.
- [20] Özdemir Köklü, M. Bor İçerikli Nanomalzeme Üretim Olanaklarının Araştırılması, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Mühendisliği Bölümü, Doktora Tezi, 2012.
- [21] Töre, İ. Hegzagonal Bor Nitrür Toz Sentezi ve Sinterleme Davranışları, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 2006.
- [22] Kahramansoy, E. Production Of Hexagonal Boron Nitride by Carbothermic Reduction of Colemanite-Boric Oxide Mixtures, ODTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2011.
- [23] Kimura, Y., Wakabayashi, T., Okada, K., Wada, T., Nishikawa, H. Boron Nitride As a Lubricant Additive, Wear 232 : 199–206, 1999.

- [24] Öz, M. Hegzagonal Bor Nitrürün Açık Atmosferde Termal Davranışları, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Fakültesi Fen Bilimleri Dergisi (CFD), Cilt 37, No. 1 (2016) ISSN: 1300-1949, 2016.
- [25] Paine, R. T., Narula, C. K. Synthetic Routes to Boron Nitride, Chem. Rev, 90, 73-91, 1990.
- [26] Husain, E., Narayanan, N.T., Taha-Tijerina, J.J., Vinod, S., Vajtai, R., Ajayan, P.M. Marine Corrosion Protective Coatings of Hexagonal Boron Nitride Thin Films on Stainless Steel, ACS Appl. Mater. Interfaces, 5 (10), pp 4129–4135, 2013.
- [27] Solozhenko, V. L., Lazarenko, A. G., Petitet J.P., Kanaev, A.V. Bandgap Energy of Graphite-Like Hexagonal Boron Nitride, Journal of Physics and Chemistry of Solids 62 1331-1334, 2001.
- [28] <http://www.intechopen.com/books/sintering-applications> (Chapter 2)., Erişim Tarihi: 11.12.2017.
- [29] Acarkan, N., Bor Ürün Çeşitleri Ve Kullanım Alanları, 2015. Researchgate. <https://www.researchgate.net/publication/265895046>
- [30] Mercan, Ö., Production Of Boron Nitride Using Chemical Vapor Deposition Method, ODTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2014.
- [31] Chen, L., Gu, Y., Shi, L., Yang, Z., Ma, J., Qian, Y., A Room-Temperature Approach to Boron Nitride Hollow Spheres, Solid State Communications, 130, 537–540, 2004.
- [32] Chen, X., Xu, J., Xiong, W., Zhou, S., Chen, S., Mechanochemical Synthesis of Ti(C,N) Nanopowder From Titanium And Melamine, Int. Journal of Refractory Metals And Hard Materials, Issue 50, 152-156, 2015.
- [33] Çamurlu, H., E., Effect of Na₂CO₃ On Hexagonal Boron Nitride Prepared From Urea and Boric Acid, Ceramics International 37: 1993–1999, 2011.
- [34] Ertuğ, B.. Powder Preparation, Properties and Industrial Application of Hexagonal Boron Nitride, 2013.
- [35] Çamurlu, H., E., Topkaya, Y., Sevinç, N., Catalytic Effect of Alkaline Earth Oxides on Carbothermic Formation of Hexagonal Boron Nitride, Ceramics International 35: 2271–2275, 2009.
- [36] Eti Holding A.Ş. Genel Müdürlüğü, Bor Nitrür Ön Fizibilite Etüdü, Mayıs 2003.
- [37] Guy H. Fetterly and George R. Watson ,Process for the Manufacture of Boron Nitride, US patent 2801903, 1957.

- [38] K. A. Schwetz, G. Vogt, A. Lipp, Manufacture of Hexagonal Boron Nitride, US Patent 4107276, 1978.
- [39] Öz, M., Sarıtekin N.,M., Bozkurt, Ç., Budak, E.,Yıldırım, G., Effect Of Li_2CO_3 On Formation Temperature Of h-BN By Modified O'Connor Model, Cryst. Res. Technol., (2016) / DOI 10.1002/crat.201600138.
- [40] Öz, M., Sarıtekin, N.,M., Bozkurt, Ç., Yıldırım, G., Synthesis Of Highly Ordered H-bn In Presence Of Group I/IIA Carbonates By Solid State Reaction, Cryst. Res. Technol. 51, No. 6, 380–392 (2016) / DOI 10.1002/crat.201500337
- [41] Çamurlu, H., E., Effect of Na_2CO_3 on Hexagonal Boron Nitride Prepared From Urea and Boric Acid, Ceramics International 37: 1993–1999, 2011.
- [42] Bartnitskaya, T., S., Kurdyumov, A., V., Lyashenko, V.,I., Ostrovskaya, N., F., Rogovaya, I., G., Catalytic Synthesis of Graphite-Like Boron Nitride, Powder Metallurgy and Metal Ceramics. Vol. 35, Nos. 5-6, 1996.
- [43] Akyıldız, U., Sevinç, N. Effect of Sodium Carbonate on Carbothermic Formation of Hexagonal Boron Nitride, Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences 35(3):199-207, 2011.
- [44] Çamurlu, H., E., Gençer, A., Becer, B. Comparative Catalytic Study on The Carbothermic Formation of Hexagonal Boron Nitride With Li, Na, K And Ca Carbonates, J Mater Sci : 49:371–379, 2014.
- [45] Çamurlu, H., E., Topkaya, Y., Sevinç, N. Catalytic Effect of Alkaline Earth Oxides on Carbothermic Formation of Hexagonal Boron Nitride, Ceramics International 35: 2271–2275, 2009.
- [46] Aydoğdu, A., Sevinç, N. Carbothermic Formation of Boron Nitride, Journal of the European Ceramic Society 23: 3153–3161, 2003.
- [47] Weimer, A.,W. Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing, 1997.
- [48] Çelik, Ç., Nano Boyutta Titanyum Diborür Katkılı Sıcak Preslenmiş Hegzagonal Bor Nitrür – Titanyum Diborür Kompozitlerinin Özelliklerinin İncelenmesi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Ana Bilim Dalı, Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı, Yüksek Lisans Tezi, 2010.
- [49] Kurt, A.O., Güzelvardar, Y., Dinamik Karbotermal Yöntemle α - Si_3N_4 Seramik Tozu Üretimi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi. 2009; Özel Sayı:125-130.
- [50] Özkenter, A. A., Çamurlu H.E., Sevinç, N. The Effects and Roles of CaCO_3 and CaO in The Carbothermic Formation of h-BN, Journal of Ceramic Processing Research 13(5):533-540,2012.

- [51] Rahaman, M.N., Ceramic Processing and Sintering, Marcel Dekker, Inc. New York
(http://home.ku.edu.tr/mbakan/public_html/Ceramic%20Processing%20and%20Sintering_0824709888.PDF) Erişim Tarihi: 11.02.2018.
- [52] Elmer T. Carlson “THE SYSTEM: CaO-B₂O₃”, Bureau of Standards Journal of Research, Vol. 9, Washington, October 10, 1932, 825-832.
- [53] Gogotsi, Y.G., Lavrenko, V.A., Corrosion of High-Performance Ceramics, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1992.
- [54] Iqbal Zafar, Z., Tariq Mohmood, A., Mohammad, A., Mohammad Amin, A., Effect of Hydrochloric Acid on Leaching Behaviour of Calcareous Phosphorites, Iran J.Chem.Chem.Eng. Vol.25,No.2,2006.

ÖZGEÇMİŞ

1993 Antalya doğumlu olan Fulden Doğrul, ilk, orta ve lise eğitimini Antalya'da tamamlamıştır. 2011 yılında Antalya Özel Akev Kolejinden mezun olmuş ve aynı yıl Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünü kazanarak üniversite eğitime başlamıştır. 2015 yılında bu bölümü bitirerek mühendis ünvanı almış ve aynı yıl Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim dalında yüksek lisans yapmaya hak kazanmıştır. Halen bu bölümde yüksek lisans eğitimine devam etmektedir.