

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DİNAMİK / TERMOKİMYASAL YÖNTEMLE
BOR KARBÜR (B₄C) SERAMİK TOZU ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sinan BAKAN

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ali Osman KURT

Ocak 2020

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DİNAMİK / TERMOKİMYASAL YÖNTEMLE
BOR KARBÜR (B₄C) SERAMİK TOZU ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sinan BAKAN

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 24/01/2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.



Prof. Dr.
Ramazan YILMAZ
Jüri Başkanı



Prof. Dr.
Ali Osman KURT
Üye



Doç. Dr.
A.Şükran DEMİRKIRAN
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.

Sinan BAKAN

24.01.2020

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden, aynı titizlikte beni yönlendiren değerli danışman hocam Prof. Dr. Ali Osman KURT'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarında bana ayrıca, desteğini ve yardımlarını esirgemeyen değerli saygıdeğer Doç. Dr. A. Şükran DEMİRKİRAN hocama, arkadaşlarım Doktora öğrencileri Hamza BOUSSEBHA ve Betül ÖZDEMİR'e, toz analiz ve faz tanımlama bölümündeki yardımlarından dolayı Öğr.Gör. Fuat KAYIŞ'a ve Tekniker Murat KAZANCI'ya, öğrenim hayatım boyunca benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen ailemin tüm fertlerine sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

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. Endüstriyel Seramikler.....	5
2.2.1. Oksitler.....	5
2.2.2. Nitrürler.....	6
2.2.3. Borürler.....	6
2.2.4. Silisidler.....	7
2.2.5. Karbürler.....	7
BÖLÜM 3.	
BOR KARBÜRÜN ÖZELLİKLERİ VE KULLANIM ALANLARI.....	9
3.1. Bor Karbür.....	9
3.2. Kristal Kafes Yapısı.....	11
3.3. Fiziksel Özellikleri.....	13

3.4. Kimyasal Özellikleri.....	14
3.5. Mekanik Özellikleri.....	15
3.6. Elektriksel Özellikleri.....	17
3.7. Nükleer Özellikleri.....	18
3.8. Kullanım Alanları.....	18
BÖLÜM 4.	
BOR KARBÜR TOZ ÜRETİM YÖNTEMLERİ.....	20
4.1. Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi.....	20
4.2. Magnezyotermik Redüksiyon Yöntemi ile Bor Karbür Tozu Sentezleme.....	21
4.2.1. Mekanik alaşımlama ile bor karbür tozu üretimi.....	24
4.2.2. Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi ile bor karbür tozu üretimi.....	25
4.3. Sol-Gel Yöntemiyle Bor Karbür Tozu Üretimi.....	26
4.4. Karbotermal İndirgeme Yöntemiyle Bor Karbür Üretimi.....	27
4.4.1. Ark fırınlarında B ₄ C üretimi.....	27
4.4.2. Acheson tipi B ₄ C tozu üretimi.....	28
BÖLÜM 5.	
MATERYAL VE YÖNTEM.....	30
5.1. Kullanılan Hammaddeler.....	30
5.2. Dinamik Sistem.....	35
5.2.1. Karışımın hazırlanması.....	37
5.2.2. Granül hazırlama işlemi.....	37
5.2.2.1. Manual olarak granülleme.....	37
5.2.2.2. Cihaz ile granülleme işlemi.....	38
5.3. Mekanik Öğütme.....	38
5.4. Karakterizasyon İşlemleri.....	39
5.4.1. X-ışınları difraksiyon analizi (XRD).....	39
5.4.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	39
5.4.3. Alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM).....	40

BÖLÜM 6.	
BULGULAR VE TARTIŞMA.....	41
6.1. Teorik Çalışma ve Termodinamik Modelleme.....	41
6.2. Çekirdekleştirici Etkisi.....	45
6.3. Granül Hazırlamadaki Devir Sayısının Etkisi.....	47
6.4. Reaksiyon Süresinin Etkisi.....	51
6.5. Reaksiyon Sıcaklık Rejiminin Etkisi.....	52
6.6. KTİ-DKTİ Prosesinin Karşılaştırılması.....	54
6.7. Katkı İlavelerinin Etkisi.....	55
6.8. Başlangıç Hammadde Boyutunun Etkisi.....	58
BÖLÜM 7.	
GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	64
7.1. Genel Sonuçlar.....	64
7.2. Öneriler.....	65
KAYNAKLAR.....	66
ÖZGEÇMİŞ.....	70

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

B ₄ C	: Bor karbür
Ar	: Argon
B	: Bor
B ₂ O ₃	: Bor oksit
C	: Karbon
CaCO ₃	: Kalsiyum karbonat
CVD	: Kimyasal buhar biriktirme
DKTİ	: Dinamik/ karbotermal indirgeme
FESEM	: Alan taramalı elektron mikroskobu
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SiC	: Silisyum karbür
SiO ₂	: Silisyum dioksit
XRD	: X-ışınları difraksiyon analizi

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1	B-C ikili denge diyagramı.....	10
Şekil 3.2	Rombohedral B ₄ C birim hücre yapısı.....	13
Şekil 4.1.	CVD biriktirme sırasında gerçekleşen adımlar.....	21
Şekil 5.1.	Bor oksit tozu SEM görüntüsü.....	30
Şekil 5.2.	Karbon karası SEM görüntüsü.....	31
Şekil 5.3.	Kullanılan kalsiyum karbonat tozu.....	31
Şekil 5.4.	Kullanılan silisyum oksit tozu.....	32
Şekil 5.5.	Kullanılan bor karbür tozu.....	32
Şekil 5.6.	Kullanılan argon gazı.....	33
Şekil 5.7.	Kullanılan refrakter esaslı (grafit) reaktör.....	34
Şekil 5.8.	Kullanılan döner tip tüp fırın.....	34
Şekil 5.9.	DKTİ prosesinde B ₄ C toz üretim işlemlerinin iş akış şeması.....	36
Şekil 5.10.	DKTİ prosesinde B ₄ C tozu üretim aşamalarının şematik gösterimi, (1) Hammadde karışımı, (2) Bağlayıcı ilavesi, (3) Granülleme işlemi, (4) Eleme işlemi, (5) Granüllerin şarjı, (6) DKTİ işlemleri, (7)Hafif öğütme, (8) Nihai ürün.....	36
Şekil 5.11.	Kullanılan karbon karası (a) ve bor oksit (b).....	37
Şekil 5.12.	Hazırlanan granüller.....	38
Şekil 5.13.	Kullanılan mekanik öğütme cihazı.....	39
Şekil 6.1.	Başlangıç hammaddeleri 2B ₂ O ₃ +7C olan granülün 1 mol Ar gazı altında mol-sıcaklık grafiği.....	42
Şekil 6.2.	Başlangıç hammaddeleri 3B ₂ O ₃ +6C ve çok az çekirdekleştirici kullanılan granülün 1 mol Ar gazı altındaki mol-sıcaklık grafiği.....	43

Şekil 6.3.	Başlangıç hammaddeleri $3B_2O_3+6C$ ve çok az çekirdekleştirici içeren karışıma ağ %10 $CaCO_3$ katkı ilavesi kullanılan granülün 1 mol Ar gazı altındaki mol- sıcaklık grafiği.....	44
Şekil 6.4.	Başlangıç hammaddeleri $3B_2O_3+6C$ ve çok az çekirdekleştirici içeren karışıma ağ %10 SiO_2 katkı ilavesi kullanılan granülün 1 mol Ar gazı altındaki mol sıcaklık grafiği.....	45
Şekil 6.5.	Çekirdekleştirici miktarının reaksiyon dönüşümüne etkisi.....	46
Şekil 6.6.	a) çekirdekleştirici miktarı 0,03 mol B_4C içeren b) çekirdekleştirici miktarı 0,15 mol B_4C içeren granüllerin $1500^\circ C$ 'de 4dv/dk dönme hızında reaksiyon sonucu elde edilen ürünlere ait SEM görüntüsü.....	47
Şekil 6.7.	2000, 4000 ve 6000 dv/dk ile hazırlanmış granüllerden elde edilen ürünlerin XRD analiz sonuçları.....	48
Şekil 6.8.	Manual ve 4000 dv/dk ile hazırlanmış granüllerden elde edilen ürünlerin XRD analiz sonuçları.....	49
Şekil 6.9.	a)2000 dv/dk b)4000 dv/dk ve c) 6000 dv/dk dönme hızı ile hazırlanan granüllerin $1500^\circ C$ 'de 60 dakika süreyle, 4 dv/dk döndürülerek reaksiyona sokulması sonucu elde edilen ürünlerin SEM görüntüsü.....	50
Şekil 6.10.	$1500^\circ C$ 'de 30 ve 60 dk reaksiyon süresince elde edilen ürünlere ait XRD paterni.....	51
Şekil 6.11.	a) $1500^\circ C$ 'de 30 dk, b) $1500^\circ C$ 'de 60 dk reaksiyon sonrası elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri.....	52
Şekil 6.12.	Kademeli ve doğrudan ısıtma ile DKTİ prosesinde elde edilen ürünlere ait XRD paterni.....	53
Şekil 6.13.	$1200^\circ C$ 'de 30 dk ve $1500^\circ C$ 'de 30 dk kademeli ısıtma (a), $1500^\circ C$ 'e doğrudan ısıtma ile (b), 4 dv/dk dönme hızında, 1L/dk Ar atmosferi altında reaksiyon sonucu elde edilen ürünlerinin SEM görüntüleri.....	54
Şekil 6.14.	Reaksiyonun statik ve dinamik olduğu durumlardaki ürünlere ait XRD paterni.....	55

Şekil 6.15.	Ağ %5 SiC ve SiO ₂ katkıları içeren granüllerden elde edilmiş ürünlere ait XRD paternleri.....	56
Şekil 6.16.	Ağ %10 CaCO ₃ ve SiO ₂ katkıları içeren granüllerden elde edilmiş ürünlere ait XRD paternleri.....	58
Şekil 6.17.	Kullanılan bor oksit tozunun öğütülmeden önceki tane boyutuna dair SEM görüntüsü (a), öğütme sonrasına dair SEM görüntüsü (b).....	59
Şekil 6.18.	Farklı reçeteler ile hazırlanan karışımlardan elde edilen ürünlere ait XRD sonuçları.....	59
Şekil 6.19.	Üç farklı bileşimde hazırlanan C/B ₂ O ₃ oranı (a)3,5, (b)2,4 ve (c) 2 olan karışımlardan elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri.....	60
Şekil 6.20.	Şekil 6.19-c'de C/B ₂ O ₃ oranı 2 olan reçeteye ait ürünün resimde görülen seçili bölgesinin (a) 10.000X büyütme ve (b) 100.000X büyütmede alınmış FESEM görüntüleri.....	61
Şekil 6.21.	B ₄ C tozu üretiminde DKTİ prosesinin, ticari yöntem olan elektrik ark sistemi İş Akış Çizelgesi açısından karşılaştırılması.....	62
Şekil 6.22.	DKTİ prosesi ve ticari yöntem olan elektrik ark sistemi ile üretilen B ₄ C tozlarına ait FESEM görüntüleri.....	68

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Seramik malzemelerin sınıflandırılması.....	4
Tablo 2.2. Geleneksel ve ileri teknoloji seramiklerinin karşılaştırılması.....	7
Tablo 2.3. Seramiklerin işlem fonksiyonlarına göre sınıflandırılması.....	8
Tablo 3.1. Bazı aşındırıcıların sertlik değerleri.....	10
Tablo 3.2. Bor karbürün genel özellikleri.....	11
Tablo 3.3. Bor karbürün mekanik özellik değerleri.....	17
Tablo 6.1. B ₄ C tozu üretiminde DKTİ prosesinin, ticari yöntem olan elektrik ark sistemi ile mukayesesi.....	62

ÖZET

Anahtar kelimeler: Bor karbür, B₄C, DKTİ, seramik toz üretimi.

İleri teknoloji seramikleri arasında yer alan bor karbür'ün (B₄C) toz formunda üretimi için birçok yöntem mevcuttur ve her yöntem, üretilen malzemenin karakteristiği bakımından ve yöntemin maliyeti yönünden farklılıklar içerir. B₄C tozlarının endüstriyel ölçekte üretim yönteminin temeli karbotermal indirgeme (KTİ) sürecine dayanır. Bu teknik daha sonra geliştirilmiş ve tekniğe etkinlik kazandıran ve elde edilen ürünün / tozların kalitesini de arttıran yeni bir metot, dinamik KTİ (DKTİ) metodu ortaya konulmuştur (Patent no: TR 2011 02804 B). Söz konusu yenilikçi metot ile nitrür esaslı teknik seramik tozlarının üretimi araştırılmış ancak karbür esaslı seramik toz elde edilebilirliği ile ilgili sistematik bir çalışma henüz ortaya konulmamıştır. Bu tez çalışması ile söz konusu yenilikçi toz üretim metodunun (DKTİ metodunun) B₄C tozunun sentezi açısından etkinliği araştırılmıştır.

Çalışmada başlangıç hammaddeleri olarak bor oksit (B₂O₃), karbon karası ve bazı minör katkı ilaveleri kullanılmıştır. Uygun stokiometride hammaddelerden karışımlar hazırlanmış ve DKTİ süreci ile B₄C'e dönüşümleri incelenmiştir. Katkı ilavesi olarak silisyum karbür (SiC), silisyum dioksit (SiO₂) ve kalsiyum karbonat (CaCO₃) kullanılarak nihai ürün (toz) özelliklerine ve DKTİ sürecine olan etkileri incelenmiştir. Ayrıca başlangıç hammaddelerinin içerisine çekirdekleştirici olarak küçük miktarlarda B₄C tozları da ilave edilmiştir. Kullanılan hammaddeler / tozlar manuel veya cihazla karıştırılarak granül haline getirilmiştir. Hazırlanan granüller DKTİ sisteminde argon gazı atmosferi altında reaksiyona tabi tutulmuş ve elde edilen ürünlerin analizleri yapılmıştır. Başlangıç bor oksit toz boyutu, katkı ilaveleri ve miktarları, karışım reçetesi, granül hazırlama aşamasında granülatörün hızı gibi ön işlemler ile DKTİ sürecinde reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi, sistemin statikliği ve dinamikliği ile ısıtma rejimi test parametrelerinin elde edilen ürün niteliklerine olan etkileri incelenmiştir.

Bu çalışmada tane boyutu ortalama 160 µm olan B₂O₃ başlangıç tozları mekanik öğütme ile yaklaşık 8 – 10 µm boyuta getirilmiş ve 0,03 mol ticari B₄C tozu ilavesi ile C/B₂O₃ mol oranı 2 olacak şekilde karbon karası kullanılarak 4000 dv/dk dönme hızında karıştırılıp milimetrik boyutta granüller üretilmiştir. Sonrasında bu granüller 1500°C'de 1 saat süre ile 4 dv/dk'lık reaktör dönme hızında ve 1 L/dk Ar-gazı akışı altında DKTİ işlemine tabi tutulmuş ve mikron ve mikronaltı boyutlarda B₄C tozları elde edilmiştir. Elde edilen ürün %98'in üzerinde B₄C olup dönüşüm verimi ise %90'in üzerinde bulunmuştur. Bu değerler literatürde bir ilk olup sistemin patent müracaatı yapılmıştır (Patent başvuru no: 2019-GE-596299).

SYNTHESIS OF BORON CARBIDE (B₄C) POWDER VIA DYNAMIC / THERMOCHEMICAL METHOD

SUMMARY

Keywords: Boron carbide, B₄C, DCR, submicron powder synthesis.

There are many methods for the production of boron carbide (B₄C) in powder form. Each method contains differences in terms of the characteristics of the material produced and the cost of the method. Commercially, carbothermal reduction (CR) has been the method preferably used for the B₄C powder production. Dynamic Carbothermal Reduction (DCR) is a new method, patented as “Advanced Technical Ceramics' Powder Synthesis via Rotating Tube Furnace in a Controlled Atmosphere” (Patent No: TR 2011 02804 B, 2011). This method was deemed successful in synthesizing nitride based ceramic powders, nevertheless, a study which investigate its efficiency in obtaining carbide based ceramic powders has not been carried out yet. Therefore, this thesis focuses on the optimization of DCR method with the possibility of synthesizing B₄C powders.

In the study, boron oxide (B₂O₃), carbon black and some minor additives were used as starting raw materials. Mixtures from raw materials were prepared in appropriate stoichiometry and their conversion to B₄C by DCR process was examined. As an additive, silicon carbide (SiC), silicon dioxide (SiO₂) and calcium carbonate (CaCO₃) were used and their effects on final product (powder) properties and on the DCR process were investigated. In addition, small amounts of B₄C powders were added to the starting materials as nucleates. The raw materials / powders used were mixed and granulated manually or using a device. The prepared granules were reacted under argon gas atmosphere in the DCR system and the products obtained were analysed. The effects of pretreatments (such as initial boron oxide powder size, additives and their quantities, recipes used, and the speed of the granulator in the granule preparation) and DCR processes (such as reaction duration and temperature, static or dynamic of the system and the heating regime) on the obtained product properties were examined.

In this study, B₂O₃ starting powders having average grain size of 160 μm have been brought to about 8 - 10 μm in size by mechanical grinding. With the addition of 0.03 mol commercial B₄C powder in the mixture of carbon and boron oxide (with C / B₂O₃ mole ratio of 2) was mixed with a rotational speed of 4000 rpm and millimeter size granules were produced. Afterwards, these granules were subjected to DCR process at 1500°C for 1 hour at a reactor rotation speed of 4 rpm under 1 L/min Ar-gas flow yielding B₄C powders in micron and submicron size range. The product obtained is over 98% B₄C and its conversion efficiency was over 90%. These values are the first in the literature and patent application of the system has been made (Patent application nu: 2019-GE-596299).

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Ülkemizin geleceği bakımından bugün çok ciddi bir değer taşıyan ve önemli zenginlik kaynaklarımızdan biri olan bor madenleri teknolojik değer oluşturma adına özel yere sahiptir. Bor stratejik öneme sahip bir madendir ve borun hammaddesini oluşturan minerallerin çok büyük bölümü ülkemizin toprakları içerisinde yer almaktadır. Bor mineralleri özel kimyasal yapıları nedeniyle hammadde, rafine ürün ve nihai ürün şeklinde büyük çoğunluğunda alternatif olmak üzere 250'yi aşkın kullanım alanı mevcuttur. Dünya genelinde 4 milyar ton bor rezervi bulunmaktadır. Türkiye'nin rezervi yaklaşık 3,5 milyar tondur. Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü tarafından yapılan arama ve rezerv tespit çalışmalarlarıyla Türkiye'nin dünya toplam bor rezervlerinin yüzde 72'sine sahip olduğu belirlenmiştir. Bu stratejik öneme sahip malzemenin yalnızca hammadde olarak değil, işlenerek katma değer kazandırılmış ara ve son ürünler olarak geliştirilmesi, üretilmesi ve pazarlanması, ülkemiz için önemli bir ekonomik değer oluşturacaktır.

Son yıllarda adını duyurarak toplumumuzla tanışan bor madenleri, tespit edilebildiği kadarıyla 4000 yıl öncesinden beri bilinmekteydi. Elde edilen verilere göre bor madeni ilk önce Tibet'te kullanılmaya başlanmıştır. Daha sonra Sümerler ve Hititler bu elementi altın ve gümüş işçiliğinde, Eski Mısırlılar ise mumyalama işlerinde, Romalılar cam yapımında, eski Yunanlar temizlikte, Araplar da ilaç yapımında kullanmışlardır. Bor madeni sanıldığı gibi yeni bulunan, yeni keşfedilen bir element değildir. Bugün, dünya ölçüsünde bilimsel ve teknolojik gelişmelerin getirdiği çağdaş uygulamalara baktığımızda bor ürünlerinin tekstil elyaflarından, camlara, nükleer uygulamalardan yeni ve ileri miknatıslara hatta gübrelere kadar çok büyük bir yelpazede kullanıldığı görülmektedir. Bor mineralleri ilave edildikleri malzemelerin katma değerlerini büyük oranda yükseltmekte ve bu nedenle "sanayinin tuzu" olarak adlandırılmaktadır. Gelişen teknolojiler bor kullanımını ve bor mineraline olan

bağımlılığı artırmaktadır. Gelişen üretim teknolojileri ve değişik tüketim alışkanlıkları bor kullanımının yeni ve değişik alanlarda artmasına yol açmıştır. Yakıt pilleri, düz panel ekran üretimi gibi alanlar bunlardan birkaçıdır. Sürdürülebilir enerji tüketiminin artması paralelinde güneş enerjisi ve rüzgâr enerjisi sistemlerinde de bor kullanımı artırmıştır. Ayrıca, enerji alanındaki diğer araştırmalar da dikkate alındığında bor ürünlerinin enerji sorununa çözüm üretilmesinde de önemli bir potansiyele sahip olduğu görülmektedir. Bu bakımdan, bor mineralinden hammadde girdisi olarak başlayan uygulama ve etkinlikler pek çok sektör ve teknoloji alanını yakından ve doğrudan ilgilendiren bir “teknolojik-ekonomik” unsur haline gelmiştir.

Mevcut kaynakların en iyi şekilde kullanımı, kaynakların atıl durumda bırakılmaması ve bilinmeyen kaynakların belirlenerek üretilmesiyle ülke sanayinin gelişmesine hız verilmesi gerektiği tartışılmaz bir gerçektir. Şayet bir ülke kendi kaynaklarının yurtiçinde işlenmesine yönelik politikalar geliştirip uygulayamıyorsa, bu ülke sanayileşmiş ülkelere ucuz hammadde sağlar. Diğer bir deyimle ülke zenginlikleri gerçek değerlerinin çok altında yurtdışına aktarılır.

Bu kapsamda bu tez çalışmasına konu olan tez projesinde boroksit (B_2O_3), karbon karası (C), çekirdekletiriciler, katı formda minör katkı ilaveleri gibi başlangıç malzemeleri (reaktanları) kullanılarak katma değeri bu başlangıç malzemelerine kıyasla çok daha yüksek olan, özellikle savunma sanayii, uzay, enerji, otomotiv ve makine-imalat teknolojileri için stratejik ürün niteliğindeki bor karbür (B_4C) tozunun yenilikçi bir üretim teknolojisi ile ekonomik olarak yüksek kalitede üretilmesi / üretilebilirliği ve üretim parametreleri araştırılmıştır.

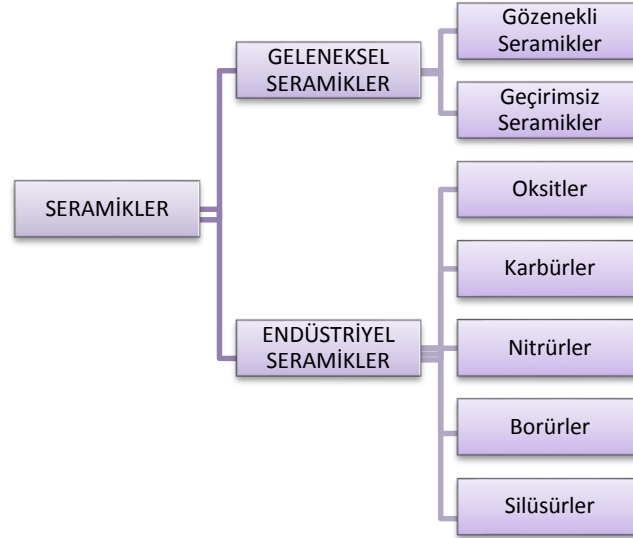
BÖLÜM 2. SERAMİKLER

Sanat dalları ve bilim arasında en yaygın olanlardan biride seramiktir. Kendi varlığını başlıca kimya, teknoloji, malzeme ve mühendislik gibi bilim dalları ve bazı sanat kolları ile etkileşim içerisinde sürdürmektedir ve gelişimine devam etmektedir. Etimolojik açıdan incelendiğinde kökeninin Yunanca Keramos kelimesinden türediği ve İngilizceye “Ceramic”, Almancaya “Keramik”, Fransızcaya “Ceramique”, Türkçeye ise Fransız dilinden “Seramik” biçiminde geçtiği tespit edilmiştir (Hacızade, 2014).

Seramik terminolojide tanımlanması ve kelime anlamı açıklamalarında, Türkçe yazılı kaynaklarda farklı durumlarla karşılaşılmıştır. Kaynakların bir kısmı bu kelimenin ‘pişirilmiş kil mamülü’, kimisi keramos tabirinin ‘boynuz’ manasına geldiğini ve bunun da boynuz gibi sertleştirilen topraktan yapılmış şeylerin ifadesi olarak zikretmektedir. Bazıları keramos sözcüğünün ‘kil, killi toprak, çömlekçi toprağı ve topraktan yapılmış kap’ anlamına geldiğini, bazıları Sanskritce “yakmak-pişirmek” anlamlı bir kökten geldiğini yazmaktadır. Diğer araştırmacılar ise “kilden yapılmış ve pişirilmiş her tür eşyanın genel adı seramiktir şeklinde nitelendirmeler yapmışlardır (Hacızade, 2014).

Mühendislik açısından bakıldığında seramik, inorganik hammaddelerin, farklı yollar ile biçimlendirildikten sonra sırlanarak veya sırlanmayarak sertleştirilip dayanıklılık kazanmasına varacak kadar pişirilmesi bilimi ve teknolojisidir. Farklı bir tanım yapılmak gerekirse seramik, metal olmayan elementlerle, metal veya yarı metal olan elementlerin birbirlerine birinci dereceden iyonik, kovalent ya da iyonik/kovalent olarak bağlanması sonucunda elde edilen inorganik bileşiklerdir (Doğrul, 2018). Seramikler başlıca; geleneksel ve endüstriyel seramikler olarak iki temel kategoride incelenir.

Tablo 2.1. Seramik malzemelerin sınıflandırılması.



2.1. Geleneksel Seramikler

Seramik insanlığın kullandığı en eski gereçlerden bir tanesidir. İlk zamanlarda çamurun şekillendirilmesi ve yakılması ile elde edilmiştir, yüzyıllar boyunca, özellikle kab-kacak yapımında seramiğin birçok üstün niteliğinden yararlanılmıştır. Hammaddesi doğadan temin edilen geleneksel seramikler fazlaca hammadde kaynağı, kolay işlenebilme, basit imalat, nispeten düşük maliyet, kullanma rahatlığı ve benzeri nedenler ile sertliği, sıcağa dayanıklılığının kırılma yanındaki olumlu etkileri kullanım alanlarını önemli kılmaktadır.

Seramik çamuru olarak adlandırılan seramik maselerinin ortak ana malzemesi ve plastikleştirici, birleştirici öğeleri kildir. Seramik çamuru, şartlara bağlı olarak, ıslatıcılar, karıştırıcılar ya da öğütücü değirmenlerde, malzemelerin ıslak biçimde karıştırılmasıyla elde edilir. Suyun fazlası, vakumlu pres yardımıyla, kimi zamanlar da kısmi kurutmaya tabi tutularak giderilir. Bu şekilde hazırlanan maseler, ya dökümlerde sıvı ya da barbotin olarak işlenir. Aynı şekilde preste az nemlendirilerek basılabilir veya plastik çamur kıvamında kullanılabilir. Şekillendirilme ve sonrasında kurutulan parçalar, yine duruma göre süreksiz ya da sürekli fırınlarda pişirilir. Alışlagelen günlük hayatta gördüğümüz çanak-çömlekler ve seramik parçaları, çoğunlukla açıkta ve alevlerin etkisinde kalarak pişirimleri gerçekleştirilir. Buna

karşılık ince çanak çömlekler, fayanslar ve porselenler, örtülü olarak, yani kasetler içinde fırına yerleştirilerek pişirilir (Özdemir, 2006).

2.2. Endüstriyel Seramikler

Teknik seramikler veya bir diğer ismi “ileri teknoloji seramikleri” de olan endüstriyel seramikler; geleneksel seramik malzemelerden, üretim yöntemi, mikroyapı ve özellik bakımından değişiklik gösterirler. Geleneksel seramikler doğal hammaddeler kullanılarak üretilirken, ileri teknoloji seramiklerinin hammaddesi, doğal hammaddelerin işlem görmüş hali veya yapaylarıdır. İleri teknoloji seramiklerinin önemli diğer bir özelliği çok ince boyutlu tozlardan üretilmeleridir. 1 µm veya daha düşük tane boyutlarında tozlar kullanılarak daha yoğun ve mukavim malzemelerin üretimi mümkün olmaktadır. İnce taneli seramik hammaddeleri kullanılarak nihai ürünlerin mekanik özellikleri daha da geliştirilebilmektedir (Palacı, 2001). Endüstriyel seramikler; oksitler, karbürler, nitrürler, borürler, silisidler gibi farklı gruplara ayrılabilir. Çoğunlukla bunlar kimyasal açıdan ikili bileşikler olan ve tozlardan sinterlenerek elde edilen ürünlerdir (Özdemir, 2006).

İleri teknoloji seramiklerinin teknik uygulama alanları oldukça kapsamlıdır. Birden fazla işlevselliğe sahip endüstriyel seramiklere fonksiyonel seramikler olarak adlandırılır. Kullanım amaçlarına göre elektriksel, ısı, kimyasal, opto-elektronik, biyolojik, mekanik, manyetik, optik, nükleer özellikleri geliştirilmiş olan seramiklerin sınıflandırıldığı grupta yer alırlar (Doğrul, 2018).

2.2.1. Oksitler

Oksit seramikler, yüksek sıcaklıklarda kullanılmaya müsait metallerin oksijenle yaptıkları bileşiklerdir. Birçok oksit seramik iyonik bağlı olup, iyonik bağlı malzemelerin genel karakteristiklerine sahiptir. Alümina (Al_2O_3), malzeme olarak en çok kullanılan ileri teknoloji oksit seramikleri arasındadır. Ayrıca, ileri teknoloji seramikleri için en çok kullanılan hammadde yine alüminadır. Hekzagonal sıkı düzende paketlenmiş yapıya sahip olan Al_2O_3 alüminyumun tek kararlı oksiti olup

korundum olarak adlandırılır. Tek kristal halinde alumina, kırmızı ve mavi renklerde Cr içeriyorsa yakut ve Co içeriyorsa safir olarak isimlendirilen mücevher kalitesinde de doğada bulunmaktadır. Seramik malzemelerin büyük bir kısmında ana faz olarak kullanılan alumina, yüksek ergime sıcaklığı, sertliği ve düşük ısıl iletkenlik gibi özellikleri nedeniyle mühendislik seramikleri içinde kendine önemli bir yer edinmiştir. Sert ve ateşe dayanıklı malzemeler için iyonik bağ yapısına sahip Al_2O_3 bu özellikleri ile tercih edilirken, yine ergime sıcaklığının yüksek olması, asidik kimyasal maddelere, asidik curufa karşı direncinin yüksek olması, korozyon, erozyon ve aşınmaya karşı dayanıklı olması, düşük termal genleşme katsayısına sahip olması (termal şoka dayanıklı olması), kırılma indisinin yüksek olması, yüksek sıcaklıkta iyonik iletkenliğe sahip olması gibi özellikleri ile de zirkonya (ZrO_2) kullanımı tercih sebebi olabilmektedir. Yüksek sıcaklıklarda yoğun magnezyanın (MgO), mineral asitlerine, asit gazlara ve rutubete karşı direnci yüksektir. Magnezyanın aynı zamanda nötr tuzlara karşı direnci de yüksektir ve oksitleyici atmosferde, alüminadan daha yüksek sıcaklıklarda kullanılabilir. Bu durumda sert ve ateşe dayanıklı refrakter malzemelerde MgO 'in kullanımında mümkündür. Diğer oksit malzemelere örnek olarak, ferroelektrik özellikleri ile $BaTiO_3$ ve $SiTiO_3$, manyetik ferritik olarak Fe_3O_4 , nükleer enerji yakıtları için UO_2 , süperiletkenlik özelliği ile Ba_2YCuO_7 , piezoelektrik uygulamalarında $PbZrO_5$ gibi malzemeler sayılabilir.

2.2.2. Nitrürler

1970'lerin başından itibaren termomekanik seramiklerin motorların ateşleme donanım parçaları, özellikle de kovalent bağ yapısına sahip silisyum nitrür (Si_3N_4), $SiAlON$ ve bor nitrür (BN) bileşiklerinin gelişimine tanık olunmuştur. Örnek olarak diğer nitrür esaslı teknolojik seramik malzemeler TiN , ZrN , AlN , $AlON$ ve benzeri seramikler sayılabilir (Doğrul, 2018).

2.2.3. Borürler

Bu grupta kovalent bağ yapısına sahip iletkenliği yüksek olan lantan hekza-borür (LaB_6) elektron mikroskopunda filaman olarak kullanılan zirkonyum di-borür (ZrB_2)

sayılabilir. Borür esaslı başkaca ileri teknik seramik malzemeler için TiB_2 , HfB_2 , TaB_2 ve benzerleri sayılabilir. Sentetik olarak elde edilen bu malzemeler genellikle yüksek sıcaklık reaksiyonu sonrası elde edilen ürünlerdir (Doğrul, 2018).

2.2.4. Silisidler

Bu grup için korozyona karşı yüksek direnç gösteren malzeme olarak molibden disilid ($MoSi_2$) örnek verilebilir (Doğrul, 2018).

2.2.5. Karbürler

Bu grupta, kovalent bağ yapısına sahip silisyum karbür (SiC), bor karbür (B_4C) ve tungsten karbür (WC) malzemeler sayılabilir. WC kesme takımları için, ateşe dayanıklı ve aşındırıcı malzeme olarak SiC ve B_4C malzemeleri kullanılmaktadır. Bu grupta yer alan başkaca karbürler ZrC ve TiC sayılabilir. Endüstriyel seramikler içerisinde yüksek ergime sıcaklığı, düşük özgül ağırlık, mükemmel sertlik, olağanüstü kimyasal kararlılık ve yüksek termal nötron emme kapasitesinin yanı sıra yüksek sıcaklıklarda mükemmel özellikleri nedeniyle gelişmiş karbürler, özellikle de bor karbür (B_4C) malzemesine artan bir talep vardır. Çok farklı uygulama alanları olabildiği gibi başlıca havacılık sektörü, askeri uygulamalar, aşındırıcılar, elektronik ve nükleer endüstrilerdeki çok yönlü ileri uygulamalar için B_4C değerli bir adaydır. Birçok açıdan üstün özelliklere B_4C 'nin hammadde olarak (toz formunda) ve yüksek safiyette, mikron ve mikronaltı parçacık boyutlarında üretimi bu tez çalışmasının konusunu oluşturmaktadır.

Tablo 2.2. Geleneksel ve ileri teknoloji seramiklerinin karşılaştırılması (Dağaşan, 2016).

	GELENEKSEL SERAMİKLER	İLERİ TEKNOLOJİ SERAMİKLERİ
HAMMADDE	Doğal hammaddeler (Kil, Kuvars, Feldspat vb...)	Yapay Hammaddeler (Al_2O_3 , SiC , Si_3N_4 , B_4C , ZrO_2 , TiB_2 , $MoSi_2$ vb...)
ŞEKİLLENDİRME	Slip Döküm	İzostatik Pres, Ekstrüzyon
SİNERLEME		Yüksek sıcaklıkta sinterleme işlemi yapılır.
ÜRÜNLER	Porselen eşya, Tuğla, Kiremit	Türbin kanadı, Nükleer yakıtlar
MİKROYAPI	Çok fazlı ve kaba taneli yapı Optik Mikroskopla inceleme	Tek veya iki fazlı ve ince taneli yapı SEM, TEM ile inceleme
MALİYET	Ucuz	Pahalı

Tablo 2.3. Seramiklerin İşlem Fonksiyonlarına Göre Sınıflandırılması (Dağaşan, 2016).

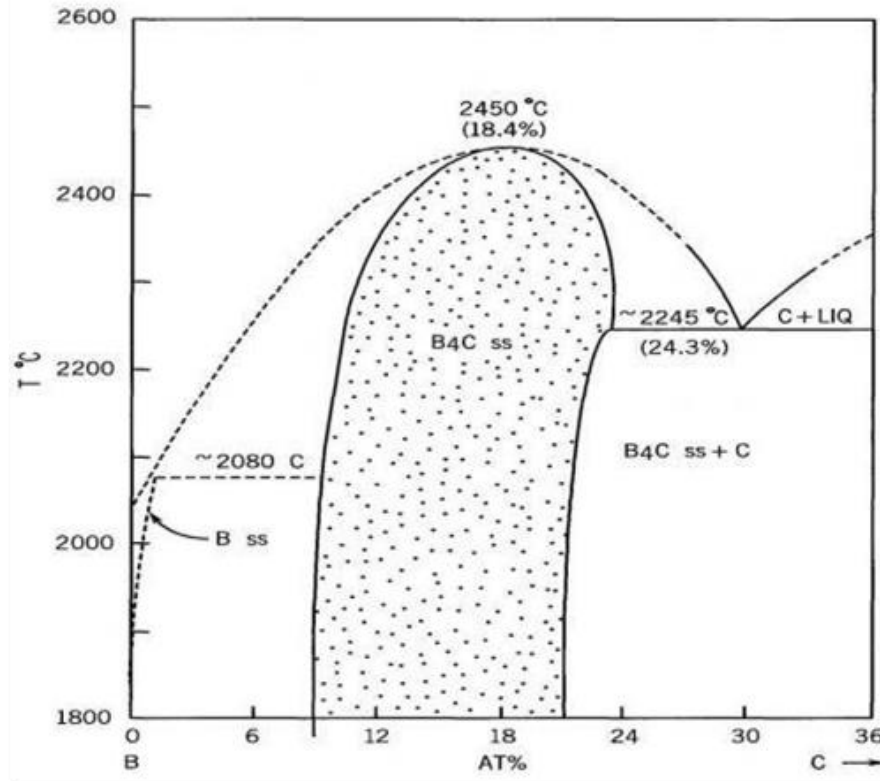
FONKSİYON	SINIF	BİLEŞİM
ELEKTRİKSEL	Yalıtkan	Al ₂ O ₃ , MgO, Porselen
	Ferroelektrik	BaTiO ₃ , SiTiO ₃
	Piezoelektrik	PbZrO ₅ .TiO ₅ .5O ₃
	Hızlı İyon İletken	β- Al ₂ O ₃ dop ZrO ₂
	Süper İletkenler	Ba ₂ YCu ₃ O ₇
MANYETİK	Yumuşak Ferritler	MnO.4ZnO.6Fe ₂ O ₄
	Sert Ferritler	BaF ₁₂ O ₁₉ , SrF ₁₂ O ₁₉
NÜKLEER	Yakıt	UO ₂ , UO ₂ .PuO ₂
	Kaplama - Koruma	SiC, B ₄ C
OPTİK	Geçirgen Zarf	Al ₂ O ₃ , MgAl ₂ O ₄
	Işık Hafızaları	dop PbZrO ₅ .TiO ₅ .5O ₃
	Renkler	dop ZrSiO ₄ , dop ZrO ₂ dop Al ₂ O ₃
MEKANİK	Yapısal Refrakter	Al ₂ O ₃ , MgO, Si ₃ N ₄ , SiC
	Aşınma Direnci	Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , Si ₃ N ₄ , SiC
	Kesme	Toklaştırılmış Al ₂ O ₃ TiC, Si ₃ N ₄ , ZnO SiAlON
	Aşındırıcı	Al ₂ O ₃ , SiC, ZrO ₂
	İnşaat	CaO, Al ₂ O ₃ , SiO ₂
ISIL	Yalıtım	Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , SiO ₂
	Radyatör	ZrO ₂ , TiO ₂
KİMYASAL	Gaz Algılayıcılar	ZnO, ZrO ₂ , SnO ₂ , Fe ₂ O ₃
	Kataliz Taşıyıcı	Kordiyerit, Al ₂ O ₃
	Elektrot	TiO ₂ , TiB ₂ , SnO ₂ , ZnO
	Filtre	Al ₂ O ₃ , SiO ₂
	Kaplamalar	NaO, CaO, Al ₂ O ₃
BİYOLOJİK	Yapısal Protezler	Al ₂ O ₃ , Porselen
	Çimento	CaHPO ₄ .2H ₂ O

BÖLÜM 3. BOR KARBÜRÜN ÖZELLİKLERİ VE KULLANIM ALANLARI

3.1. Bor Karbür

İleri teknoloji seramikleri arasında önemli bir yere sahip olan bor karbür (B_4C) ilk defa metal borürleri içeren reaksiyonun bir ürünü olarak 1858'de fark edilmiştir. İlk araştırmacılar tarafından üretilen B_4C 'ün saflığı %75'ten daha azdı, ancak Ridgway (1933) tarafından karbotermik işleme %90 saflıkta kristalin B_4C yapısı 1933 yılında tanımlanmıştır. Fakat B_4C üzerine en yoğun araştırmalar, 1950 yılından itibaren yapılmaya başlamıştır (Alkan, 2008; Özer, 2014; Cengiz, 2016; Günay, 2017). Lipp (1966) 1965 yılında bor karbür üretimi, özellikleri ve uygulamalarının incelemelerini yaparak yayın yapmıştır. Spohn da (1933) ayrıca B_4C üretimi için sentez yollarından ve kullanım alanlarından bahsetmiştir.

B_4C , elmas ve kübik bor nitrürden sonra mohs skalasına göre dünyada bilinen en sert üçüncü malzemedir. Üretilabilirliği açısından ise en sert olanıdır. B_4C 'ün yapısında karbon atomlarının miktarı %8,8-20 arasında değişmektedir (Ergün, 2006; Alkan, 2008; Alp, 2011; Özer, 2014; Cengiz,2016; Günay, 2017).



Şekil 3.1. B-C ikili denge diyagramı (Güldaş, 2018).

Tablo 3.1. Bazı aşındırıcıların sertlik değerleri (Büyükuncu, 2000).

Malzeme	Knoop sertliği (100 gr), kg/mm ²
Safir (Alümina)	2000-2050
Tungsten Karbür	2050-2150
Silisyum Karbür	2150-2950
Bor Karbür	2900-3100
Kübik Bor Nitrür	4500-4600
Elmas	8000-8500

Piyasada ticari amaçla kullanılan B₄C bileşiminin 4:1 bor/karbon stokiometrisine tekabül eden B₄C yapısına yakın bir yapıda olması tercih edilmektedir (Alkan, 2008; Özer, 2014; Günay, 2017). Piyasada kullanılan ticari bor karbür, içerisinde ikinci bir faz olarak grafit/karbon içerir ve bu durum mukavemeti sınırlar. Mukavemeti sınırlayan bir diğer durum ise bor karbür içerisinde bulunan ince, uzun ve geniş formdaki lamel grafitlerdir ve bu da yüksek dayanımlı matrislerde düzensizliklere ve sonuç olarak gevrek yapıyı seramiklere yol açar (Büyükuncu, 2000).

Bor karbür, B-C ikili denge diyagramında en stabil bileşiklerden biri olup asit ve bazlar ile kolaylıkla tepkime vermezler. Bilinen diğer birçok karbür ve nitrürlerin erimeden doğrudan buharlaşma yoluyla bozulma eğilimi göstermektedir. Fakat B₄C 2450°C’de eriyerek sıvı faz oluşumu gösteren ender bileşiklerdendir (Günay, 2017). Bor karbür bileşiğinin yüksek ergime noktasına sahip olmasının nedeni içeriğinde yaklaşık %80 bor bulundurmasıdır (Cengiz, 2016).

Bor karbürün, düşük yoğunluk, çok yüksek mekanik iyi kimyasal dayanım ve nükleer özellikleri gibi avantajlarının yanı sıra düşük kırılma tokluğu ve yüksek yoğunluklu malzeme üretimi için sinterleme koşullarının çok zor olması gibi dezavantajları da bulunmaktadır (Öğünç, 2006).

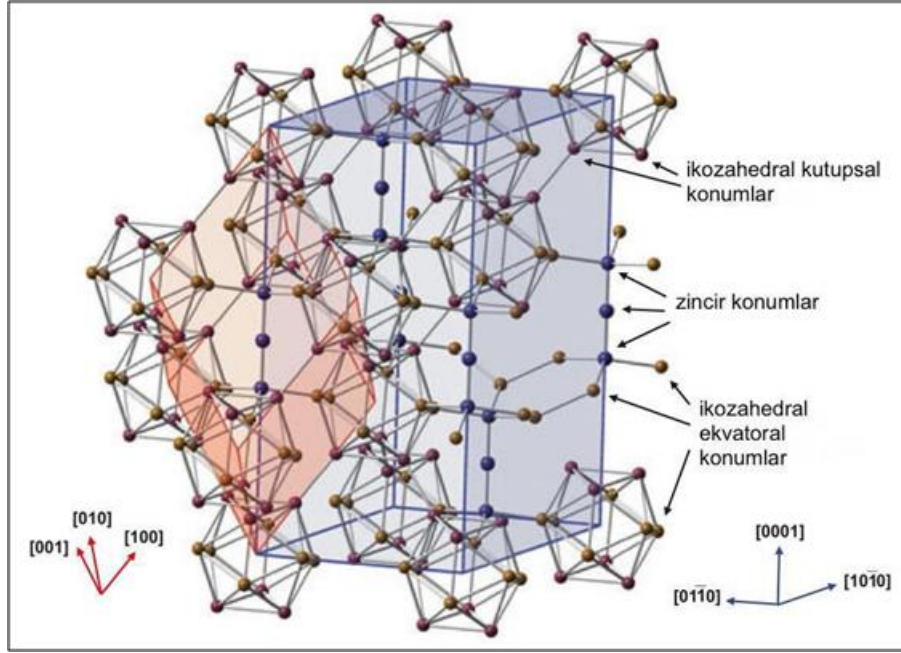
Tablo 3.2. Bor karbürün genel özellikleri.

Özellik	Birim	Değer
Renk	-	Siyah,parlak toz
Yoğunluk	g/cm ³	2,52
Ergime sıcaklığı	°C	2445
Kaynama sıcaklığı	°C	>3500
Kristal yapı	-	Rambohedral
Latis parametreleri	nm	a=0,561 b= - c=1,212
Molekül ağırlığı	Gr	(54,17-58,50) 55,26
Bor İçeriği	%	77,83-79,47
Spesifik Isı	J/mol.K	50,88
Oluşum Isısı (-ΔH)	kJ/mol.K	57,8±11,3
Sertlik (Knoop 100gr)	Kg/mm ²	2900-3580
Vickers mikrosertliği	GPa	31,5
Kırılma tokluğu	Mpa.m ^{-1/2}	2,9-3,2
Elastisite modülü	GPa	400-450
Kayma modülü	GPa	186,5
Eğme mukavemeti (25°C)	MPa	345
Çekme mukavemeti	MPa	155
Elektriksel İletkenlik (25 °C)	Siemens (S)	140
Termal İletkenlik	W/m °C	4,3
Elektriksel direnç (25 °C)	Ohm.cm ⁻¹	0,1-10

3.2. Kristal Kafes Yapısı

B₄C, ikozahedral yapıda ve yüksek oranda bor içeren bir malzemedir. B₄C’ün atomik kafes yapısı; R3m uzay grubunda rombohedral birim hücrenin sekiz köşesinde 12 atomlu ikozahedron kümeleri ve rombohedral yapının (111) eksenine doğrultusunda

üçlü atom zincirinden oluşan atom gruplarından oluşmaktadır (Emin, 1987; Yünlü, 2016). Her bir ikozahedron komşu diğer ikozahedro yapılarla bağlanarak rombohedral yapıyı oluşturur (Emin, 1987). İkozahedra içerisinde altı atomdan oluşan polar (p) ve ekvatarol (e) kısımlar bulunmaktadır (Tallant ve ark., 1991). İkozahedranın polar kısımlarındaki atomlar karşı ve/veya komşu ikozahedranın polar kısmında bulunan atomlar ile kendi aralarında kovalent bağ kurarlar. İkozahedranın ekvatarol kısmında bulunan ve çeşitli dizilimlerde bulunan bor-karbon zincirine sahip üçlü atom gruplarının uç kısımlarında bulunan atomlarla, kovalent bağ kurarak diğer ikozahedralar ile aralarında bağ oluşumunu sağlarlar (Emin 1987; Tallant ve ark.,1991; Mauri ve ark., 2001; Vast ve ark., 2009). Bu rombohedral R3m kafes yapısında (111) doğrultularında bulunan üçlü atom zinciri ile her birinde en az bir karbon atomu bulunduran ikozahedron yapı arasındaki bağ, interikozahedral kovalent bağ olarak adlandırılmaktadır (Lazzari ve ark., 1999). İkozadra bor-karbon yapısı; $B_{12-x}C_x$ ve üçlü atom zinciri (X-Y-Z) şeklinde oluşmakta ve bu yapı karbon konsantrasyonuna göre değişmektedir (Mauri ve ark., 2001). İkozahedra yapısı B_{12} veya $B_{11}C$ stokiometriye sahip olurken, ikozahedra yapıya bağlı olarak farklı kombinasyonlarda karbon ve bor atomlarının oluşturduğu üçlü zincir C-C-C, C-B-C ve/veya B-B-C şeklinde veya C-B-C, C-B-B ve/veya $B\Box B$ (\Box , boşluk) şeklinde oluşabilmektedir (Emin, 1987). Rombohedral B_4C kristal kafesinde, $B_{11}C$ ikozahedra ve üçlü C-B-C zincir yapısı ile bor-karbon atom konfigürasyonları içerisinde en kararlı yapı olarak kabul edilmektedir (Çiçek ve Karahmet, 2018).



Şekil 3.2. Rombohedral B₄C birim hücre yapısı (Özer, 2014).

3.3. Fiziksel Özellikleri

Bor karbür, metalik malzeme sınıfına dahil değildir ve bilinen geleneksel yöntemlerle şekillendirilemez. Manyetik özelliği olmaması ve statik elektrik taşımamalarına rağmen basınçla şekillendirildiklerinde kesilip parlatılmaktadırlar (Alp, 2011). Bor karbürün teorik yoğunluğu içerdiği karbon miktarı arttıkça lineer bir şekilde artmaktadır. Yoğunluğu 2,37 g/cm³ ile 2,52 g/cm³ arası olup yoğunluk değişimine sahiptir (Günay, 2017). B₄C stokiometrisinin yoğunluğu 2,52 g/cm³'tür (Alkan, 2008). Bilinen bazı bor karbür stokiometrik ara bileşikleri için yoğunluk değerleri B₁₃C₂ için 2,488 g/cm³, B_{10,5}C için 2,465 g/cm³ ve B₄C için 2,52 g/cm³ olarak hesaplanmıştır. Yapıdaki karbon miktarının artması ile yoğunlukta da bir artışın görülmesinin nedeni elementel bor atom ağırlığının karbone göre daha küçük olmasıdır (Günay, 2017). Karbon içeriğine bağlı olarak değişen yoğunluğu veren formül (Alkan, 2008):

$$\rho(\text{g/cm}^3) = 2,422 + 0,0048 (\% [\text{C}]) \quad (3.1)$$

3.4. Kimyasal Özellikleri

Bor karbür dünyada bilinen en kararlı bileşiklerden biri olup standart oluşum entalpisi 9,3 ile 17,1 kcal/mol arasında bulunmaktadır. Asit ve bazlarla kolaylıkla reaksiyon vermez. Bor karbür, sadece hidroflorik asit (HF), sülfürik asit (H₂SO₄), nitrik asit (HNO₃) karışımlarında yavaşta olsa çözünebilmektedir (Anonim, 2003). Shih ve ark. (2000) yapmış oldukları çalışmada bir plazma reaktöründe BCl₃, klor (Cl₂) ve argon (Ar) atmosferinde, kullanılan B₄C sinter parçaları ve kaplama (plazma kaplama) olarak minimum erozyon hızı <0,025 µm/s olarak belirlenmiştir. Al₂O₃ kaplama (plazma olarak Al üzerine) için bu değer 0,84 µm/s olarak tespit edilmiştir. Alkalilerin sulu çözeltileri ile B₄C'ün reaksiyona girmesi sonucunda, B₄C çok az bir kayıp yaşamaktadır (Shih ve ark., 2000). B₄C'ün oksitlenme davranışı genel olarak tane boyutu ve sıcaklığa bağlı olarak değişim gösterdiği literatürde ifade edilmektedir (Liv ve Qiu, 2007; Çiçek ve Karaahmet, 2018). Oksidasyon, düşük sıcaklıklarda (<600oC) kimyasal reaksiyona bağlı olarak yüksek sıcaklıklarda ise difüzyon bağlı olarak kontrol edilebilmektedir (Hou ve Chou, 2013; Çiçek ve Karaahmet, 2018).

B₄C 600°C'de oksitlenmeye başlamakta ve 700°C'nin üzerinde yoğun olarak görülmektedir (Çiçek ve Karaahmet, 2018). B₄C malzemesinin oksidasyonunda sıcaklığa bağlı olarak iki farklı durum söz konusudur. Birincisi B₄C'ün oksidasyonu ile ağırlık artışı, ikincisi ise bor oksidin (B₂O₃) buharlaşması ile ağırlık kaybıdır (Liv ve Qiu, 2007; Çiçek ve Karaahmet, 2018). 1100°C sıcaklığa kadar belirli bir ağırlık artışı gözlemlenirken, 1200°C'nin üzerinde B₂O₃'nin buharlaşma nedeniyle ağırlık kaybı gözlemlenmektedir (Çiçek ve Karaahmet, 2018). Tane boyutu azaldıkça sahip olunan yüzey alanının genişlemesi, oksidasyon hızının artmasına neden olmaktadır (Hou ve Chou, 2013; Çiçek ve Karaahmet, 2018). Liv ve ark. (2007) tarafından yapılan çalışmada tane boyutu azaldıkça oksidasyonun hızı ve derinliğinin artış gösterdiği tespit edilmiştir. 800°C'de sırasıyla 1,52 µm, 22,48 µm ve 59,55 µm tane boyutuna sahip B₄C numunelerin oksidasyon oranı %50, %30, %10 olarak değişim gösterdiği tespit edilmiştir. 700°C ise bu oran sırasıyla %45, %10, %4 olduğunu raporlanmıştır (Liv ve Qiu, 2007).

3.5. Mekanik Özellikleri

B₄C kristal yapısındaki atomların kuvvetli bağ olan kovalent bağlarla birbirlerine bağlı olmasından dolayı yüksek mukavemet değerine sahiptir. Ölçülen mukavemet değerleri mikroyapı stokiometrisine ve sıcak presleme sıcaklığına bağlıdır. Malzemenin sertlik değerleri başta teorik yoğunluk B/C oranı ve tane boyutu gibi belirleyici parametreler tarafından kontrol edilmektedir (Çiçek ve Karahmet, 2018). Buna göre; malzemenin yoğunluk artışına bağlı olarak sertlik artışı, Sairam ve ark. (2014) tarafından spark plazma sinterleme yöntemiyle (tane boyutu $\leq 2,5 \mu\text{m}$, sinterleyici katkısız) üretilmiş olan göreceli farklı yoğunluklardaki sırasıyla %91, %96 ve %100 olan B₄C numunelerin Vickers sertlik (HV) değerleri sırasıyla 25,7 GPa, 33,3 GPa ve 37,2 GPa olarak tespit edilmiştir. B₄C'ün sertlik değeri B/C oranına bağlı olarak farklılık gösterir. B/C > 4'ten büyük olması durumunda kuvvetli bağ yapısının zayıflamasına bağlı olarak sertlik değerleri azalmaktadır. Niihara ve ark. (1984) B/C = 4 ve B/C 5,8 oranlara sahip B₄C'ün kristal kafes yapısı incelendiğinde kafes sabitlerinin karbon oranının artışına bağlı olarak arttığını gözlemlemiştir. Buna bağlı olarak bağ yapılarının zayıfladığını ve sertlik değerlerinin azaldığını yapmış olduğu deneysel çalışmalarla desteklemiştir. B/C =4 oranına sahip B₄C'ün sertlik değeri (HV) 45GPa iken, B/C= 5,8 oranının sertlik değerinin yaklaşık 37 GPa olduğu tespit edilmiştir (Niihara ve ark., 1984). Aynı zamanda malzemenin tane boyutu da sertliği etkileyen bir diğer parametredir. Örneğin, Moshtaghioun ve ark. (2016) B₄C tane büyüklüğünün 17,2 μm 'den 690 nm'e düşürülmesi ile, sertliğinin Hall Petch denklemiyle uyumlu olarak 29 ± 2 GPa'dan 34 ± 2 GPa arttığını göstermişlerdir.

Mekanik özellikleri açısından eğme dayanımı, malzemenin tane boyutuna ve poroziteye bağlı olarak değişmektedir. İnce tane boyutuna ve düşük poroziteye sahip olması durumunda malzeme daha yüksek teorik yoğunluğa ulaşması sebebiyle dayanım değerleri artış gösterir. With (1984) tarafından yapılan çalışmada oda sıcaklığında B₄C'nin (10 μm tane boyutu, <0,4 porozite, sıcak presleme ile) eğme dayanım değerinin 382 MPa olarak tespit etmiştir. Schwetz ve Grellner (1981) ise oda sıcaklığında B₄C'nin (5 μm tane boyutu, <0,5 porozite, sıcak presleme ile) eğme

dayanım değerinin 480 MPa olarak tespit etmişlerdir. Genel olarak B₄C'ün eğme dayanım değerleri 300-500 MPa aralığında bulunmaktadır.

B₄C, sert bir malzeme olmasının yanı sıra kırılma da bir malzemedir ve düşük kırılma tokluk değerine sahiptir (Moshtaghion ve ark., 2016). B₄C'ün kırılma tokluğu 2,9 - 3,7 MPa.√m aralığında değişim gösterir (Lee ve Speyer, 2002). With (1984), B₄C (10μm tane boyutu, %99,6 yoğunluk, sıcak presleme) kırılma tokluğunun 1227°C sıcaklığa kadar 3,7 MPa.√m olduğunu hesaplamıştır ve tane içi kırılma şeklinde kopma meydana gelmektedir. B₄C'ün kırılma tokluğu, sinterleme yoğunluğu arttıkça azalır. Aynı zamanda yoğunluk oranı arttıkça, malzemenin sertlik değeri de artış göstermektedir (With, 1984).

B₄C'ün elastisite modülü 450-470 GPa arasında değişim göstermektedir (Murthy ve ark., 2016). Elastisite modülü ortam sıcaklığı, empürite ve porozitenin artışına bağlı olarak düşüş gösterir (Dodd ve ark., 2002). Hollenberg ve Walther'in (1980) yapmış olduğu çalışmada, oda sıcaklığında numunelerin porozite oranları %0 ile %14 arasında değişirken, elastisite modüllerinin ~ 450 GPa ile ~ 275 GPa arasında değiştiğini gözlemlemiştir. Yüksek oranda bor içeren B₄C malzemelerde ise bor artışına bağlı olarak elastisite modülü azalmaktadır (Gieske ve ark., 1991). Ayrıca B₄C'ün takviye elemanı olarak kullanılması durumunda, Tao ve ark. (2010) tarafından yapılan çalışmada karbon mikrofiber / B₄C nanotel kompozit yapısı içerisinde nano B₄C'ün elastisite modülü 428,1± 9,3 GPa olarak bulunmuştur.

B₄C'ün elastik özellikleri karbon oranına bağlı olarak değişmektedir. B₄C'ün basma dayanımı 280 MPa'dır (Lipp, 1966). Karbon içeriği düşükçe basma özellikleri (bulk modülü ve poisson oranı) değişiklik göstermektedir. Gieski ve ark. (1991) tarafından darbe yankı teknolojisi kullanılarak numunelerin ultrasonik olarak dalga hızları hesaplanmış ve %20 karbon oranına sahip B₄C'ün bulk modülü 247 GPa, poisson oranı 0,18; %13,3 karbon oranına sahip B_{6,5}C'nin bulk modülü 231 GPa, poisson oranı 0,18; %11,5 karbon oranına sahip B_{7,7}C'nin bulk modülü 178 GPa poisson oranı ise 0,17 olarak bulunmuştur. Aynı çalışmada kayma modülleri ise B₄C için 200 GPa, B_{6,5}C için 189 GPa, B_{7,7}C için 150 GPa olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen

verilerden karbon oranı %13,3'den %11,5'e düştükten sonra elastisite modülü, kayma ve bulk modüllerinin düşmekte olduğu izlenmiştir. Çünkü bor karbür yapısı içerisinde karbon atom yüzdesi %13'ten düşük seviyelere gelmesi durumunda ikozahedra sahip olduğu karbon atomunu kaybetmesiyle yani $B_{11}C$ (CCC)(CCB)(CBC) diziliminden, B_{12} (CCB) dizilimine geçmesi sonucunda daha rijit bir yapıya evrilmektedir (Gieske ve ark., 1991). B/C oranı artışına bağlı olarak kafes yapı içerisinde c/a oranı ($B_{7,8}C= 2,165$; $B_{4,6}C=2,161$; $B_4C =2,158$) artış gösterir. B_4C ile daha düşük karbonlu $B_{7,8}C$ yapısı karşılaştırıldığında CBC üçlü zincir yapısından daha geniş yerleşime sahip CBB yapısına geçmesi ile kafes yapısının büyümesine ve kafes yapısı içerisinde distorsiyona neden olmaktadır. Böylelikle kafes içerisinde anizotropi meydana gelmektedir (Cheng ve ark., 2017).

Tablo 3.3. Bor karbürün mekanik özellik değerleri (Günay, 2017).

Özellik	Sıcaklık (°K)	Özellik Değerleri
Bükme dayancı	298	323-346 ($\times 10^6 \text{ Nm}^{-2}$)
Basma dayancı	297	2752 $\times 10^6 \text{ Nm}^{-2}$
Darbe dayancı	298	Çentikli: 0.003-0.0028J Çentiksiz: 0.26-0.31J
Young modülü	298	362-400 ($\times 10^9 \text{ Nm}^{-2}$)
Kesme modülü	298	165-206 $\times 10^9 \text{ Nm}^{-2}$
Poisson oranı	298	0.19
Mikrosertlik (Vickers 100g. Yükte)	298	2800 kg mm^{-2}

3.6. Elektriksel Özellikler

B_4C , p-tipi yarı iletken bir malzemedir. Bor karbürün elektrik iletimi, ikozahedral atomların arasında küçük bipolaronların (small bipolarons) fonon destekli atlama ile veya çarpılmış bölgelerde karbon içeren ($B_{11}C$) ikozahedra arasında küçük polaron sıçrama ile gerçekleşmektedir. Küçük paloran sıçrama için gerekli olan aktivasyon enerjisi 0,16 eV civarındadır. B_4C değerlik elektron sayısı eksiktir. Teorik olarak bu yapı elektronik olarak metalik karakterde olsa da pratikte bu yarı iletken karakter göstermektedir (Çiçek ve Karaahmet, 2018).

B_4C 'ün elektrik iletkenliği 25°C 'de $0,1-10 (\Omega.\text{cm})^{-1}$ olup (Lipp, 1966) Seebeck katsayısı (termoelektrik güç) $400-600 \mu\text{V.K}^{-1}$ 'dir (Çiçek ve Karaahmet, 2018).

Termal iletkenliği ise oda sıcaklığında 29,3 W/m.K (Lipp, 1966) ve 1000°C'de-12 W/m.K olmakla beraber B₄C, düşük termal iletkenliğine sahiptir. B₄C'ün termal difüzyonu ise ~ 200°C'de 10x10⁻⁶ m²/sn iken~ 1000°C'de~ 2,7x10⁻⁶ m²/sn'dir. B₄C'ün karbon içeriğine bağlı olarak elektrik iletkenliği, Seebeck katsayısı ve termal iletkenliği değişim göstermektedir (Çiçek ve Karahmet, 2018). Bouchacourt ve Thevenot (1985) tarafından yapılan çalışmalarda karbon içeriği artarken elektrik iletkenliğinin ve Seebeck katsayısının azaldığı, termal iletkenliğinin artış gösterdiği tespit edilmiştir. Aynı zamanda sıcaklık artışına bağlı olarak elektrik iletkenliği ve Seebeck katsayısı artış göstermektedir. Ancak sıcaklık değerlerinin artması durumunda B₄C gibi karbon oranı yüksek olan bir karbürde termal iletkenlik azalmaktadır (Bouchacourt ve Thevenot, 1985).

3.7. Nükleer Özellikler

B₄C ışınımına çok yüksek yapısal kararlığa sahiptir ve bor izotoplarının (¹⁰B özellikle) çok yüksek nötron absorblayabilme özelliğinden dolayı nükleer santrallerde kontrol çubuğu, kalkan malzemesi, nötron detektörü olarak ve ayrıca radyoaktif bozunma kalorimetrisinde kullanılmaktadır (Tan ve ark., 2016).

3.8. Kullanım Alanları

B₄C'ün en geniş endüstriyel uygulama alanı aşındırıcı sektördür (Öğünç 2006). Bu alanda kullanılan B₄C'lerin parçacık büyüklüğu 1 µm'dan 10 mm'ye kadar değişmekte olup çeşitli semente karbürlerin, teknik seramiklerin parlatma, traşlama ve aşındırma ortamlarında kullanılmaktadır (Öğünç, 2006; Günay, 2017). B₄C yüksek sertlik, mukavemet ve düşük yoğunluğa sahip olmasından dolayı zırh malzemesi olarak da kullanılmaktadır. Zırhlı muharebe araç zırhlamalarında geleneksel zırh sistemleriyle kıyasladığımızda yaklaşık B₄C'ün %20 hafif olması günümüz tank ve helikopterlerinde daha kolay hareket ve manevra yeteneği kazanılmasına sebep olmaktadır (Alp, 2011; Günay, 2017).

B₄C yapısındaki bor izotopu nedeniyle çeşitli etkileşimler sayesinde nötron emme yeteneği çok yüksektir. Nükleer reaktörlerin kontrol çubuklarında, radyasyondan koruyucu nükleer kalkan ve kontrol çubukları ve şut daldırma peletlerinde çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Nükleer amaca yönelik olarak kullanılan bor karbürün yüksek miktarda bor içermesi gereklidir. Kontrol çubuğu üretimine uygun boyut dağılımı için bor karbür boyut sınır aralıkları -16 +20 mesh, -60 +80 mesh ve -200 +325 mesh gruplarında olmalı ve sonra her bir gruptan sırasıyla %40 - %20 - %40 oranında karıştırılarak toz yoğunluğu 1,6 gr/cm³ olacak şekilde hazırlanmalıdır (Alp, 2011; Cengiz, 2016; Tan ve ark., 2016; Günay, 2017).

Bor karbür, içinde bağlayıcı olarak karbon bulunan refrakterlerde, magnezya-karbon refrakterlerinde karbonun oksitlenmesini önlemek için antioksidan katkısı olarakta kullanılmaktadır (Öğünç, 2006; Alp, 2011; Cengiz, 2016; Günay, 2017). B₄C`ün yukarıda belirtilen yaygın kullanım alanları nedeniyle ucuz ve nitelikli olarak üretilmesi için halen çok sayıda araştırma yapılmaktadır. Bu kapsamda B₄C tozu sentezi önemli bir araştırma sahası olup bu konuda hali hazırda kullanılan birçok tekniğin önemli dezavantajlara sahip olması nedeniyle yeni üretim teknikleri geliştirilmektedir.

BÖLÜM 4. BOR KARBÜR TOZ ÜRETİM YÖNTEMLERİ

4.1. Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi

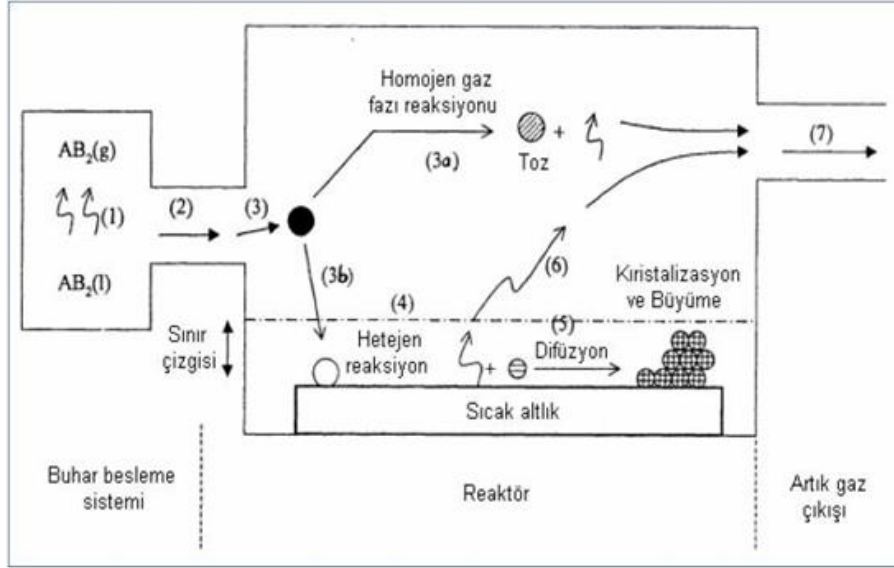
Kimyasal buhar biriktirme “Chemical Vapor Deposition” (CVD) yaygın kullanılan bir malzeme üretim teknolojisidir. Bu yöntem daha çok yüzeye ince film kaplama şeklinde kullanılmaktadır. Ancak pahalı olması nedeniyle yüksek saflıkta kütleli malzeme ve toz üretiminde kullanımı yaygın değildir. CVD prosesinde malzeme veya kimyasal bileşikler buharlaştırılır ve bunlar sıcak yüzeyler üzerinde ayrıştırılır. Doğrudan biriktirme veya buharlaştırılan malzemedan farklı yeni ürün elde etmek için kimyasal reaksiyonla biriktirme şeklinde de olabilir. Bu prosesde çoğunlukla halojenürler, karboniller, organometalik bileşikler, hidrürler, hidrokarbonlar ve karboran gibi bileşikler reaksiyon başlangıcı olarak kullanılır. Hidrojen indirgeyici olarak kullanılıp kaplanacak malzeme soğutulurak ısıl seçicilik sağlanır (Günay, 2017).

Kimyasal Buhar Biriktirme Yönteminin Avantajları:

- Çoğunlukla iyi bağ oluştururlar.
- Kimyasal reaksiyon hızı yüksektir.
- Düzgün yüzey kaplama sağlanır.
- Pürüzlü yüzeylerde de uygun bir kaplamadır.
- Tanecikleri bir yere yönlendirerek çökeltme yapılabilir.
- Aynı tip tanecik yapısında bir başka madde ile kaplamak mümkündür.
- Erime ve sinterleme sıcaklıklarının çok altında kaplama yapılabilir (Günay, 2017).

Kimyasal Buhar Biriktirme Yönteminin Dezavantajları:

- Korozif, toksit veya neme duyarlı işlem kimyasalları kapalı sistem gerektirir.
- Fazla miktarda madde sarfiyatı vardır (Günay, 2017).

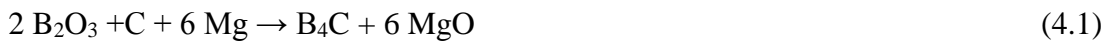


Şekil 4.1. CVD biriktirme sırasında gerçekleşen adımlar (Alp, 2011).

4.2. Magnezyotermik Redüksiyon Yöntemi ile Bor Karbür Tozu Sentezleme

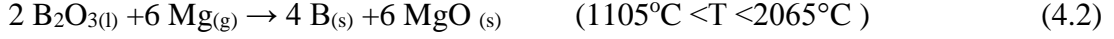
Redüksiyon yöntemi, bir bor kaynağı ve bir karbon kaynağından oluşan karışıma, redükleyici ajan olarak magnezyum (Mg) veya magnezyum alaşımlarının ilave edilmesi ile yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen redüklenme sonucunda B_4C sentezlenmesidir. Ancak redüksiyon işlemi sonucunda elde edilen üründen B_4C 'ü saf olarak elde edebilmesi için bir liç işlemine ihtiyaç duyulur (Çiçek ve Karaahmet, 2018).

Magnezyotermik redüksiyon ile B_4C üretimi fırın atmosferinde gerçekleşebileceği gibi, mekanik alaşımlama ve kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezleme yöntemleriyle de gerçekleşmektedir. Magnezyotermik redüksiyon işlemi sırasında gerçekleşen reaksiyonlar ekzotermik özelliktedir. Bu yöntemde fırında $>1200^\circ C$ sıcaklıklarda veya bir ateşleyici ile reaksiyon başladıktan sonra kendiliğinden ilerleyerek B_4C sentezlenmektedir. Ancak Mg ve katalizör ilavesi ile reaksiyon hızı artarken daha düşük sıcaklıklarda magnezyotermik redüksiyon gerçekleştirilir (Çiçek ve Karaahmet, 2018).



$$\Delta G^\circ = -12400 - 3,6.T \quad \Delta H^\circ = -1141 \text{ kJ/mol}$$

Bu reaksiyon iki aşamada gerçekleşmektedir (Suri ve ark., 2010).



Magnezyumun kaynama sıcaklığı 1105°C 'dir ve bu sıcaklıklarda redüklenme reaksiyonu sıvı-gaz fazları arasında gerçekleşir. Bu reaksiyonun ürünleri olarak katı fazda elementel B ve MgO elde edilmektedir. Bor ile karbonun birleşmesi sonucunda B_4C katı formda elde edilir. Redüksiyon sonrasında elde edilen üründe B_4C ve MgO'nun yanında çeşitli magnezyum boratlar ve ayrıca reaksiyona girmemiş B_2O_3 ve Mg bulunabilir. İstenmeyen oluşumlar, seyreltik hidroklorik asit (HCl), sülfürik asit (H_2SO_4) veya nitrik asit (HNO_3) çözeltisi gibi asit çözeltileri ile liç işlemine tabi tutularak B_4C 'den ayrılması sağlanır. Liç işlemi sona erdiğinde nihai ürün filtreleme, yıkama ve ardından kurutma işlemi sonucunda elde edilmektedir. Liç işlemi sırasında, asit çözeltisi içerisinde sıvı-katı arasında bir reaksiyon oluşması ile MgO ve magnezyum borat bileşikleri çözünür ve B_4C 'den ayrılır. Magnezyum boratı arındırma işlemi için MgO'e oranla daha şiddetli bir liç çözeltisi gerekir. MgO, çözeltinin sıcaklığının artması ile birlikte kısa sürede (3-4 dk.) çözünebilmektedir. Çözelti sıcaklığı oda sıcaklığında olması durumunda da boratlar büyük oranda çözünebilir. Ancak magnezyum boratın tamamen çözünmesi, çözelti konsantrasyonunun artışı ve çözelti sıcaklığının $70-80^\circ\text{C}$ gibi değerlere gelmesi ile mümkündür. Bu sayede magnezyum boratlar sıcak alkali çözelti içerisinde çözünebilir. Ancak yapı içerisinde bulunan serbest karbonun, uygulanan liç işlemleri ile giderilmesi mümkün değildir (Çiçek ve Karahmet, 2018).

Asgarian ve ark. (2014) tarafından yapılan çalışmada magnezyotermik yöntem kullanılarak nano yapılı B_4C sentezlenmesi yönteminde gözenekli karbon hammaddeleri kullanımının etkisi incelenmiştir. Gözenekli karbonların kullanılması, reaktant karışımının temas noktalarının artışına olanak sağlamakta ve redüksiyon oranını arttırmaktadır. Çünkü bu tür karbon malzemeler, yüksek yüzey alanına sahiptir. Gözenekli karbon malzemeler, bir şablon (template) vasıtasıyla üretilir.

Yapılan çalışmada üç farklı gözenekli malzeme şablon olarak kullanılarak, gözenekli karbon üretilmiştir. İlk önce sentetik ZSM-5 (Zeolit Socony-Mobil No:5) zeolitten CZSM-5, meso-gözenekli SBA-15 (Santra Barbara Amorphous) silikattan CMK-3 ve meso-gözenekli MCM-48'den (Mobil Composition of Matter No:48) CMK-1 gözenekli karbon malzemeler sentezlenmiştir. Öncelikle ZSM-5 (%90,93 SiO₂-%2,31 Al₂O₃-%1,65 Na₂O) malzemeye 200°C'de dehidrasyon işlemi uygulanır. Ardından 72 saat süre ile furfuril alkol (C₅H₆O₂) emdirilir ve elde edilen katı madde, 8 saat süre ile 150°C sıcaklıkta polimerizasyon ve sonra Ar koruyucu atmosfer koşullarında 900°C'de 4 saat süre ile karbonizasyon işlemi yapılır. Son olarak oda sıcaklığında %46 HF ile 24 saat süre ile liç işlemi uygulanarak aluminosilikat şablondan arındırılan gözenekli karbon (CZSM-5), sıcak su ile yıkama ve kurutma işlemi sonucunda elde edilmiştir. Asgarian vd. tarafından yapılan aynı çalışmada ikinci olarak 1 gram mezo-gözenekli SBA-15 (%99,9 SiO₂)'a saf H₂O (5ml)-sakkaroz (1,25 gr)-H₂SO₄ (0,14 gr) karışımı ilave edilerek 15 dk süre ile karıştırılarak homojenleştirilir. Karışım 1 saat süre ile 100 oC'de ve ardından 6 saat süre ile 160°C'de ısıtmakta ve elde edilen yapı, N₂ koruyucu atmosfer koşullarında 900°C'de karbonizasyon ve sodyum karbonat (Na₂CO₃) çözeltisi ile 5 saat liç işlemi uygulanarak karbon (CMK-3) elde edilmiştir. Üçüncü olarak ise MCM-48'e (%99,9 SiO₂) saf H₂O (5ml)- sakkaroz (1,25 gr)-H₂SO₄ (0,14 gr) karışımı ilave edilerek oda sıcaklığında 15 dk süre ile karıştırılır ve 6 saat süre ile önce 100°C'de ve ardından 160°C'de kurutulur. Daha sonra polimerizasyon derecesini arttırmak için bu proses tekrarlanır ve 900°C'de karbonizasyon yapılmaktadır. Son olarak HF (10 M) asit ile liç işlemi yapılarak MCM-48 şablondan arındırılan siyah renkli karbon (CMK-1), filtrelenmiş ve saf su ile temizlenmesi sonucunda elde edilmiştir. B₂O₃: Mg: C=11:12:1-1,5 (ağ) oranlarında farklı karışımlar oluşturulmaktadır. Ardından koruyucu Ar atmosferi altında bir fırında (5°C/dk) 600-650°C sıcaklık aralığında 6 saat süre ile redüklenmekte ve daha sonra sıcak su ile yıkanarak, elde edilen üründen kalıntı B₂O₃ giderilmektedir. 80°C'de 2 M HCl ile 24 saat süre ile liç yapılır ve 24 saat kurutma işlemi ile B₄C elde edilmiştir. Sadece CMK-3 ve CMK-1 ile oluşturulan karışımlardan B₄C sentezlenmekte olmakla beraber B₂O₃: Mg:C=11:12:1,5 (ağ) oranında oluşturulan karışımın sentezlenmesi ve liç işlemi sonucunda, elde edilen B₄C kristallerinin Scherrer formülüne göre 24 nm boyutunda olduğu tespit edilmiştir.

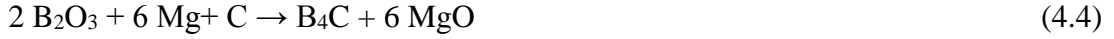
CZSM-5 içeren karışımlardan B_4C oluşmadığı gözlemlenmiştir (Asgarian ve ark., 2014).

4.2.1. Mekanik alaşımlama ile bor karbür tozu üretimi

Mekanik alaşımlama ile bir değirmende bilyelerin birbirleri ve/veya değirmen duvarları ile çarpışması süresince ve/veya bilyelerin reaktant tozu ile çarpışması sırasında karışımın tane boyutunun azalması, karışım oranının artması ve kimyasal olarak aktive edilmiş alanların oluşması sağlanır. Ayrıca kristal kafes yapısında oluşan hataların yoğunluğunun artışı ve difüzyonun da etkisiyle mekanik aktivasyon için gerekli olan uygun koşullar sağlanmış olur. Bunun sonucunda redüksiyonun başlaması ile gerekli olan ısı açığa çıkmakta ve magnezyotermik redüksiyon kendiliğinden ilerleyerek tamamlanmaktadır. Bu yöntem ile metastable (yarı kararlı) fazların, intermetaliklerin, amorf alaşımların, karbürlerin, silisidlerin ve nano kompozitlerin, alaşımların sentezlemesi gerçekleştirilir. Mekanik alaşımlama sırasında katı-katı ve/veya katı-sıvı kimyasal reaksiyonlar meydana gelir. Mekanik alaşımlamada reaksiyon kinetiği, reaktant özelliklerine (mikroyapı, boyut, karışım oranı, dağılım oranı, termodinamik, faz dönüşümü vb.) bağlı olmasının yanı sıra değirmen parametrelerine (sıcaklığı, hızı, frekansı, tipi, bilye malzemesi, bilye çapı ve şekli, bilye/toz ağırlık oranı, atmosferi, proses kontrol ajanları) bağlı olarak da değişim gösterir.

Yaghoubi ve Torabi (2014) tarafından farklı sürelerde mekanik alaşımlama yapılarak magnezyotermik reaksiyon sonucunda B_4C sentezlenmesi incelenmiştir. B_2O_3 (%99,95 saflıkta, $30 \pm 5 \mu m$)- Mg (%99,7 saflıkta, $40 \pm 5 \mu m$)- C (%99,5 saflıkta, $50 \mu m$)=46,78-49,08:4,03 (%ağ) karışımının 500 rpm dönme hızına sahip planet tipi bir bilyeli değirmende, bilye:toz=20:1 olacak şekilde, yüksek saflıkta Ar koruyucu atmosfer koşullarında 0-10 saat aralığında farklı sürelerde mekanik alaşımlama yapılmıştır. Ardından sırasıyla %10 HCl asit çözeltisi ile 1 saat süre ile liç işlemi uygulanıp, elde edilen kek, saf su ile temizlenmiş ve $90^\circ C$ 'de 2 saat kurutma işlemine tabi tutulmuştur. XRD analizine göre farklı sürelerde mekanik alaşımlama sonucunda 4.4 nolu reaksiyona göre 6 mol içeren Mg karışımının, 6 saat öğütme işlemi ile MgO

ve B₄C oluşmakta olup daha fazla öğütme sadece tane boyutunun küçülmesine neden olmuştur (Yaghoubi ve Torabi, 2014).



4.2.2. Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi ile bor karbür tozu üretimi

Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezleme yönteminde bir reaktörde, bir ateşleyici kullanılarak redüksiyon başlatılmakta ve daha sonra ekzotermik reaksiyonlarla kendiliğinden devam ederek magnezyotermik reaksiyon tamamlanmaktadır. Bunun dışında herhangi bir enerjiye ihtiyaç duyulmamaktadır. Yanma sentezi, yüksek sıcaklıkta (<3227°C) ve ısınma hızlarında (< 106K/sn.) olmakla beraber bu süreçte redüksiyon saniyeler (~ 0,1-1 sn.) içerisinde tamamlanmaktadır. Yöntem pratik ve ucuz bir yöntem olmasının yanı sıra yüksek saflıkta ürün elde edilememektedir. 4.4 nolu ekzotermik reaksiyona göre, redüksiyon 2000oC sıcaklıktan daha yüksek değerlerde gerçekleşmektedir. Reaksiyon özgül ısısının kendiliğinden devam edebilmesi için 2250 ile 4500 J/g olması gerekmektedir. 4.5. nolu reaksiyona göre reaksiyonun adyabatik sıcaklığı 2467°C ve özgül ısı 3820,6 J/g olduğu tespit edilmiştir (Çiçek ve Karaahmet, 2018).



Kovalev ve ark. (2012) tarafından yapılan çalışmada kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezleme yöntemi ile B₄C sentezlenmesi incelenmiştir. B₂O₃ (%98,5 saflıkta, <250 µm) Mg (%99 saflıkta, <250 µm) karbon karası (yüzey alanı =12 m²/gr) karışımı kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi ile redüklenmiştir. Öncelikle bir reaktörde reaktanlar karıştırıldıktan sonra Ar koruyucu atmosfer koşulları altında tungsten (W) tel bir ateşleyici ile reaksiyonun başlatılması sağlanır ve reaksiyon kendiliğinden ilerleyerek (~ 2000°C) tamamlanır. Elde edilen ürün sırasıyla parçalanmakta, öğütülmekte, seyreltilmiş HCl çözeltisi ile liç işlemine tabi tutulmakta ve saf su ile yıkanmaktadır. Son olarak nihai ürün 100°C'de kurutulmak

suretiyle %7-24 arası C içeren, <10 µm boyutunda B₄C tozu elde edilmiştir (Kovalev ve ark., 2012).

4.3. Sol-Gel Yöntemiyle Bor Karbür Tozu Üretimi

Sol-jel çözeltilerini içeren, çözeltiden metaloksit parçacıklarının çöktürülmesi seramik üretiminde başlıca yöntemdir. Bunlar, sol adı verilen “sol” kolloidal süspansiyonlardan oluşurlar. Bu solün kararsızlığı ile kümeleşmeler başlar ve rijit bir ağ yapısı oluşur ki, buna da jel denir. Jel, katı ile sıvının bir ara formudur. Sol-jel terimi, malzeme bilimi topluluğu tarafından yanlışlıkla da olsa neredeyse çözeltilerin (metaloksit parçacıklarının çökmesi veya metalorganik bozulma) kimyasal süreçleriyle oluşan tüm seramiklerde kullanılmasıyla tanımlanmıştır (Alp, 2011).

Tanımlama olarak sol, sıvı içerisindeki katı kolloidal parçacıkların kararlı süspansiyonudur. Bir solün oluşması için, kendini çevreleyen sıvıdan daha yoğun olan katı parçacıklar, yer çekiminden daha büyük olan ve dağılıma neden olan kuvvetler için yeterli küçüklükte olmalıdır. Ayrıca, bu parçacıklar makroskobik olarak anlamlı olacak sayıda atom içermelidirler. Aslında, parçacıklar çok küçük olursa, bu sefer çözeltideki molekülleri konuşmak daha manidar olacaktır (Alp, 2011).

Najafi ve ark. (2018) tarafından yapılan bir çalışmada sol-gel yöntemiyle bor karbür tozu üretiminde; trimetil borat, hidroklorik asit, sodyum hidroksit, dimetilformamid, fenolik reçine, amonyum karboksilat ve saf su hammadde olarak kullanılmıştır. Sırasıyla bor ve karbon kaynakları olarak TMB ve fenolik reçine başlangıçta DMF içinde çözülmüş ve solun stabilizasyonundan sonra, karıştırma sırasında yavaşça uygun miktarda APC eklenmiştir. Jelleşmenin gerçekleşmesi için çözelti 60°C ayarlanmıştır. Elde edilen jeller 100°C’de atmosfere açık etüvde bir gece kurutulmuştur. Ardından 1270°C’de 1 ve 3 saat toz sentezleme işlemi inert atmosfer altında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonrası elde edilen tozlar farklı karakterizasyon yöntemleri ile tanımlanmış ve nihayetinde 30 nm’den daha az

parçacık boyutuna sahip ve spesifik yüzey alanı $154 \text{ m}^2/\text{g}$ olan B_4C tozları elde edilmiştir (Najafi ve ark., 2018).

4.4. Karbotermal İndirgeme Yöntemiyle Bor Karbür Üretimi

Borik asitin, karbon ile indirgenmesi bor karbür üretimi için ticari bir yöntemdir. Genel karbotermik indirgenme reaksiyonu aşağıdaki gibi sunulabilir (Çiçek ve Karaahmet, 2018);



Bu reaksiyon aşağıdaki üç aşamada ilerler,



Isıtma ile borik asitdeki su serbest hale geçerek B_2O_3 dönüşür. B_2O_3 'ün CO ile indirgenmesi 1400°C 'nin üzerinde termodinamik olarak mümkün hale gelir. Genel reaksiyon hızını arttırmak için fırın sıcaklığı genellikle 2000°C ve üzerinde tutulur. İşlem son derece endotermiktir ve 16800 kJ/mol enerji gerektirir (Koç, 2018; Çiçek ve Karaahmet, 2018).

B_4C tozu üretimi için üç tip elektrikli ısıtma ocağı vardır. Tüp boru şeklinde, elektrik ark ve Acheson tipi (direnç elemanı olarak grafit çubuk) kullanılmaktadır. Isıtma elemanı olarak boru şeklinde elektrikli fırınların kullanıldığı sistem yalnızca bilimsel çalışmalarda reaksiyonları gerçekleştirmek için kullanılmaktadır. Bu fırınlar, grafit tüplerin mevcut boyutuna bağlı olarak sınırlıdır. Bu nedenle büyük ölçekli üretim, borulu fırınlar kullanılarak gerçekleştirilemez (Çiçek ve Karaahmet, 2018).

4.4.1. Ark fırınlarında B₄C üretimi

B₄C üretimi için elektrik ark ocağı süreci 1939 yılında Schroll ve Vogt (1939) tarafından patenti alınmıştır. Burada borik asit ve petrol koku karışımı ark ocağında ergitilerek reaksiyon dönüşümü sağlanır ve B₄C ürünü elde edilir. Elde edilen ürün kırma, öğütme işlemlerinden geçerek nihai kullanılabilir toz formuna dönüştürülür.

Büyük ölçekli bor karbür üretimi için elektrik ark ocağının tasarımı ve çalışması Scott tarafından açıklanmıştır. Ark ocağı işleminde elektrik arkı nedeniyle yüksek sıcaklıklara çıkılması borun yüksek sıcaklıklarda kayıba uğramasına neden olmaktadır. Ayrıca elde edilen ürün, daha sonra zahmetli kırma ve öğütme işlemlerine ihtiyaç duyan bor karbür parçalarıdır (Scott, 1964).

4.4.2. Acheson tipi B₄C tozu üretimi

Bir grafit çubuğun ısıtma elemanı olarak kullanıldığı Acheson tipi fırınlarda reaktanların yüklendiği alanlarda B₄C üretimini gerçekleştirir. Ridgway (1933) tarafından patentlenen çalışmadan farklı olarak prosesin detayları şöyle açıklanmıştır. Borik asit ve karbondan oluşan karışım fırına yüklendiğinde ısıtma grafit çubuğun yakınında başlar ve atmosfere CO₂ kaçar. Reaksiyon ilerledikçe çıkan CO ısı ile de sistem ısıtılır. Borik asit başlangıçta suyunu kaybeder ve B₂O₃'e dönüşür. Daha fazla ısıtma ile B₂O₃ erir ve CO'nin indirgenme bölgesinden kaçmasını önleyen camsı bir film oluşturur. Ürün gazları kabarcıklar oluşturur ve reaksiyon alanının yakınında veya hemen üzerinde büyür ve basınç arttıkça kabarcıklar yükü yukarıya iterek patlar. Bu patlamalarda kısmen reaksiyona girmiş olan yükün bir kısmı fırından dışarı atılır ve bor aynı zamanda bor oksit buharları şeklinde atmosfere kaçar. Bu kabarcık patlamaları ve buharlaşma kayıpları, işlemin verimliliğini önemli ölçüde etkiler. İşlem tamamlandıktan sonra üst kısım açılarak grafit çubuğu çevreleyen bor karbürler toplanır. Operatör deneyimi tamamen reaksiyona giren ürünün tanımlanmasında büyük rol oynar, böylece daha az miktarda oksit, bor karbür bölümüne girer. Reaksiyona giren ürün çeneli kırıcılarda ezilir/öğütülür ve daha ince boyutlara getirilir. Öğütülme ve ortamdan kaynaklı kirlilikleri gidermek ve ayrıca

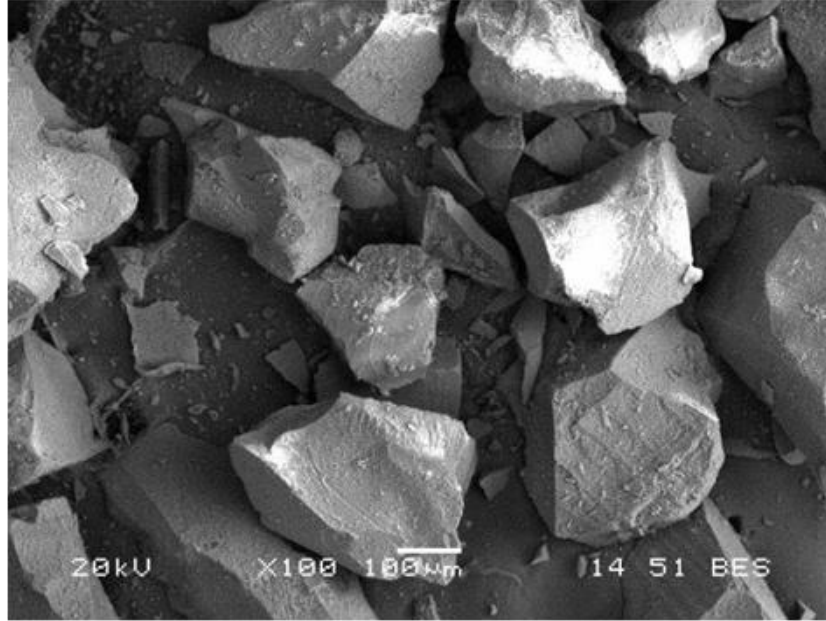
beraberindeki indirgenmemiş veya kısmen indirgenmiş bor oksitleri indirgenmiş üründen temizlemek için asitle muamele edilerek su ile yıkanır ve süzülerek saf B₄C tozu elde edilir. Bu yöntemle elde edilen ticari B₄C tozları mm ile µm arasında değişen geniş tane boyut aralığına sahiptir (Alp, 2011). Bir miktar bor oksit CO ile birlikte atmosfere kaçar. Dolayısı ile de bu süreçte, dönüşüm düşüktür ve bor kaybı yüksektir. Kullanılan hammaddeler ucuz ve süreç basit olduğu için bu işlem ticari üretim için benimsenmiştir. Hammadde yükleme ve reaksiyona giren ürünün toplanması yöntemi ark ocağında ve Acheson işlemlerinde farklı olsa da reaksiyon dizisi çok benzerdir.

Karbotermik indirgeme işleminde önemli bir işlem parametresi olan sıcaklık ve ısı aktarımı B₄C oluşumunda önemli bir rol oynar. Rao ve ark. (2009) tarafından B₄C imalatı işleminde bir çekirdek sıcaklık ölçüm yöntemi geliştirilmiştir. Reaktör içindeki ısı transfer sürecini ve bunun kaydedilen verilere dayanarak B₄C oluşumu üzerindeki etkilerini analiz etmişlerdir.

BÖLÜM 5. MATERYAL VE YÖNTEM

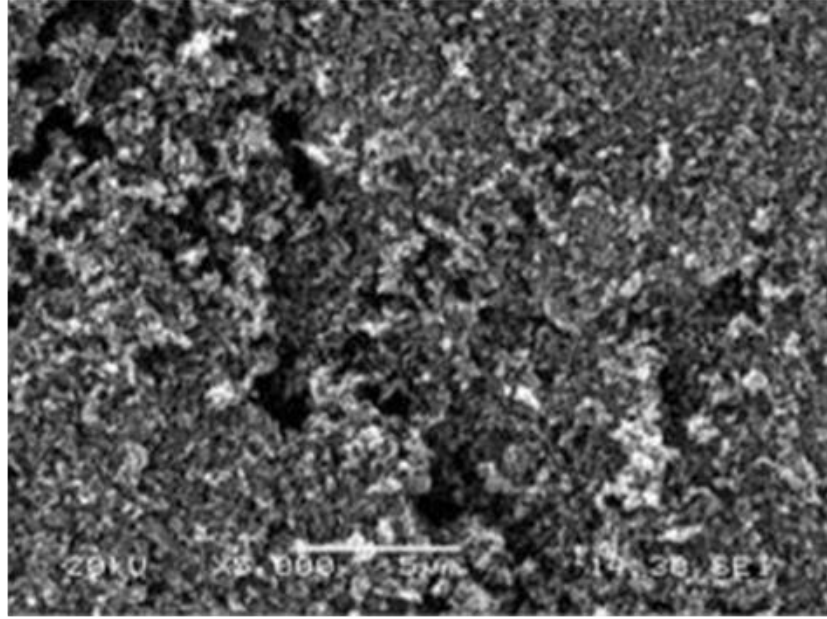
5.1. Kullanılan Hammaddeler

Bu çalışmada B₄C tozu üretimi için kullanılan bor oksit ve karbon karışımı ile minör katkı ilaveleri granüllenecek argon atmosferi altında refrakter esaslı silindirik bir reaktörde termokimyasal işlemlere tabi tutulmuştur. Bor kaynağı olarak Alfa Aesar'dan temin edilen %99 saflıkta bor oksit kullanılmıştır. Bor oksit hammaddesinin ortalama tane boyutu yaklaşık 160 µm'dir (Şekil 5.1.).



Şekil 5.1. Hammadde kaynağı olarak kullanılan bor oksit tozunun SEM görüntüsü

Körfez Petrokimya'dan temin edilen ISAF EN 220 kodlu ekstra saf karbon karası sistemde indirgeyici olarak kullanılmıştır. Karbon karası oldukça yüksek safiyette (%99) olup morfolojisi ise eş eksenli, homojen yapıda ve mikron altı tane boyutundadır.



Şekil 5.2. Karbon karası SEM görüntüsü (Doğrul, 2018).

Katalizör olarak MERCK firmasından temin edilen CAS-NO: 471-34-1 ve katalog numarası: 1.02066.1000 olan CaCO_3 kullanılmıştır.



Şekil 5.3. Kullanılan kalsiyum karbonat tozu.

EGESİL KİMYA AŞ firmasından sağlanan yüksek saflıkta, içerisinde %1 oranında Na_2SO_4 içeren VN2 kodlu silika tozu minör katkı ilavesi amaçlı kullanılmıştır.



Şekil 5.4. Kullanılan silisyum oksit tozu.

Çin menşeli olan ticari bor karbür tozu ise DKTİ sürecinde düşük miktarlarda ve çekirdekleştirici olarak kullanılmıştır.



Şekil 5.5. Çekirdekleştirici olarak kullanılan B₄C tozu.

Sistemde asal bir ortam sağlamak amaçlı ARTOK firmasından temin edilen saf argon gazı kullanılmıştır. Argon gazı asal atmosfer ortamı sağladığından ve reaktanlarla tepkimeye girmediğinden daha ucuz ancak reaktif özellikli azot gazı yerine kullanılmıştır. Azot gazı argona göre daha ucuz bir alternatif olmakla birlikte 1300°C'in üzerinde B₄C yerine BN oluşumuna neden olmaktadır. Azot gazının sisteme beslenmesi B₂O₃ ile reaksiyona girerek bor nitür (BN) oluşturabilmektedir.



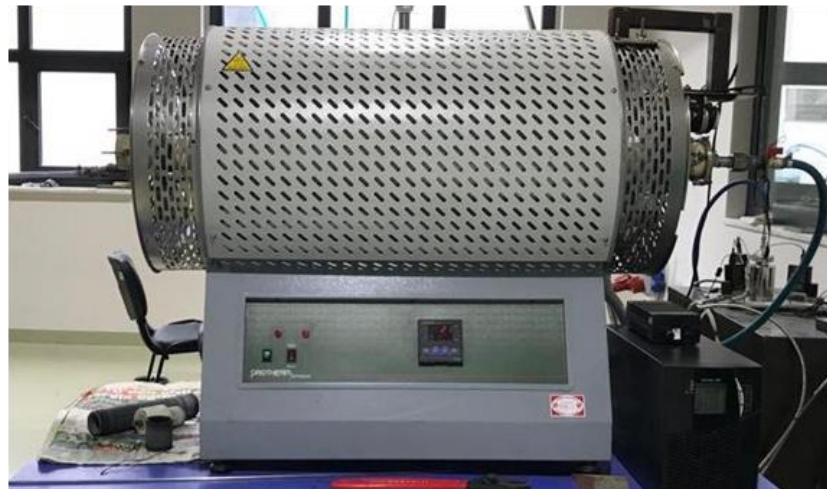
Şekil 5.6. Kullanılan Argon gazı.

Proseste Mersen firmasından temin edilen silindirik formda grafit reaktör kullanılmıştır. Karbotermal indirgeme dikkate alınarak, reaksiyonun herhangi bir kontaminasyon içermemesi için karışımlar bu reaktörler içerisine şarj edilmiştir. Grafit reaktör yüksek sıcaklıklara inert atmosfer altında dayanıklı bir malzeme olup ürünle de herhangi bir tepkimeye girmemektedir.



Şekil 5.7. Kullanılan refakter esaslı (grafit) reaktör

DKTİ işlemi atmosfer kontrollü maksimum 1600°C kadar çıkabilen PROTHERM marka, döner tip fırında gerçekleştirilmiştir. Fırının ısıtma ve soğutma hızı programlanabilmekte ve kontrol edilebilmektedir. DC-servo motor yardımıyla fırın içerisinde alümina seramik tüpü rulmanlar ve metal raylar üzerinde arzu edilen hızlarda döndürülebilmektedir.

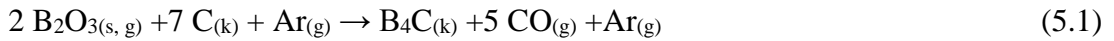


Şekil 5.8. Kullanılan döner tip tüp fırın

5.2. Dinamik Sistem / DKTİ Prosesi

Yenilikçi bir metot olan Dinamik Karbotermal İndirgeme (DKTİ) yönteminde kullanılan fırın sistemi, literatürde mevcut olan KTİ yönteminin modifiye edilmesiyle geliştirilmiş bir yöntemdir (Doğrul, 2018). KTİ yönteminde reaktanlar (reaksiyona giren hammaddeler) sabit halde (statik) tepkimeye girmesi ile sağlanırken DKTİ metodunda reaktanlar bir DC-servo motor yardımıyla dönmesi sağlanan ve manuel olarak ayarlanabilen dönme hızlarında hareketli ortamda gerçekleştirilir. Reaktanların hareketli olması sisteme beslenen argon gazının daha geniş yüzey alanına nüfuz etmesine ve tepkime sonucunda açığa çıkan karbonmonoksit (CO) gazının sistemden etkili bir şekilde süpürülmesi ve nihai ürünün mikroyapısını olumlu yönde etkilemektedir. Reaktiflerin döner tip fırında dinamik olarak bulunurluğu reaksiyon kinetiğini olumlu yönde etkileyerek reaksiyonun çok daha kısa sürede gerçekleşmesine yardımcı olur.

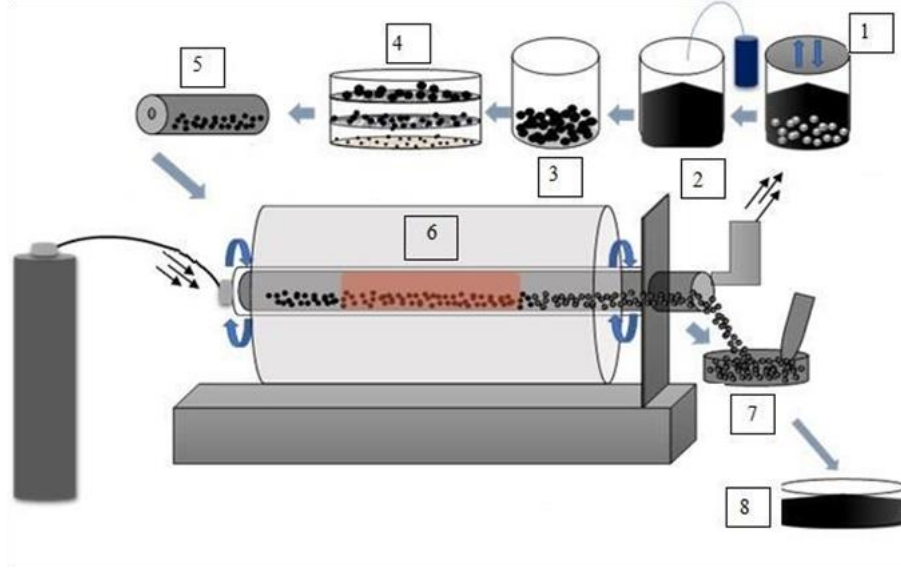
DKTİ yönteminde başlangıç hammaddeleri olarak bor oksit (B_2O_3) ve indirgeyici olarak karbon karası (C) kullanılmıştır. B_2O_3+C karışımından hazırlanan granüller $1500^\circ C$ argon (Ar) atmosferi altında reaksiyona tabii tutulmuştur. Karbotermal indirgeme yöntemi için aşağıdaki reaksiyonun gerçekleşmesi ile bor karbür tozu üretilir.





Şekil 5.9. DKTİ prosesinde B₄C toz üretim işlemlerinin iş akış şeması

Kullanılan DKTİ prosesinin işlem hazırlıkları ile birlikte şematik gösterimi Şekil 5.10.'da verilmiştir.



Şekil 5.10. DKTİ prosesinde B₄C tozu üretim aşamalarının şematik gösterimi, (1) Hammadde karışımı, (2) Bağlayıcı ilavesi, (3) Granülleme işlemi, (4) Eleme işlemi, (5) Granüllerin şarjı, (6) DKTİ işlemleri, (7) Hafif öğütme, (8) Nihai ürün.

5.2.1. Karışımın hazırlanması

Hammaddelerin karıştırılması aşamasında, tercihen yüksek saflıkta bor oksit ve yüksek saflıkta karbon kaynağının karıştırılması gerekmektedir (Şekil 5.11.). Hem bor ve hem de karbon kaynağı olarak kullanılacak olan hammaddelerin tane boyutunun çok küçük ve homojen toz karışımı sağlanabilmesi amacıyla manuel ve/veya cihazlı kuru karıştırma işlemine tabi tutulması gerekmektedir.



(a) (b)
Şekil 5.11. Kullanılan karbon karası (a) ve bor oksit (b).

5.2.2. Granül hazırlama işlemi

Alümina tütün dönmesi esnasında toz karışımının reaktör iç yüzeyinde etkili hareketi, taşımayı kolaylaştırmak ve hammadde kaybını en aza indirmek amacıyla manuel veya cihaz kullanılarak granülleme işlemi gerçekleştirilir.

5.2.2.1. Manuel olarak granülleme

$B_2O_3 + C$ hammadde karıştırma işleminden sonra tozların bağlanmasını sağlamak için hacimce %5 gliserol içeren gliserol-ethanol karışımı belirli periyotlarla püskürtülerek manuel olarak granül elde etme işlemi gerçekleştirilmiştir. İstenilen granül boyut aralığına getirmek için granülleme sonrası 1-3 mm eleklerden geçirilerek elek arasında kalan (1 mm'den büyük, 3 mm'den küçük) granüller DKTİ işlemlerinde kullanılmıştır (Şekil 5.12.).



Şekil 5.12. Hazırlanan granüller.

5.2.2.2. Cihaz ile granülleme işlemi

Kuru tozların yüksek hızda dağıtılması ve bir bağlayıcı içeren çözelti ile ıslak granül haline getirilmesi işlemi EIRICH EL1 marka model cihaz kullanılarak farklı devirlerde olacak şekilde hazırlanması sağlanmıştır (Şekil 5.13-a.). Hazırlanan granüller 1-3 mm eleklerden geçirilerek elek arasında kalan (1 mm'den büyük, 3 mm'den küçük) granüller kullanılmıştır.

5.3. Mekanik Öğütme

Mekanik aktivasyon sırasında mineralin kristal yapısı bozulur ve daha reaktif türler oluşur. Aşırı şartlar altında öğütme değirmenlerinde öğütülmüş mineral reaksiyon sırasında daha aktif olarak davranacak ve bu durum, sürecin hızını olumlu yönde etkileyecektir (Göktaş, 2018). Burada başlangıç hammadde tozlarından olan B_2O_3 toz boyutunu indirmek amacıyla Fritsch marka Pulverisette 6 model mekanik aktivasyon cihazı ile öğütme işlemi 600 rpm devirde, 20/1 bilye toz oranı kullanılarak yarım saat süre ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.13-b.).



(a) (b)
Şekil 5.13. Kullanılan granülleme (a) ve mekanik öğütme cihazı (b).

5.4. Karakterizasyon İşlemleri

5.4.1. X-Işınları difraksiyon analizi (XRD)

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

5.4.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

DKTİ sonrası elde edilen ürünlerin morfolojisi ve parçacık boyutunu belirlemek için Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü laboratuvarında bulunan JEOL 6060 LV marka Taramalı elektron mikroskop cihazı kullanılmıştır.

5.4.3. Alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM)

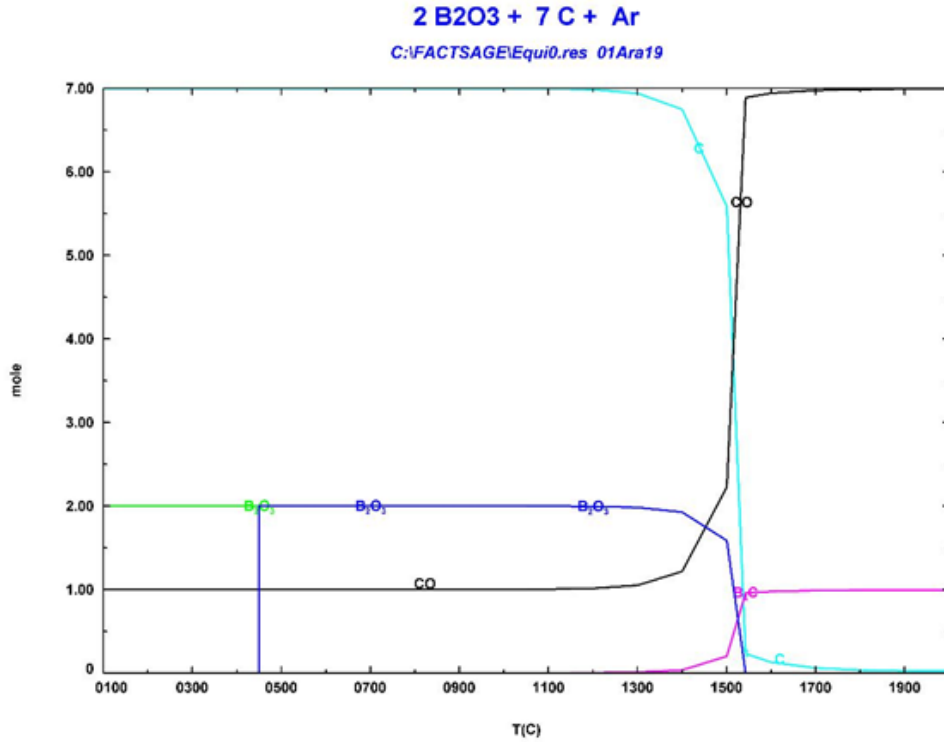
Sakarya Üniversitesi merkez laboratuvarında bulunan FEI marka Quanta FEG 450 model Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskop (FESEM) cihazı ile bazı ürünlerin yüksek çözünürlükteki görüntüleri alınarak karakterize edilmiştir.

BÖLÜM 6. BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1. Teorik Çalışma ve Termodinamik Modelleme

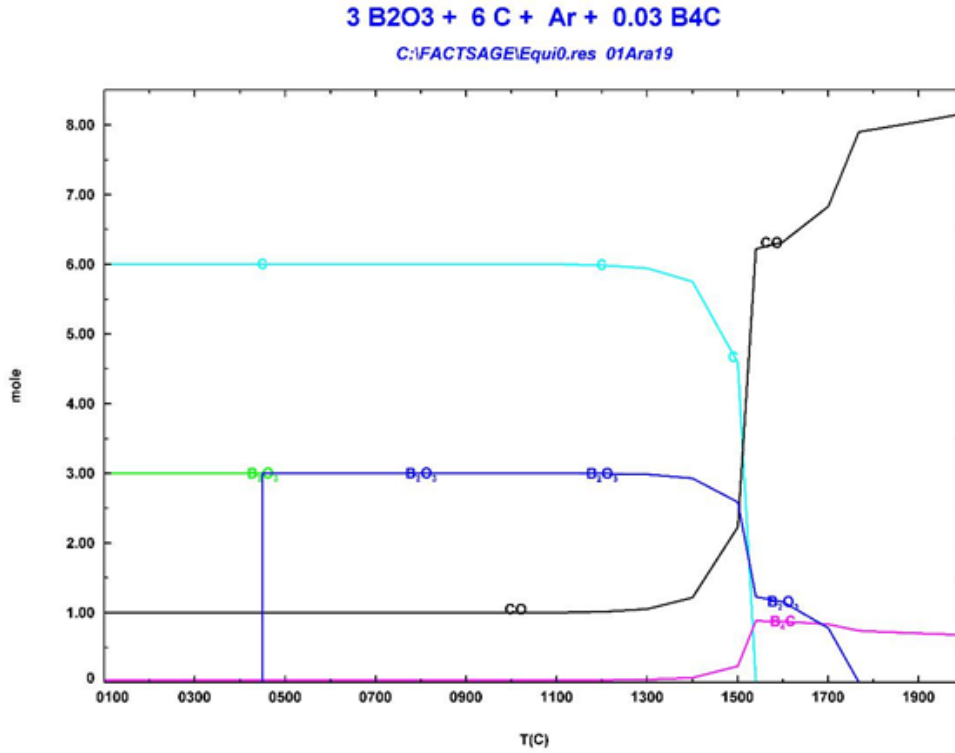
Deneysel çalışmalar için ön hazırlıklar öncesinde FactSage 7.0 programından yararlanılmıştır. Bu program termodinamik hesaplamalar neticesinde, reaksiyonların Gibbs serbest enerjileri, reaksiyon sonrası ürünleri, mol miktarları ve bu ürünlerin oluşum sıcaklıklarını hesaplayabilen, sonuçları grafik ve tablo olarak verebilen bir yazılımdır. FactSage 7.0 termodinamik yazılım program ile bu tez çalışmasında üretilmesi planlanan bor esaslı teknik seramik tozlarından olan bor karbür (B_4C) tozunun üretilmesi için uygun şartlar incelenmiştir.

Şekil 6.1.'de B_4C tozu üretimi için kullanılan başlangıç hammaddelerinin B_2O_3 ve C tozlarından oluşan stekiometrik bileşiminin kullanılmasıyla gerçekleşecek olan reaksiyonun FactSage 7.0 yazılımı ile modellemesine dair mol-sıcaklık grafiği verilmektedir. Grafiğe göre başlangıç hammaddesi olan B_2O_3 'ün $1300^\circ C$ 'den itibaren azalmaya başlayıp, yaklaşık $1580^\circ C$ 'de tamamen tükendiği gözlenmektedir. Grafik incelenirse tepkime sonunda 1 mol'e yakın B_4C 'nin üretilbileceği anlaşılmaktadır. Ayrıca yapıda bir miktar karbon kaldığı görülmektedir.



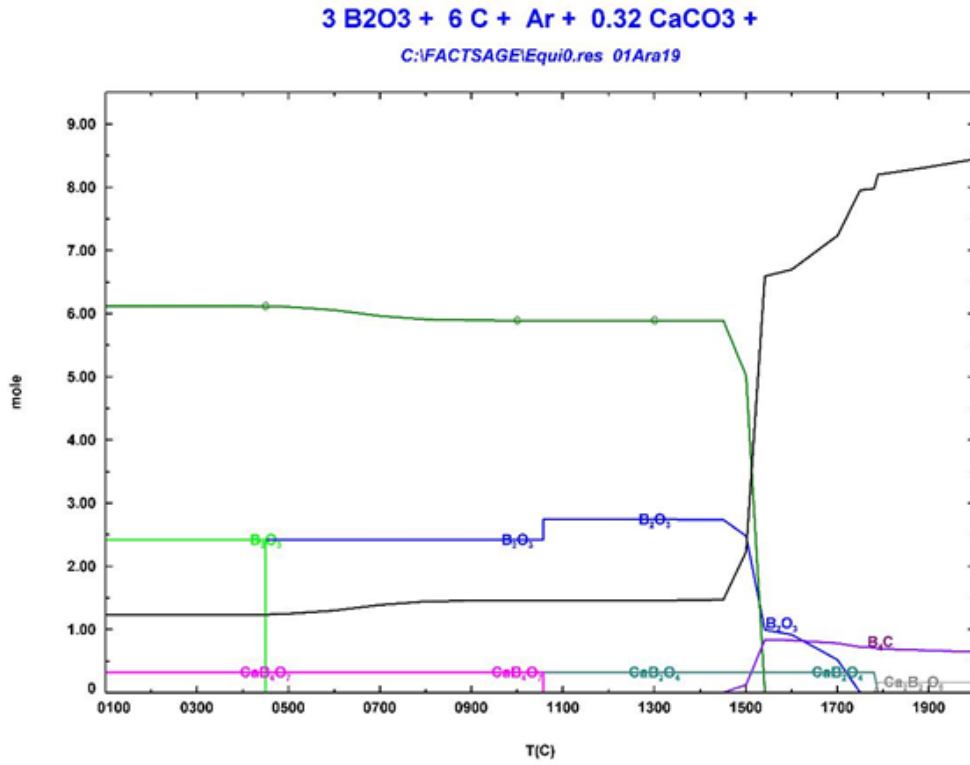
Şekil 6.1. Başlangıç hammaddeleri $2B_2O_3 + 7C$ olan granülün 1 mol Ar gazı altındaki mol-sıcaklık grafiği

Şekil 6.2.'de B_4C tozu üretimi için kullanılan başlangıç hammaddelerinin stekiometrik reçeteden farklı oranlarda $3B_2O_3 + 6C$ ve çok az çekirdekleştirici kullanılarak argon (Ar) atmosferi altında gerçekleşecek olan reaksiyonun FactSage 7.0 yazılımı ile modellenmesine dair mol-sıcaklık grafiği verilmektedir. Grafiğe göre başlangıç hammaddesi olan B_2O_3 'ün $1300^\circ C$ 'den itibaren azalmaya başlayıp, yaklaşık $1580^\circ C$ 'de tamamen tükendiği, buna istinaden B_4C oluşumu gözlenmektedir. Ayrıca gerçekleşen bor kaybını telafi etmek amacıyla fazlaca verilen B_2O_3 'ün $1780^\circ C$ 'de tamamen tükendiği görülmektedir. Grafik incelenirse tepkime sonunda 1 mol'den daha az miktarda B_4C 'nin üretilebileceği anlaşılmaktadır.



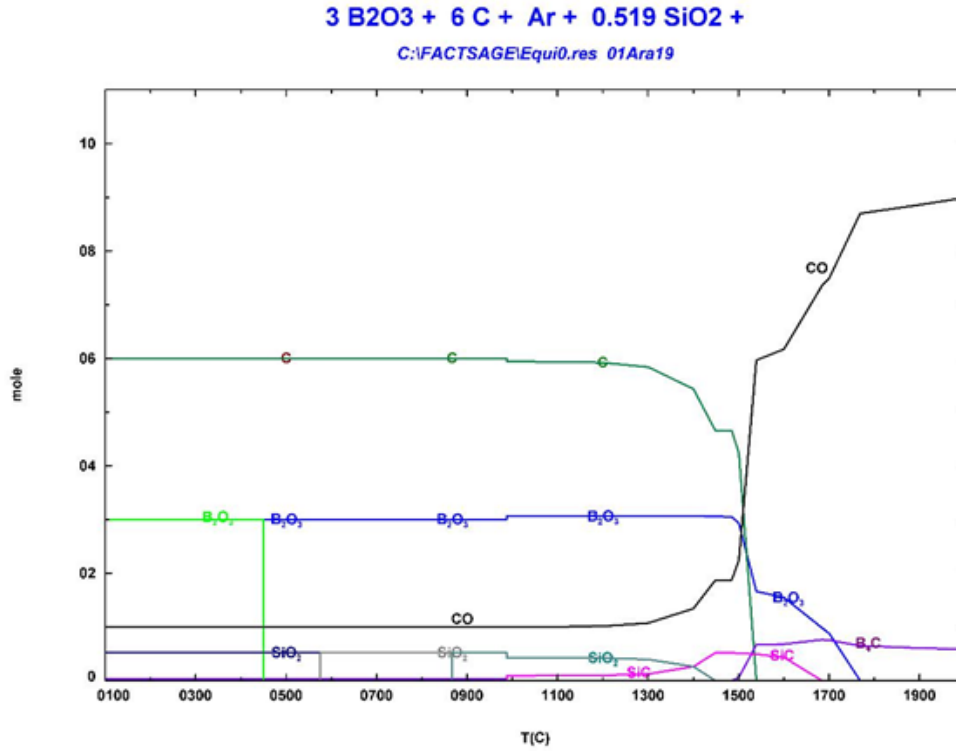
Şekil 6.2. Başlangıç hammaddeleri $3B_2O_3+6C$ ve çok az çekirdekleştirici kullanılan granül 1 mol Ar gazı altında mol-sıcaklık grafiği.

Şekil 6.3.'de B_4C tozu üretimi için kullanılan başlangıç hammaddelerinin stekiometrik reçeteden farklı oranlarda olacak şekilde $3B_2O_3+6C$ ve çok az çekirdekleştirici içeren karışıma ağırlıkça %10 $CaCO_3$ katkı ilavesi kullanılarak argon (Ar) atmosferi altında gerçekleşecek reaksiyonun FactSage 7.0 yazılımı ile modellenmesine dair mol-sıcaklık grafiği verilmektedir. Grafiğe göre başlangıç hammaddesine $CaCO_3$ 'ün ilavesi yapıda bazı kalsiyum borat bileşiklerini oluşturmaktadır. Yaklaşık $1050^\circ C$ 'de CaB_4O_7 bileşiğinin indirgenerek CaB_2O_4 bileşiğine dönüşümü görülmektedir. Buna istinaden $1050^\circ C$ 'de indirgenen kalsiyum borat (CaB_4O_7) ile B_2O_3 miktarının arttığı görülmektedir. Ayrıca $1550^\circ C$ 'de C'nin tükendiği noktada B_4C 'ün mol miktarı maksimum olup bu sıcaklıktan sonra yapıdaki Ca'un indirgeyici ajan olarak görev görmesi neticesinde B_4C 'ün mol miktarında azalma görülmektedir.



Şekil 6.3. Başlangıç hammaddeleri 3B₂O₃+6C ve çok az çekirdekleştirici içeren karışıma ağ %10 CaCO₃ katkı ilavesi kullanılan granülün 1 mol Ar gazı altında mol-sıcaklık grafiği.

Şekil 6.4.'de B₄C tozu üretimi için kullanılan başlangıç hammaddelerinin stekiometrik reçeteden farklı oranlarda olacak şekilde 3B₂O₃+6C ve çok az çekirdekleştirici içeren karışıma ağırlıkça %10 SiO₂ katkı ilavesi kullanılarak argon (Ar) atmosferi altında gerçekleştirilecek reaksiyonun FactSage 7.0 yazılımı ile modellenmesine dair mol-sıcaklık grafiği verilmektedir. Grafiğe göre başlangıç hammaddesine SiO₂'nin ilavesi ile 573°C de kuvarsın başkaca bir kuvars fazına dönüşümü ve 870°C'de kuvarsın tridimite dönüşümü görülmektedir. Yaklaşık 980°C gibi bir sıcaklıkta SiO₂ miktarında azalma ile SiC çekirdeklenmelerinin gerçekleştiği görülmektedir. 1500°C'de yaklaşık 0,6 mol olan B₄C miktarı, sıcaklığın 1700°C olması ile birlikte maksimum değerde olup 0,8 mol B₄C oluşabileceği görülmektedir. Fazlaca sisteme verilen B₂O₃'ün tükenme sıcaklığı ise 1780°C'dir



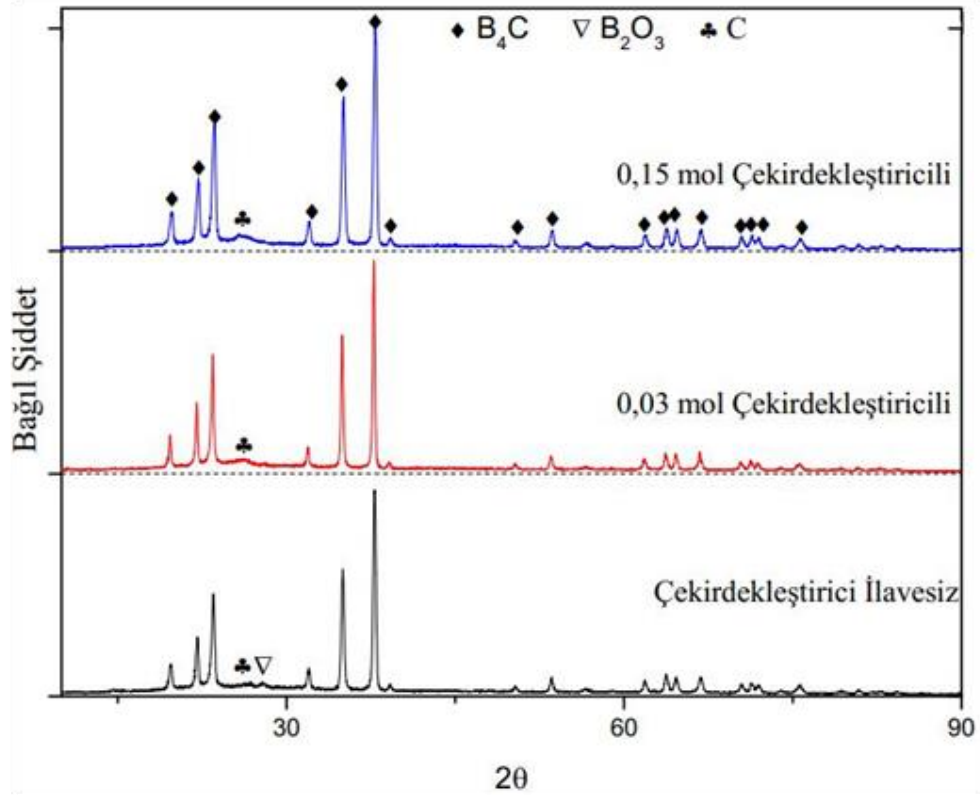
Şekil 6.4. Başlangıç hammaddeleri $3\text{B}_2\text{O}_3 + 6\text{C}$ ve çok az çekirdekleştirici içeren karışıma ağırlık %10 SiO_2 katkı ilavesi kullanılan granülün 1 mol Ar gazı altında mol-sıcaklık grafiği.

B_4C maksimum miktarı yapılan FactSage termodinamik modellemeler sonucu, stekiometrik oranda elde edilebileceği izlenmiştir. Ancak, yapılan bu modellemelerin deneysel şartlara uygulanması ile B_2O_3 'ün gaz fazında sistemden uzaklaşıp kayba uğraması neticesinde B_4C miktarının teorik olarak elde edilmesi gereken değerin çok daha altında kaldığı gözlenmiştir. Bu sebeple deneysel çalışmalara non-stekiometrik reçeteler ile devam edilmiştir.

6.2. Çekirdekleştirici Etkisi

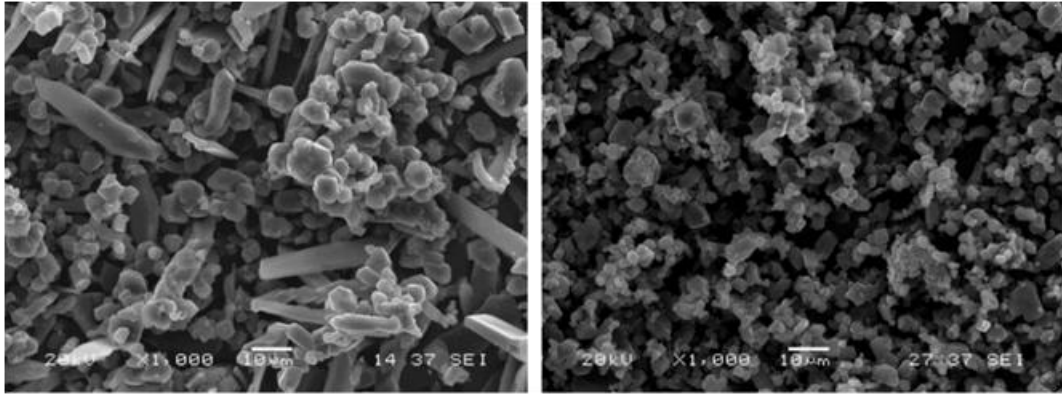
Literatürde Suri ve ark., (2010) B_2O_3 'ün 1227°C 'de sıvı fazdan gaz fazına geçtiği ve bu nedenle B_4C üretiminde, bor kaynağının gaz fazında sistemden uzaklaşarak kayba uğraması sonucu verim düşüklüğü yaşandığını söylemişlerdir. Deneysel çalışmalar sonucunda bor kaynağı olarak kullanılan B_2O_3 'ün sistemden gaz fazına geçerek uzaklaştığı ve bor kayıplarının oluşması neticesinde elde edilen ürünün verimliliğine olumsuz şekilde etki ettiği gözlenmiştir. Bunun üzerine B_4C

verimliliğini arttırmak amacıyla heterojen çekirdeklenme görevi yapacak ticari B_4C tozları başlangıç hammadde karışımına 0,03 mol ve 0,15 mol miktarınca ilave edilmiş ve manuel olarak granülendirilmiştir. Hazırlanan granüller reaktöre yüklenmiş ve oda sıcaklığından itibaren $5^\circ C/dk$ ısıtma hızı ile $1500^\circ C$ 'de $4dv/dk$ dönme hızında, $1L/dk$ akış debisine sahip argon atmosferi altında 1 saat reaksiyona tabi tutulmuştur. Reaksiyon sonrası fırın $500^\circ C$ 'e gelene kadar sistem dinamik olarak devam etmiştir, bu sıcaklıktan sonra fırının dönmesi durdurulmuş ve sistem statik (durağan) olarak oda sıcaklığına soğuyana kadar bekletilmiştir. Elde edilen ürünlere ait XRD paternleri karşılaştırmalı olarak Şekil 6.5.'de verilmiştir. XRD analizine göre çekirdekleştirici ilavesi olarak kullanılan ticari B_4C tozunun reaksiyon dönüşümüne olumlu katkı sağlayarak, dönüşümü kolaylaştırmaktadır. Çekirdekleştirici miktarının artması ile yapıda bir miktar amorf luğunda arttığı izlenmiştir. Bu amorf luğun nedeni olarak, çekirdekleştirici olarak ilave edilen ticari B_4C tozunun fazlaca serbest karbon içermesi olduğu söylenebilir.



Şekil 6.5. Çekirdekleştirici miktarının reaksiyon dönüşümüne etkisi.

Çekirdekleştirici miktarının artırılması ile manuel olarak hazırlanmış granüllerden elde edilen ürünlerin SEM mikrografileri Şekil 6.6-a. ve b.'de verilmektedir. Çekirdekleştirici miktarının 0,03 mol olan (Şekil 6.6-a.) ürünün, sıkı aglomere bir yapıya ve ince, uzun çubuksu formlara sahip olduğu görülürken, çekirdekleştirici miktarının artırılarak (Şekil 6.6-b.) 0,15 mol olarak hazırlanan granüllerden elde edilen ürünün morfolojisi ise daha ince taneli, yuvarlak hatlı tanelerden oluşan eş eksenli ve homojen dağılım sergileyen yapıda olduğu gözlenmiştir. Jung ve ark. (2004) yapmış oldukları benzer bir çalışmada, ince uzun çubuksu yapıların katı-gaz arayüz reaksiyonları sonucu oluşabileceği, katı-sıvı arayüz reaksiyonları sonucu ise düzgün, ince taneli yuvarlak hatlı iki tür yapının da oluşabileceğini söylemişlerdir.



(a)

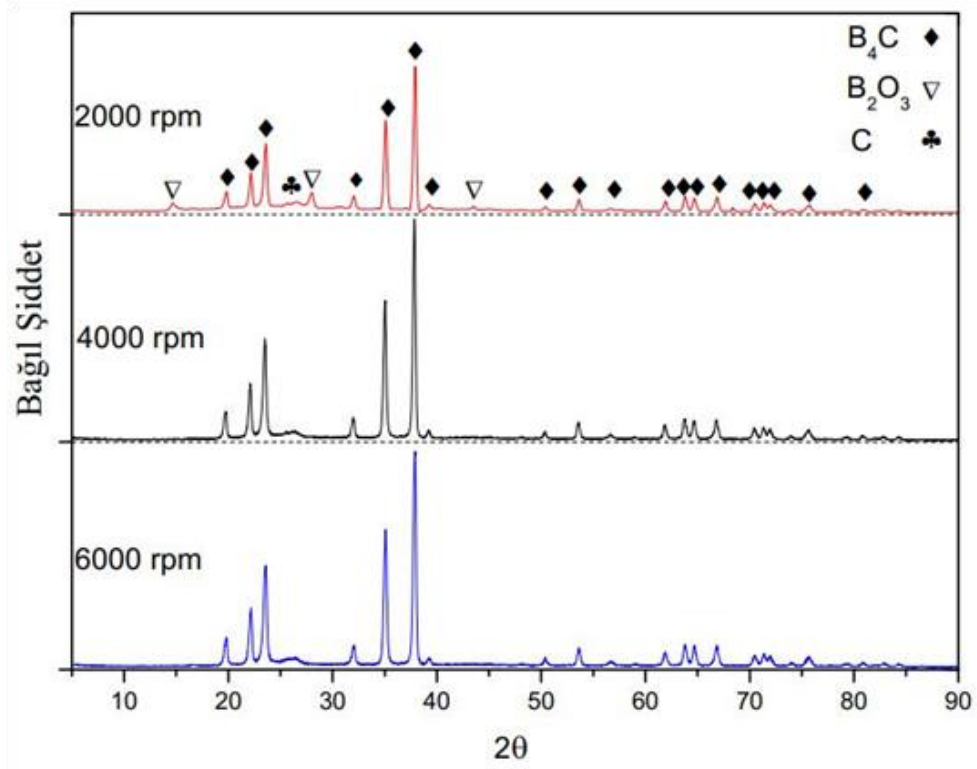
(b)

Şekil 6.6. a) çekirdekleştirici miktarı 0,03 mol B_4C ve b) 0,15 mol B_4C içeren granüllerin $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 4 dv/dk dönme hızında reaksiyon sonucu elde edilen ürünlere ait SEM görüntüleri.

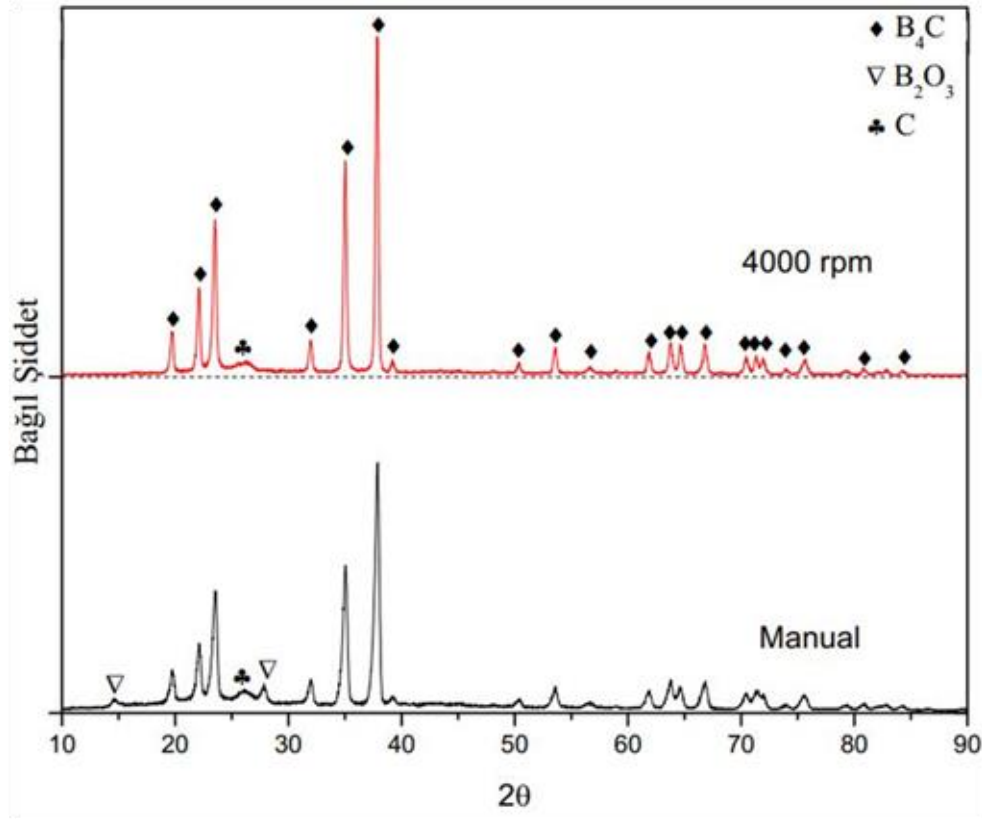
6.3. Granül Hazırlamadaki Devir Sayısının Etkisi

Granül hazırlama şeklinin, B_4C tozu üretimine etkisini incelemek amacıyla üç farklı devirde cihaz ile granüller hazırlanmıştır. Granüllerin hazırlanması cihazın 2000, 4000, 6000 dv/dk çıkarılması ile elde edilmiştir. Sonrasında hazırlanan granüller reaktöre yerleştirilmiş ve $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 4 dv/dk reaktör döndürme hızıyla 1 saat DKTİ prosesinde işlem görmüş ve elde edilen reaksiyon ürünlerine ait XRD paternleri Şekil 6.7' de sunulmuştur. 2000, 4000, 6000 dv/dk ile hazırlanmış granüllerden elde edilen ürünlerin XRD analizleri incelendiğinde, yalnızca 2000 dv/dk'de hazırlanan granüllerin, DKTİ işlemi sonrası elde edilen ürüne ait analizde (Şekil 6.7.) B_4C ve

karbon fazlarının yanı sıra B_2O_3 fazına rastlanılmıştır. 4000 dv/dk ve 6000 dv/dk 'da hazırlanan granüllerden elde edilen ürünlerin analizinde ise B_4C fazı ile birlikte çok az karbon fazı bulunmaktadır. Ancak 4000 dv/dk ile hazırlanan granüllerden elde edilen ürünün analizinde, maksimum B_4C pik şiddetinin 6000 dv/dk ile hazırlanmış granüllerden elde edilen ürüne kıyasla daha yüksek kalması, granül hazırlamadaki dönme hızının optimum sonucu olarak 4000 dv/dk 'nın seçilmesine olanak sağlamıştır. Manual olarak hazırlanan granüllerden elde edilen ürün ile birlikte, 2000 dv/dk ile granül lenerek DKTİ sonrası elde edilen ürünün XRD analizleri kıyaslandığında benzer şekilde B_4C piklerinin yanı sıra B_2O_3 ve karbon fazlarına da rastlanılmıştır. Granülleme işleminin, DKTİ prosesinde önemini açık bir şekilde destekleyen bu sonuçlar, cihazda granüllemenin B_4C üretiminde avantajlı olduğunu ve maksimum bor karbür üretim verimliliği (%90 ve üzeri) 4000 dv/dk ile granül hazırlama işleminde gerçekleştiğinden optimum olduğu sonucuna varılmıştır.



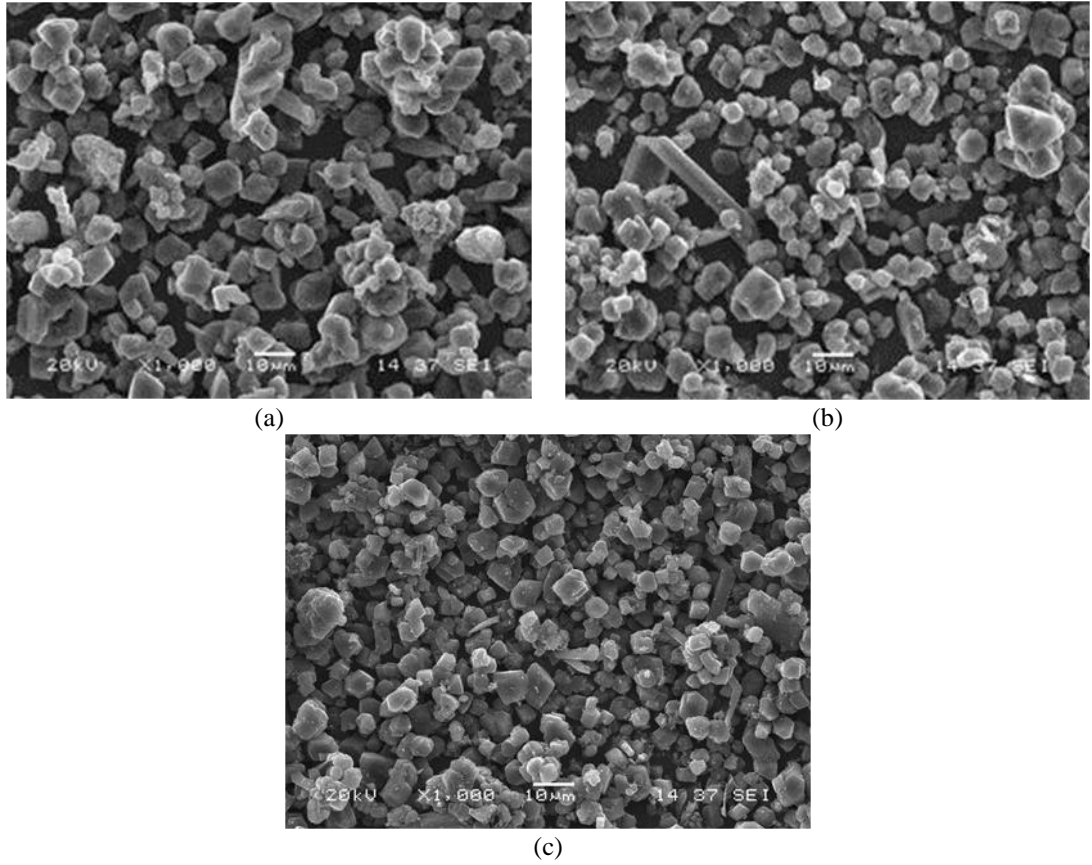
Şekil 6.7. 2000, 4000 ve 6000 dv/dk ile hazırlanmış granüllerden elde edilen ürünlerin XRD analiz görüntüleri



Şekil 6.8. Manual ve 4000 dv/dk ile hazırlanmış granüllerden elde edilen ürünlerin XRD analiz görüntüleri.

2000, 4000 ve 6000 dv/dk dönme hızıyla hazırlanmış olan granüllerden edilen ürünlere ait SEM görüntüleri Şekil 6.9.'da verilmiştir. 4000 dv/dk'da hazırlanmış olan granüllerden DKTİ işlemi sonrası elde edilen ürünlerin SEM görünümünde granül devir hızı arttıkça 2000 dv/dk (Şekil 6.9-a.)'den 4000 dv/dk (Şekil 6.9-b.)'e geçişte tane boyutlarının bir miktar küçüldüğü, yapıda ince, uzun çubuksu formda tanelerin de mevcut olduğu görülmektedir. Ancak 2000 dv/dk (Şekil 6.9-a.) ve 6000 dv/dk (Şekil 6.9-c)'de hazırlanan granüllerden elde edilen ürünlerin SEM görüntülerinde tanelerin bir miktar daha kaba formda olduğu gözükmemektedir. Burada yüksek dönme hızları ile granülleme işlemi esnasında başlangıç tozların bir miktar incilmesi ve yüzey alanlarının artışı, reaksiyon kinetiğini olumlu olarak etkilediği değerlendirilmiştir. Dolayısıyla devir sayısının artışı tanelerin yüzey alanlarını da doğru orantılı olarak arttırdığından aynı deneysel koşullarda gerçekleştirilen işlemler sonucunda elde edilen ürünlerin SEM görünümünde, granüllemenin 2000 dv/dk (Şekil 6.9-a.)'dan 4000 dv/dk (Şekil 6.9-b.)'e çıkması ile ürünün tane boyutu küçültülmektedir. Ancak 4000 dv/dk (Şekil 6.9-b.)'den 6000 dv/dk (Şekil 6.9-c.)'e

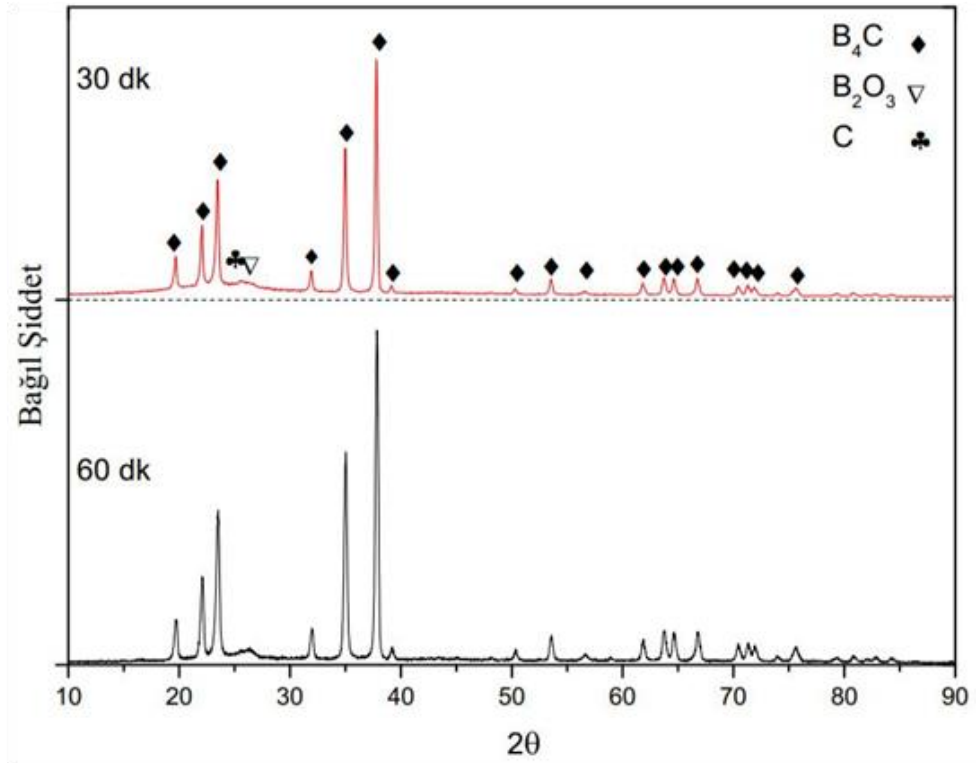
geçişinde tekrardan tanelerin bir miktar kabalaştığı görülmektedir. Burada deneysel koşulların aynı olması (1500°C, 1saat, 4dv/dk reaktör dönme hızı, 1L/dk. Ar), ancak tozların yüksek devirlerde granülleme esnasında incelmesi ve yüzey alanlarının artışı ile reaksiyon kinetiğini olumlu yönde etkilemesi sonucunda reaksiyonun kısa sürede tamamlanıp, tanelerin tekrardan irileştiği değerlendirilmiştir. B₄C'ün DKTİ prosesi ile üretiminde, granüllemenin yüksek devirlere çıkılarak gerçekleştirilmesi hammadde tozlarının homojenizasyonunu ve boyutunu da etkilediğinden, cihazda granülleme işleminin 4000 dv/dk olması durumunda, 1500°C'de 1 saat reaksiyonun tamamlanması için yeterli olup, neticesinde ortalama boyutu ~4-5 µm olan tozların üretimini mümkün kılmıştır.



Şekil 6.9. a) 2000 dv/dk b) 4000 dv/dk c) 6000 dv/dk dönme hızı ile hazırlanan granüllerin 1500 °C'de 1 saat süreyle 4 dv/dk döndürülerek reaksiyon sonrası elde edilen ürünlerinin SEM görüntüleri.

6.4. Reaksiyon Süresinin Etkisi

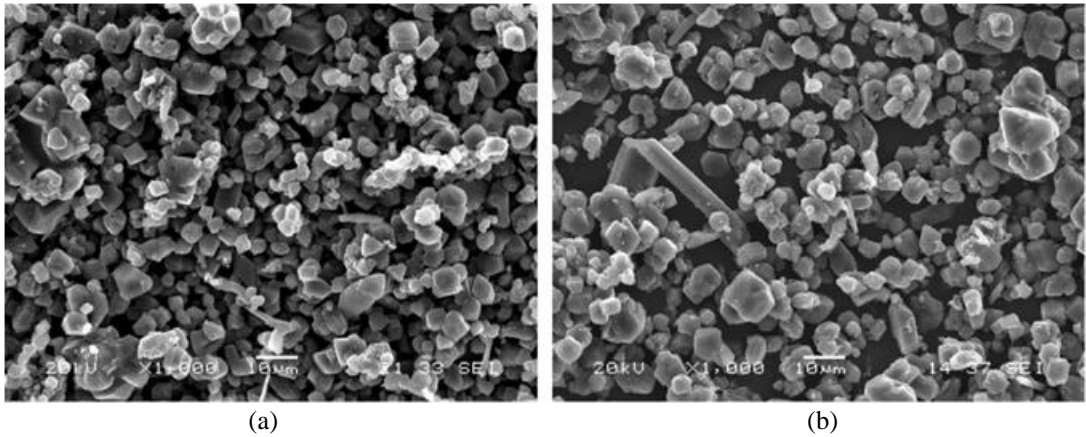
4000 dv/dk dönme hızıyla hazırlanan granüller, grafit reaktöre yüklenmiş ve oda sıcaklığından itibaren 5°C/dk ısıtma hızı ile 1500°C'ye kadar ısıtılıp bu sıcaklıklarda 30 ve 60 dk süreyle reaksiyona tabi tutulmuştur, sonrasında oda sıcaklığına yine 5oC/dk soğutma hızı ile soğutulmuştur. Elde edilen ürünlerin XRD analizi sonuçları Şekil 6.10.'da verilmektedir.



Şekil 6.10. 1500 °C'de 30 ve 60 dk reaksiyon süresince elde edilen ürünlere ait XRD paterni.

Şekil 6.10.'da verilen XRD analizi sonucuna göre 4000 dv/dk hazırlanan granüllerin DKTİ prosesinde 1500°C'ye kadar 5°C/dk ısıtma hızıyla çıkılarak, bu sıcaklıkta 30 ve 60 dk süreyle reaksiyona tabi tutularak elde edilen ürüne ait sonuçlar paylaşılmıştır. Faz analizi açısından 30 dk ve 60 dk reaksiyon süresinin B₄C üretimi arasında bariz bir fark olmadığını, ancak maksimum B₄C pik şiddetinin 60 dk'lık reaksiyon sonrası elde edilen üründe göreceli olarak daha yüksek kaldığı gözlenmiştir.

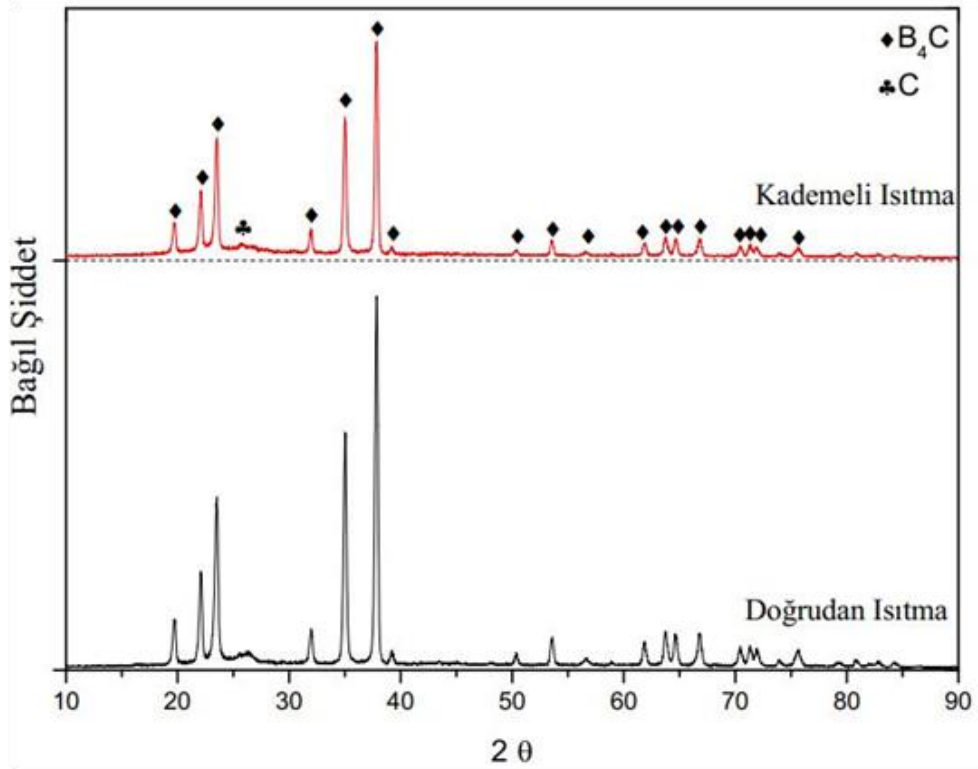
5°C/dk ısıtma-soğutma hızıyla 1500°C'ye kadar ısıtılıp bu sıcaklıklarda 30 ve 60 dk bekletildikten sonra oda sıcaklığına soğutulularak elde edilen ürünlerin SEM mikrografileri Şekil 6.11-a. ve b.'de verilmektedir. 30 dk DKTİ işlemi sonrası (Şekil 6.11-a.) ürünün sıkı aglomere bir yapıya, ince, yuvarlak hatlı tanelerden oluşmuş eş eksenli ve homojen dağılım sergileyen yapıda olduğu görülürken 60 dk DKTİ işlemi sonrası (Şekil 6.11-b.) ürünün kaba, köşeli ve taneler arası boşluklu yapı, ince, uzun çubuksu formlara sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 6.11. a) 1500°C'de 30dk b) 1500°C'de 60 dk reaksiyon sonrası elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri.

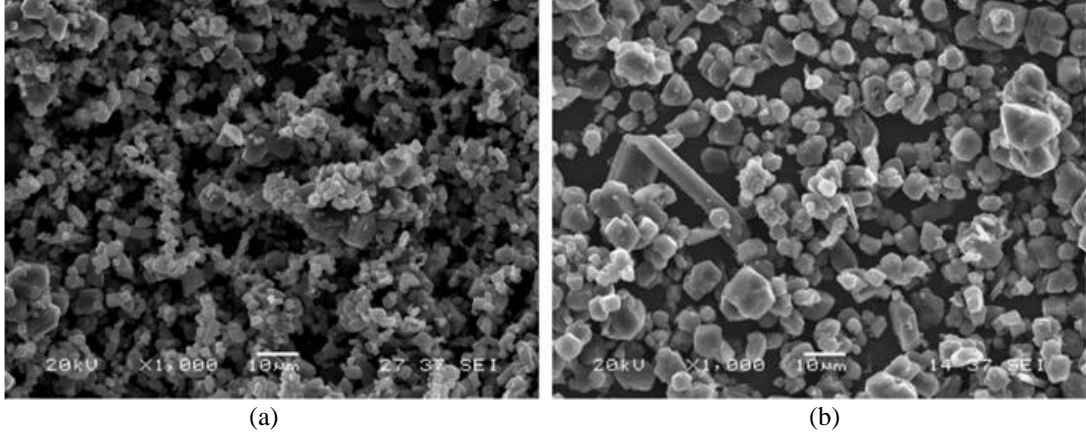
6.5. Reaksiyon Sıcaklık Rejiminin Etkisi

Bölüm 6.2.'de belirtildiği üzere B_2O_3 kaybını engellemek için reaksiyon sıcaklık rejiminin etkisini görmek amacıyla B_4C 'ün çekirdeklerinin oluşmaya başladığı 1200°C'de 30 dk bekletilerek çekirdeklenme miktarının artırılması hedeflenmiştir. Manuel olarak hazırlanan granüllerin kademeli olarak ısıtılması ve bu sıcaklıklarda (1200 ve 1500°C) 30 dakika süreyle 4 dv/dk reaktör dönme hızıyla gerçekleştirilen toz üretim işlemi sonrası elde edilen ürünlerinin XRD analizi sonuçları Şekil 6.12.'de verilmiştir. Kademeli ısıtma işleminin, faz dönüşümü açısından bariz farklılığı olmayıp, doğrudan ısıtma işlemine kıyasla maksimum B_4C pik şiddetinin göreceli olarak düşük kaldığı görülmektedir.



Şekil 6.12. Kademeli ve doğrudan ısıtma ile DKTİ prosesinde elde edilen ürünlere ait XRD paterni.

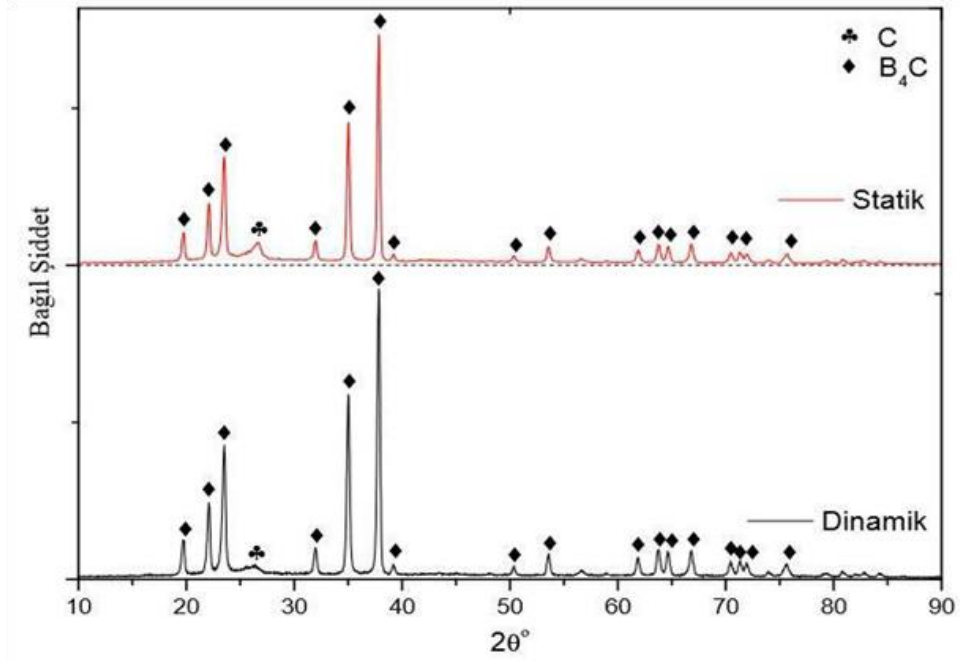
Kademeli ısıtma ile DKTİ sonrası elde edilen ürüne ait SEM mikrografisi Şekil 6.13.'de verilmiştir. Kademeli ısıtma ile daha ince, yuvarlak hatlı tanelerden oluşmuş eş eksenli ve homojen dağılımlı ürün morfolojisi görülürken (Şekil 6.13-a.), doğrudan ısıtma ile daha kaba, yer yer uzun çubuksu formlara sahip tane yapıları izlenmiştir (Şekil 6.13-b.). Kademeli ısıtmanın daha fazla sayıda çekirdeklenmenin oluşumuna imkân sağladığı ve bu nedenle daha ince yapıda ürün elde edilmesine sebep olduğu değerlendirilmektedir.



Şekil 6.13. 1200°C'de 30dk ve 1500°C'de 30 dk kademeli ısıtma (a), 1500 °C'e doğrudan ısıtma ile (b) 4 dv/dk dönme hızında, 1L/dk Ar atmosferi altında reaksiyon sonucu elde edilen ürünlerinin SEM görüntüleri.

6.6. KTİ-DKTİ Prosesinin Karşılaştırılması

Bu çalışma kapsamında mümkün olan en düşük sıcaklık ve sürede mikron altı bor oksit + karbon karışımı kullanılarak bor karbür tozu eldesi amaçlanmıştır. Bu nedenle ilk olarak Factsage 7.0 termo-kimyasal yazılım programı ile çeşitli koşullar altında modellemeler yapılmış ve elde edilen sonuçlardan yola çıkılarak KTİ ve DKTİ testleri gerçekleştirilmiştir. Bu nedenle ilk olarak hazırlanan granüller durağan (statik) olarak 1500°C'de 1 saat karbotermal indirgeme işlemine tabi tutulmuştur. Şekil 6.14.'de 1500°C'de 1 saat redüksiyona tabi tutularak statik ve dinamik (4 dv/dk) olarak gerçekleştirilen testlere ait XRD sonuçları verilmektedir.



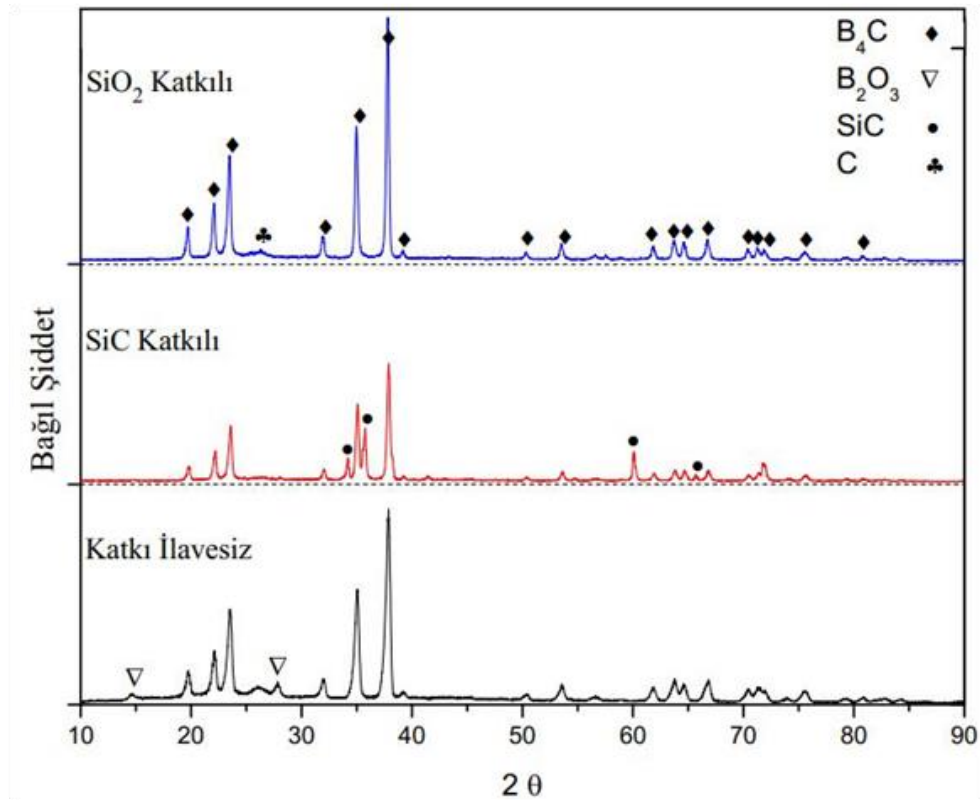
Şekil 6.14. Reaksiyonun Statik ve Dinamik olduğu durumlardaki ürünlere ait XRD paterni.

Statik ve dinamik olarak gerçekleştirilen deneylerde, statik olarak B_4C üretiminin mümkün olduğu ancak yapıda bir miktar amorfliğin var olduğu ve daha fazla karbonun kaldığı olduğu görülmektedir. Bor karbür dönüşümünün her iki proste de gerçekleştiği ancak statik olarak gerçekleştirilen deney sisteminden elde edilen B_4C maksimum piklerinin dinamik sisteme kıyasla daha düşük kaldığı görülmektedir.

6.7. Katkı İlavelerinin Etkisi

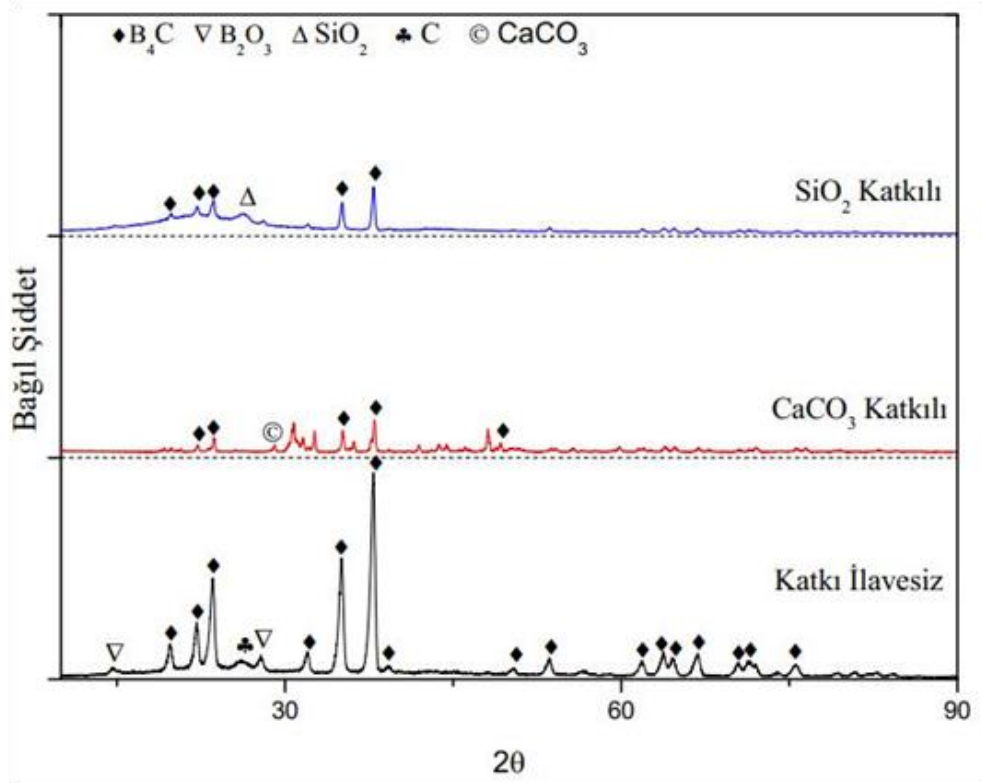
Daha önceki bölümlerde de belirtildiği üzere XRD analizlerine göre, hammadde olarak bor oksit ve karbon karasından hareketle hazırlanan toz karışımından elde edilen granüllerin DKTİ işlemine tabi tutulması ile B_4C tozu üretimi için $1500^{\circ}C$ ve 1 saatlik işlemin yeterli olduğu gösterilmiştir. Bu şartlarda üretilen B_4C miktarının düşük olması, yüksek sıcaklıklar ile bor kaynağının sistemden uzaklaşması olduğu daha önce belirtilmişti. Bu amaçla bor karbür miktarının arttırılabilmesi ve aynı zamanda sinterleme işlemi için hazır toz üretilbilmesi amacıyla işlem öncesinde hammadde karışımının içine bazı katkı ilavelerinin yapılması ön görülmüştür. FactSage 7.0 termodinamik yazılım programı ile yapılan modellemelerde SiC 'ün, B_4C mol miktarında olumlu etki ettiği görülmüştür. Bu kapsamda başlangıç

hammadde tozlarına, toplam karışımın ağırlıkça %5'ine tekabül eden SiC tozu ilave edilmiştir. Sonrasında DKTİ işlemleri için granüller manuel olarak hazırlanmış ve 1500°C'de 1 saat, 1L/dk Ar atmosferi altında reaksiyona tabi tutulmuştur. SiC tozu sentetik bir malzeme olup, üretim parametlerinde kayda değer olumlu bir etki sağlamadığı için ve aynı zamanda üretim maliyetini de arttıracığından, hammadde tozlarına ağırlıkça %5 SiO₂ tozu ilave edilerek granüller manuel olarak hazırlanmış ve aynı deney koşullarında reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Yüksek sıcaklıklar ile SiO₂ tozunun hammaddelerden biri olan karbon karası ile tepkimeye girerek SiC'ün oluşabileceği ve in-situ olarak reaksiyon dönüşümüne katkı sağlayabileceği düşünülerek deneysel çalışmalara devam edilmiştir. Katkı ilavesi olarak ağırlıkça % 5 SiC ve SiO₂ kullanılarak DKTİ işlemleri sonrası elde edilen ürünlere ait XRD sonuçları karşılaştırmalı olarak Şekil 6.15.'de verilmiştir. XRD analizine göre, ağırlıkça % 5 SiC katkı ilavesinin, ağırlıkça % 5 SiO₂ katkı ilavesine kıyasla B₄C maksimum pik şiddetinde daha fazla etki ettiği görülmekte ve maksimum bor karbür pik şiddetini göreceli olarak düşürdüğü görülmektedir.



Şekil 6.15. Ağırlıkça % 5 SiC ve SiO₂ katkıları içeren granüllerden elde edilmiş ürünlere ait XRD paternleri.

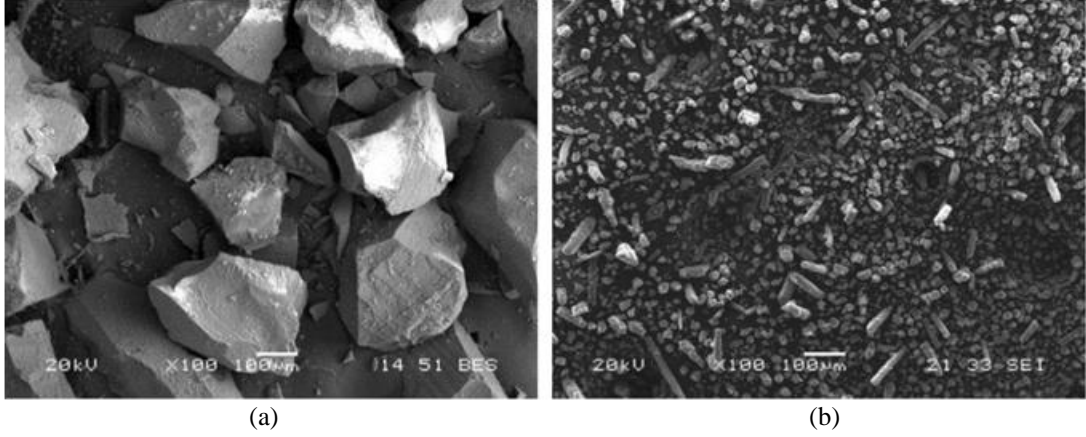
Daha önce Yıldızlı (2019) ve Doğrul (2018) tarafından raporlanan çalışmalarda dinamik termokimyasal indirgeme ve nitrürleme yöntemi ile h-BN seramik tozu üretiminde kalsiyum karbonat (CaCO_3) ilavesinin hegzagonal bor nitrür seramik tozu üretiminde, bor nitrür tozunun tane boyutuna ve üretim verimliliğine olumlu yönde katkı sağladığı raporlanmıştı. Bu kapsamda çalışmalarımızda B_2O_3 'ün sıvı faza geçmesini ötelemek ve verimliliği arttırmak için başlangıç karışımına CaCO_3 tozu, toplam hammadde karışımının ağırlık %10'na tekabül edecek miktarda katkı ilavesi olarak eklenmiş ve manual olarak granüller elde edilmiştir. Elde edilen granüller 100°C etüvde kurutulmuş ve ardından DKTİ işlemine tabi tutulmuştur. DKTİ prosesi 1500°C , 1 saat reaksiyon ve 1 L/dk argon gazı altında 4 dv/dk dönme hızında gerçekleştirilmiştir. DKTİ işlemi sonrası elde edilen tozlar liç işlemi sonrası XRD ile tanımlanmış ve sonuçları ağırlık % 10 SiO_2 katkı ilaveli granüllerden elde edilmiş tozlar ile mukayeseli olarak Şekil 6.16.'da verilmiştir. CaCO_3 tozunun DKTİ işlemi sırasında diğer hammaddeler ile reaksiyona girmesi neticesinde çeşitli kalsiyum borat bileşikleri oluştuğu yapılan FactSage 7.0 termokimyasal yazılım programı ile ön modellemelerde belirlenmişti (bk. Şekil 6.3.). Reaksiyon sonrası oluşabilecek bu bileşiklerin uzaklaştırılması için liç ve yıkama işlemlerinin yapılması gerekmektedir. Doğrul, (2018) tarafından yapılan h-BN tozu üretimi çalışmasında liç işleminin saf su ile hazırlanmış 5M HCl çözeltisinin ve 15 saat kimyasal aktivasyon sürecinin optimum olduğu belirlenmiştir. h-BN tozu için kimyasal aktivasyon işleminin belirtilen parametrelerin oda sıcaklığında gerçekleştirilmesi yeterli olurken, B_4C tozu için bu parametrelerin oda sıcaklığında gerçekleştirilmesi yeterli olmayıp, sistemde halen çeşitli boratlı bileşiklerin kaldığı XRD analizinde görülmektedir (Şekil 6.16). B_4C tozu üretiminde çeşitli safsızlıkların giderilmesi için liç işleminin oda sıcaklığında gerçekleştirilmesi yeterli olmayıp, oda sıcaklığının üzerinde bir sıcaklıkta (genellikle 100°C ve 120°C gibi) sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi gerekmektedir (Çiçek ve Karaahmet, 2018). Ancak çalışmalarımızda laboratuvar olanaklarının yetersiz kalması sonucu kimyasal aktivasyon (liç) çalışmalarına devam edilememiştir.



Şekil 6.16. Ağ %10 CaCO₃ ve SiO₂ katkıları içeren granüllerden elde edilmiş ürünlere ait XRD sonuçları. (İşaretlenmeyen pikler çeşitli kalsiyum borat bileşikleridir.)

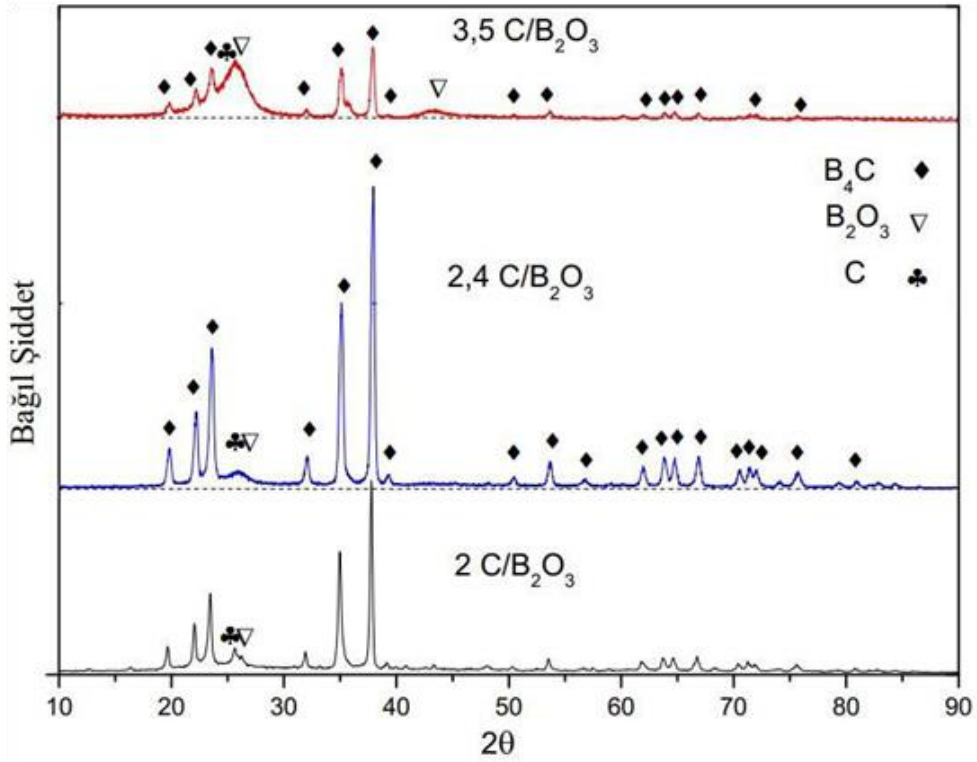
6.8. Başlangıç Hammadde Boyutunun Etkisi

Mekanik aktivasyon sırasında mineralin boyutu ve kristal yapısı değişerek daha reaktif bir yapı oluşur. Fritsch marka Pulverisette 6 model mekanik aktivasyon cihazı ile gerçekleştirilen öğütme işlemi 600 rpm devirde, 20/1 bilye toz oranı ile yarım saat mekanik olarak öğütülmüştür. Ve deneylerde ortalama tane boyutu 160 µm olan bor oksit hammaddesinin mekanik öğütme ile tane boyutunu yaklaşık 10 kat küçültülerek ortalama tane boyutu 10-15 µm olan bor oksit tozları elde edilmiştir (Şekil 6.17.) (Bakan ve ark., 2019).



Şekil 6.17. Kullanılan bor oksit tozunun öğütülmeden önceki tane boyutuna dair SEM görüntüsü (a), öğütme sonrasında dair SEM görüntüsü (b) (Bakan ve ark., 2019).

Öğütülen bor oksit tozlarından hareketle üç farklı bileşime sahip deneyler gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.18.'de bu deneylere ait ürünlerin faz analizleri verilmiştir (Bakan ve ark., 2019).

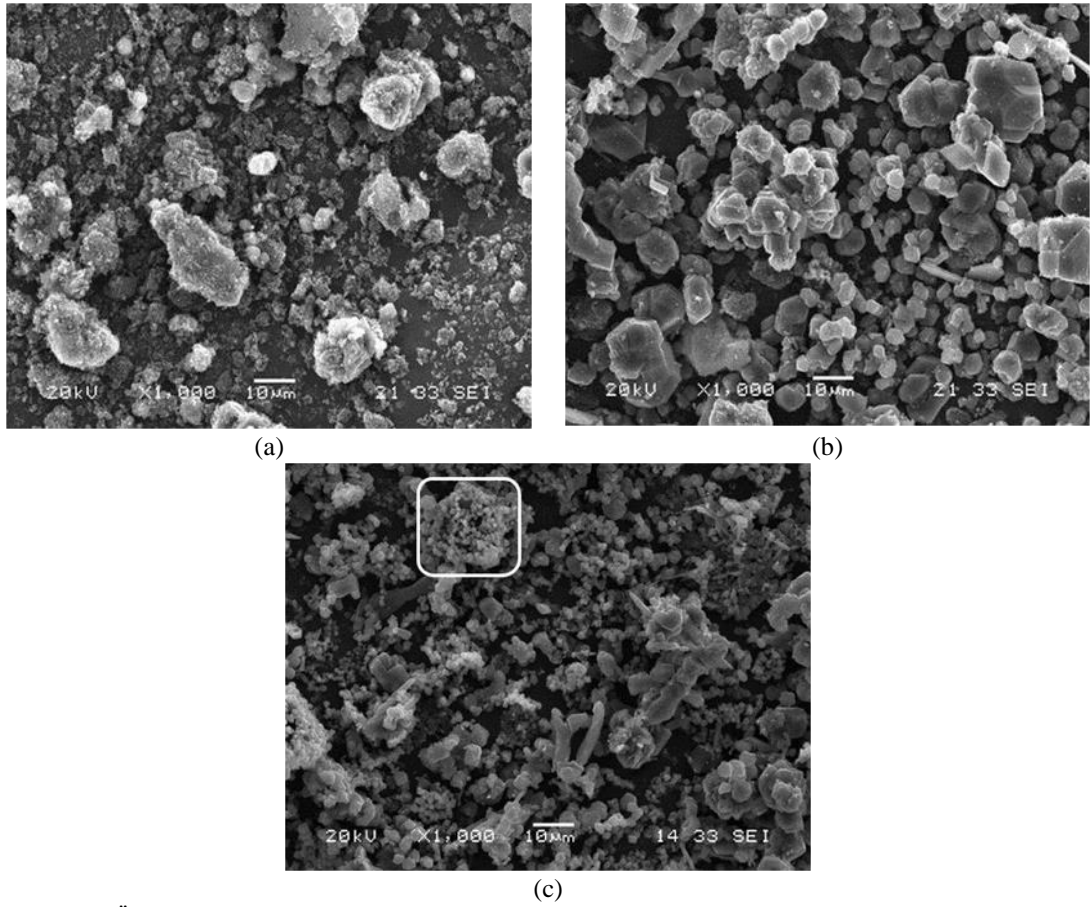


Şekil 6.18. Farklı reçeteler ile hazırlanan karışımlardan elde edilen ürünlere ait XRD sonuçları.

XRD analizine göre bor karbür üretimi için karbotermal indirgeme yöntemiyle ilgili olarak literatürde belirtilen 3,5 C/B₂O₃ stekiyometrik oranının kullanılması

durumunda elde edilen üründe B_4C fazının düşük kaldığı ayrıca yapıda bor oksit ve karbonun da fazlaca yer aldığı görülmektedir (Şekil 6.18.).

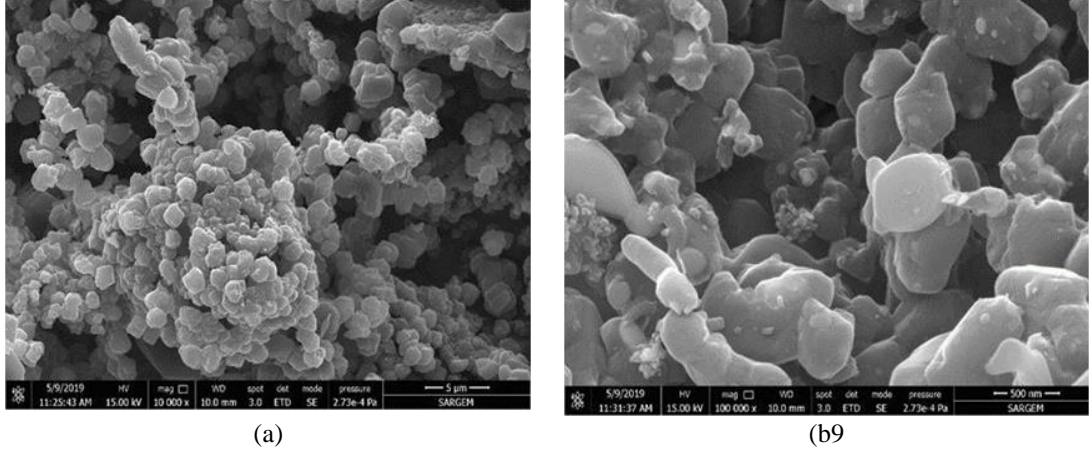
Karbon / bor oksit oranının 2 ve 2,4 olduğu deneylerde ise B_4C dönüşümünün yüksek oranda gerçekleştiği ancak oranın 2,4 olduğu reçetede bor karbür piklerinin daha yüksek olması deneylerimiz için optimum olarak değerlendirilmiştir.



Şekil 6.19. Üç farklı bileşimde hazırlanan C/B₂O₃ oranı (a) 3,5, (b) 2,4 ve (c) 2 olan karışımlardan elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri.

Üç farklı bileşimde hazırlanan granüllerden elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri incelendiğinde; Şekil 6.20-a.'da karbon/bor oksit oranı 3,5 olan reçetenin XRD paterni ile uyumlu olduğu ve karbonun fazla kaldığı gözlenmektedir. Morfolojinin bor karbür karakteristiği ile uyumlu olmadığı ve homojen bir dağılım sergilemediği görülmektedir. Şekil 6.20-b.'de karbon/bor oksit oranını 2,4 olan reçetenin SEM görüntüsünde bor karbür tanelerinin homojen ve eş eksenli olarak dağılım

sergilediği, ortalama tane boyutunun mikron üzerinde kaldığı gözlemlenmiştir. Şekil 6.20-c.'de ise başlangıç hammadde boyutunun küçülmesinin nihai bor karbür tozunun boyutuna etkisi açık bir şekilde görülmektedir. SEM görüntüsünde B₄C tanelerinin mikron altı seviyede de üretildiği aşikârdır (Bakan ve ark., 2019).



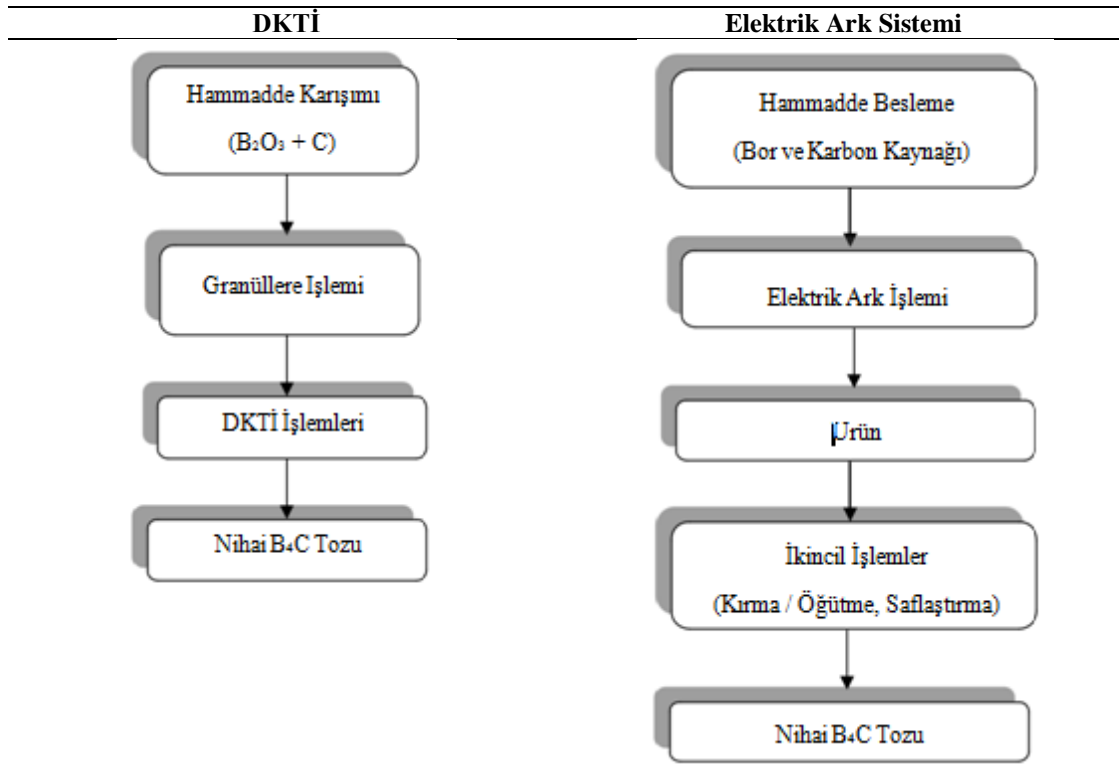
Şekil 6.20. Şekil 6.19-c.'de C/B₂O₃ oranı 2 olan reçeteye ait ürünün resimde görülen seçili bölgesinin (a) 10.000X büyütme ve (b) 100.000X büyütme alınmış FESEM görüntüleri (Bakan ve ark., 2019)

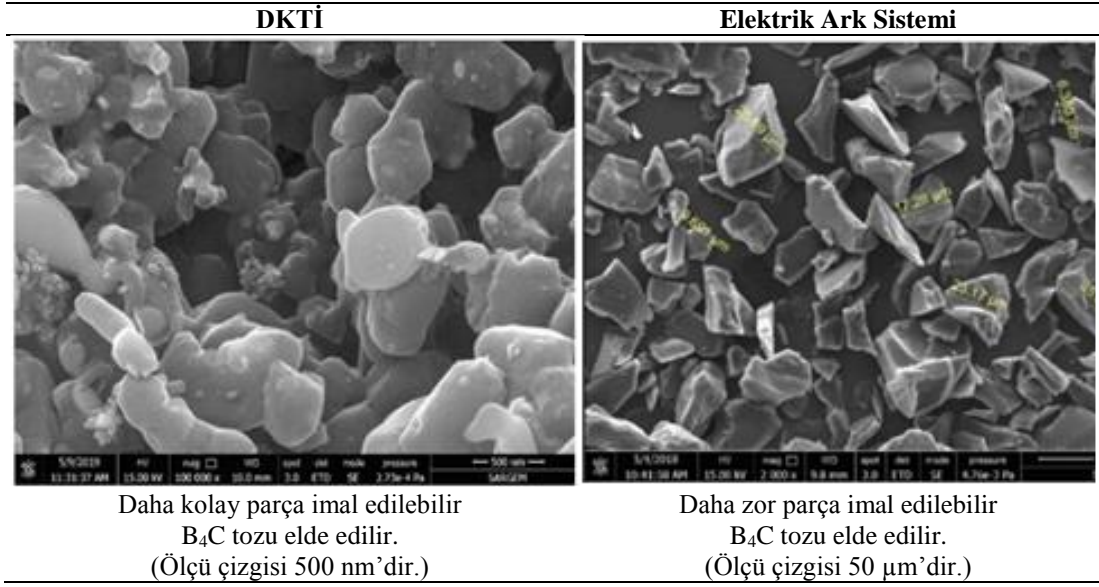
Mekanik öğütme kullanılarak başlangıç hammaddelerinden olan B₂O₃ tozunun boyutunu ortalama 10 kat küçültülerek 10-15 µm boyutuna indirilmesi ile hazırlanan granüllerden elde edilen ürünün FESEM görüntülerinde mikron altı boyutta B₄C tanelerinin de mevcut olduğu ancak mikron boyutlarda da tanelerin bulunduğu homojen tane boyut dağılımı sergilemeyen bimodal dağılım morfolojisi sergilediği görülmektedir (Bakan ve ark., 2019). Bununla birlikte hammaddenin (B₂O₃ tozlarının) olduğu gibi kullanıldığı çalışmalarda en iyi koşullarda elde edilen B₄C tozlarının ortama tane boyutları 4 – 5 µm civarında olduğu daha önce Yıldızlı tarafından raporlanmıştır (Yıldızlı, 2019).

Bu çalışmada endüstride kullanılan KTİ prosesine alternatif bir yöntem olan DKTİ prosesi ile B₄C tozunun üretilebilirliği kanıtlanmıştır. Aşağıdaki Tablo 6.1.'de endüstriyel ölçekte ark fırınlarında B₄C üretimi ile DKTİ yöntemi ile B₄C toz üretim yöntemleri karşılaştırılarak mukayese edilmiş ve DKTİ yönteminin avantajları ortaya konulmuştur.

Tablo 6.1. B₄C tozu üretiminde DKTİ prosesinin, ticari yöntem olan elektrik ark sistemi ile kıyaslanması.

Parametreler	DKTİ	Elektrik Ark Sistemi
Sıcaklık (°C)	< 1500	>2000
Basınç (bar)	1	1
Proses tipi	Sürekli / Kontinü	Kesikli / Yüklemeli
Enerji sarfiyatı	~8-11 kW.saat/kg	~20-26 kW.saat/kg
İkincil İşlemler	Yok	Var (Kırma / öğütme / saflaştırma)
Prosesten çıkan Ürün	Kolayca Tozlaştırılabilen Zayıf Granüller Formunda (Bu granüllerden hafif öğütme ile mikron veya mikron altı boyutlarda ve doğrudan kullanılabilir tozlar elde edilebilmektedir.)	Kütle / Yığın Formunda (Kullanılabilir ~20µm veya altı boyutlarda toz haline getirilmesi için yoğun kırma öğütme işlemlerine gerek duyulmakta ve asitle yıkama işlemleri yapılması gerekmektedir.)
Proses/Sıcaklık	Kontrolü kolay	Kontrolü zor
Isı kaybı	Az	Çok
İşçilik	Az	Çok
Ürün formu	İnce ve homojen dağılımlı, düzgün geometrik eş eksenli şekillerde mikron veya mikron altı boyutlarda tozlar.	Kaba ve heterojen dağılımlı iri parçacıklar birkaç on mikron boyutlarda düzensiz keskin kenarlı ve köşeli tozlar.
Safiyeti	Yüksek	Düşük (Yüksek oranda fazla karbon içerir)

Şekil 6.21. B₄C tozu üretiminde DKTİ prosesinin, ticari yöntem olan elektrik ark sistemi ile İş Akış Çizelgesi açısından karşılaştırılması.



Şekil 6.22. DKTİ prosesi ve ticari yöntem olan elektrik ark sistemi ile üretilen B₄C tozlarına ait FESEM görüntüleri.

BÖLÜM 7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

7.1. Genel Sonuçlar

Bu tez çalışmasında düşük maliyetli hammaddelerden hareketle bor oksit (B_2O_3) ve karbon karası kullanılarak, bu başlangıç hammaddelerine kıyasla katma değeri çok daha yüksek olan B_4C tozunun DKTİ yöntemi ile üretimi araştırılmıştır. Elde edilen ürünler karakterize edilerek tanımlanmış ve genel sonuçlar aşağıda listelenmiştir.

- DKTİ ile B_4C üretiminde çekirdekleştiricisiz, 0,03 mol ticari B_4C ilaveli ve 0,15 mol ticari B_4C ilavesi olmak üzere üç farklı reçete denenmiştir. Çekirdekleştirici olarak 0,03 mol ticari B_4C ilavesinin $1500^\circ C$ 1 saatlik süre için B_4C 'e tam dönüşümünde optimum reçete olarak bulunmuştur.
- DKTİ ile B_4C üretiminde üç farklı granül hazırlama devir sayısı denenmiştir. 2000 dv/dk, 4000 dv/dk ve 6000 dv/dk dönme hızında hazırlanan granüllerden elde edilen ürünlerin analizlerine göre, B_4C üretiminde 4000 dv/dk dönme hızının optimum olduğu bulunmuştur.
- 4000 dv/dk dönme hızı ile hazırlanan granüller 30 dk ve 60 dk reaksiyona tabi tutulmuş ve 60 dk reaksiyon tam dönüşüm için uygun olduğu bulunmuştur.
- B_4C verimliliğini ve çekirdeklenme miktarını arttırmak hedefi ile kademeli olarak ve doğrudan ısıtma ile yapılan DKTİ testleri sonrasında üretim verimine etki etmemekle birlikte kademeli ısıtmanın tane boyutuna olumlu yönde ve inceltici etki ettiği bulunmuştur.

- Karbotermal indirgeme işleminin, statik olması halinde reaksiyon dönüşümü için belirgin fark ortaya koymazken, morfolojide etkisinin belirgin olduğu bulunmuştur.
- En yüksek B₄C tozu üretim verimliliğine, granülleme işleminin 4000dv/dk cihaz ile hazırlanan granüllerin DKTİ sonrası elde edilen ürünleri ile ulaşılp, %90 üzerinde verimlilikle dönüşüm sağlanmıştır.
- DKTİ prosesinde B₄C üretiminde başlangıç hammadde boyutunun etkisini görmek için mekanik öğütme ile bor oksit tozlarının boyutu yaklaşık 20 kat küçültülmüş ve ortalama 10 µm boyutunda bor oksit tozları elde edilmiştir. Bu ince bor oksit başlangıç tozu kullanılarak üç farklı reçetede karışımlar hazırlanmış ve nihai ürünün boyutuna etkisi araştırılmıştır. Mekanik öğütme sonrası C/B₂O₃ mol oranının 2 olduğu reçete ile yapılan DKTİ testleri sonrası mikron ve mikronaltı B₄C tozlarının elde edilebileceği gösterilmiştir.

7.2. Öneriler

- Bu sonuçlar doğrultusunda daha büyük fırın sisteminde daha yüksek miktarda B₄C toz üretimi testleri yapılarak benzer sonuçlara ulaşılabilir olup olmadığı araştırılabilir. Böylece DKTİ sisteminin endüstriyel toz boyutta üretimine uygunluğu tam olarak belirlenebilir. Fazla miktarlarda B₄C tozu üretilerek şekillendirme ve sinterleme çalışılabilir, sonrasında bu ürünlere farklı mekanik testleri yapılabilir.
- Mikron altı seviyede B₄C tozu üretimi için mekanik öğütme parametreleri araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- Alkan, M. (2008). “Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi Yöntemi ile Bor Karbür Tozu Üretimi”, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- Alp, E. (2011). “Düşük Sıcaklıkta Bor Karbür Üretimi ve Karakterizasyonu”, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- Alp, E., Karaçay, E., Cabbar H.C. (2013). “Düşük Sıcaklıkta Bor Karbür Üretimi ve Karakterizasyonu”, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, vol 28, No 2, pp:293-302.
- Asadikiya, M., Zhang, C., Rudolf, C., Boesl, B., Agorwal, A., Zhong, Y. (2017). “The effect of Sintering Parameters on Spark Plasma Sintering of B₄C”, Ceramics International, vol 43, pp:11182 -11188.
- Asgarian, P., Nourbakhsh, A., Amin, P., Ebrahimi-Kahrizsangi, R., Mackenzie, K.J.D., (2014). “The Effect of Different Sources of Porous Carbon on the Synthesis of Nanostructure Boron Carbide by Magnesiothermic Reduction”, Ceram. Int., vol 40, pp:16399-16408.
- Bakan, S., Boussebha, H., Bila, A.B. ve Kurt, A.O., (2019). “Mikron Altı Boyutta Bor Karbür Tozu Üretimi İçin Bir Teknik”, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, Özel sayı 19, pp:71-78.
- Bor Raporu, TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası, Temmuz 2003.
- Bouchacourt, M., and Thevenot, F. (1985). “The Corelation Between The Thermoelectric Properties and Stoichiometry in The Boron Carbide Phase B₄C-B_{10.5}C”, J. Mater. Sci., vol 20, pp:1237-1247.
- Büyükuncu, G. (2000). “Bor Karbür/ Silisyum Karbür Kompozitlerinin Üretimi”, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.

- Cengiz, M. (2016). “B4C Esaslı Kompozitlerin B4C/Me Başlangıç Tozlarından Hareketle Spark Plazma Sinterleme (SPS) Yöntemi ile Üretilmesi ve Karakterizasyonu”, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi.
- Cheng, C., Reddy, K.M., Hirata, A., Fujita, T. and Chen, M. (2017). “Structure and Mechanical Properties of Boron-Rich Boron Carbides”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol 37, pp: 4514-4523.
- Çiçek, B., Karaahmet, O. (2018). Bor Karbür ve Düşük Sıcaklık Bor Karbür Sentezleme Yöntemleri, ISBN:978-605-320-944-7.
- Dağışan Bulucu, E. (2016). Erciyes Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Malzeme Bil. ve Müh. Bölümü, MBM 301 Seramikler Ders Notları.
- Dehghanpour, H., “İleri Seramiklerin Kullanım Alanları”, Erzurum Atatürk Üniversitesi.
- Dodd, S.P., Saunders, G.A. and James, B. (2002). “Temperature and Pressure Dependences of the Elastic Properties of Ceramic Boron Carbide (B4C)”, *J. Mater. Sci.*, vol 37, pp:2731-2736.
- Doğrul, F. (2018). “Dinamik / Termokimyasal Yöntemle h-BN Seramik Tozu Üretimi”, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- Emin, D. (1987). “Icosahedral Boron-Rich Solids”, *Phys. Today*, vol 40, pp:55-62.
- Ergün, N. (2006). “Borkarbür-Silisyumkarbür Kompozitlerinin Reaktif Sıcak Presleme ile Üretilmesi”, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- Foroughi, P. and Cheng, Z. (2016). “Understanding the Morphological Variation in the Formation of B4C via Carbothermal Reduction Reaction”, *Ceramics International*, vol 42, pp:15189–15198.
- Gençoğlu, S. (2006). “Bor Karbür Esaslı Seramik Zırh ve Adhesiv Aşınma Uygulamaları”, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Endüstriyel Teknoloji Eğitimi Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- Gieske, J.H., Aselage, T.L. and Emin, D. (1991). “Elastic Properties of Boron Carbides”, *AIP Conf. Proc.*, vol, 231, pp:376-379.
- Gültaş, C. (2018). “Bor Karbür Üretimi ve Özelliklerinin Belirlenmesi”, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.

- Günay, B. (2017). “Bor Karbürün Karakterizasyonu ve Nano B₄C Partikülü Üretimi”, Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- Hacızade, F. (2014). “The Situation of Turkish in Terms and Concepts Used in Ceramic”, *Türkiyat Araştırmaları Dergisi*, pp:39-54.
- Hollenberg, G.W. and Walther, G. (1980). “The Elastic Modulus and Fracture of Boron Carbide”, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol 63, pp:610-613.
- Hou, X., and Chou, K.C. (2013). “Quantitative Investigation of Oxidation Behaviour of Boron Carbide Powder in Air”, *J. Alloy. Compd.*, vol 573, pp:182-186.
- Jung, C.H., Lee, M.J. and Kim, C.J. (2004). “Preparation of carbon-free B₄C powder from B₂O₃ oxide by carbothermal reduction process”, *Materials Letters*, vol 58, pp:609–614.
- Kaçar, V. (1996). “Geleneksel Seramiklerin Çağdaş Bir Form ve Renk Anlayışıyla Yeniden Sunuluşu”, Dokuz Eylül Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Uygulamalı Sanatlar Anasanat Dalı, Sanatta Yeterlilik Tezi.
- Karaçay, E., Alp, E., Cabbar H.C. (2012). “Sol-Jel Yöntemiyle Bor Karbür Üretimi ve Karakterizasyonu”, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, vol 27, No 2, pp:417-428.
- Koç, Ü. (2018). “Farklı Oranlarda Alüminyum - Bor Oksit - Karbon Karışımlarından Mekanokimyasal Yöntem ile Oda Sıcaklığında Al₂O₃/B₄C Kompozit Sentezi ve Karakterizasyonu”, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- Kovalev, I.D., Ponomarev, V.I., Vershinnikov, V.I. and Konovalikhin, S.V. (2012). “SHS-Produced Boron Carbide: Some Special Features of Crystal Structure”, *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, vol 21, pp:134-138.
- Lazzari, R., Vast, N., Besson, J.M., Baroni, S., Corso, A.D. (1999). “Atomic Structure and Vibrational Properties of Icosahedral B₄C Boron Carbide”, *Phys. Rev. Lett.*, vol 83, pp:16-18.
- Lee, H., Speyer, R.F. (2002). “Hardness and Fracture Toughness of Pressureless-Sintered Boron Carbide (B₄C)”, *J.Am.Ceram.Soc.*, vol 85, pp:1291-1293.
- Li, Y.Q. and Qiu, T. (2007). “Oxidation Behaviour of Boron Carbide Powder”, *Mater.Sci. Eng., A* 444, pp:184-191.
- Lipp, A. (1966), “Boron Carbide: Production Properties and Applications”, *Technische Rundschau*, 14,28,33, 1965 and 7, pp:3-47.

- Mauri, F., Vast, N. and Pickard, C.J. (2001). "Atomic Structure of Icosahedral B₄C Boron Carbide from First Principles Analysis of NMR Spectra", *Phys. Rev. Lett.*, Vol 87, 085506, pp:1-4.
- Moshtaghioun, B.M., Gomez-Garcia, D., Dominguez-Rodriguez, A. (2016). "Grain Size Dependence of Hardness and Fracture Toughness in Pure Near Fully-Dense Boron Carbide Ceramics", *Journal of the European Ceramic Society*, vol 36, issue 7, pp:1829-1834.
- Murthy, T.S.R.C., Sonber, J.K., Sairam, K., Bedse, R.D., Chakavartty, J.K. (2016). "Development of Refractory and Rare Earth Metal Borides & Carbides for High Temperature Applications", *Mater. Today-Proc.*, vol 3, pp:3104-3113.
- Muthy, S.R. (1985). "Elastic Properties of Boron Carbide", *J. Mater. Sci. Lett.*, vol 4, pp:603-605.
- Najafi, A., Golestani-Fard, F. and Rezaie, H.R. (2018). "Sol-gel synthesis and characterization of B₄C nanopowder", *Ceramics International*, vol 44, pp:21386-21394.
- Niihara, K., Nakahira, A. and Hirai, T. (1984). "The Effect of Stoichiometry on Mechanical Properties of Boron Carbide", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol 67, C13-C14.
- Öğünç, H. (2006). "Sıcak Presleme ile Sinterlenmiş α -SiC Matriksli B₄C Kompozitlerinin Özelliklerinin İncelenmesi", İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- Oksit Üretimi, Proje No: 107M191, 2008.
- Ormancı, Ö. (2012). "Titanyum Oksit İlaveli Alümina Zirkonya Kompozitlerinin Spark Plazma Sinterleme Yöntemi ile Üretimi ve Karakterizasyonu", İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- Özdemir, A. (2006). "Seramik Malzemelerin Kırılma Tokluğu Değerlerinin Üç Boyutlu Sonlu Elemanlar Yöntemi ile Teorik Olarak Belirlenmesi", Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- Özer, H. (2014). "Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi Yöntemi ile B₄C Üretiminde Katalizörlerin Etkilerinin Araştırılması", İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.

- Palacı, Y. (2001). "Alüminanın Özelliklerine, Şekillendirme Yönteminin, Katkıların ve Sinterleme Sıcaklığının Etkisi", İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Doktora Tezi.
- Rao, M.P.L.N., Gupta, G. S., Manjunath, P., Kumar, S., Suri, A.K., Krishnamurthy, N., Subramanian, C. (2009). "Temperature measurements in the boron carbide manufacturing process –A hot model study", Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials vol 27, pp:621–628.
- Ridgway, R.R. (1933). Boron Carbide and Method of Making the Same, Patent No: US1897214A.
- Sairam, K., Sonber, J.K., Murthy, T.S.R.Ch., Subramanian, C., Fotedar, R.K., Nanekar, P. and Hubli, R.C. (2014). "Influence of Spark Plasma Sintering Parameters on Densification and Mechanical Properties of Boron Carbide", Int. J. Refract. Met. H., vol 42, pp:185:192.
- Schroll, F. and Vogt, A. (1939), Electrothermic Production of Boron Carbide, US Patent No.2163293.
- Schwetz, K.A. and Grellner, W. (1981). "The Influence of Carbon on The Microstructure and Mechanical Properties of Sintered Boron Carbide", J. Less-Common Met., vol 82, pp:37-47.
- Scott, J.J. (1964). Arc Furnace Process for the Production of Boron Carbide, US Patent No. 3161471.
- Sharifi, E.M., Karimzadeh, F., Enayiti, M.H. (2011). "Mechanochemical Assisted Synthesis of B₄C Nanoparticles", Advanced Powder Technology, vol 22, pp:354–358.
- Shih, H., Han, N., Mak, S.S.Y. and Yin, G.Z. (2000). Boron Carbide Parts and Coatings in a Plasma Reactor, US Patent No:6120640.
- Suri, A.K., Subramanian, C., Sonber, J.K. and Murthy, T.S.R.C. (2010). "Synthesis and consolidation of boron carbide: a review", Journal International Materials Reviews, vol 55, pp:4-40.
- Tallant, D.R., Aselage, T.L., Emin, D. (1991). "Structure of Icosahedral Borides by Raman, Spectroscopy", AIP Conf. Proc., pp:231-311.
- Tan, Y., Luo, H., Zhang, Z. and Peng, S. (2016). "Graphene Nanoplatelet Reinforced Boron Carbide Composites with Electrical and Thermal Conductivity", J. Eur. Ceram. Soc., vol 36, pp:2679-2687.
- Tao, X., Dong, L., Wang, X., Zhang, W., Nelson, B.J. and Li, X. (2010). "B₄C-Nanowires/Carbon-microfiber Hybrid Structures and Composites from Cotton T-shirts", Adv. Mater., vol 22, pp:1-5.

TC. Millî Eğitim Bakanlığı, Seramik ve Cam Teknolojisi, Çimdikleme ve Sıvama Modülü

Tübitak Bor Raporu, EK-2H.

Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği Bor Raporu(Mayıs 2016), ISBN:978-605-01-0883-5.

Vast, N., Sjakste, J. and Betranhandy, E. (2009). “Boron carbides from First Principles”, J. Phys. Conf. Ser., vol 176, pp:1-18.

With, G.D. (1984). “High Temperature Fracture of Boron Carbide: Experiments and Simple Theoretical Models”, J. Mater. Sci., vol 19, pp:457-466.

Xiong, Y., Du, X., Xiang, M., Wang, H., Wang, W., Fu, Z. (2018). “Densification Mechanism During Reactive Hot Pressing of B₄C-ZrO₂ Mixtures”, Journal of the European Ceramic Society, vol 38, pp:4167–4172.

Yaghoubi, M. and Torabi, O. (2014). “Effect of the Magnesium Content on the Mechanochemical Behaviour in Ternary System Mg-B₂O₃-C”, Int. J. Refract. Met. H., vol 43, pp:132-140.

Yıldızlı, Z. (2019). “Dinamik/Termokimyasal Yöntemle TiB₂, B₄C ve BN Seramik Tozlarının Üretimi”, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.

Yılmaz, D., Koç, N., Turan, S. (2018). “Yerli Borik Asitten Kalıntı Karbon İçermeyen Bor Karbür Sentezi”, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, Cilt 18 015701, pp:306-314.

Yünlü, K. (2016). Bor, Boren, İstanbul.

ÖZGEÇMİŞ

Sinan Bakan, 21.03.1994'de Sakarya'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Sakarya'da tamamladı. 2012 yılında Sakarya ATSO Ticaret Meslek Lisesi'nden mezun oldu. 2013 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nü 2017 yılında bitirdi. Ardından yine 2017 yılında Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans öğrenimine başladı.