

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DİNAMİK KARBOTERMAL İNDİRGEME İLE BOR  
KARBÜR TOZU ÜRETİM PARAMETRELERİNİN  
İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Aykut ÖZKAN**

**Enstitü Anabilim Dalı** : **METALURJİ VE MALZEME  
MÜHENDİSLİĞİ**  
**Tez Danışmanı** : **Dr.Ögr.Üyesi Nuray CANIKOĞLU**

**Mayıs 2019**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DİNAMİK KARBOTERMAL İNDİRGEME İLE BOR  
KARBÜR TOZU ÜRETİM PARAMETRELERİNİN  
İNCELENMESİ**

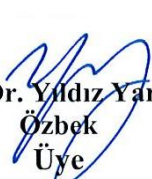
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

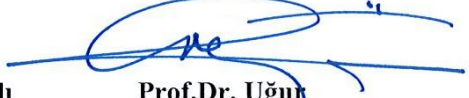
**Aykut ÖZKAN**

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME  
MÜHENDİSLİĞİ**

**Bu tez 11.06.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / ~~oyçokluğu~~ ile kabul edilmiştir.**

  
**Dr. Öğr. Üyesi Nuray  
Cavıkoğlu  
Jüri Başkanı**

  
**Doç. Dr. Yıldız Yaralı  
Özbek  
Üye**

  
**Prof. Dr. Uğur  
Öz Saraç  
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.

Aykut ÖZKAN

07.05.2019

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim 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 Dr.Öğr.Üyesi Nuray CANİKOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Yapılan deneylerde faz tanımlama kısmındaki yardımlarından dolayı Fuat KAYIŐ'a teşekkür ederim.

Hayatım boyunca beni destekleyen ve yüksek lisans öğrenimimi tamamlamamda maddi manevi desteklerini benden esirgemeyen başta aileme ve tüm arkadaşlarıma teşekkürü borç bilirim.

Ayrıca bu çalışmanın maddi açıdan desteklenmesine olanak sağlayan Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığına (Proje No: 2018-2-7-176) teşekkür ederim.

## 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.	
BOR .....	3
2.1. Borun Tarihçesi .....	4
2.2. Bor Minerali .....	6
2.3. Bor Elementinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	9
2.4. Türkiye ve Dünya'daki Bor Rezervleri.....	12
2.5. Borun Kullanım Alanları.....	14
BÖLÜM 3.	
BOR KARBÜR.....	16
3.1. Seramikler .....	16
3.1.1. Geleneksel seramikler .....	16

3.1.2. İleri teknolojik seramikler .....	17
3.2. Bor Karbür.....	17
3.2.1. Bor karbürün kristal yapısı .....	18
3.2.2. Bor karbürün fiziksel ve kimyasal özellikleri .....	20
3.2.2.1. Sertlik .....	20
3.2.2.2. Aşınma direnci .....	21
3.2.2.3. Elektriksel direnç.....	21
3.2.2.4. Mekanik özellikler.....	21
3.2.2.5. Yoğunluk .....	22
3.2.2.6. Kimyasal özellikler.....	22
3.2.3. Bor karbüre sinterleme katkı maddesi ilavesi .....	23
3.2.4. Bor karbür sentezleme yöntemleri .....	24
3.2.4.1. SHS yöntemi ile B <sub>4</sub> C üretimi .....	24
3.2.4.2. Kimyasal buhar biriktirme (CVD) .....	26
3.2.4.3. Magnezyotermik redüksiyonu .....	26
3.2.4.4. Elementlerden sentezleme .....	27
3.2.4.5. Karbotermal indirgeme.....	27
BÖLÜM 4.	
DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....	29
4.1. Kullanılan Hammaddeler .....	29
4.2. Toz Karışımı Hazırlama .....	32
4.3. Granülatör Cihazıyla Granülleme İşlemi .....	32
4.4. Kullanılan Fırın Sistemi .....	33
4.5. Karakterizasyon İşlemleri .....	36
4.5.1. FactSage termodinamik yazılım.....	36
4.5.2. X-Işınları difraksiyon analizi (XRD) .....	37

4.5.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) .....	37
BÖLÜM 5.	
DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR.....	39
5.1. Teorik Çalışma ve Termodinamik Modelleme .....	39
5.2. DKTİ Prosesi ile B <sub>4</sub> C Tozu Üretimi .....	45
5.2.1. XRD analizi sonuçları .....	45
5.2.1.1. Bileşimin etkisi.....	45
5.2.1.2. Granül hazırlama devrinin etkisi .....	47
5.2.1.3. Gaz karışımının etkisi.....	48
5.2.1.4. Sıcaklık ve sürenin etkisi.....	49
5.2.1.5. Katkı ilavelerinin etkisi .....	53
5.2.2. SEM analizi sonuçları .....	56
BÖLÜM 6.	
GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	65
6.1. Genel Sonuçlar .....	65
6.2. Öneriler.....	66
KAYNAKLAR .....	67
ÖZGEÇMİŞ .....	72

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

$B_4C$	: Bor karbür
$B_2O_3$	: Bor oksit
$B_{12}$	: İkosahedral bor
$4B_{12}+2B$	: $\alpha$ -tetragonal bor
C	: Karbon
$Y_2O_3$	: İttriyum oksit
$Al_2O_3$	: Alunima
CVD	: Kimyasal buhar biriktirme
DKTİN	: Dinamik karbotermal indirgeme ve nitrüleme
SHS	: Yüksek sıcaklık sentezi
KTİN	: Karbotermal indirgeme ve nitrüleme
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
XRD	: X- ışınları difraksiyon analizi



## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Borun Kimyasal Yapısı.....	10
Şekil 3.1. Bor karbür rombohedral birim hücrenin şematik diyagramı .....	19
Şekil 3.2. a. $B_{13}C_2$ 'nin stokiyometrik olarak kararlı faz olarak gösterildiği ve pek çok düşük sıcaklık fazının öngörüldüğü faz diyagramı, b. geniş kabul gören $B_4C$ 'nin stokiyometrik kararlı faz olarak alındığı ve kararlı fazın her iki tarafında da B ve C'nin katı.....	20
Şekil 3.3. $B_2O_3$ kullanılarak SHS yöntemi ile $B_4C$ üretimi şematik gösterimi .....	25
Şekil 4.1. Hammaddelere ait makro görüntüler (a) $B_2O_3$ , (b) $Y_2O_3$ , (c) $Al_2O_3$ (d) Karbon karası.....	30
Şekil 4.2. $B_2O_3$ başlangıç tozuna ait SEM görüntüsü. ....	30
Şekil 4.3. DKTİ ile $B_4C$ toz üretim işlemlerinin iş akış şeması.....	31
Şekil 4.4. Granül elde etmek için kullanılan laboratuvar tipi karıştırıcı .....	33
Şekil 4.5. Granülatör cihazı ile elde edilmiş granüllerin görüntüsü.....	33
Şekil 4.6. DKTİ işlemlerinin gerçekleştirildiği dinamik fırın ve ekipmanların şematik gösterimi .....	34
Şekil 4.7. Grafit reaktör.....	35
Şekil 4.8. DKTİ yönteminde kullanılan fırının fotoğrafı .....	36
Şekil 4.9. DKTİ işlemi sonrası (a) granüller ve (b) agat havanda öğütme.....	36
Şekil 5.1. Başlangıç hammaddeleri $2B_2O_3 + 7C$ olan granülün 1 mol Ar gazı altındaki mol-sıcaklık grafiği .....	40
Şekil 5.2. Farklı başlangıç hammaddeli tozların 1 mol Ar gazı altında mol-sıcaklık grafikleri (a) Y kodlu bileşim (b) Z kodlu bileşim.....	41
Şekil 5.3. Z kodlu bileşimin 1 atm basınç altında 0.95 mol Ar ve 0.05 mol $C_3H_8$ gazı altında oluşabilecek tepkimenin mol-sıcaklık grafiği.....	42
Şekil 5.4. Z kodlu bileşimine %5 $Y_2O_3$ eklenmesi oluşturulan karışımın mol-sıcaklık grafiği .....	43

Şekil 5.5. Y bileşimi için serbest enerji (G)- sıcaklık (T) ilişkisi. ....	44
Şekil 5.6. Z bileşimi için serbest enerji (G)- sıcaklık (T) ilişkisi.....	44
Şekil 5.7. Stokiyometreye göre hazırlanmış granüllerin 1500 °C’de 1 saat süreyle 4 dv/dk reaktör dönme hızında DKTİ işlemi sonucunda elde edilen ürünün ve Ticari B <sub>4</sub> C’ün XRD analizleri .....	46
Şekil 5.8. Z bileşimine göre hazırlanmış granüllerin 1500 °C’de 1 saat süreyle 4 dv/dk reaktör dönme hızında DKTİ işlemi sonucunda elde edilen ürünün ve Ticari B <sub>4</sub> C’ün XRD analizleri .....	47
Şekil 5.9. Farklı granülatör hızlarında hazırlanmış granüllerin 1500 °C’ de 1 saat süreyle 4 dv/dk reaktör dönme hızında DKTİ prosesi sonrasında elde edilen tozların XRD analizleri.....	48
Şekil 5.10. Farklı gaz ortamlarında 1500 °C’ de 1 saat süreyle 4 dv/dk hızında DKTİ prosesi sonrasında elde edilen tozların XRD analizleri .....	49
Şekil 5.11. 1450 °C’ de farklı sürelerde 4 dv/dk reaktör dönme hızında DKTİ prosesi sonrasında elde edilen tozların XRD analizleri.....	50
Şekil 5.12. 1500 °C’ de farklı sürelerde 4 dv/dk reaktör dönme hızında DKTİ prosesi sonrasında elde edilen tozların XRD analizleri.....	51
Şekil 5.13. Kademeli gerçekleştirilen reaksiyonun sıcaklık periyodu .....	52
Şekil 5.14. Kademeli ve tek kademede gerçekleştirilen DKTİ işlemi sonrasında elde edilen tozların XRD analizleri.....	53
Şekil 5.15. Farklı miktarda Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> katkı ilavesi ile 1500 °C’ de 1 saat süreyle DKTİ işlemi sonrasında elde edilen tozların XRD analizleri .....	54
Şekil 5.16. Farklı miktarda Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> katkı ilavesi ile 1500 °C’ de 1 saat DKTİ işlemi sonrasında elde edilen tozların XRD analizleri .....	56
Şekil 5.17. Granülatörde farklı dönme hızlarıyla hazırlanmış granüllerin 1500 °C’ de 1 saat süreyle DKTİ işlemi sonrası elde edilen SEM görüntüleri (a) 300 dv/dk (b) 6000 dv/dk .....	57
Şekil 5.18. 1450°C sıcaklıkta farklı sürelerde DKTİ işlemi sonrası elde edilen numunelerin ve ticari B <sub>4</sub> C’ün SEM görüntüleri (a) 1 saat, (b) 2 saat, (c) Ticari B <sub>4</sub> C .....	58

- Şekil 5.19. 1500°C sıcaklıkta farklı sürelerde DKTİ işlemi sonrası elde edilen numunelerin ve ticari B<sub>4</sub>C'ün SEM görüntüleri (a) 1 dk, (b) 60 dk, (c) Ticari B<sub>4</sub>C ..... 60
- Şekil 5.20. Kademeli ve tek kademedede gerçekleştirilen DKTİ işlemi sonrası elde edilen numunelerin SEM görüntüleri (a) 1200 °C + 1500 °C, (b) 1500 °C ..... 61
- Şekil 5.21. Farklı miktarlarda Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katkı ilaveli granüllerin 1500 °C sıcaklıkta 1 saat süreyle DKTİ işlemi sonrası elde edilen numunelerin SEM görüntüleri (a) %3 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) %5 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (c) %7 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (d) %10 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>..... 62
- Şekil 5.22. Farklı miktarlarda Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katkı ilaveli granüllerden 1500 °C sıcaklıkta 1 saat süreyle DKTİ işlemi sonrası elde edilen numunelerin SEM görüntüleri (a) %5 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) %5 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + %5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (c) %5 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + %10 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>..... 64

## TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Bor minerallerinin Dünya buldukları yerler .....	9
Tablo 2.2. Borun atomik yapısı.....	11
Tablo 2.3. Borun kimyasal özellikleri.....	11
Tablo 2.4. Borun fiziksel özellikleri .....	12
Tablo 2.5. Türkiye bor kullanım alanlarının yüzde oranları .....	13
Tablo 2.6. Dünya bor kullanım miktarının son yıllardaki miktarı .....	14
Tablo 3.1. Bor karbürün bazı mekanik özellik değerleri .....	22
Tablo 3.2. Bor karbürün bazı özellikleri .....	23
Tablo 4.1. Çalışmalar için belirlenen bileşimlerin kimyasal kompozisyonları.....	32

## ÖZET

Anahtar Kelimeler: Bor Karbür, Bor oksit, Dinamik Karbotermal İndigeme (DKTİ), Toz Üretimi.

Karbotermal İndirgeme yöntemi, ileri teknolojik seramik malzemelerin üretim yöntemlerinden biridir. Yapılan bu tez çalışmasında karbotermal indirgeme yönteminin biraz daha geliştirilmesiyle Dinamik Karbotermal İndirgeme yöntemiyle toz üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem ile kullanılan hammaddeler reaksiyon boyunca hareket ettirilmektedir. Bu durum üretilen ileri teknolojik seramiklerin üretim kalitesini arttırmakta, ayrıca üretim sıcaklığını ve süresini de azaltmaktadır.

Bu çalışmada, başlangıç hammaddeleri olarak bor oksit ( $B_2O_3$ ) ve karbon karası kullanılmaktadır. Uygun stokiometride hammaddelerden karışımlar hazırlanmış ve bor karbür ( $B_4C$ ) dönüşümleri incelenmiştir. Ayrıca, katkı ilavesi olarak ise yitrium oksit ( $Y_2O_3$ ) ve alümina ( $Al_2O_3$ ) kullanılarak ürün özelliklerine ve prosese etkileri incelenmiştir. Kullanılacak olan toz karışımları granülatör ile granül haline getirilmiştir. Hazırlanan granüllerden Ar atmosferi altında grafit reaktör içerisinde  $B_4C$  tozu elde edilmiştir. Bu çalışmada, geliştirilen DKTİ yöntemi ile 4 dv/dk'lık reaktör dönme hızında granül hazırlama aşamasındaki granülatörün hızı (300 dv/dk ve 6000 dv/dk), reaksiyon sıcaklığı (1400 °C, 1450 °C ve 1500 °C), reaksiyon süresi (1 dk, 60 dk ve 120 dk), kullanılan gaz (Ar ve  $C_3H_8$ ) ve katkı ilaveleri ( $Y_2O_3$  ve  $Al_2O_3$ ) gibi çeşitli test parametreleri incelenmiştir. Elde edilen ürünler XRD ve SEM analizleri ile karakterize edilerek optimum şartlar belirlenmiştir.

# **THE EFFECT OF GAS MIXTURE APPLICATIONS IN THE PRODUCTION OF B<sub>4</sub>C POWDER BY CARBOTERMAL REDUCTION**

## **SUMMARY**

Keywords: Boron Carbide, Boron Oxide, Dynamic Carbothermal Reduction, Powder Production

The Carbothermal Reduction (CR) is one of the methods used in the synthesis of advanced ceramics. In this thesis, the method of carbothermal reduction has been optimized by realizing the synthesis in a moving system using the novel method of Dynamic Carbothermal Reduction (DCR). In this method, the raw powders are in move throughout the reaction, which consequently increases the quality of the advanced technical ceramic's powders. Furthermore, both the synthesis temperature and duration are decreased.

Boron oxide (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and carbon black were used as starting raw powders in this study. The mixing of raw powders was adapted in the appropriate stoichiometric conditions and boron carbide (B<sub>4</sub>C) synthesis was examined. Moreover, the effects of yttrium oxide (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) additives on the product properties and the process, were investigated. Granules of the powder mixtures were obtained using a granulator, at a speed varying between 300 and 6000 rpm. B<sub>4</sub>C powders were obtained from the prepared granules in graphite reactor under Ar atmosphere, at a 4 rpm reactor rotation. The reaction temperatures investigated were 1400°C, 1450°C and 1500°C, whereas the reaction times were 1, 60, 120 min. various parameters such as gas mixtures (Ar and C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) and additives (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) were investigated. The synthesized powders were characterized by XRD and SEM analysis and the optimum conditions were determined.

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Teknolojik ilerleme ile birlikte, doğal malzemeler ürün yetenekleri ve işlevleri konusundaki artan talepleri karşılamak için yetersiz kalmaktadır. Eski zamanlarda insanlar, doğal olarak mevcut malzemelerin özelliklerini geliştirmek veya değiştirmek ve yeni materyalleri sentezlemek için ateş kullanmıştır. Fırının icadı metalurji, cam ve seramik teknolojisinde devrim niteliğindeki ilerlemeleri teşvik etti. Seramik teknolojisinin gelişimi metalurji teknolojilerinden edinilen deneyime dayanmaktadır. On dokuzuncu ve yirincinci yüzyıllarda, pazarda üstün dayanıklılık, güç ve diğer özelliklere sahip çok çeşitli yeni yapı malzemeleri ortaya çıkmıştır. Bunlar arasında tuğla, drenaj sistemleri için kiremit boruları ve çatı, sıhhi tesisat ve yeni malzemelerin yüksek sıcaklıkta işlenmesine bağlı cam, çelik ve diğer endüstriler için fırın kaplamaları olarak kullanılan refrakter (yüksek sıcaklık) yalıtım malzemeleri yer almaktadır.

Seramik bileşenler oluşturmak için bir araya getirilebilecek metalik ve metalik olmayan atomların birçok kombinasyonu vardır ve ayrıca her atom kombinasyonu için genellikle birkaç yapısal düzenleme mümkündür. Bu, bilim insanlarının çeşitli uygulama alanlarında artan ihtiyaç ve talepleri karşılamak için birçok yeni seramik malzeme icat etmesine yol açtı. 21'inci yüzyılda icat edilen ileri teknolojik seramikler; yüksek sıcaklığa dayanıklı, aşınma ve korozyon dirençleri yüksek, yoğunlukları düşük, sürtünme ve genleşme katsayıları düşük, termal ve ergime dereceleri yüksektir. İleri teknolojik seramikleri borürler, nitrürler ve karbürler olarak gruplayabiliriz. Borürler yüksek sertliğe ve düşük yoğunluğa sahip malzeme grubudur. Günümüzde birçok endüstriyel alanda kullanılmaktadır. Borürlere örnek olarak  $B_4C$ ,  $TiO_2$  ve  $ZrO_2$  verilebilir [1,2].

Bor karbür, hem yapısal hem de elektronik uygulamalar için büyük ilgi çeken, oldukça dirençli bir malzemedir. Özellikle önemli olan yüksek sıcaklık kararlılığı (2427 °C), yüksek sertlik (Vickers: 3770 kg/mm<sup>2</sup>), düşük yoğunluk (2.52 g/cm<sup>3</sup>) nötron yakalama için yüksek kesit ve mükemmel yüksek sıcaklık termoelektrik özelliklerdir. Bu özelliklerin kombinasyonu, aşındırıcı, aşınmaya dayanıklı malzeme, seramik zırh, nükleer reaktörlerde bir nötron moderatörü ve potansiyel olarak derin uzay uçuş uygulamalarında elektrik üretimi için kullanımlar da dahil olmak üzere sayısız uygulamaya yol açmaktadır. Bor karbür; hafif zırh malzemesi, helikopter ve tanklarda zırh kaplaması, aşındırıcı ve zımparalarda, nükleer enerji santrallerinde radyasyon absorblayıcı olarak ve uzay araçlarında kullanılmaktadır [3,4].

Yapılan tez çalışmasında, dinamik karbotermal indirgeme (DKTİ) yöntemi ile başlangıç hammaddeleri B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, karbon karası kullanılarak saflığı yüksek ve tane boyutu küçük B<sub>4</sub>C tozu üretimi hedeflenmiştir. Ayrıca başlangıç tozlarına Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gibi katkı ilaveleri eklenerek B<sub>4</sub>C oluşumu için iyileştirici çalışmalar yapılması amaçlanmıştır. Yapılan deneysel çalışmalarda DKTİ yöntemi ile B<sub>4</sub>C üretimi için farklı parametrelerin etkileri incelenmiştir.



## BÖLÜM 2. BOR

Bor; yarıiletken grubunun bir üyesidir ve özellikleri metal ile metal olmayanlar arasındadır. Bor atomu küçüktür ve sadece 3 tane valans elektrona sahiptir. Borun kimyası emsalsizdir ve karbondan sonra, en ilginç ve karmaşık element olabilir. Bor; lityum ve berilyum gibi hafif elementlerle birlikte, Big Bang nükleosentezinden veya galaktik kozmik-ışını olaylarının sonucunda oluşmuştur ve miktarı çok düşüktür. Ancak bununla birlikte; düşük kozmik bolluğuna rağmen bor, hem Dünya'nın kabuğuna hem de okyanusa yaygın biçimde dağılmıştır [5].

Bor; periyodik tablonun 13. grubunda yer alan, atom numarası 5, atomik kütlesi 10.811 g/mol olan ve kimyasal sembolü B olan bir madendir. Bor farklı izotoplara sahiptir, bunların arasında  $^{10}\text{B}$  ve  $^{11}\text{B}$  en kararlı olanlarıdır. Bor, doğada element bir formda bulunmaz, sodyum ve oksijen içeren kompleks bileşikler halinde bulunur [6].

Bor; okyanuslarda, tortul kayalarda, kömürde ve bazı topraklarda bulunmaktadır. Yeryüzü topraklarının çoğu <10 ppm bordur; batı Birleşik Devletleri'nin bazı bölgelerinde yüksek konsantrasyonlarda bulunurlar. Ortalama toprak bor konsantrasyonu 10 ila 20 ppm olup, Dünya'daki büyük alanlar yetersizdir. Kayalarda bor konsantrasyonları bazaltlarda 5 ppm'den şeyllerde 100 ppm'ye kadar değişmekte olup, yerkabuğunda genel olarak ortalama 10 ppm'dir. Topraklar 2 ila 100 ppm arasında bor konsantrasyonlarına sahiptir. Deniz suyu ortalama 4.6 ppm bor içerir, ancak 0.5 ila 9.6 ppm aralığındadır. Tatlı sular normalde <0.01 ila 1.5 ppm aralığındadır ve yüksek borlu toprak seviyelerinde yüksek konsantrasyonlarda bulunur [7].

Kimyasal element olarak Bor (B), ilk olarak 1808 yılında Joseph-Louis Gay-Lussac ve Louis-Jacques Nard tarafından Fransa'da ve bağımsız olarak, İngiltere'de Sir Humphry Davy tarafından elde edildi. Aslında hiçbiri, yüksek erime noktası (yaklaşık 3400 K) sayesinde elde edilmesi neredeyse imkansız olan saf elementi üretmedi. Sonunda, ABD'deki Weintraub, bir bor klorür ve hidrojen karışımını kıvılcım yaparak tamamen saf bor üretti. Bu şekilde elde edilen bor elementinin, daha önce rapor edilenlere ve daha önce Laubengayer ve diğerleri tarafından tarif edilenlere göre çok farklı özelliklere sahip olduğu bulundu.

Bor, Mendeleev Periyodik Tablosunun 13. Grubundaki en önemli elementtir ve yakın komşusu karbon ve çapraz komşusu silisyum ile birçok benzerliği var. Böylece, C ve Si gibi, B de kovalent moleküler bileşikler oluşturmada belirgin bir eğilim gösterir, ancak değerlik orbitallerinin sayısından bir daha az değerlik elektronuna sahip olduğu için keskin bir şekilde farklıdır. Buna “elektron eksikliği” olarak adlandırılır ve B'nin kimyasal işlemlerde davranışı üzerinde baskın bir etkisi vardır. Bu tip elemanlar genellikle metalik bağlamayı benimser, ancak borun küçük boyutlu ve yüksek iyonizasyon enerjileri metalik bağlanma yerine kovalent olur. Bor normalde doğal olarak oluşan bileşiklerde üç veya dört koordinasyon sayısına sahiptir [8].

## 2.1. Borun Tarihçesi

Babiller, 4000 yıl önce altın eritmede kullanmak için Uzak Doğu'dan boraks ithal etmişlerdir. Borun; mumyalama, tıbbi ve metalurjik uygulamaları bazen eski Mısırlılara atfedilmektedir. Bu çok eski boraks tarihinin hiçbiri doğrulanmamıştır, fakat sağlam kanıtlar, tinkarın (yani,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , tinkal, mineral boraks) Mekke ve Medine etrafında sekizinci yüzyılda Arap ve Çin tüccarlar tarafından kullanıldığını gösterir. Avrupa kuyumcuları tarafından boraks kullanımı 12. yüzyıla kadar uzanmaktadır.

En eski boraks kaynağının Tibet gölleri olduğuna inanılmaktadır. Boraks, Hindistan'a Himalayalar üzerinden götürülen koyunlara bağlı torbalarda taşınmıştır.

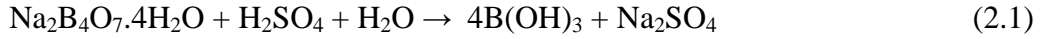
Jeologların inanisına göre; borat birikintilerinin oluşmasının ana sebebi borik asidin buharla uğuculuğudur. Bunun ne önemli rneği; 1820'den 1950'lere kadar Avrupa'da önemli bir borik asit kaynağı olan Toskana'daki gayzerlerdir. Boraks ayrıca İngiltere, Fransa ve Almanya'da da İtalyan borik asidinden yapılmıştır.

Türkiye'de borat sektörü 1865 yılında kalsiyum borat pandermiti ( $4\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) madenciliği ile başlamıştır. Aynı zamanda, Death Valley de üleksit ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ) ve kolemanit ( $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) dahil olmak üzere Kaliforniya ve Nevada'da ęeřitli borat yatakları bulunmuştur. Bu mineraller trona ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ile reaksiyona girerek boraksa dönüştürülebilir.

Moronve l'nde bulunan Boron, Kaliforniya'da bulunan Kramer yatağı, ilk olarak bir kolemanit cevheri kaynağı olarak 1913'te keşfedilmiştir. 1925 yılında tinkal cevheri bulunmuştur ve 1926 yılında yeni mineral rasorit (kernit,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) ile karşılaşılmıştır. Türkiye en büyük borat depozitidir ve 50 yılı aşkın bir süredir dünya borat talebinin büyük bir bölümünü sağlamıştır.

Türkiye, Avrupa'daki borik asit üreticilerine uzun yıllar kolemanit tedarik etmiştir. 1960 yılında Kirka'da sodyum boratlar keşfedilmiş ve Anadolu'da başka maden yatakları bulunmuş ve geliştirilmiştir. Sonuç olarak, günümüzde Türkiye, Dünya'daki en büyük borat ürünleri üreticisidir. Tinkal, kolemanit ve uleksit mineral konsantrelerinin yanı sıra rafine boraks dekahidrat, boraks pentahidrat ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), susuz boraks ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ ) ve borik asit ( $\text{B}[\text{OH}]_3$ ) ihraç etmektedir.

Birleşik Devletler'deki boratlar tamamen Güney Kaliforniya'nın Mojave l'nde üretilmektedir. Rio Tinto inko'nun (RTZ) bir yan kuruluşu olan Amerika Birleşik Devletleri Boraks & Chemical Corporation, boraks pentahidrat ve dekahidrat, tinkal cevherinden susuz boraks ve kernit cevherinden borik asit üreten en büyük kaynaktır. Denklem 2.1'de bor cevherinden borik asit eldesini gösteren denklem verilmiştir.



Los Angeles limanındaki bir diğler ABD boraks tesisi, bir ihracat terminali olarak hizmet vermenin yanı sıra amonyum ve potasyum boratlar, borik oksit, çinko borat ve püskürtülerek kurutulmuş polboratlar üretmektedir.

Kuzey Amerika Kimyasalları, Searles Gölü tuzlu sularında potasyum, soda külü ve tuz kek özütleme işlemlerinden elde edilen yan ürünler olarak boraks ve borik asidi geri kazanmaktadır. Cevher konsantreleri, Ölüm Vadisi'nin kenarında, Newport Mineral Ventures tarafından üretilmektedir.

Peru ve Şili uleksit konsantreleri ve borik asit üretir ve Arjantin'deki Boroquimica tinkal depozitini işletmektedir. Çin ve eski SSCB de bazı boratlar üretmektedir [7].

Modern zamanlarda, bor bileşikleri endüstri ve tarımda yaygın olarak kullanılmaktadır. Cam üretimi ve deterjan üretimi borun başlıca kullanıcılarıdır. Diğler kullanımlar arasında metal alaşımları, yangın geciktiriciler ve kimyasal gübreler bulunmaktadır.

2001-2005 yılları arasında bor ( $\text{B}_2\text{O}_3$  olarak) tüketimi,  $1.8 \times 10^9$  kg'a ulaştığında, yıllık % 4.7 arttı. 2008 yılı sonlarındaki küresel ekonomik kriz ve 2009'daki durgunluk, inşaat ve otomotiv endüstrisi gibi bor tüketimi için hayati önem taşıyan sektörleri olumsuz yönde etkilemiştir. 2010 yılında ılımlı ekonomik iyileşme, bor üretimi ve tüketiminde istikrarlı bir büyüme yarattı. Tüketimin, Asya ve Güney Amerika'daki tarım, seramik ve cam pazarlarındaki güçlü talebe bağlı olarak önümüzdeki yıllarda artması beklenmektedir [8].

## 2.2. Bor Minerali

Mendeleev'in periyodik tablosunun 13. grubundaki beşinci element olan bor (B), yer kabuğunda bulunan en yaygın 51. elementtir ve ortalama 8 mg/kg (yaklaşık% 0.0008) konsantrasyonunda bulunur [9,10]. Bir metaloid kimyasaldır; polimorfik,

birkaç kırmızı veya siyah kristal formunda veya siyah veya kahverengi amorf formda meydana gelir; ve temel formunda mevcut değildir. Her zaman doğada, oksijen ve diğer doğal elementlerle birlikte, boratlar olarak adlandırılan birkaç farklı bileşik oluştururlar [11]. Bilimsel kanıtlar yeryüzündeki borun; bitkiler, hayvanlar ve insan sağlığı için önemli bir unsur olduğunu göstermiştir; yani, yaşamın bir bütün olarak evrimi için gereklidir [12].

Boratlar genellikle okyanuslarda, tortul kayalarda, kömürde, şeyilde ve bazı topraklarda düşük konsantrasyonlarda bulunur. Yerkabuğundaki ve okyanuslardaki ortalama bor konsantrasyonları yaklaşık 10 mg/kg'dır (bazalarda 5 mg/kg ile şeyillerde 100 mg/kg ile) ve yaklaşık 4.5 mg/L'dir [9]. Yüzey sularındaki seviye 0.01 ila 2 mg/L arasında değişmektedir [14]. Boraks pentahidrat, boraks, sodyum perborat, borik asit, kolemanit ve üleksit, en önemli ticari borat ürünleri ve mineralleri olarak kabul edilmektedir.

İnorganik borat bileşikleri, en önemlisi borik asit ve boraks (sodyum tetraboratlar), endüstriyel ve tıbbi uygulamalarda, örneğin yalıtım malzemeleri, cam elyafı, yangın geciktiriciler, tekstil ürünleri, borosilikat cam, yapıştırıcılar, deterjanlar, sabunlar, ağartıcılar, kozmetikler, böcek ilaçları, lehim ve kaynak eriticiler, gübreler, odun koruyucuları ve nötron yakalama tedavisinde kullanılmaktadır [15,16].

Borun hem memelilerde hem de bitkilerde büyüme ve gelişme için vazgeçilmez olmasına rağmen, insan, hayvan ve bitki sistemlerini daha yüksek dozlarda olumsuz etkilediği gösterilmiştir [17]. Borik asit veya boraks içeren boratların birçok toksikolojik incelemesi vardır. Oktaboratlar, perboratlar, metaboratlar ve amonyum, potasyum ve çinko boratları içeren diğer inorganik boratlar, büyük ölçüde akut toksikolojik çalışmalarla sınırlandırılmıştır; ancak uzun dönem çalışmalarda sadece borik asit ve boraks değerlendirilmiştir [18].

Borik asit ( $H_3BO_3$ ) veya sassolit, borat tuzlarının sulu çözeltilerinin asitleştirilmesiyle, örneğin boraksın hidroklorik asit gibi bir mineral asitle reaksiyona sokulmasıyla hazırlanır ve ticari olarak renksiz, kokusuz, saydam kristaller formunda

bulunur, beyaz granüller veya suda çözünenler beyaz tozudur. Borik asit, serbest halde bazı volkanik bölgelerde doğal olarak bulunur [11]. Boraks ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) bir mineral ve borik asidin bir tuzudur ve sert kokusuz kristaller, granüller veya kristal toz olarak oluşur. Toz boraks beyazdır ve suda kolayca çözünen yumuşak renksiz kristallerden oluşur [10].

Kolemanit minerali monoklinaldır. Birçok yatakta parlak kristaller şeklinde oyuklarda bulunurlar. Beyaz ve yeşil gibi renkleri vardır. Mohs sertlik skalasına göre sertliği 4.5 ve yoğunluğu  $2.52 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Kolemanit, başlıca sodyumsuz fiberglas endüstrisi tarafından tercih edilen kalsiyum içerikli bir borattır. Suda çok düşük bir çözünürlüğe sahip olup, asitte çok kolay çözünmektedir. Avrupa'daki bazı kimya tesisleri, ucuz olması nedeniyle, Türkiye'den aldıkları kolemanitten borik asit üretmektedirler. Türkiye, yüksek tenorlu kolemanitin en önemli kaynağı durumundadır.

Üleksit, Playa tipi gollerde veya Kuaterner yaşlı bataklıkların yakınlarında bulunan en yaygın bor mineralidir. Bu tip üleksitler, yumuşak, nem içeriği yüksek ve lifsi kristaller şeklinde bulunurlar. Bu tip üleksitlere Güney Amerika ve Çin'de rastlanmaktadır. Türkiye'de üretilen ile Boron ve Death Valley'de (A.B.D.) bulunan neojen yaşlı üleksitler ise daha sert, yoğun ve iyi tabakalaşmıştır. Beyaza çalan hafif şeffaf görünüşünden dolayı üleksit, "pamuk gülü" olarak da isimlendirilir. Mohs sertlik skalasında sertliği 2.5 ve yoğunluğu  $1.96 \text{ g/cm}^3$ 'tür [19]. Tablo 2.1.'de bor minerallerinin Dünya'da buldukları yerler görülmektedir.

Tablo 2.1. Bor minerallerinin Dünya buldukları yerler [15].

Mineral Adı	Formülü	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	H <sub>2</sub> O (%)	Dünyada Bulunduğu Yer
Kernit	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> .4H <sub>2</sub> O	50.9	26.4	ABD (Boron, Kaliforniya), Arjantin
Tinkal (Boraks)	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> .10H <sub>2</sub> O	36.5	47.2	ABD (Kaliforniya), Türkiye, Arjantin
Tinkalkonit	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> .5H <sub>2</sub> O	47.8	30.9	ABD (Boron, Kaliforniya), Arjantin
Üleksit	NaCaB <sub>5</sub> O <sub>9</sub> .8H <sub>2</sub> O	43.8	35.6	ABD (Kaliforniya, Nevada), Arjantin, Şili, Peru, Tibet, Türkiye (Bigadic)
Kolemanit	Ca <sub>2</sub> B <sub>6</sub> O <sub>5</sub> .H <sub>2</sub> O	50.8	18.1	Türkiye (Emet, Bigadic, Kestelek), ABD (Kal., Nev.), Meksika
Pandermit	Ca <sub>4</sub> B <sub>10</sub> O <sub>19</sub> .7H <sub>2</sub> O	49.8	18.1	Türkiye
İnyoit	Ca <sub>2</sub> B <sub>6</sub> O <sub>13</sub> .H <sub>2</sub> O	37.6	42.2	Kazakistan, Arjantin
Hidroborasit	CaMgB <sub>6</sub> O <sub>11</sub> .6H <sub>2</sub> O	50.5	26.2	Rusya (Kafkaslar), Arjantin
Aşarit	Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .H <sub>2</sub> O	41.4	10.7	Rusya ve Çin
Datolit	Ca <sub>2</sub> B <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>9</sub> .H <sub>2</sub> O	21.8	5.6	Kazakistan
Probertit	NaCaB <sub>5</sub> O <sub>9</sub> .5H <sub>2</sub> O	49.6	25.6	ABD (Kaliforniya)
Sasolit	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	50.6	43.7	İtalya (Tuscany)
Göl suları				ABD, Şili, Bolivya

### 2.3. Bor Elementinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

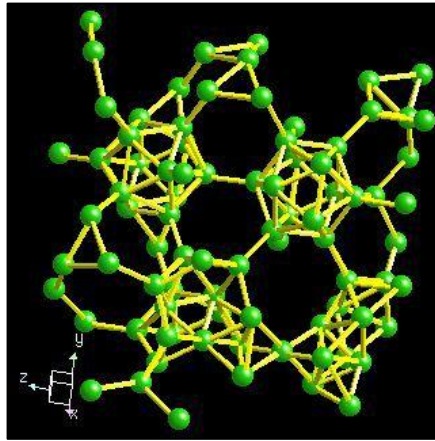
Bor; doğada iki tane izotopa sahiptir. Bunlar; (<sup>10</sup>B (% 18,8 ) ve <sup>11</sup>B (%81,2) ) izotoplarıdır. Çekirdekler nükleer manyetik rezonans çalışmalarında kullanılır. <sup>8</sup>B ve <sup>12</sup>B borun radyoaktif izotoplarıdır.

Kristal morfolojiye sahip bor; hafiftir, çizilmeye karşı dayanıklıdır ve serttir. Bor kızıl ötesi ışığın bazı dalga boylarında gözükmezler. Ayrıca 25 °C sıcaklıkta elektrik iletkenliği düşüktür. Fakat sıcaklık arttıkça iletkenliği artmaktadır. Kristal halindeki bor inerttir. hidroklorik ve hidrflorik asitlerle karıştırılıp kaynatılsa da bozulma yaşamaz.

Bor birden fazla allotropik formda bulunur. Bunlar; biri amorf ve altısı kristalin polimorftur. Üzerinde en çok çalışılan kristalin yapılar alfa ve beta rombohedral polimorflarıdır. 1200 °C sıcaklığın üstünde alfa rombohedral bozulur. 1500 °C' de beta rombohedral yapısına dönüşür. Kristal borun yapısı Şekil 2.1.'de verilmektedir.

Borun a-rombohedral yapısı en basit allotropik yapısıdır, ve az bozulmuş kübik sıkı istiflenmede hemen hemen düzenli ikosahedral  $B_{12}$  içerir. Rombohedral birim hücre  $a_0 = 5.057 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 58.06^\circ$  sahiptir ve 12 adet B atomu içerir. Borun atomik yapısı Tablo 2.2.'de verilmektedir.

Termodinamik olarak borun en kararlı polimorfu b-rombohedral modifikasyonu olup birim hücredeki 105 tane B atomuyla en karmaşık yapıdır ( $a_0 = 10.145 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 65.28^\circ$ ). Temel hücre merkezdeki ikosahedron  $B_{12}$ 'nin ikosahedronlarla kuşatılarak oluşturulduğu düşünülebilir. İlk olarak hazırlanmış kristal polimorf B, a-tetragonal bor olarak adlandırılmış ve birim hücrede  $(4B_{12} + 2B)$  50 bor atomuna sahip olduğu bulunmuştur.



Şekil 2.1. Borun Kristal Yapısı [20].

Borun kimyasal özellikleri yapısına ve tane büyüklüğüne göre değişkenlik gösterir. Borun kimyasal özellikleri Tablo 2.3.'de gösterilmiştir. Mikron boyutundaki amorf bor kolaylıkla reaksiyona girerken, kristalin bor kolay reaksiyona girmez. Bor yüksek sıcaklıkta su ile tepkimeye girer. Sonucunda borik asit oluşturur. Borun fiziksel özellikleri Tablo 2.4.'de verilmiştir [20].



Tablo 2.2. Borun atomik yapısı [21].

ATOMİK YAPISI	
Kristal yapısı	Rhombohedral
Elektron Konfigürasyonu	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> p <sup>1</sup>
Atomik Çapı	1,17Å
Valans Elektronları	2s <sup>2</sup> p <sup>1</sup>
Atomik Hacmi	4,6 cm <sup>3</sup> /mol
İyonik Çapı	0,23Å
Proton sayısı	5
Elektron Sayısı (yüksüz)	5
Nötron Sayısı	6

Tablo 2.3. Borun kimyasal özellikleri [21].

KİMYASAL ÖZELLİKLER	
Füzyon Isısı	50,2 kJ/mol
Valans elektron potansiyeli (- eV)	190
İyonizasyon potansiyeli	Birinci: 8,298
	İkinci: 25,154
	Üçüncü: 37,93
Elektrokimyasal Eşdeğer	0,1344g/amp-h
Elektronegativite (Pauling)	2,04

Tablo 2.4. Borun fiziksel özellikleri [21].

FİZİKSEL ÖZELLİKLER	
Atomik Kütlesi	10,811
Kondüktivite	Elektriksel: $1,0E^{-12}$ 106/cm Termal: 0,274 W/cmK
Yoğunluk	2,34g/cc 300K
Termal Genleşme Katsayısı	0,0000083cm/cm/°C (O°C)
Elastik Modülü	Bulk: 320 GPa
Kaynama Noktası	4.275K – 4.002°C – 7.236°F
Görünüş	Sarı-Kahverengi ametal kristal
Buharlaştırma Entalpisi	480 kJ/mol
Füzyon Entalpisi	22,18 kJ/mol
Sertlik	Mohs: 9,3 Vickers: 49000 MN m-2
Atomizasyon Entalpisi	573,2 kJ/mol 25°C
Buharlaştırma Isısı	489,7kJ/mol
Ergime Noktası	2573K 2300°C 4172°F
Molar Hacmi	4,68 cm <sup>3</sup> /mol
Spesifik Isısı	1,02 J/gK
Buhar Basıncı	0,348Pa 2300°C
Fiziksel Durumu	(20°C & 1atm): Katı

#### 2.4. Türkiye ve Dünya'daki Bor Rezervleri

Türkiye, Dünya bor rezervlerinin %73'üne sahiptir. Türkiye'de bilinen bor yatakları; Eskişehir – Kırka, Kütahya- Emet, Balıkesir Bigadiç, Bursa-Kestelek'te bulunmaktadır.

Türkiye'de en fazla bulunan bor minerali Tinkal'dir. Tinkal yatakları Eskişehir'de bulunmaktadır. Kolemanit rezervleriye Kütahya, Balıkesir ve Bursa'da bolca vardır.

Türkiye'de bor ve bor ürünlerinin üretilmesi, işletilmesi ve pazarlanması faaliyetleri 2840 sayılı Kanun ile birlikte Eti Maden tarafından yürütülmektedir.

Eti Maden sahip olduğu dört tesiste çoğunlukla Boraks Pentahidrat, Boraks Dekahidrat, Çinko Borat, Borik Asit, Bor Oksit, Kalsine Tinkal ve Susuz Boraks üretilir. Üretilen bu cevherler Türkiye ve Dünya'daki alıcılara sunulmaktadır. 2017 yılında alınan verilere göre Eti Maden'in toplam rafine bor üretim kapasitesi 2,7 milyon tondur. Tablo 2.5.'de bor elementinin Türkiye'de kullanım alanları verilmiştir [22].

Tablo 2.5. Türkiye bor kullanım alanlarının yüzde oranları [22].

Bor Ürünlerinin Kullanım Alanları	Kullanım Yüzdeleri(%)
Seramik	%31
Tarım	%7
Cam	%36
Deterjan	%9
Tutkal	%4
Diğer Alanlar	%14

Eti Maden'in yurt içi ihtiyaçların tamamını karşılamaktadır. Ayrıca Eti Maden ülke ekonomisine de ciddi katkılar sağlamaktadır. 2016 yılında Türkiye'nin En Büyük 1000 İhracatçı Firma sıralamasında 15, en çok ülkeye ihracat yapan firma sıralamasında ise 90 firma arasında 14. sırada yer almaktadır [22].

Türkiye'den sonra Dünya'da en fazla bor rezervleri olan yerler Rusya, Güney Amerika ve Amerika Birleşik Devletleri'dir. Tablo 2.6.'da Dünya bor kullanım miktarının son yıllardaki milyon ton cinsinden verilmiştir [22].

Tablo 2.6. Dünya bor kullanım miktarının son yıllardaki miktarı [23].

Yıllar	Tüketim Miktarı (milyon ton)
2000	3,1
2014	4,3
2015	3,8
2016	3,77
2017	3,87

## 2.5. Borun Kullanım Alanları

Bor metalleri sertleştirmek, bakır ve diğer metaller için oksijen tutucu olarak, kompozitler için takviye malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bor filamentleri, havacılık yapıları, golf kulüpleri ve oltalar için hafif ancak yüksek mukavemetli yapı malzemeleri için ideal bir malzemedir. Amorf bor yeşil bir parlama üretebilir ve bu nedenle piroteknik parlamalarda yararlıdır. Bor ayrıca termal şoka karşı oldukça dayanıklı olan borosilikat cam üretiminde kullanılmaktadır. Neodim mıknatısı olarak bilinen kalıcı bir mıknatıs oluşturmak için bor, demir ve neodimyum alaşıma eklenmektedir. Bu mıknatıslar manyetik rezonans görüntüleme makinelerinde, cep telefonlarında, CD ve DVD oynatıcılarda kullanılmaktadır. Bor, olefin polimerizasyonunda ve alkol dehidrasyonunda katalizör olarak da kullanılmaktadır. Bazı bor bileşikleri yalıtkan cam elyafı, ağartıcı, yapıştırıcılar, kurşun geçirmez yelekler ve tank zırhlarının üretimine elverişlidir.

İnsanlarda, bor; kemiklerin ve eklemlerin sağlıklı tutulmasında önemli bir rol oynar ve bor içeren takviyeler faydalı olabilmektedir. Borun; D vitamininin aktivitesini arttırdığı bulunmuştur. Bor eksikliği, azalmış plazma kalsiyum ve artmış idrar kalsiyum atılımı ile ilişkili bulunmuştur.

Bor takviyesi anormal bor eksikliği olan hastalarda kan hemoglobini ve ortalama korpusküler hemoglobin seviyelerini arttırabilmektedir. Ayrıca veriler, borun insan

beyninin fonksiyonu, uyanıklık, el-göz koordinasyonu ve bilişsel testlerdeki performansta önemli bir rol oynayabileceğini göstermektedir. Hem erkek hem de kadınlarda bor alımının artmasıyla birlikte steroid hormon seviyelerinde (testosteron ve estradiol gibi) bir artış gözlenir ve spesifik steroid hormonlarının oluşumunda hidroksilasyon aşaması için borun gerekli olduğu hipotezi ile desteklenmektedir. Bor takviyesi alan deneklerdeki endojen steroid hormonlarının yükselmesi, bu elementi sporcular için potansiyel olarak ergogenik güvenli bir madde yapabilir. Araştırma ayrıca borun bağışıklık sisteminde ve inflamatuvar yanıtlarda rol oynayabileceğini öne sürüyor. Ayrıca bazı çalışmalar, diyet borunun prostat kanseri insidansı ile ters orantılı olduğunu göstermiştir.

Bor eksikliği vakaları nadir olsa da, mineral metabolizmasını, kemik bütünlüğünü, bilişsel işlevi, vitamin ve steroid hormonu seviyelerini etkileyebilmektedir. Üreme ve gelişmede olası bir rol de belirtilmiştir. Çünkü; bor eksikliği olan diyetlerin bazı türlerde embriyolojik kusurlara ve bodur büyümeye neden olduğu bulunmuştur. Bor, deniz ortamından atmosferik taşıma ile topraklara önemli miktarlarda beslenir. Bu nedenle, eksiklik sorunları kıyı bölgelerinde iç bölgelere göre daha az yaygındır [24].

## **BÖLÜM 3. BOR KARBÜR**

### **3.1. Seramikler**

Seramikler, farklı bileşimdeki inorganik kristal ve cam yapılı fazları barındıran ve genellikle poroziteli yapıya sahip olan malzemelerdir. Seramik malzemelerin; mukavemet ve sertlikleri yüksektir, korozyona karşı dirençlidirler (özellikle şiddetli korozyon ve oksitli ortamlarda) ayrıca yorulma dirençleri yüksektir. Bu özellikleri ile seramik malzemeler, aşınmanın fazla olduğu alanlarda kullanılan bir malzeme grubunu oluşturmaktadır. Seramikler; geleneksel seramikler ve ileri teknolojik seramikler olmak üzere ikiye ayrılırlar [25].

#### **3.1.1. Geleneksel seramikler**

Geleneksel seramikler; doğadaki kil, kuvars ve feldspat hammaddelerinin karışımından oluşur. Bu sınıflama içinde porselenler, çini, tuğla-kiremit, karolar ve benzeri geleneksel seramik malzemeler bulunur. Genel olarak; geleneksel seramikler silikatlar ve alümina silikatlardan oluşur. Bu tür seramiklerin daha etkin bir şekilde kullanımları için iyi ısısal ve elektrik dayanım, yüksek oksidasyon ve süper sıcaklık dayanım (refrakterlik) özellikleri sağlamaları gerekir. Son yıllarda yapılan çalışmalarla bu tür seramik malzemelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri daha geniş olarak keşfedilmiş ve bu durum ile malzemelerin yüksek sertlik, iyi mukavemet, tokluk ve korozyon açılarından iyileşmeler ortaya konmuştur. Geleneksel seramik malzemelerin oluşumu uzun yıllar öncesine dayanırken, bu malzemelere göre yeni olan bir malzeme sınıfı ileri teknoloji seramikleridir [26].

### 3.1.2. İleri teknolojik seramikler

Genel olarak seramikler; kil ve kuvars tuzları gibi hammadde ürünlerinin birleşmesiyle oluşmaktadır. 1980 yılında yeni bir seramik türü ortaya çıkmaya başladı. Bu seramik türüne İleri Teknoloji Seramiği denildi. Literatürde teknik seramikler olarak da bilinmektedir. Doğa; hammadde olarak teknolojik seramik malzemesi vermez, bunun yerine saf ve yüksek kalite tozlar kullanılır. Bu tozlar; mikronaltı, küçük tane dağılımı ve çeşitli işlemlerle birlikte üretilirler. Bu üretimlerin sonucunda malzemenin mekanik özelliklerinin kalitesinde artış meydana gelmektedir. Kimyasal olarak incelenirse, ileri teknoloji seramikleri, geleneksel seramikler gibi, metallere ve/veya metal dışı elementlerle birleşik oluştururlar. Örnek olarak; alumina ( $Al_2O_3$ ), zirkonya ( $ZrO_2$ ), silisyum nitrür ( $Si_3N_4$ ), titanyum nitrür (TiN), bor karbür ( $B_4C$ ) verebiliriz. İleri teknoloji seramik malzemeleri çok sert ve güçlüdür. Çünkü atomlar arasında güçlü iyonik ve kovalent bağlar vardır. İleri teknoloji seramikleri yüksek sertlik, iyi aşınma direnci ve kimyasal etkilere gösterdiği yüksek dayanıklılık gibi özelliklere sahip oldukları için genellikle polimerler ve metaller yerine kullanılır.

İleri teknoloji seramikleri; savunma sanayinde, elektronikte, havacılıkta, askeri malzemeler gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Aynı zamanda kendini geliştirerek ilerleyen bir pazar payı vardır [27].

### 3.2. Bor Karbür

Dünya'nın en sert malzemeleri olan borofen, grafen, elmas ve kübik bor nitrürden sonra bor karbür en sert beşinci malzeme olarak literatürde yerini almıştır. İleri teknolojik seramik malzemesi olan bor karbür; ergime sıcaklığı ve sertliği yüksek, yoğunluğu düşük, kimyasal maddelere karşı direnci yüksek, nötron absorblama özelliği yüksek olan ve üstün mekanik özelliklere sahip olan bir malzemedir. Bor karbür özellikle, zırh üretiminde ve nükleer reaktörlerde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Stokiyometrik bor karbür ilk olarak 1934'de tespit edilmiştir. Daha sonra bor karbürün değişik formüllerde olduğu iddia edilmiş ancak bunlar diğer bilim insanları tarafından doğrulanmamıştır. 1950'lerden sonra,  $B_4C$ 'nin yapısı ve özellikleri üzerine araştırmalar artmıştır.

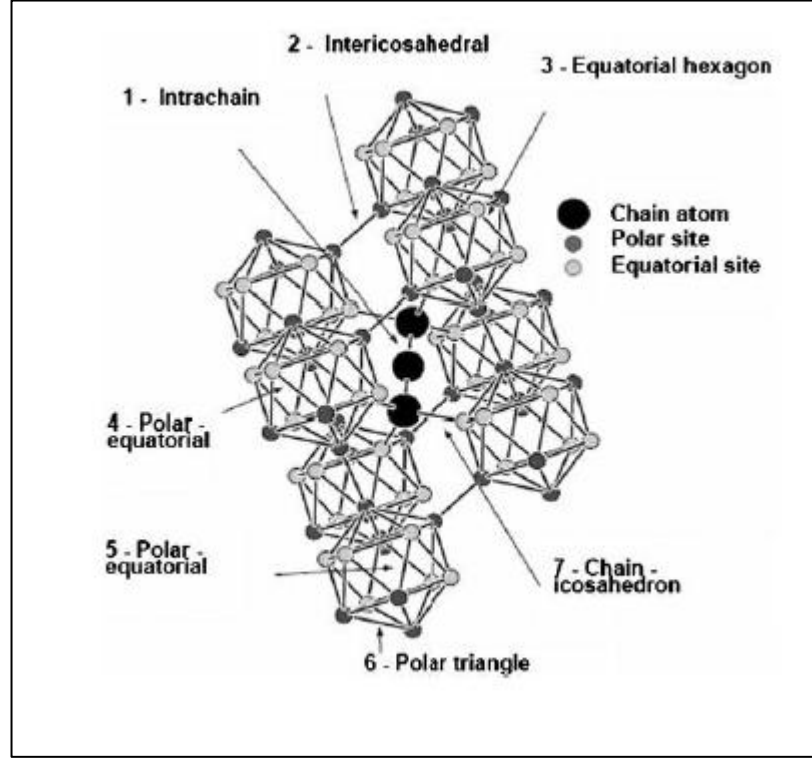
Bor karbür, diğer karbürlerden daha sert olmasına rağmen aşındırma sanayinde kullanımı yaygınlaşmamıştır. Aşındırma mekanizmasında kırık parçacıkların yüzeyi zor terk etmesi kullanımı kısıtlayıcı etki yapmaktadır. Bu dezavantajına rağmen bağlayıcı kullanmaksızın yüksek sıcaklık ve yüksek basınçlarda kalıplanabilmesi, şekilli parça üretimine fırsat vermesi ve aynı zamanda çeşitli yöntemlerle kaplanabilmesi muhtemel yumuşak karbürlerin günümüzde önemini daha da arttırmıştır. Son yıllarda, savunma sanayisinde ve yüksek sertlik ve yüksek mukavemetin olması istendiği her sanayi alanında kullanımı söz konusudur [28].

### 3.2.1. Bor karbürün kristal yapısı

Bor karbürün en yaygın kabul gören kristal yapısı, birim hücrenin köşelerinde bulunan 12 atomlu yirmi yüzlü eşkenar dörtgendir. Bor karbür yapısının şematik diyagramı Şekil 3.1.'de verilmiştir. Eşkenar dörtgen birleşmiş hücresinin en uzun köşegeninde üç atom doğrusal zinciri (C-B-C) bulunur. Zincirin her bir son üyesi, üç farklı yirmi yüzlü atomuna kovalent olarak bağlanır. Genel olarak yirmi yüzlü, 11 bor atomundan ve bir karbon atomundan oluşur. Farklı yirmi yüzlü içindeki karbon atomlarının yerleri birbirlerine göre sıralı değildir. Yirmi yüzlü konfigürasyon, borun değerlik elektronlarının eksikliğine bağlı olarak üç değerlikli kovalent bağlar oluşturma eğiliminin bir sonucudur. Yirmi yüzlü de kristalografik olarak eşdeğer olmayan bölge mevcuttur. Altı atom, yirmi yüzlünün karşıt uçlarındaki iki kutup üçgeninde bulunur ve geri kalan altı atom, ekvator alanlarını işgal eder. Polar bölgelerdeki atomlar, hücre kenarları boyunca kuvvetli iki merkezli bağlar aracılığıyla komşu yirmi yüzlü doğrudan bağlanır. Ekvatoryal bölgelerdeki atomlar, üçlü bağlar yoluyla doğrudan diğer yirmi yüzlülere veya zincir yapılarına bağlanır. Yirmi yüzlülerin çoğu, polar bir bölgeye yerleştirilmiş C atomu ile bir  $B_{11}C$  yapısına



sahiptir ve yüzde birkaçında bir  $B_{12}$  yapısı veya iki zıt kutup bölgesine yerleştirilmiş iki C atomuyla  $B_{10}C_2$  yapısı bulunur [29].

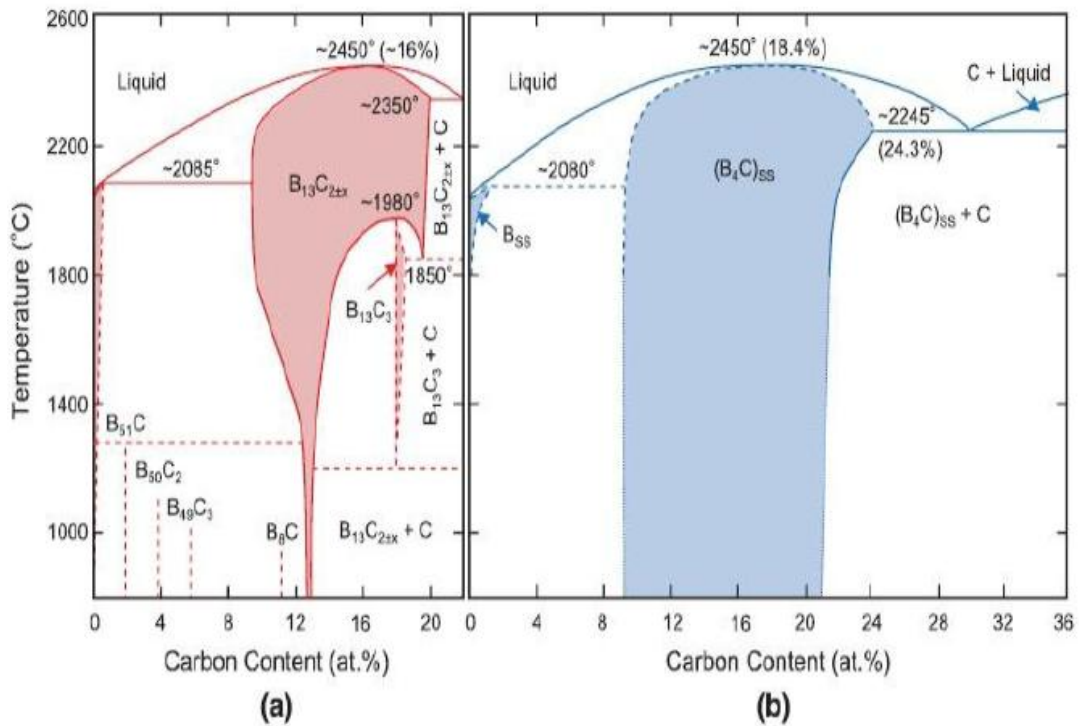


Şekil 3.1. Bor karbür rombohedral birim hücrenin şematik diyagramı [29].

Üç tip üç atomlu zincir öngörülmüştür: C-B-C, C-B-B ve B-B-B. Karbon konsantrasyonundaki değişiklik, üç atomlu zincirlerin dağılımını değiştirir.  $B_4C$  (% 20 C) yapısı,  $B_{11}C$  yirmi yüzlü ve C-B-C zincirlerinden oluşur. Kompozisyon bor bakımından zenginleştikçe,  $B_{11}C$  yirmi yüzlünün karbonu korunurken, C-B-C zincirlerindeki karbon atomlarından biri bor ile değiştirilir.  $B_{13}C_2$  bileşiminin yakınında yapı,  $B_{11}C$  yirmi yüzlü ve C-B-B zincirlerinden oluşur. Daha fazla karbon indirgemesinde,  $B_{11}C$  yirmi yüzlülerin bir kısmı CBB zincirini tutan  $B_{12}$  yirmi yüzlü ile değiştirilmiştir. Üç atom zincirinde bulunan karbon-bor bağları yirmi yüzlüdeki bor-bor bağından çok daha güçlüdür. Yirmi yüzlünün bağları yirmi yüzlünün bonolarından daha serttir [29].

Şekil 3.2.'de Dünya'da en çok kullanılan iki B – C faz diyagramı gösterilmiştir. Karbonun katı çözünürlüğü geniş bir aralıkta olduğu görülmekte ayrıca homojenlik

aralığı % 8-20 C arasında uzanmaktadır. Faz diyagramında görülen homojenlik aralığına rağmen  $B_{3,2}C$  stokiyometrisine sahip % 24 C karşılık gelen tek kristal bor karbür sentezi pek çok çalışmada görülmüştür. % 20 C oranının üzerinde de kararlı fazda bor karbür ve karbon karışımına sıklıkla rastlanır; bunlardan biri 2350 °C’de yaklaşık % 30 C oranındaki ötektik noktadır. Düşük karbon içeren fazlar (örneğin % 8 C’den az) genellikle bor karbür ve saf bordan oluşan kararlı fazlardır [30].



Şekil 3.2. a.  $B_{13}C_2$ 'nin stokiyometrik olarak kararlı faz olarak gösterildiği ve pek çok düşük sıcaklık fazının öngörüldüğü faz diyagramı, b. geniş kabul gören  $B_4C$ 'nin stokiyometrik kararlı faz olarak alındığı ve kararlı fazın her iki tarafında da B ve C'nin katı [30].

### 3.2.2. Bor karbürün fiziksel ve kimyasal özellikleri

#### 3.2.2.1. Sertlik

$B_4C$  bileşikleri için belirtilen sertlik değerleri 20 GPa ile 78 GPa arasında değişiklik göstermektedir.  $B_4C$  bileşikleri için genel olarak kabul görmüş Vickers sertliği 32 GPa'dır. Başka bir bileşikle karşılaştırma yapmak istersek nitrürlenmiş çeliğin sertliği değeri 21GPa'dır [31].

Bor karbür, seramiklerin arasında en sert 3. malzemedir. Yüksek sıcaklıkta yapılan sertlik deneylerinde bor karbürün sertliğinde bir azalma gözlenmemiştir [31].

#### **3.2.2.2. Aşınma direnci**

Yüksek sertliğin getirdiği bir diğer özellikte yüksek aşınma direncidir.  $B_4C$  ile diğer sert malzemelerle karşılaştırdığımızda ise aşınma direnci elmastan düşük, SiC'den yüksektir [31].

#### **3.2.2.3. Elektriksel direnç**

Bor karbür; grafit ve SiC'e benzer olarak elektriksel direnci değişim göstermektedir. Oda sıcaklığında SiC için elektriksel direnci 0,2-10 ohm.cm aralığındayken,  $B_4C$  için 0,1-10 ohm.cm'dir.  $B_4C$  ile SiC karşılaştırsak daha yüksek akım geçirebilme özelliğine sahiptir. [31].

#### **3.2.2.4. Mekanik özellikler**

$B_4C$ 'ün atomlar arasındaki kovalent bağlar çok güçlüdür ve bu yüksek mukavemetli olmasını sağlamaktadır. Mukavemet değerleri mikroyapı stokiyometrisine ve sıcak preslemenin yapıldığı sıcaklığa bağlıdır. Sinterlenmiş numunelerin eğme mukavemeti 150-350 MPa arasındadır. Sıcak preslenmiş numunelerde ise 300-500 MPa arasındadır [32]. Tablo 3.1.'de bor karbürün bazı mekanik özellikleri verilmiştir.

Tablo 3.1. Bor karbürün bazı mekanik özellik değerleri [33].

Özellik	Sıcaklık (°K)	Özellik Değerleri
Bükme dayancı	298	323-346 ( $\times 10^6 \text{ Nm}^{-2}$ )
Basma dayancı	298	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 $\text{kg.mm}^{-2}$
Sertlik Mohs Skala Knoop (0,1) $\text{Nmm}^{-2}$	298	9,5+3000

### 3.2.2.5. Yoğunluk

Bor karbür düşük yoğunluklu bir malzemedir. Yoğunluğu  $2,37\text{-}2,52 \text{ g/cm}^3$  arasında değişmektedir. Bilinen bazı  $\text{B}_4\text{C}$  ara bileşikleri için yoğunluk değerleri  $\text{B}_{10}\text{.}5\text{C}$  için  $2,465 \text{ g/cm}^3$ ,  $\text{B}_{13}\text{C}_2$  için  $2,488 \text{ g/cm}^3$ , ve  $\text{B}_4\text{C}$  için  $2,52 \text{ g/cm}^3$  olarak hesaplanmıştır. Bileşikteki karbon miktarının artmasıyla yoğunluk da artar, bunun sebebi karbonun atom ağırlığının borun atom ağırlığından fazla olmasıdır [32].

### 3.2.2.6. Kimyasal özellikler

Bor karbür en kararlı bileşiklerden birisidir ve oluşum entalpisi  $9,3\text{-}17,1 \text{ kcal/mol}$  arasında bulunmaktadır. Genel olarak asit ve bazlarla reaksiyona girmez. Bor karbür yalnızca HF,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  karışımlarında çözünebilmekte, bazı metaller ve metal oksitlerle borürler oluşturmaktadır. Çok ince tane boyutları olan bor karbür tozları bulunduğu ortamda nem var ise bir miktar oksitlenerek yüzey tabakasında bor oksit filmi oluşabilir [31]. Tablo 3.2.'de  $\text{B}_4\text{C}$ 'ün bazı özellikleri verilmektedir.

Tablo 3.2. Bor karbürün bazı özellikleri [34].

Kimyasal Özellikler	Özellik Değerleri
Görünümü	Siyah, parlak toz
Kimyasal Formülü	B <sub>4,9</sub> C, B <sub>4,3</sub> C (B <sub>4</sub> C)
Molekül Ağırlığı (g)	54,17-58,50 (55,26)
Bor İçeriği (%)	77,83 – 79,47 (78,26)
Kristal Yapısı	Rombohedral
Özgül Ağırlığı (g/cm <sup>3</sup> )	2,51
Ergime Noktası °C	2450
Kaynama Noktası °C	>3500
Isı Geçirgenliği (25°C) W/m <sup>2</sup> K	35
Isı Değişme Genliği <sup>1</sup> /°C	5/10 <sup>6</sup>
Elektrik Direnci (25 °C) ohmcm <sup>-1</sup>	0,1-10

### 3.2.3. Bor karbüre sinterleme katkı maddesi ilavesi

Safılığı %99,9 üzerinde olan bor karbürü sinterlemek çok zordur. Bundan dolayı sinterlemeyi yapabilmek için bazı ikincil fazlar eklenmiştir. Farklı sinterleme katkısı kullanılabilmesine rağmen yoğunluğu yüksek B<sub>4</sub>C elde etmek için; 2200 °C'ye yakın sıcaklıklarda sıcak presleme yapılması gerekmektedir. Bor karbür sinterlenmesinde önemli ilk adım sıcak preslemeden önce bor karbüre biraz karbon eklenerek gözlenmiştir [35]. Ayrıca basınçsız sinterleme işlemi yapılarak 2150 °C sıcaklıkta %96,4 relatif yoğunluklu B<sub>4</sub>C sinterlenmiştir. Sıcak izostatik presleme uygulamasıyla da B<sub>4</sub>C sinterlenmiştir. Bu sayede eğme mukavemetinde artış görülmüştür. Fakat kırılma tokluğunda düşüş yaşanmıştır [36].

SiC, Al, Ti, ve TiB<sub>2</sub> gibi katkı ilaveleri, sinterlemeyi ve bazı fiziksel özellikleri geliştirmek üzere kullanılmıştır. Düşük ergime sıcaklığına sahip olan metalik fazların eklenmesi, çoğunlukla sert seramiklerin bazı mekanik özelliklerini düşürdüğünden dolayı sinterleme katkısı olarak tercih edilmezler. Ayrıca bor karbürün sinterleme özelliklerini iyileştirmek için SiC ve TiC gibi teknolojik seramiklerin eklenmesi de sınırlıdır. Basınçsız sinterleme yöntemiyle alüminyum içeren bileşiklerle yapılan

çalışmalarda ağırlıkça %1 alüminyum ilave edilerek 2200 °C sıcaklıkta %95 relatif yoğunluk elde edilmiştir [35].

TiB<sub>2</sub> ilavesiyle yapılmış olan çalışmalardaysa, homojen yayılmış TiB<sub>2</sub> barındıran B<sub>4</sub>C kompozitlerinin sinterlenmesiyle, kırılma tokluğunda ve eğme mukavemetinde artmalar olmuştur [14]. Titanyum diborür- bor karbür- kompozitleri B<sub>4</sub>C'nin yüksek sertlikte olması, titanyum diborürün ise yüksek kırılma tokluğunun olmasından dolayı başarılı bir sistemdir. Bor karbür ve titanyum diborür ile yapılan çalışmaları incelersek, çalışmaların bir çoğunda kompozitleri elde ederken başlangıç maddesi olarak TiB<sub>2</sub> yerine TiO<sub>2</sub> kullanılmıştır. Sinterleme işlemi yapılırken B<sub>4</sub>C, TiO<sub>2</sub> ve karbon arasında bağ oluşturularak son üründe B<sub>4</sub>C ve TiB<sub>2</sub> ürünleri üretilmiştir [35].

### 3.2.4. Bor karbür sentezleme yöntemleri

Bor karbür üretimi için değişik yöntemler mevcuttur.

- SHS Yöntemi ile B<sub>4</sub>C Üretimi
- Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)
- Magnezyotermik İndirgeme
- Elementlerden Sentezleme
- Karbotermal İndirgeme

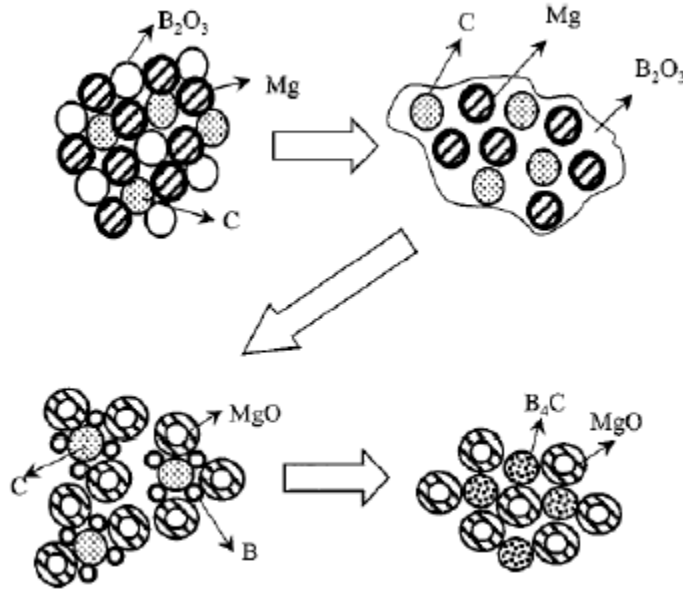
#### 3.2.4.1. SHS yöntemi ile B<sub>4</sub>C üretimi

Yanma sentezi, ileri teknoloji seramikleri ve intermetalik malzemelerin üretilmesinde kullanılan basit bir yöntemdir. Bu yöntem; yüksek ekzotermik reaksiyona sahip tepkimenin başlatılmasıyla ve dalga olarak kendiliğinden ilerlemesiyle gerçekteşmektedir. Bu yöntemin gerçekteşebilmesi için aktivasyon enerjisinin yüksek olması ve yüksek ısı üretilmelidir. Denklem 3.1'de verilmiş olan reaksiyonun gerçekteşmesi için ihtiyaç duyduğu entalpi 1145 kJ/mol'dür [37].

Yüksek sıcaklık sentezi ile üretim yönteminin maliyeti ve 1200 °C'nin altında gerçekleşebilmesi karbotermal indirgeme yöntemine göre avantajlıdır. SHS yöntemiyle üretim yapmanın bazı dezavantajları vardır. Buna örnek verecek olursak; magnezyumla ile bor oksit tepkimesinin hızlı ve kontrol edilebilmesinin zor olmasıdır. Ayrıca ürünler saçılarak verimde azalma gözükülebilmektedir [38].



Yüksek sıcaklık sentezi ile  $B_4C$  üretimindeki problemlerden birisi de tepkime sırasında çıkan gazlardır. Bor oksit, bu gazların oluşma sebebidir. Bor oksit havayla kolayca tepkimeye girebilmekte ve sonucunda borik aside dönüşebilmektedir. Reaksiyonun sonunda ortaya çıkan ısı borik asitte bulunan kristal suyunun serbest kalmasına neden olarak ortaya salınan gaz miktarını arttırmaktadır. Bununla birlikte reaksiyonun adyabatik sıcaklığının da  $B_2O_3$ 'in buharlaşma noktasının üzerinde olması  $B_4C$  üretim verimini düşürmektedir [39]. Şekil 3.3.'de  $B_2O_3$  kullanılarak SHS yöntemi ile  $B_4C$  üretiminin şaması gösterilmiştir.



Şekil 3.3.  $B_2O_3$  kullanılarak SHS yöntemi ile  $B_4C$  üretimi şematik gösterimi [39].

### 3.2.4.2. Kimyasal buhar biriktirme (CVD)

Yavaş ve heterojen ısıtma, kimyasal kirlilik ve ticari üretimden dolayı geniş çaplı araştırmalar yapılmıştır. Buhar faz reaksiyonlarıyla yüksek saflıkta ve gerekli tane boyutunda üretim için çalışmalar yapılmıştır. Hidrokarbon veya karbon reaksiyonu aracılığıyla B<sub>4</sub>C üretilir. Bu yöntemde kimyasal buhar biriktirme (CVD) yapılabilmesi için lazer veya plazma enerji kaynağı kullanılır [40].

Lazer CVD’de enerji, tabaka yüzeyini istenilen sıcaklığa ulaştırmak için kullanılır. Bunun sonucu olarak saflığı yüksek ve iyi ısı kararlığında B<sub>4</sub>C kristalleri elde edilir [41].

Gelişmiş plazma CVD basınç (>50 Torr) ve yüksek sıcaklık (>1000 °C) olmadan B<sub>4</sub>C üretimini sağlar. Proses yüzeyde gazdan katı hale dönüşmüş ince film tabakası oluşturur. Reaksiyon gazı ortamında DC deşarj elektrotları veya radyo frekansı aracılığıyla plazma oluşumunun ardından film tabakası oluşur [41]. BCl<sub>3</sub>, BBr<sub>3</sub> ve B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> gibi farklı kimyasallar ile bor karbürün geliştirilmesi sağlanmıştır [42].

Lazer ve plazma ısıtmanın bazı avantajları da vardır. Örneğin; ısıtma ve soğutma ani bir şekilde olur. Kısa ve homojen reaksiyonlar, homojen bor karbür tane boyutuna sahiptir. Ancak toz sentezlenirken farklı kalitede üretilir. Ayrıca hammadde ve donanımlar maliyeti fazla olduğundan ekonomik değildir. Gazların tehlikeli olması nedeniyle çok dikkat edilmelidir. Bu yöntemi kullanarak büyük miktarlarda B<sub>4</sub>C üretmek zordur [42].

### 3.2.4.3. Magnezyotermik redüksiyon

Bor karbürün, bor anhidritten magnezyotermik redüksiyola elde edilmesi, Denklem 3.2 ve 3.3’deki aşamalarından oluşan, Denklem 3.4’de gösterilen reaksiyonla oluşmaktadır.







Karbotermik redüksiyonun alternatifi olan bu metod, ekzotermiktir ve sinterlemeye elverişli küçük partikül boyutuna sahip bor karbür tozlarının eldesini sağlar. Fakat günümüzde artan Mg maliyeti, bu prosesi ticari B<sub>4</sub>C üretimi için uygun görmemeye başlamıştır [43].

#### 3.2.4.4. Elementlerden sentezleme

B<sub>4</sub>C birçok farklı yöntemle üretilebilir. Bunlardan biri bor ve karbon elementlerinden doğrudan elde edilmesidir. Bu yöntem doğru dağılım sağlamak için iyi karıştırma ile başlar. Daha sonra 1500 °C'den yüksek sıcaklıkta inert atmosfer ortamında veya vakum ortamında reaksiyona sokulur [14]. B<sub>4</sub>C'deki elementlerin bağlarını oluşturması için yüksek sıcaklıkta yeterli sürede tutulmalıdır. B<sub>4</sub>C oluşumu için gerekli reaksiyon dışında farklı reaksiyonlar da meydana gelir ve bu reaksiyonlar difüzyonun hızını düşürmesine neden olur [41]. Topaklaşmış bir şekilde elde edilen B<sub>4</sub>C ezilir ve öğütülür. Yüksek saflıkta B<sub>4</sub>C eldesi için saflığı yüksek bor kullanılır. Bu saf B<sub>4</sub>C erimiş elektrolitik tuz aracılığı ile üretilmektedir. Bu yöntem kullanılarak elementlerin saflığını ve karbon miktarını daha kolay bir şekilde kontrol edilebilir. Fakat bor elementinin maliyeti yüksek olduğu için bu metod ekonomik değildir. Ancak bu metod saflığı yüksek B<sub>4</sub>C ve zenginleştirilmiş B<sub>10</sub> gibi özel işlemlerde kullanılır. Nükleer endüstrinde nötron absorblayıcı olarak bu bileşikler kullanılır [42].

#### 3.2.4.5. Karbotermal indirgeme

Karbotermal indirgeme; karbür, borür veya nitrür gibi tozların elde edilmesinde kullanılan üretim yöntemidir. Karbon ile metal oksit arasında oluşan tepkime sonucunda karbürler elde edilir. Karbotermal indirgeme yöntemiyle yapılan üretimin

tamamında karbonmonoksit açığa çıkmaktadır. Bu tür reaksiyonlar endotermiktir ve yüksek sıcaklıklarda gerçekleşebilmektedir [44].

Bor oksidin indirgenmesi ile bor karbür üretimi gerçekleşebilmektedir. Bu yöntemle bor karbür üretimi sağlanabilmesi için minimum sıcaklığın 1600 °C olması gerekmektedir. Sonuç olarak da bu bize reaksiyon sırasında karbonmonoksit gazı çıkabileceğini göstermektedir. Ayrıca bu reaksiyonun yüksek sıcaklıklarda gerçekleşebileceğini de göstermektedir. Reaksiyonun ihtiyaç duyduğu enerji 29.900 J/g'dır [44]. Denklem 3.5'de boroksit ve karbondan B<sub>4</sub>C oluşum reaksiyonu verilmiştir.



B<sub>4</sub>C'nin üretimi için B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve C karışımı ile 1600 – 1900 °C sıcaklık aralığına çıkılmalıdır. Eğer sıcaklık 1500 °C'den düşük olursa mikron altı boyutta bor karbür tozu üretmek zordur. Reaksiyon sıcaklığının en üst aralığı sadece bor karbürün ergime ve/veya sinterlemesi ile sınırlıdır [31].

Bu yöntemle 1 µm boyutunda bor karbür tozu üretilebilir. Bu yöntemin bir diğer avantajı, partikül boyut dağılımının diğer yöntemlere göre daha dar aralıkta değişmesidir. Aynı zamanda tane boyutu da 3-8 mikron arasında değişmektedir [31].

Toz karışımının ısıtılmasıyla birlikte B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'de faz dönüşümleri gerçekleşmeye başlamaktadır. Bor oksit 327 °C sıcaklıkta yumuşamaya ve 452 °C'de ergimeye başlamaktadır. 1227 °C sıcaklıktan itibaren uçucu B<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (bor suboksit) oluşmakta ve 1860 °C'de tamamıyla buhar haline gelmektedir. Uçucu hale gelen B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, karbon ile reaksiyonuna girerek B<sub>4</sub>C oluşumunu gerçekleştirebilmektedir [44].

## BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tez çalışması ile ekonomik değeri yüksek ve stratejik öneme sahip bor karbür ( $B_4C$ ) tozlarının ucuz ve ülkemizde de kolay bulunabilen boroksitten dinamik karbotermal indirgeme yöntemi ile üretilmesi amaçlanmıştır. Ayrıca bu amaç doğrultusunda üretim parametrelerinin incelenmesi ile ilgili çalışmalar yapılmıştır.. Bunun için çeşitli karışım oranları ile farklı reçeteler hazırlanmış farklı sıcaklık, süre ve farklı gaz atmosferlerinde denemeler yapılarak seçilen parametrelerin sonuca etkileri araştırılmıştır. Sonuç olarak elde edilen ürünler (tozlar) klasik karakterizasyon yöntemleri ile tanımlanarak elde edilen tozların ticari ürünlerle kıyaslanması yapılmıştır.

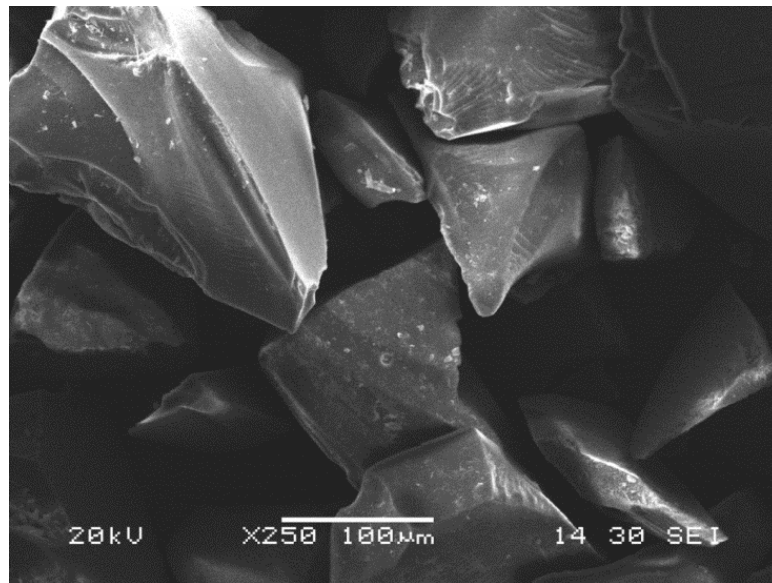
### 4.1. Kullanılan Hammaddeler

Bu çalışmada; dinamik karbotermal indirgeme (DKTİ) yöntemiyle  $B_4C$  üretimi yapılmış ve katkı ilavelerinin etkileri çalışılmıştır. DKTİ yönteminde ana hammadde olarak  $B_2O_3$  ve C ve katkı ilavesi olarak  $Y_2O_3$  ve  $Al_2O_3$  kullanılmıştır. Şekil 4.1.'de hammaddelere ait makro görüntüler yer almaktadır. Alfa Aesar firmasından temin edilen bor oksit %99 saflıktadır. Şekil 4.2.'de  $B_2O_3$ 'e ait SEM görüntüsü yer almaktadır. Şekilde görüldüğü üzere  $B_2O_3$ 'ün köşeleri keskindir, bu da kırma ve öğütme işlemlerinden geçtiğini gösterilmiştir.  $B_2O_3$  hammaddesinin ortalama tane boyutunun 140  $\mu m$  olduğu tespit edilmiştir. Karbon karası olarak Körfez Petro Kimya'dan alınan yüksek saflıktaki ISAF N-220 kodlu indirgeyici hammadde olarak kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda katkı ilavesi olarak Alfa Aesar firmasından %99 saf CAS-NO: 1314-36-9 olan  $Y_2O_3$  ve Eti Maden'den %99 saflıkta  $Al_2O_3$  temin edilmiştir. Prosesde argon kaynağı olarak Artok' dan temin edilen yüksek %99,99 saflıkta Ar gazı kullanılmıştır. Argonun yoğunluğu diğer gazlardan yüksek olduğu

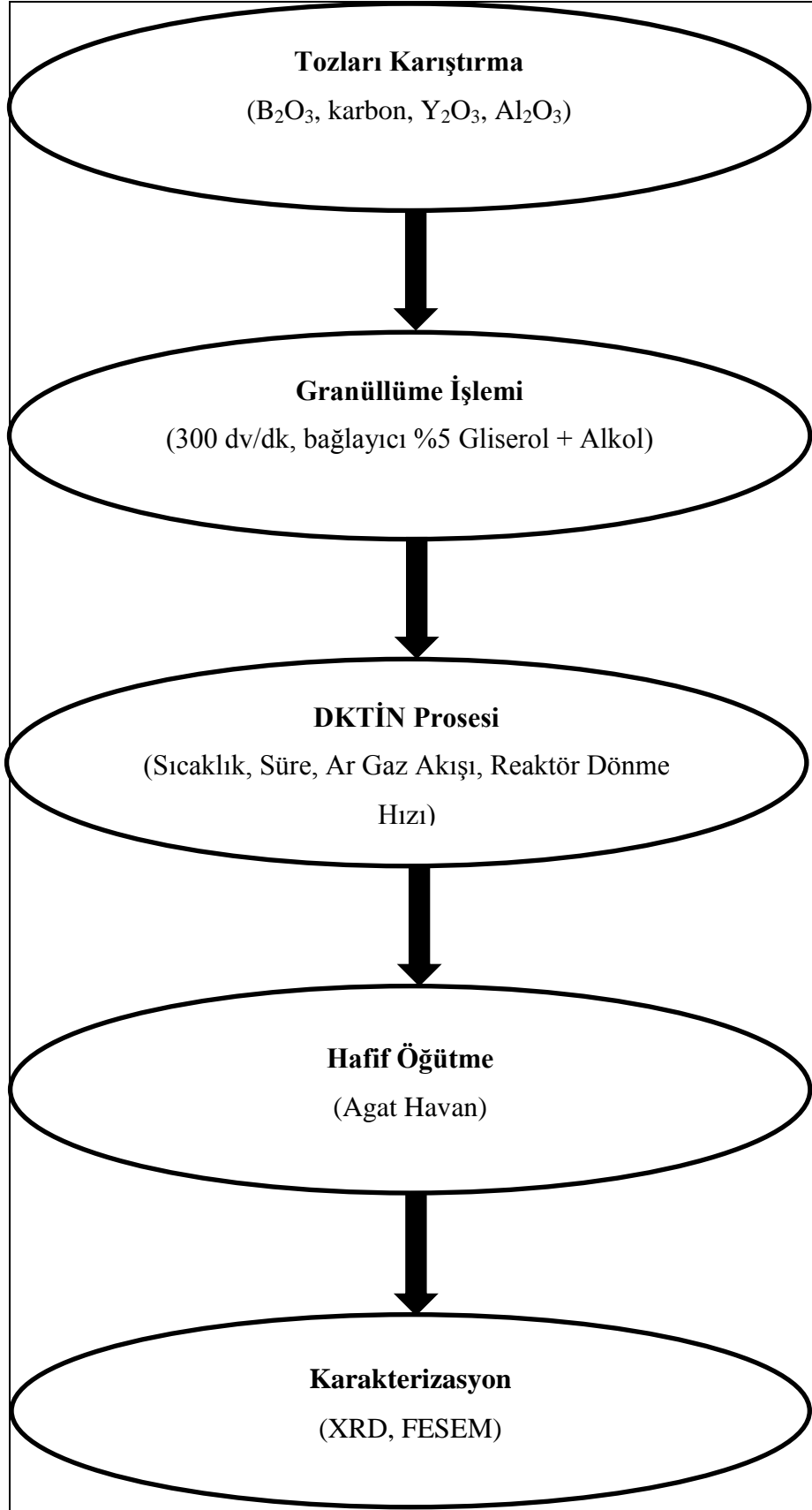
için, reaksiyon sırasında ortaya çıkan CO gibi artık gazları kolaylıkla sistemden uzaklaştırabilmektedir.



Şekil 4.1. Hammaddelere ait makro görüntüler (a)  $B_2O_3$ , (b)  $Y_2O_3$ , (c)  $Al_2O_3$  (d) Karbon karası.



Şekil 4.2.  $B_2O_3$  başlangıç tozuna ait SEM görüntüsü.



Şekil 4.3. DKTİ ile B<sub>4</sub>C toz üretim işlemlerinin iş akış şeması.

## 4.2. Toz Karışımı Hazırlama

Bu çalışmada başlangıç hammaddesi olarak üç ayrı bileşim kullanılmıştır. Birinci bileşim stokiometriye göre hazırlanmıştır. Karbotermal indirgeme yöntemiyle üretilen bor karbür; bor oksit ile karbonun reaksiyonu sonucunda Denklem 4.1'de belirtilen tepkimeyle üretilmektedir [44]. Reaksiyonun stokiometrisi incelenirse C/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranının 3.5 olduğu görülmektedir. İkinci bileşimde C/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranı düşürülerek tepkime dengelenmektedir [45]. Üçüncü bileşimde ilave olarak çekirdekleştirici kullanılmaktadır. Çekirdekleştirici kullanılmasının amacı; kontrollü bir şekilde kristalin yapıların oluşmasını sağlamaktır [46]. Denklem 4.1'den yararlanarak yapılacak olan çalışmalara uygun reçeteler hazırlanmış ve hazırlanan reçeteler Tablo 4.1.'de verilmiştir.



Tablo 4.1. Çalışmalar için belirlenen bileşimlerin kimyasal kompozisyonları.

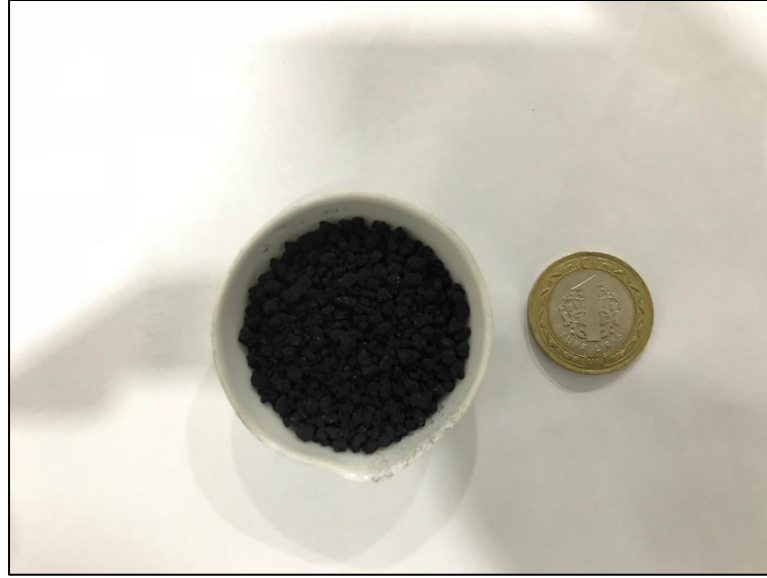
KOD	MOL MİKTARLARI		
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C	Çekirdekleştirici
X	2	7	---
Y	3	6	---
Z	3	6	0.03

## 4.3. Granülatör Cihazıyla Granülleme İşlemi

Granülasyon işlemi için Eirich Mixer EL01 marka mikro granülasyon cihazı kullanılmıştır. Bağlayıcı olarak %5 gliserol içeren karışım ilave edilmiştir. Cihaz haznesine koyulan tozlar, 300 rpm'de 5'er dakadan 3 tur döndürülmektedir. Hazırlanan granüller 1-3 mm boyutundaki eleklerden geçirilmiştir. Sonrasında granüller 100 °C'de 24 saat süreyle kurutulmuştur. Şekil 4.4.'de kullanılan granülatör cihazının görüntüsü ve Şekil 4.5.'de ise elde edilen granüllerin görüntüsü yer almaktadır.



Şekil 4.4. Granül elde etmek için kullanılan laboratuvar tipi karıştırıcı



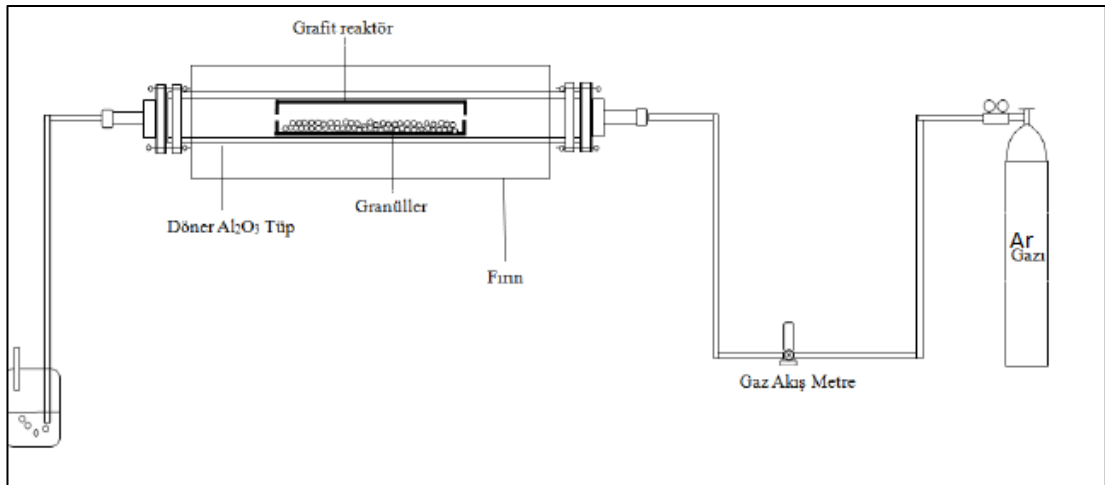
Şekil 4.5. Granülatör cihazı ile elde edilmiş granüllerin görüntüsü

#### 4.4. Kullanılan Fırın Sistemi

Dinamik karbotermal indirgeme (DKTİ) yöntemi, atmosfer kontrollü ve hareketli bir ortamda oksit esaslı başlangıç hammaddesinin indirgenmesi prensibine dayanmaktadır.

Geliştirilen bir yöntem olan dinamik karbotermal indirgeme (DKTİ), KTİN yönteminde kullanılan sistemin döndürülmesiyle ortaya çıkmıştır. KTİN yönteminde deneyler, reaktanların statik olarak reaksiyona girmesiyle gerçekleştirilirken, DKTİ yönteminde ise, reaktanların servo motor yardımıyla döndürülmesi sağlanmaktadır. Reaktanların dönmesiyle, sisteme giren argon gazı daha geniş yüzey alanına etki göstererek reaksiyonun verimini arttırmaktadır ve reaktanların sürekli hareket halinde olmasıyla reaksiyon daha düşük sıcaklık ve/veya sürede gerçekleşme avantajına sahip olmaktadır. Ayrıca; servo motor dönüş hızını ayarlamaya uygun olup devir hızında değişkenlik yapmaya uygundur [2].

$B_4C$ 'ün dinamik karbotermal indirme yöntemiyle üretimi için  $1600\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye çıkabilen, ısıtma hızı ayarlanabilen, atmosfer kontrollü,  $Al_2O_3$  tüp içeren Protherm marka yatay bir fırın kullanılmıştır. Bu fırın geliştirilerek  $Al_2O_3$  tüpün dönmesi sağlanmıştır. Tüpün dönme hızının ayarlanmasında servo motor kullanılmıştır. Çalışmalarda kullanılan fırın sisteminin şematik gösterimi Şekil 4.6.'da görülmektedir. Deneylerin tamamında fırının ısıtma hızı sabit olup  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{dk}$  olarak ayarlanmıştır. DKTİN sonrası fırın  $500\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin altındaki sıcaklıklara düştüğünde bu sıcaklıklarda herhangi bir tepkime olmayacağı için servo motor kapatılmıştır.



Şekil 4.6. DKTİ işlemlerinin gerçekleştirildiği dinamik fırın ve ekipmanların şematik gösterimi [2].

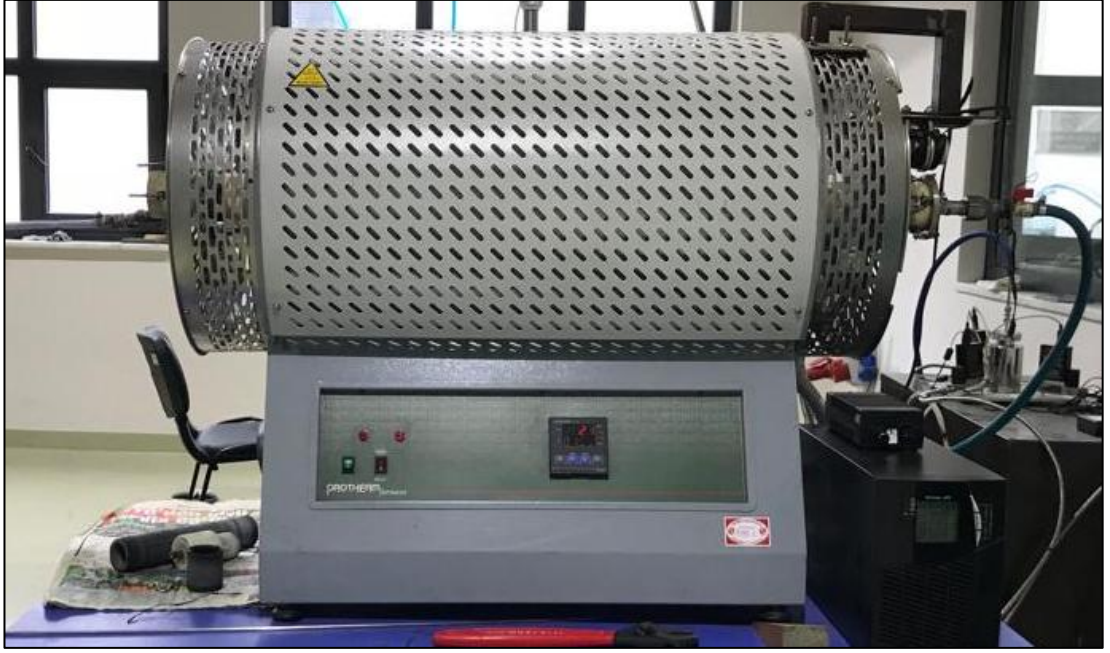
Kurutmadan alınan granüller reaktör içerisine konulmuştur. Reaktör, deney sırasında reaktör içerisinden gaz akışını sağlamak için her iki ucunda delik bulunan kapalı



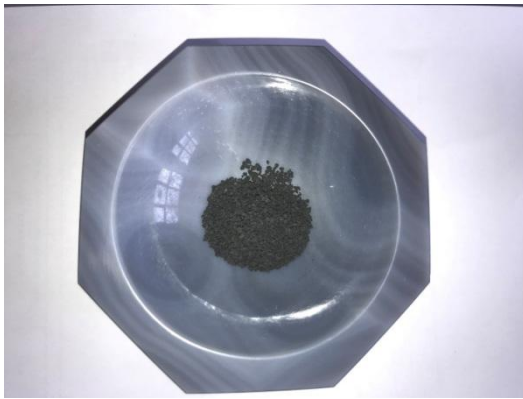
silindir şekilli, grafitten üretilmiş bir haznedir. Şekil 4.7.'de grafit reaktörün görüntüsüne yer verilmiştir. Daha sonra reaktör, fırın içerisindeki alümina tüpün ısı bölgesi olan tam ortasına yerleştirilmiştir. Grafit reaktör,  $Al_2O_3$  tüp ile birlikte dönmektedir. Yerleştirme sonrası, grafit reaktör içindeki tanecikler,  $5\text{ }^\circ\text{C} / \text{dk}$ 'lık sabit ısıtma hızı ve  $4\text{ dv/dk}$  dönme hızında farklı parametrelerde; sıcaklık ( $1400, 1450, 1500\text{ }^\circ\text{C}$ ), süre (1, 30 ve 60 dakika), gaz (argon ve propan), katkı ilavesi ( $Y_2O_3$  ve  $Al_2O_3$ ) gibi şartlarda tepkimeye sokulmuştur. Şekil 4.8.'de deneysel çalışmalarda kullanılan fırının görüntüsü yer almaktadır. Karar verilen işlem süresi sona erdiğinde, fırın soğumaya geçmiştir ve sıcaklık  $500\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ulaştığında argon gazı  $0.05\text{ lt/dk}$  ya düşürülmüş ve tüpün döndürülmesi durdurulmuştur. Fırın  $25\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ulaştığında reaktör fırından çıkarılmış ve reaktörden alınan granül halindeki ürün agat havanda öğütülmüştür. Şekil 4.9.'da granül halindeki reaksiyon ürünleri ve agat havanda öğütülmüş tozlar yer almaktadır.



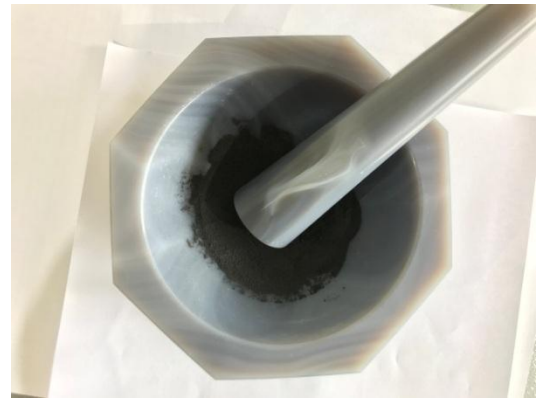
Şekil 4.7. Grafit reaktör.



Şekil 4.8. DKTİ yönteminde kullanılan fırının fotoğrafı.



(a)



(b)

Şekil 4.9. DKTİ işlemi sonrası (a) granüller ve (b) agat havanda öğütme.

## 4.5. Karakterizasyon İşlemleri

### 4.5.1. FactSage termodinamik yazılım

Deneyle ilgili uygulamaya başlamadan önce FactSage 7.0 yazılımı ile reçetelerin termodinamik hesaplamaları yapılmış ve oluşabilecek muhtemel reaksiyonlar incelenmiştir. Dünyanın, kimyasal termodinamik alanındaki en büyük tam entegre veritabanı hesaplama sistemlerinden biri olan FactSage 2001 yılında tanıtılmıştır ve

FACT-Win /F\*A\*C\*T ve ChemSage/SOLGASMIX termokimyasal paketlerinin birleşimidir. FactSage, süreçlerin ve malzemelerin geliştirilmesi ve optimizasyonu ile ilgili termodinamik hesaplamaları gerçekleştirmek için en verimli ve güvenilir program olarak dünya çapında kendini kanıtlamıştır. FactSage, içerisinde yer alan gelişmiş Gibbs Enerji hesaplamaları ve karmaşık modelleme kullanarak, çok farklı tipteki çok bileşenli, çok fazlı malzemeler için çeşitli tablo ve grafik modları sunar. FactSage ile kullanım için mevcut olan termodinamik veriler, dünyadaki inorganik sistemler için en geniş değerlendirilmiş ve optimize edilmiş termodinamik veri tabanlarını oluşturur. Neredeyse tüm materyal yelpazesini kapsarlar ve yayınlanmış termodinamik ve faz diyagramı verilerinin 40 yıldan uzun bir süredir uluslararası uzmanlar tarafından eleştirel değerlendirmesi sonucunda geliştirilmiştir. Veritabanları, en yeni ve güvenilir değerlerin dahil edildiğinden emin olmak için sürekli güncellenir [47].

#### **4.5.2. X-Işınlari difraksiyon analizi (XRD)**

X-Işınlari difraksiyon analizi (XRD), bir kristal malzemenin faz tanımlaması için kullanılan hızlı bir analitik tekniktir ve birim hücre boyutları hakkında bilgi sağlayabilir. Analiz edilen malzeme ince öğütölmüş, homojenize edilmiş olmalıdır.

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

#### **4.5.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)**

Taramalı elektron mikroskobu/SEM, numune yüzeyine elektron göndererek odaklanmış bir elektron demeti ile numune yüzeyini tarayarak görüntü elde eden bir elektron mikroskobu türüdür.

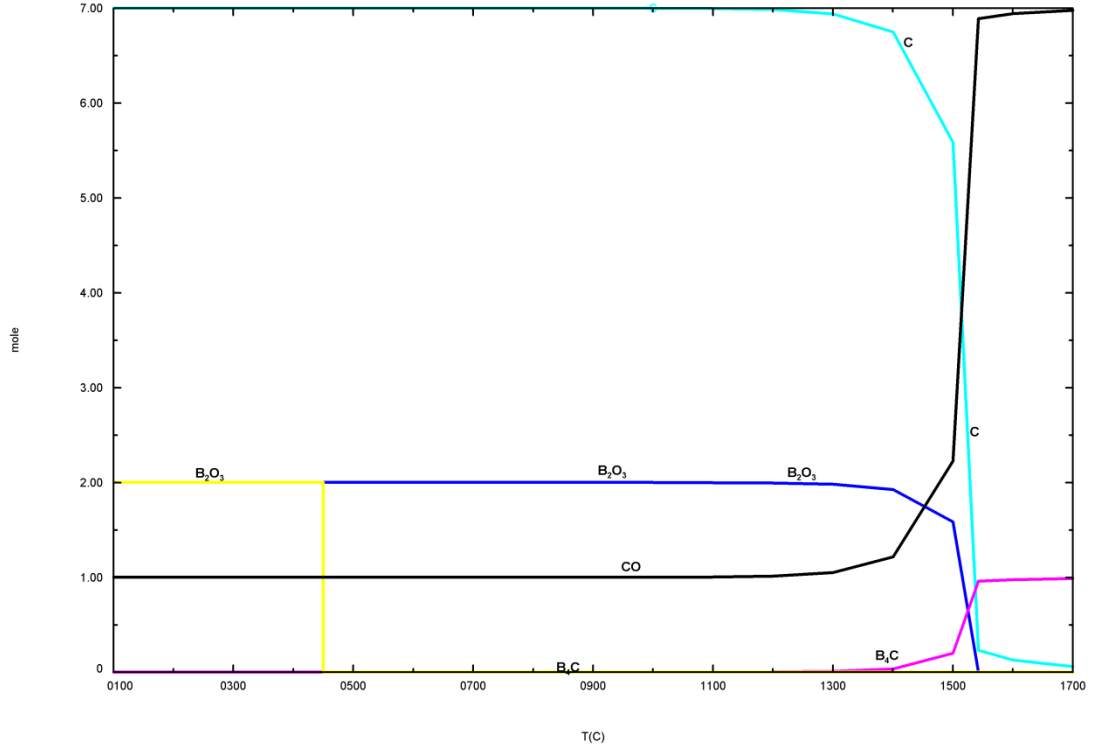
Kullanılan hammaddeler ve DKTİ sonrasında elde edilen ürünler partikül boyutu ve morfolojilerinin tespiti için JEOL JSM-6060 LV markalı SEM cihazı kullanılarak karakterize edilmişlerdir.

## BÖLÜM 5. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

### 5.1. Teorik Çalışma ve Termodinamik Modelleme

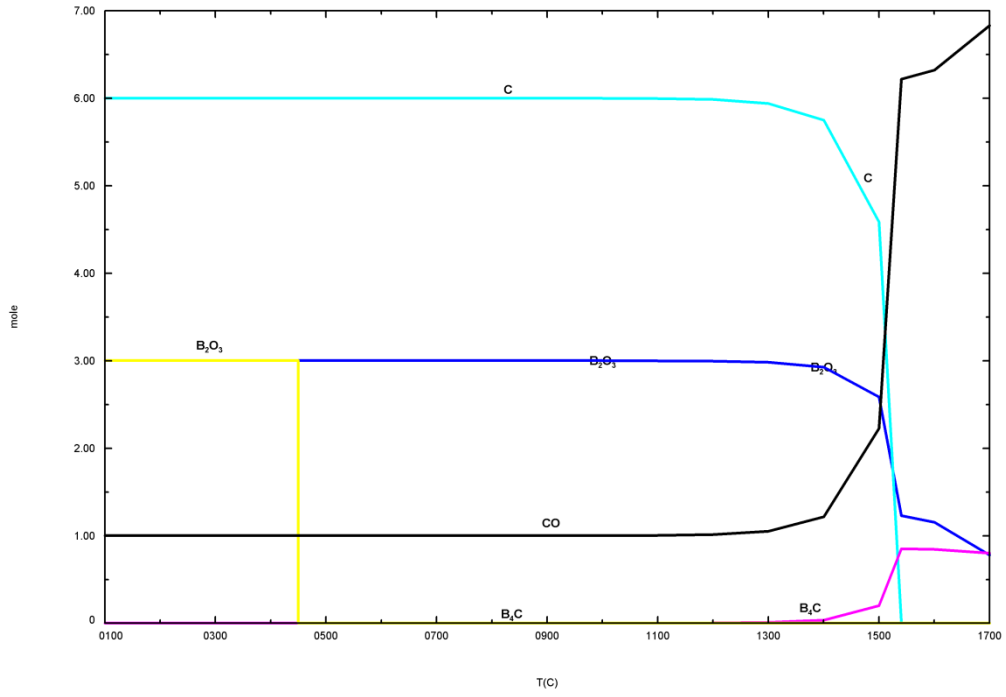
Deneysel çalışmaların öncesinde kullanılan FactSage 7.0 programı; termodinamik hesaplar yapabilen, reaksiyonların Gibbs serbest enerjilerini, reaksiyon sonrası ürünleri, mol miktarlarını ve bu ürünlerin oluşum sıcaklıklarını hesaplayabilen, sonuçları grafik ve tablo olarak verebilen bir yazılımdır. FactSage 7.0 ile bu tez çalışmasında üretilmesi planlanan  $B_4C$  tozunun üretilmesi için uygun şartlar incelenmiştir.

Şekil 5.1.'de  $B_4C$  üretimi için kullanılan başlangıç hammaddeleri  $B_2O_3$  ve C tozlarından oluşan X bileşiminin kullanılmasıyla gerçekleşecek olan reaksiyonun FactSage yazılımı ile çizilmiş mol-sıcaklık grafiği gösterilmektedir. Grafiğe göre başlangıç hammaddesi olan  $B_2O_3$ 'ün 1300 °C'den itibaren azalmaya başlayıp, yaklaşık 1580 °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.

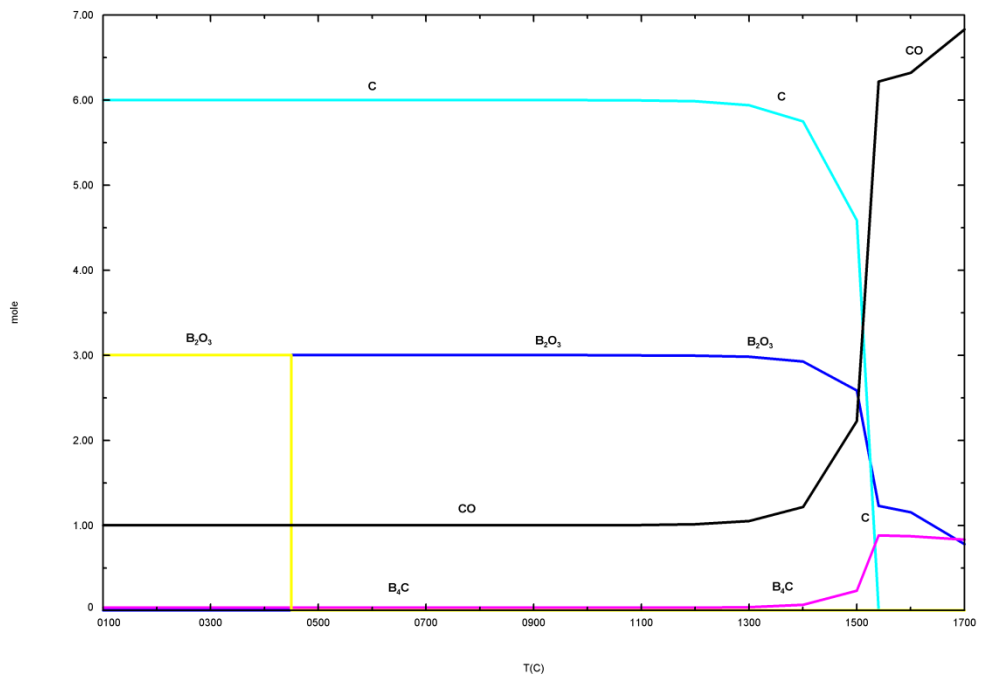


Şekil 5.1. Başlangıç hammaddeleri  $2\text{B}_2\text{O}_3 + 7\text{C}$  olan granülün 1 mol Ar gazı altındaki mol-sıcaklık grafiği.

Şekil 5.2.'de  $\text{B}_4\text{C}$  üretimi için kullanılan Y bileşimi ve bu reçeteye çekirdekleştirici eklenerek hazırlanan Z bileşimi ile oluşabilecek olan reaksiyonların FactSage programıyla elde edilen sonuçları görülmektedir. Her iki grafikte karbonun tamamen tükendiği ve bor oksidin yapıda kaldığı görülmektedir. Aynı zamanda her iki grafikte yaklaşık 1 mol  $\text{B}_4\text{C}$  oluştuğu görülmektedir. Fakat çekirdekleştirici kullanılarak hazırlanan grafikte  $\text{B}_4\text{C}$ 'nin küçük bir miktar daha fazla oluştuğu görülmektedir. Dolayısıyla yapılan bu simülasyona göre katkı ilavesinin  $\text{B}_4\text{C}$  oluşumunu olumlu yönde etkileyebileceği söylenebilir.



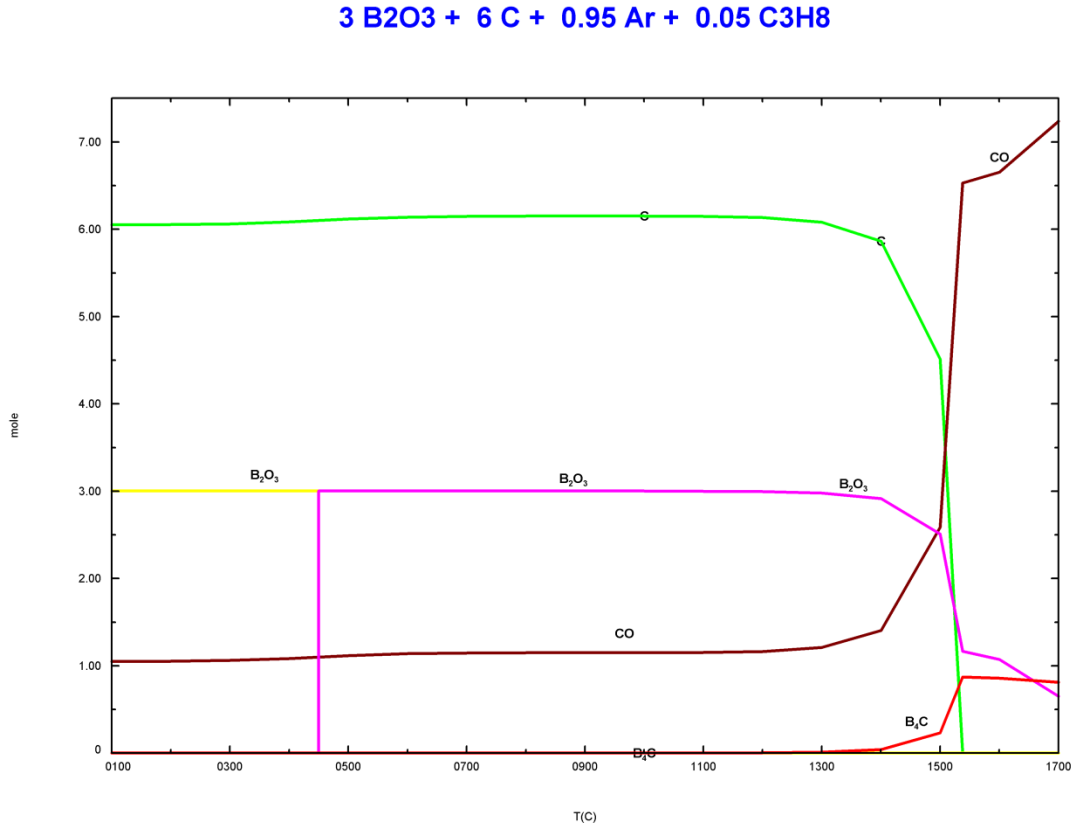
(a)



(b)

Şekil 5.2. Farklı başlangıç hammaddeli tozların 1 mol Ar gazı altında mol-sıcaklık grafikleri (a) Y kodlu bileşim (b) Z kodlu bileşim.

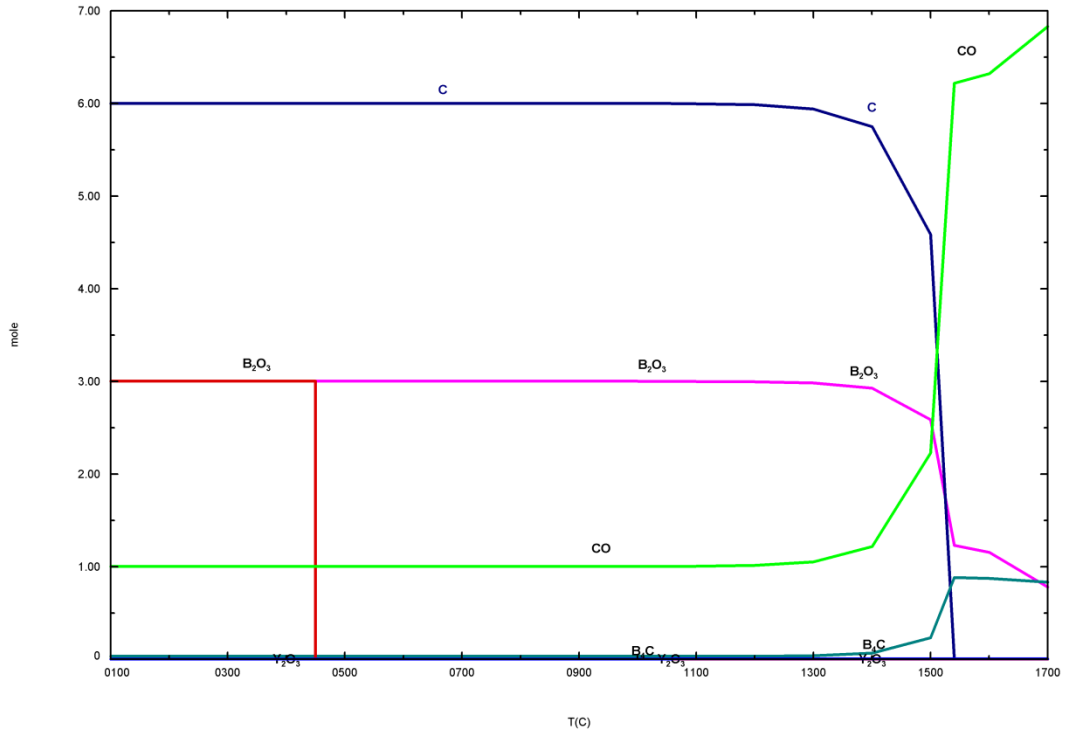
Şekil 5.3.'de hammadde olan  $B_2O_3$  ve C'nin, argon ve propanlı ( $C_3H_8$ ) gazlarının bulunduğu ortamda tepkimeye girmesiyle oluşabilecek muhtemel sonuçları FactSage programıyla çizilmiş mol-sıcaklık grafiği gösterilmektedir. %100 argon atmosferinin kullanıldığı duruma göre (Şekil 5.2.) dönüşümün daha az gerçekleşeceği görülmektedir.



Şekil 5.3. Z kodlu bileşimin 1 atm basınç altında 0.95 mol Ar ve 0.05 mol  $C_3H_8$  gazı altında oluşabilecek tepkimenin mol-sıcaklık grafiği.

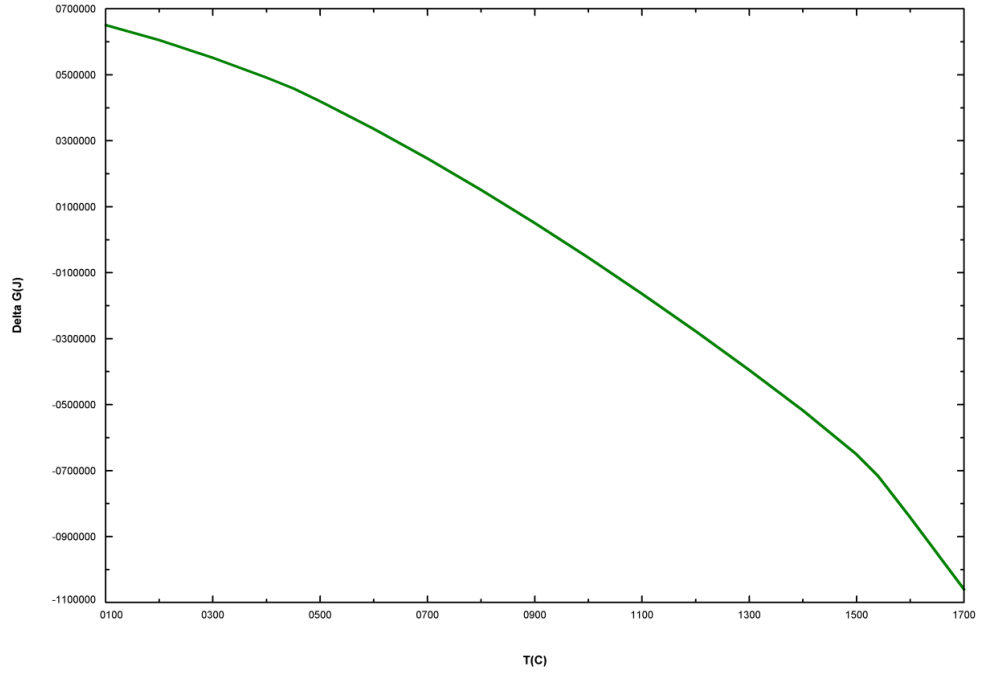
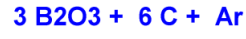
Deneysel çalışmalarda kullanılan Z bileşimine, ağırlıkça %5  $Y_2O_3$  takviye edilmesi sonucunda oluşabilecek reaksiyonlar ve  $B_4C$  oluşumu FactSage 7.0 yazılımında simüle edilmiştir. Elde edilen mol-sıcaklık grafiği Şekil 5.4.'de verilmiştir. Grafik incelenirse,  $B_2O_3$ 'ün sistemden kaçmasının engellenebildiği ve 1800 °C'ye kadar sistemde muhafaza edilebilirliği gözükmektedir. Fakat saf olarak  $B_4C$ 'nin oluşumu 1 molün altında kalmıştır.  $Y_2O_3$  ile B atomlarının farklı bileşikler yaptığı öngörülmekte, fakat FactSage bazı çoklu bileşiklerin hesabını yapamadığından dolayı grafikte bu durum görülememektedir.



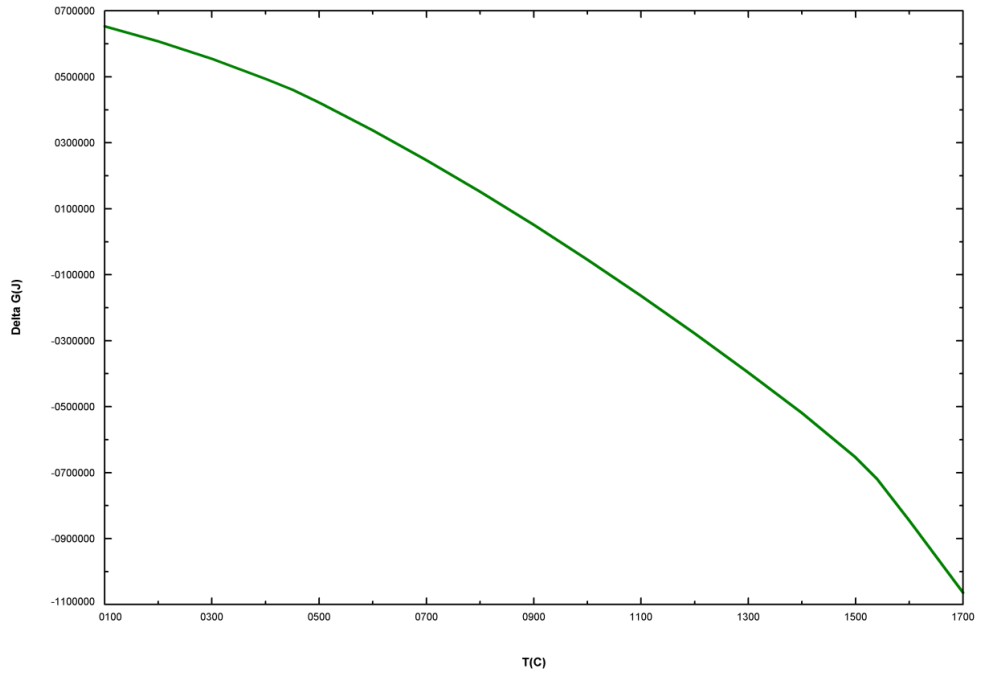


Şekil 5.4. Z kodlu bileşimine %5  $\text{Y}_2\text{O}_3$  eklenmesi oluşturulan karışımın mol-sıcaklık grafiği.

Bir reaksiyonun sisteminin kendiliğinden gerçekleşebilmesi için serbest enerjisinin (-) olması gerekmektedir. Y ve Z bileşimlerinin  $\Delta G-T$  grafikleri FactSage programında çizilmiş ve Şekil 5.5. ve 5.6.'da verilmiştir. 1500 °C'de Y bileşimi için serbest enerji  $-650 \times 10^4 \text{ J}$ 'dür ve Z bileşimi için serbest enerjisi  $-670 \times 10^4 \text{ J}$ 'dür. Z bileşiminin serbest enerjisinin çok büyük bir fark olmamasına rağmen daha yüksek olmasından dolayı deneysel çalışmalara bu bileşim ile devam etmek uygun görülmektedir.



Şekil 5.5. Y bileşimi için serbest enerji (G)- sıcaklık (T) ilişkisi.



Şekil 5.6. Z bileşimi için serbest enerji (G)- sıcaklık (T) ilişkisi.

## 5.2. DKTİ Prosesi ile B<sub>4</sub>C Tozu Üretimi

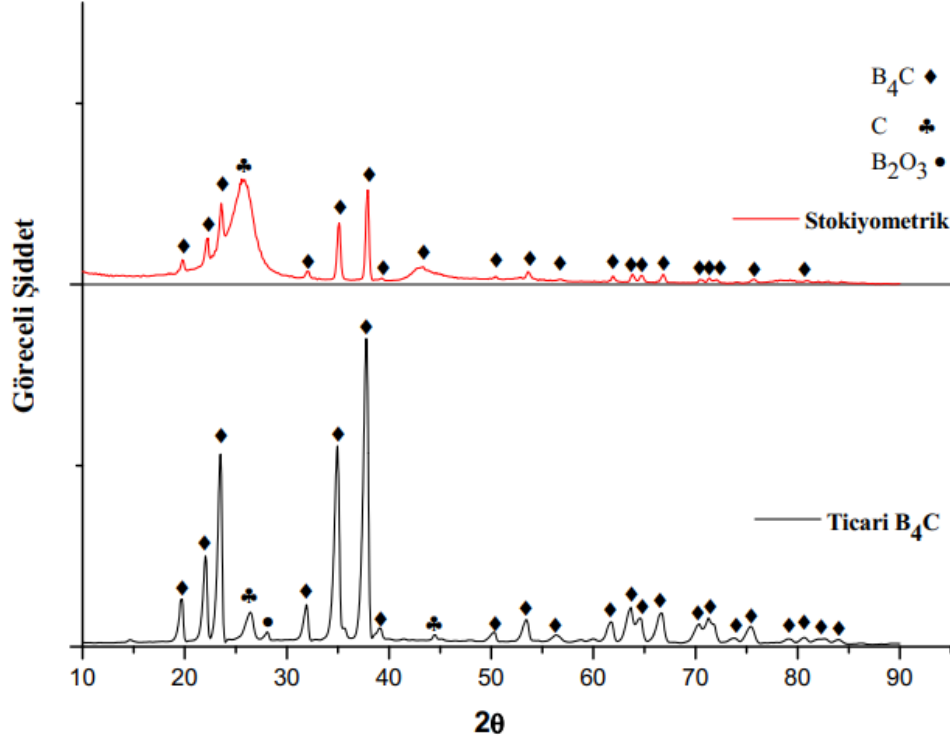
Bu çalışmada dinamik karbotermal indirgeme (DKTİ) yöntemi ile başlangıç hammaddeleri olarak kullanılan B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve C tozlarından değerli bir ileri teknolojik seramik malzemesi olan B<sub>4</sub>C tozu üretim parametreleri ve başlangıç hammaddelerine Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gibi katkı ilavelerinin üretime etkileri araştırılmıştır. Sonuçta DKTİ prosesi ile elde edilen B<sub>4</sub>C tozu üretimine etki eden faktörler irdelenmiştir.

### 5.2.1. XRD analizi sonuçları

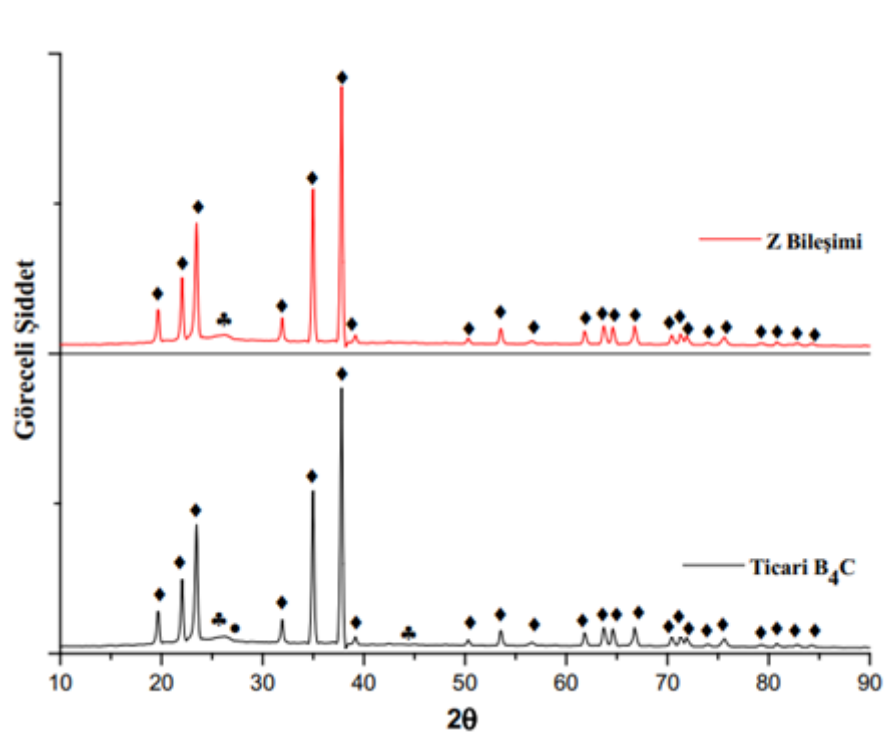
#### 5.2.1.1. Bileşimin etkisi

Stokiyometriye göre ayarlanmış X kodlu granüller 300 dv/dk hazırlanmıştır. Hazırlanan granüller grafit reaktör içerisine yerleştirilerek 1500 °C'de argon gazı ortamında 1 saatlik DKTİ işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen ürünlerin XRD sonuçları, Ticari B<sub>4</sub>C'nin XRD sonuçları ile Şekil 5.7.'deki grafikte karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre tam dönüşümün gerçekleşmediği ve amorf yapılar olduğu görülmektedir. 1227 °C'de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gaz fazına geçmekte dolayısıyla sistemden kaçıma başlamakta [44] ve reaktör içerisinde kalan B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dönüşüm için ihtiyacı karşılayamamaktadır. Reaksiyonun stokiyometrisinde C/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranının 3,5 olmasından ve sistemdeki B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün de uçmasından dolayı karbon birikmesi oluşmaktadır. FactSage yazılımı ile Y ve Z bileşiminin (Şekil 5.2.) oluşabilecek sonuçları incelendiğinde, Z bileşimi kullanılarak elde edilen sonucun daha iyi olduğu görülmektedir. Dolayısıyla deneysel çalışmalarda Y bileşimi kullanılmamaktadır. Şekil 5.8.'de Z bileşiminin 1500 °C sıcaklıkta 1 saat argon gazı altında DKTİ işlemi uygulanması sonucu elde edilen XRD sonucu ile Ticari B<sub>4</sub>C'nin XRD sonucu karşılaştırılmalı olarak gösterilmektedir. Bu sonuçlara göre X bileşiminin iyi sonuç vermemesinden dolayı bundan sonraki çalışmalara Z kodlu bileşimle devam etme kararı alınmıştır. Literatürde farklı C/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranları kullanılarak çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalardan Junga ve ark [50], düşük sıcaklıkta B<sub>4</sub>C'ye tam dönüşüm için gerekli minimum B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve C miktarını hesaplamak amacıyla karbotermal indirgeme prosesiyle çalışmalar yapmışlardır. Elde ettikleri sonuçlara

göre C/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranının artması ile beraber yapıda kalan C miktarının da arttığını belirtmişlerdir.



Şekil 5.7. Stokiyometreye göre hazırlanmış granüllerin 1500 °C’de 1 saat süreyle 4 dv/dk reaktör dönme hızında DKTİ işlemi sonucunda elde edilen ürünün ve Ticari B<sub>4</sub>C’ün XRD analizleri.

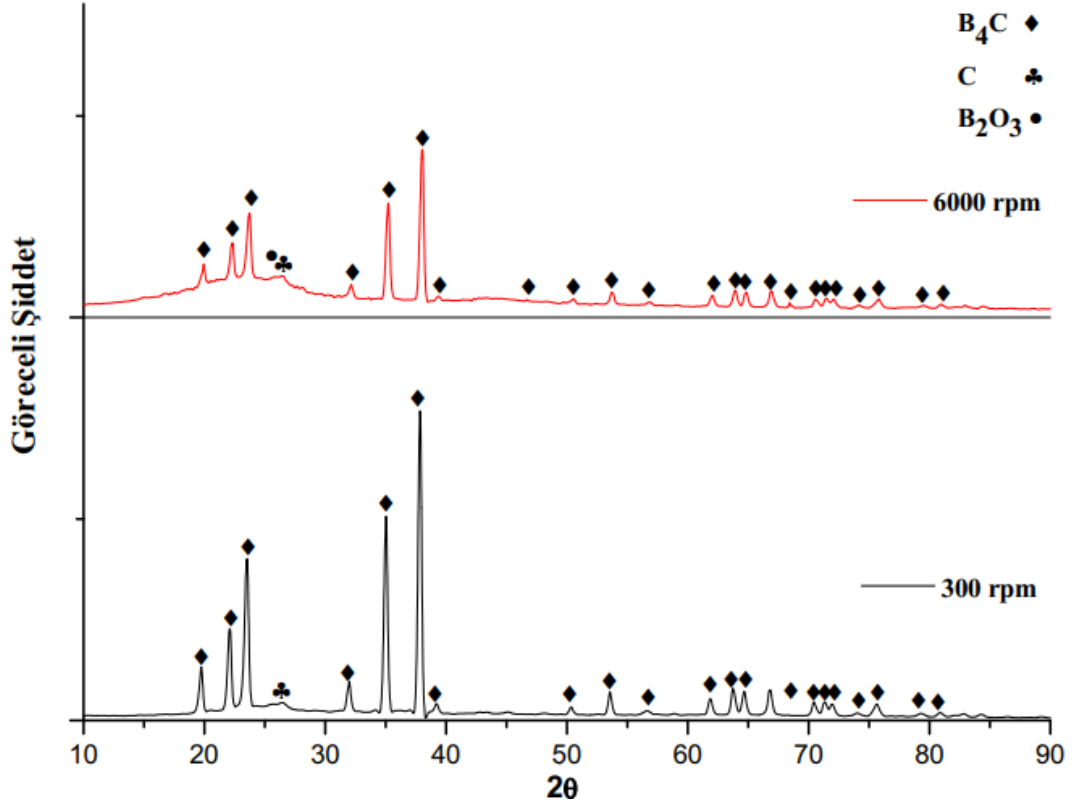


Şekil 5.8. Z bileşimine göre hazırlanmış granüllerin 1500 °C'de 1 saat süreyle 4 dv/dk reaktör dönme hızında DKTİ işlemi sonucunda elde edilen ürünün ve Ticari B<sub>4</sub>C'ün XRD analizleri.

### 5.2.1.2. Granül hazırlama devrinin etkisi

Çalışmanın bu kısmında amaç; DKTİ işlemi için tozların granül hale getirildiği granülleme cihazında kullanılan farklı dönme hızlarının, üretilmesi planlanan B<sub>4</sub>C tozuna etkisini incelemektir. Bunun için, Z bileşimine sahip toz karışımı granülatör ile 300 dv/dk ve 6000 dv/dk'da ayrı ayrı hazırlanarak granül haline getirilmiştir. Sonrasında granüllere 1500 °C sıcaklıkta 1 saat süreyle 4dv/dk reaktör dönme hızıyla 1 lt/dk argon gazı altında DKTİ işlemi uygulanmıştır. Elde edilen ürünlerin XRD sonuçları Şekil 5.9.'da karşılaştırılmıştır. 300 dv/dk'da hazırlanan granüllerde tam dönüşüm olduğu görülmektedirken, 6000 dv/dk hız ile hazırlanan numunede dönüşüm tamamlanmamıştır. Granül cihazındaki devir sayısının artmasının tozları amorflaştırıldığı görülmektedir.. Ayrıca 6000 dv/dk hız ile hazırlanan numunenin yapısında bir miktar dönüşmemiş B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kalmıştır. Bunun nedeninin; granülatör ile granül hazırlanırken dönme hızının artmasının, tozları karıştırma kabının çeperlerine dağıtarak homojen toz dağılımına engel oluşturduğu düşünülmektedir. Ayrıca düşük

devir hızında,  $B_4C$  fazına ait pik şiddetlerinin daha yüksek olmasından da dolayı optimum dönme hızının 300 dv/dk olmasına karar verilmiştir.

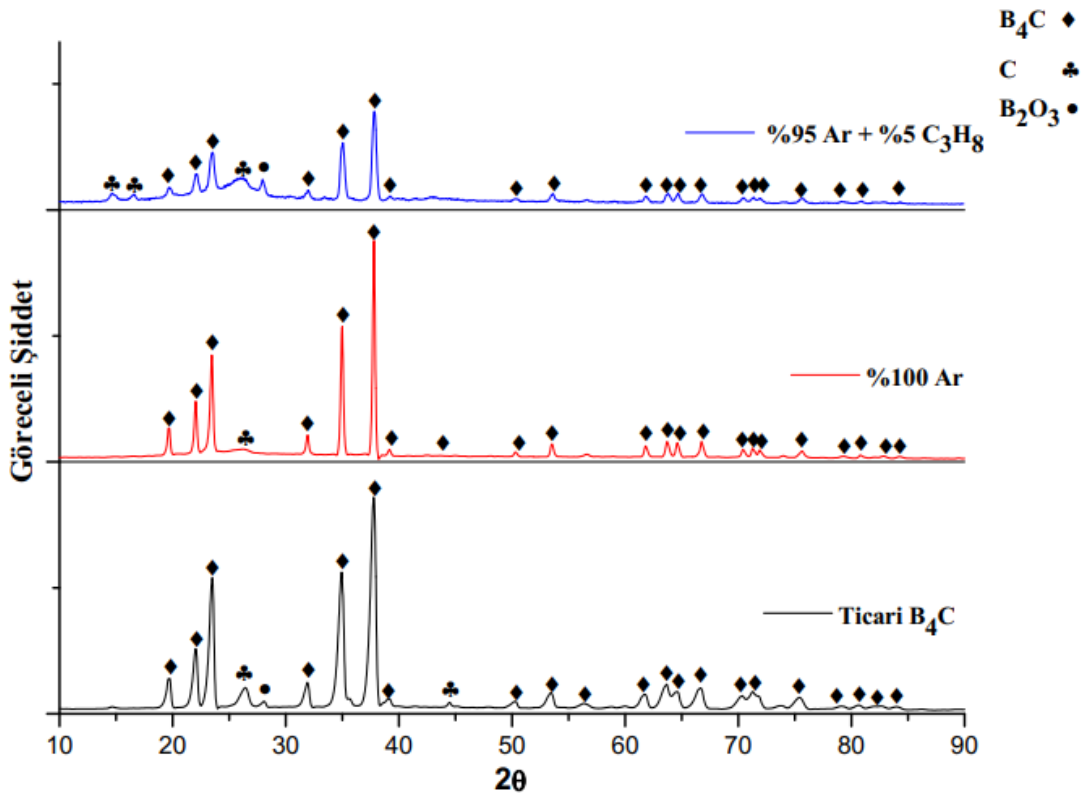


Şekil 5.9. Farklı granülör hızlarında hazırlanmış granüllerin 1500 °C' de 1 saat süreyle 4 dv/dk reaktör dönme hızında DKTİ prosesi sonrasında elde edilen tozların XRD analizleri.

### 5.2.1.3. Gaz karışımının etkisi

İndirgeyici olarak katı karbon kullanılan çalışmaların sonucunda, ürünlerde az miktarda karbon kalıntısı olmaktadır. Ticari toza bakıldığında da aynı durumla karşılaşılmaktadır. Yapılan bu tez çalışmasında bu konuda da iyileştirme yapılabilmesi için indirgeyici olarak kullanılan karbonun katı formda değil de gaz formunda sisteme vererek, yani propan gazı kullanılarak serbest karbon kalıntısının önlenmesi de amaçlanmıştır. Bunun için, deneysel çalışmada başlangıç hammaddesi olan  $B_2O_3$  tozu 1500 °C sıcaklıkta 1 saat süreyle 4dv/dk reaktör dönme hızıyla %100 argon ve ikinci olarak % 95 argon + % 5 propan gazı karışımı altında DKTİ işlemi uygulanmıştır. Elde edilen ürünlerin XRD sonuçları, Ticari  $B_4C$ 'nin XRD sonuçları ile karşılaştırmalı olarak Şekil 5.10.'da verilmiştir. Propan gazı kullanılan deneyde; C

ve  $H_2$  parçalanarak, C  $B_2O_3$ 'ün indirgenmesini sağlarken hidrojen de  $H_2O$  gazı olarak sistemden uzaklaşmaktadır. Ancak XRD analizlerinden de görüldüğü gibi propan gazı kullanılan sistemde katı karbon kullanılarak elde edilen ürüne göre daha fazla amorf oluşum ve üründe de fazla karbon birikmesi gözlenmiştir. Dolayısıyla bu çalışmada, indirgeyici olarak kullanılan karbonun katı formda ve uygun bileşimde olmasının daha iyi sonuç verdiği belirlenmiştir.

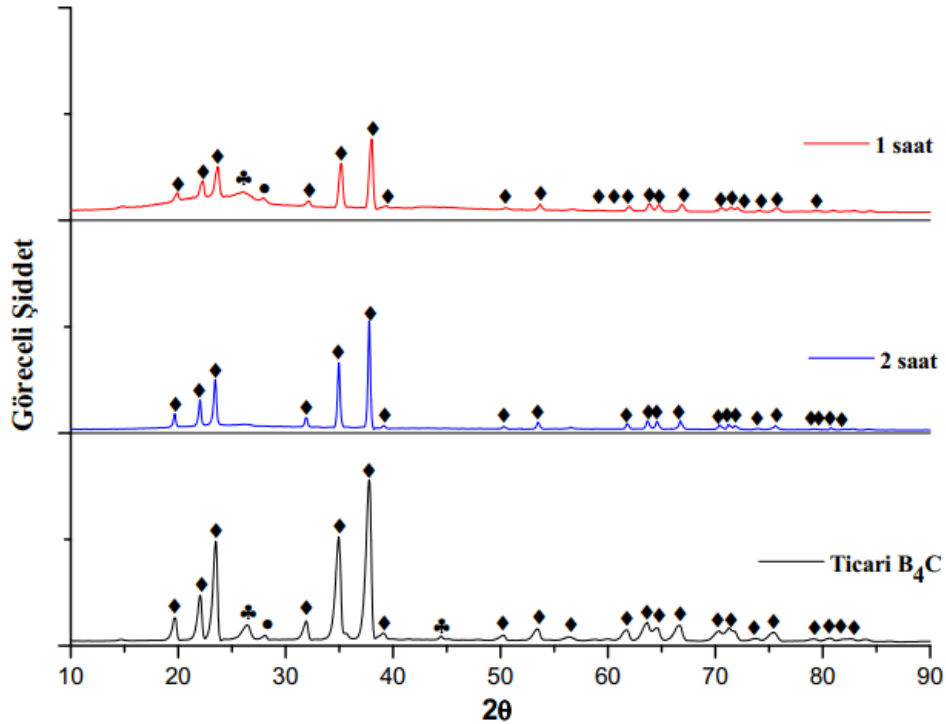


Şekil 5.10. Farklı gaz ortamlarında 1500 °C' de 1 saat süreyle 4 dv/dk hızında DKTİ prosesi sonrasında elde edilen tozların XRD analizleri.

#### 5.2.1.4. Sıcaklık ve sürenin etkisi

Bu çalışmada ucuz bulunan bor oksit hammaddesinden ekonomik bir şekilde çok daha pahalı ve stratejik öneme sahip bor karbür tozunun üretilmesi ve DKTİ prosesi ile optimum şartların belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla üretim parametreleri belirlenirken yapılan bir diğer deneysel çalışma grubu da reaksiyon için süre ve sıcaklık değişimlerinin etkilerinin incelenmesidir. Bu amaçla yine önceki çalışmalarda da açıklandığı gibi, Z bileşimine ait toz karışımından granül cihazı ile

300 dv/dk ile granüller hazırlanmıştır. Sonrasında granüllere 1450 °C sıcaklıkta farklı sürelerde (1 ve 2 saat) 4dv/dk reaktör dönme hızıyla 1 lt/dk argon gazı altında DKTİ işlemi uygulanmıştır. Reaksiyon sonunda elde edilen ürünlerin XRD paternleri ile Ticari B<sub>4</sub>C'nin XRD sonuçları Şekil 5.11.'de karşılaştırılmıştır. 1450 °C'de 1 saat işlem sonunda dönüşümün tamamen gerçekleşmediği, sistemde B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün kaldığı görülmektedir. Reaksiyon süresinin 2 saate çıkartılmasıyla birlikte B<sub>4</sub>C piklerinin şiddeti artmakta ve sistemde dönüşmemiş B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> görülmemektedir. Literatürde Alizadeh ve ark'nın yaptıkları çalışmalarda [45] bor kaynağı olarak borik asit, indirgeyici olarak aktif karbon kullanarak karbotermal indirgeme yöntemiyle B<sub>4</sub>C üretmeyi amaçlamışlardır. Sonuçta, 1400 °C'de B<sub>4</sub>C oluşumu gözlemlememişler, 1470 °C sıcaklığın üzerine çıktıkça ve bekleme süresini arttırdıkça (1-5 saat) sistemde reaksiyona girmeyen ürün miktarı azalmış ve daha dar bir parçacık ebadı dağılımına sahip toz ürünün üretildiği söylenmiştir.

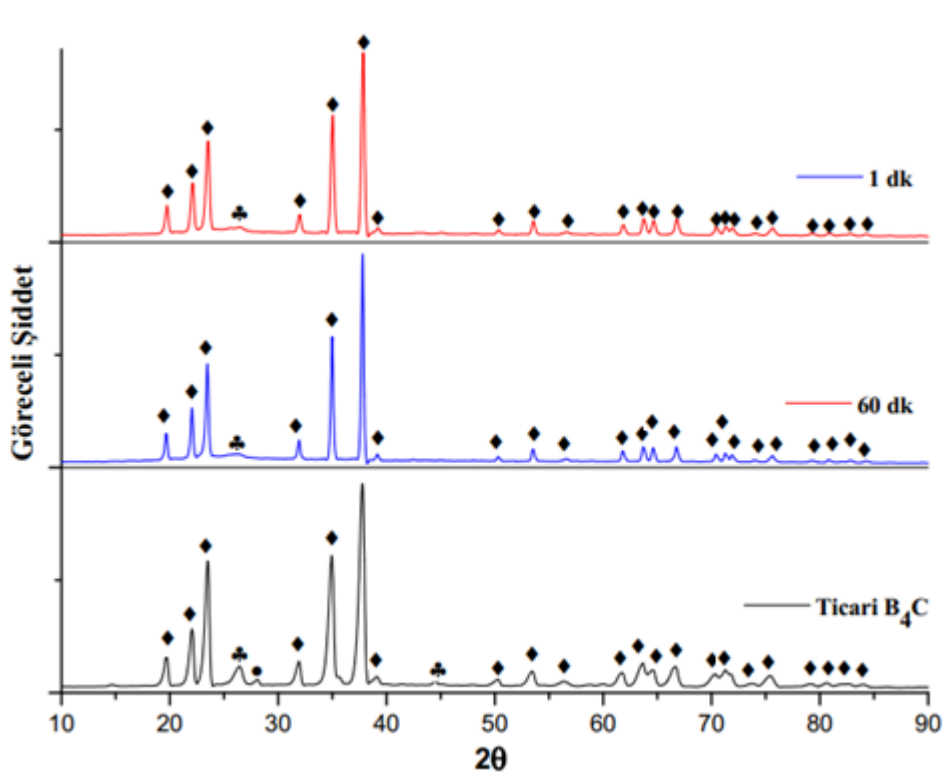


Şekil 5.11. 1450 °C' de farklı sürelerde 4 dv/dk reaktör dönme hızında DKTİ prosesi sonrasında elde edilen tozların XRD analizleri.

Şekil 5.12.'de DTKİ işleminde sürenin etkisinin incelenmesi amacıyla; 1500 °C sıcaklıkta 4dv/dk reaktör dönme hızıyla 1 lt/dk argon gazı altında farklı sürelerde



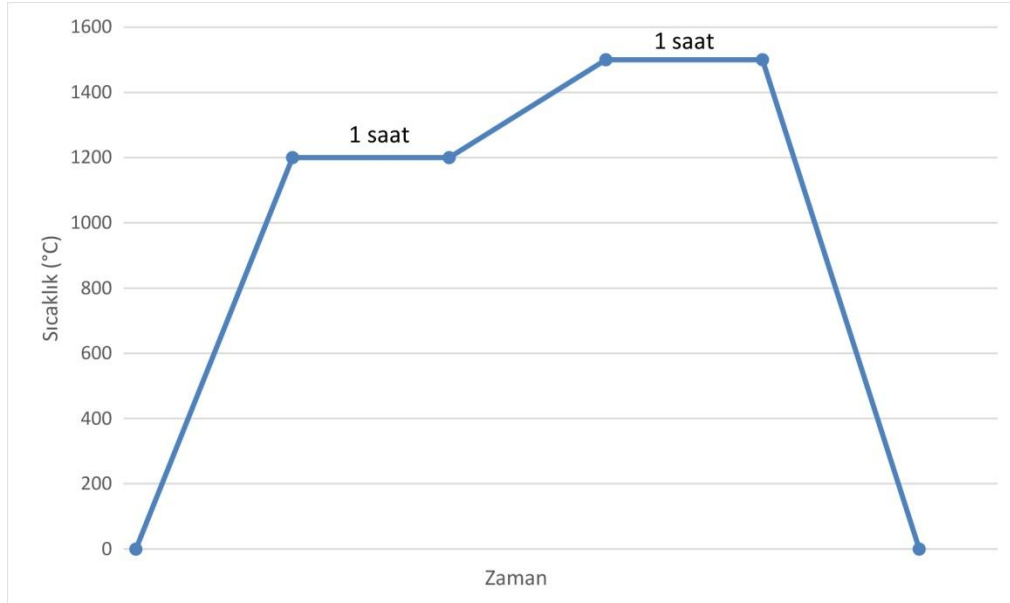
(1 dk ve 60 dk) DKTİ işlemi uygulanmış ürünlerin XRD sonuçları sunulmaktadır. 1500 °C sıcaklıkta gerçekleşen reaksiyonlarda bekleme süresinin artmasının  $B_4C$  pik şiddetlerini bir miktar arttırdığı görülmektedir. Ayrıca elde edilen ürünlerde dönüşmemiş  $B_2O_3$ 'ün bulunmaması nedeniyle Ticari  $B_4C$ 'e göre daha avantajlı ürün üretilbildiği söylenebilir.. Literatürde Taheri ve ark'nın yaptıkları çalışmalarda [51] bor oksit ve petrol koku kullanarak karbotermal yöntem ile 1550 °C sıcaklıkta 5 saat reaksiyon süresi ile  $B_4C$  üretimini gerçekleştirmişlerdir. Dolayısıyla bu çalışmada 1500°C gibi nispeten düşük bir sıcaklıkta ve çok daha düşük bir sürede  $B_4C$  tozunun üretilbildiği söylenebilir.



Şekil 5.12. 1500 °C' de farklı sürelerde 4 dv/dk reaktör dönme hızında DKTİ prosesi sonrasında elde edilen tozların XRD analizleri.

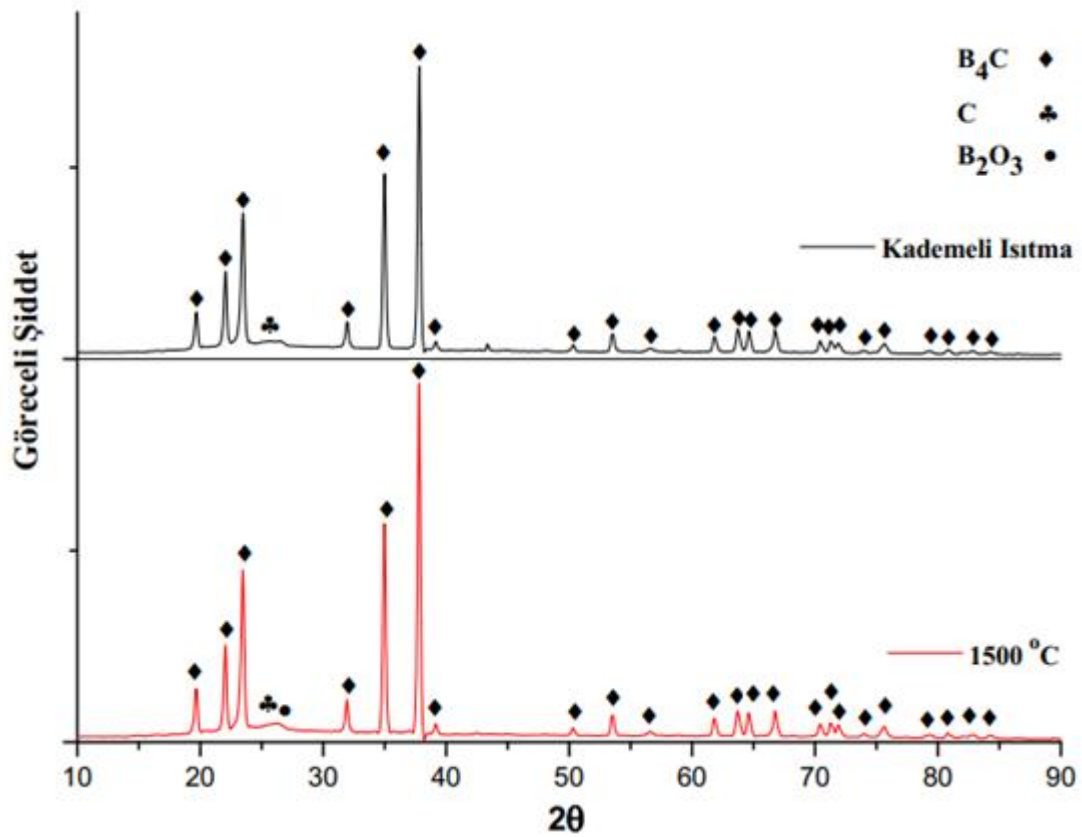
Yapılan çalışmalarda optimum şartlar belirlenirken üretim veriminin de artırılabilmesi için ayrıca, kademeli ısıtma işlemi uygulanmış ve etkileri de incelenmiştir. Bunun için, 1227 °C'de uçucu hale gelen  $B_2O_3$ 'ün sistemde bulunurluğunu arttırmak ve sonrasında indirgenmesini sağlamak için 1200 °C'de 1 saat bekletip akabinde 1500 °C sıcaklığa çıkılarak 1 saat de 1500 °C'de bekletilerek

4dv/dk reaktör dönme hızıyla 1 lt/dk argon gazı altında DKTİ işlemi uygulanmıştır. Uygulanan bu kademeli reaksiyonun sıcaklık periyodu Şekil 5.13.'de verilmiştir.



Şekil 5.13. Kademeli gerçekleştirilen reaksiyonun sıcaklık periyodu.

Kademeli ısıtma sonucunda elde edilen ürünün XRD analizi, 1500 °C'de 1 saat DKTİ işlemi sonrasında elde edilen ürünün XRD analizi karşılaştırmalı olarak Şekil 5.14.'de verilmiştir. XRD analizleri incelendiğinde kademeli ısıtmada, sistemde bir miktar B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kaldığı ve pik şiddetlerinin daha düşük olduğu görülmektedir. Sonuçta XRD analizleri ve üretilen ürünün miktarları da göz önüne alındığında kademeli ısıtmanın, sistemden B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kaçma problemini çözmediği ve herhangi bir avantaj sağlamadığı görüldüğü için bu çalışmada tek kademede DKTİ işleminin daha uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

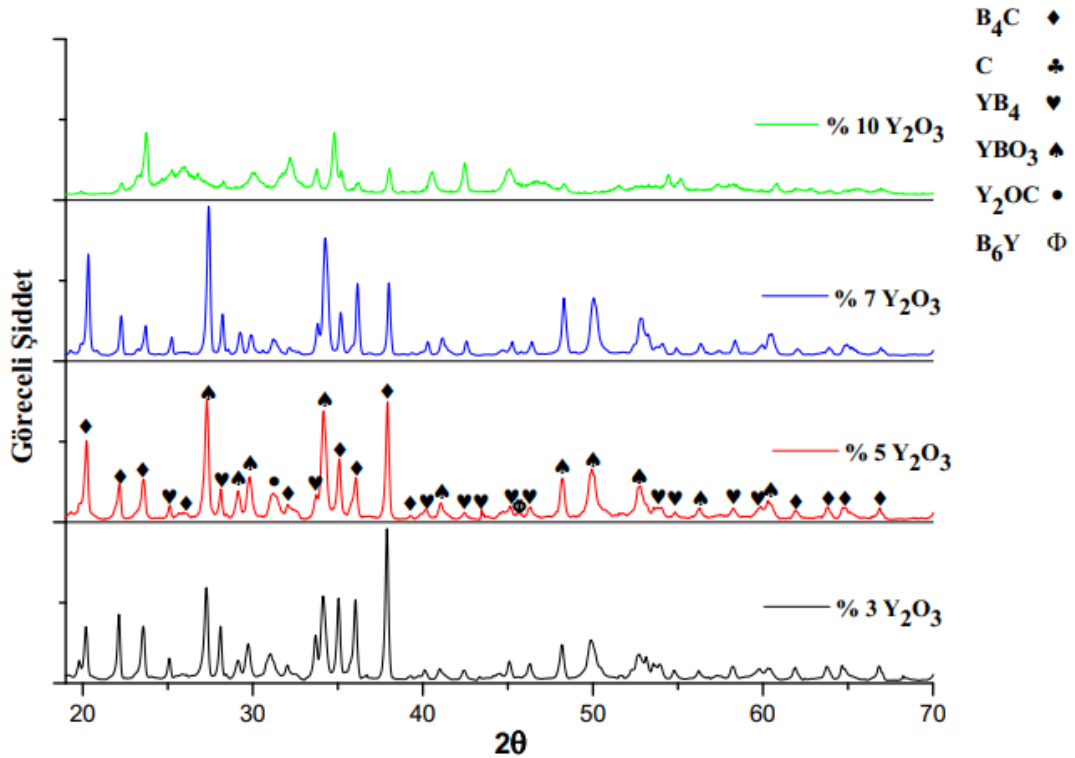


Şekil 5.14. Kademeli ve tek kademede gerçekleştirilen DKTİ işlemi sonrasında elde edilen tozların XRD analizleri.

### 5.2.1.5. Katkı ilavelerinin etkisi

Önceki bölümlerde anlatıldığı gibi XRD analizlerine göre, bor oksit hammaddesinden DKTİ işlemi ile bor karbür tozu üretimi için 1500°C'de 1 saatlik işlemin uygun olduğu belirlenmiştir. Bu şartlarda üretilen bor karbür miktarının artırılabilmesi ve aynı zamanda sinterlenmeye hazır toz üretilebilmesi için işlem öncesinde hammadde karışımının içine bazı katkı ilavelerinin yapılması ön görülmüştür. Bu amaçla bor karbür tozlarının sinterlenmesi aşamasında sinter katkısı olarak küçük miktarlarda ilave edilebilen katkılardan olan Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tozları seçilmiştir. Bu amaçla, Z bileşimine ağırlıkça %3, %5, %7 ve %10 oranlarında Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ilavesi yapılmıştır. Hazırlanan granüllere 1500 °C sıcaklıkta 1 saat süre ile 4dv/dk reaktör dönme hızıyla 1 lt/dk argon gazı altında DKTİ işlemi uygulanmış ve elde edilen ürünlerin XRD sonuçları Şekil 5.15.'de sunulmuştur. Analizler incelendiğinde katkı miktarının artmasının B<sub>4</sub>C pik şiddetlerini düşürdüğü, içerisinde Y ve B'nin

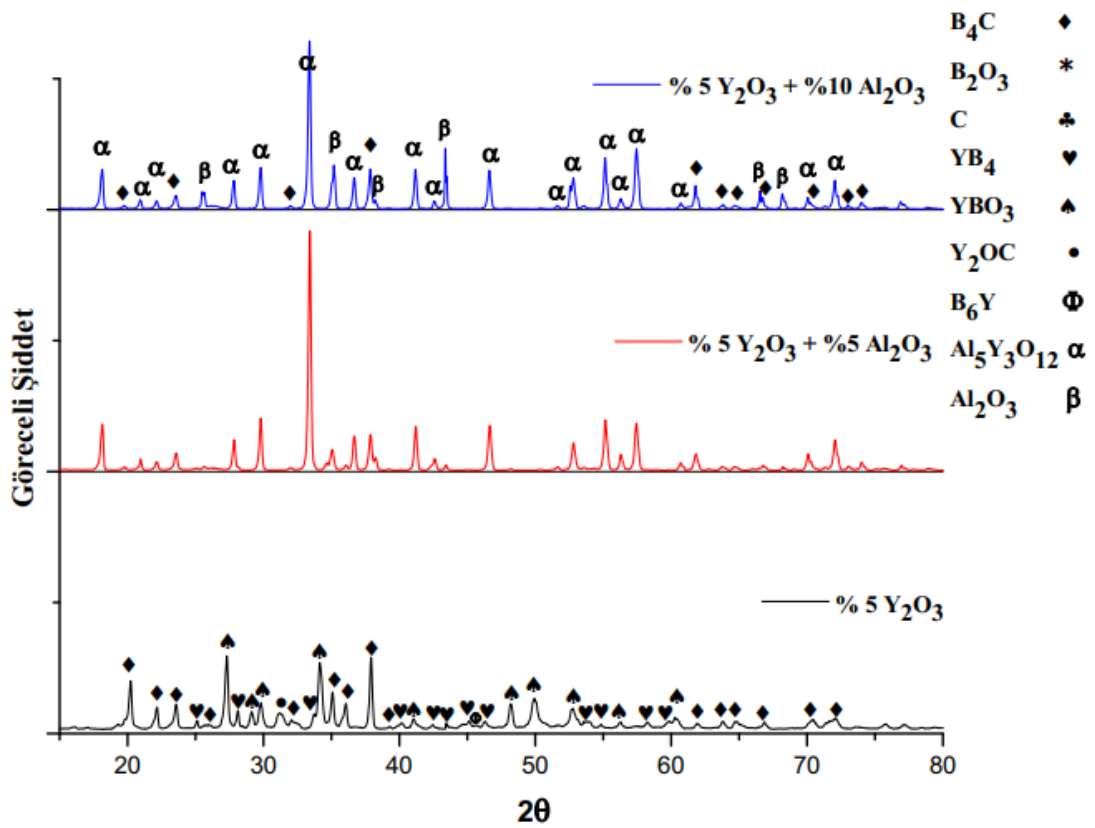
bulunduğu çeşitli fazların oluşumlarının arttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca, başlangıç bileşimindeki  $Y_2O_3$  miktarının artmasının amorf oluşumları arttığı da söylenebilir. Literatürde  $Y_2O_3$  ve  $B_4C$  başlangıç tozları ile yapılan  $YB_4$  tozu üretiminde Junguo ve ark.nın yaptıkları çalışmalarda [52]  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ara ürün olan  $YBO_3$  oluşmaktadır. Sistemde yetersiz  $B_4C$  var ise  $1650\text{ }^\circ\text{C}$  üzerinde  $YBO_3$ ,  $Y_2O_3$ 'e dönüşmektedir. Eğer sistemde aşırı  $B_4C$  var ise  $1650\text{ }^\circ\text{C}$  üzerinde  $YBO_3$ ,  $YB_4$  veya  $YB_6$ 'ya dönüşmektedir.  $1700\text{ }^\circ\text{C}$ 'de  $YB_4$  üretimi sağlanmıştır ve ara ürünler HCl ile yıkanarak saflık artırılmaktadır. Dolayısıyla yapılan bu çalışma ile  $B_4C$  fazlarının yanında,  $YB_4$  ve  $YBO_3$  gibi fazların varlığı ile sistemde borun bulunurluğunun artırılmış olması muhtemeldir. Aynı zamanda bu katkıların işlemin başında ilave edilmiş olması, sinterlenme öncesinde tekrar toz karışımı hazırlama aşamalarının da ortadan kalkmasını sağlamış olacağı düşünülmektedir.



Şekil 5.15. Farklı miktarda  $Y_2O_3$  katkı ilavesi ile  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1 saat süreyle DKTİ işlemi sonrasında elde edilen tozların XRD analizleri.

Yukarıda anlatıldığı üzere sadece  $Y_2O_3$  ilavesiyle gerçekleştirilen üretimden sonra ikinci bir katkı olarak  $Al_2O_3$  de sisteme ilave edilmiş ve etkileri araştırılmıştır. Bu

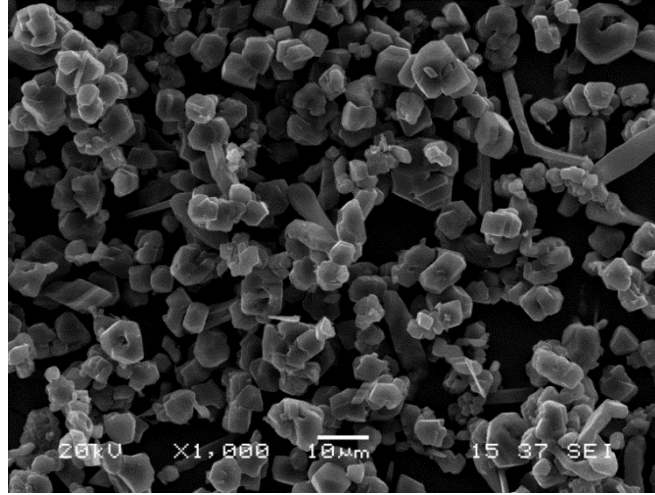
amaçla, Z bileşimine ağırlıkça %5  $Y_2O_3$  ve % 5 ile % 10  $Al_2O_3$  eklenerek  $1500^\circ C$ 'de 1 saat DKTİ işlemi uygulanmıştır. Literatürde  $B_4C$ 'ün sinterlenmesini kolaylaştıran ve daha iyi mekanik özellikler sağlayan oksit bileşiklerin katkı ilavesi olarak kullanıldığı bilgisi yer almaktadır [35]. Katkı maddesi olarak alümina,  $B_4C$  ile reaksiyona girmesi nedeniyle yeni faz oluşumu ve ürün verimi sayesinde bağlı yoğunluğu artırır. Sinterleme için ilave edilen  $Al_2O_3$  tane sınırlarında çökelir ve sertlik, elastik modül, eğilme kuvveti ve kırılma tokluğu gibi mekanik özellikleri arttırmaktadır. Katkı ilavesi olarak  $Y_2O_3$  kullanılması malzemenin sertlik değerini ve eğilme dayanımını arttırmaktadır [53]. Önceden hazırlanmış granüller grafit reaktörün içerisine koyularak  $1500^\circ C$  sıcaklıkta 4dv/dk reaktör dönme hızıyla 1 lt/dk argon gazı altında DKTİ işlemine tabi tutulmuştur ve XRD sonuçları Şekil 5.16.'da karşılaştırılmıştır.  $Al_2O_3$  katkılı ürünlerde  $B_4C$  miktarının oldukça az olduğu görülmektedir. Yapıda yüksek miktarda  $A_{15}Y_3O_{12}$  oluşmaktadır. %5  $Y_2O_3$  katkı ilaveli çalışma ile  $Y_2O_3 + Al_2O_3$  katkı ilaveli tozların XRD sonuçları karşılaştırılırsa,  $Al_2O_3$  katkılı çalışmaların  $B_4C$  eldesindeki veriminin daha düşük olduğu görülmektedir. Literatürde Yusuf ve ark'nın yaptıkları çalışmalarda [46]  $Y_2O_3$  ve  $Al_2O_3$  gibi katkı ilaveleri eklenerek  $B_4C$  spark plazma sinterme yöntemiyle üretilmiştir.  $Y_2O_3$  ve  $Al_2O_3$ 'ün ayrı ayrı kullanılmasıyla boritler ve karbürler oluşurken,  $Y_2O_3 + Al_2O_3$  birlikte katkı maddesi olarak ilave edilmesinin amorf camı fazlar verdiği rapor edilmiştir Ayrıca katkı maddelerinin kırılma tokluğunu azalttığı da görülmüştür.  $Y_2O_3$ 'ün katkı ilavesi olarak kullanılması tane sınırlarında  $Y_4C_7$  ve  $YB_{12}$  gibi yeni fazlara sahip olmasına neden olmuştur. Dolayısıyla bu çalışmada da  $Y_2O_3$  ve  $Al_2O_3$  katkılarının beraber ilave edilmesi istenilen sonuçları vermezken,  $Y_2O_3$  katkısının sisteme tek başına ve az miktarda katılmasının avantaj olarak değerlendirilebileceği görülmüştür.



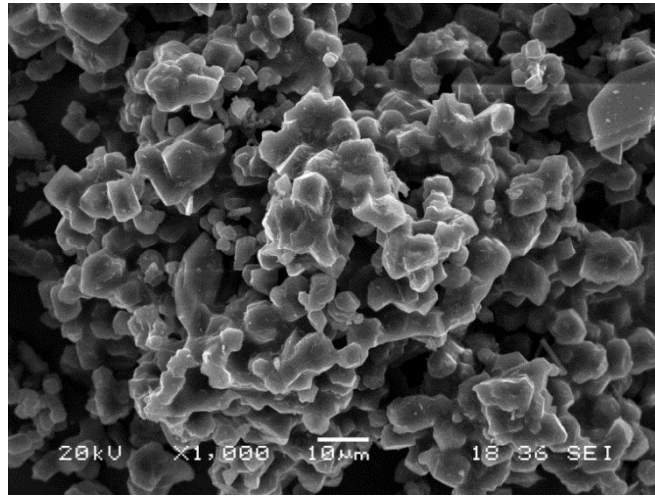
Şekil 5.16. Farklı miktarda  $Y_2O_3 + Al_2O_3$  katkı ilavesi ile  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 1 saat DKTİ işlemi sonrasında elde edilen tozların XRD analizleri.

### 5.2.2. SEM analizi sonuçları

Z bileşimine sahip toz karışımının granulatör ile  $300\text{ dv/dk}$  ve  $6000\text{ dv/dk}$  hızlarda ayrı ayrı hazırlanarak granül haline getirilmesi sonucunda elde edilen numunelerin,  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta 1 saat süreyle  $4\text{ dv/dk}$  reaktör dönme hızıyla  $1\text{ lt/dk}$  argon gazı altında DKTİ işlemine tabii tutulmasıyla üretilen tozların SEM görüntüleri Şekil 5.17.'de verilmiştir. SEM görüntülerine bakıldığında  $300\text{ dv/dk}$  hız ile hazırlanan granüllerin tane boyutlarının yaklaşık  $5\text{-}10\text{ }\mu\text{m}$  olduğu, oldukça homojen ve eş eksenli bir yapı sergiledikleri görülmektedir.  $6000\text{ dv/dk}$  hız ile hazırlanan numunelerin tanelerinde topaklaşma olduğu söylenebilir. Topaklaşmanın nedeninin; devir sayısının artmasıyla başlangıç tozlarının homojen bir şekilde dağılmasını engellediği ve Şekil 5.9.'daki XRD analizlerinde de görüldüğü üzere yapıda amorflaşmanın olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Dolayısıyla bu çalışma için granüllerin düşük devir ile hazırlanmalarının daha uygun olduğu söylenebilir.



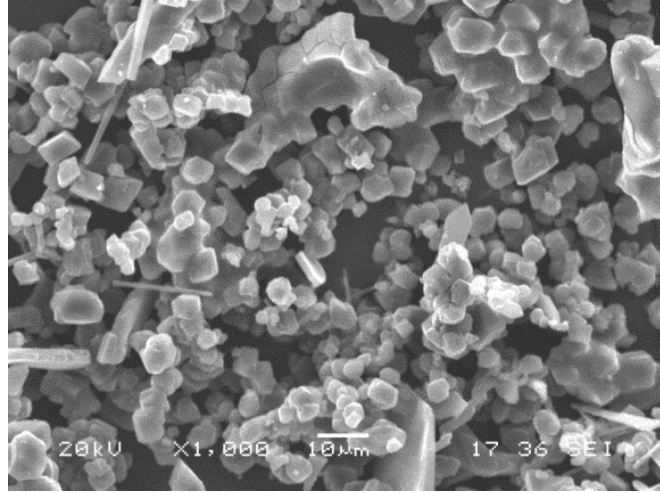
(a)



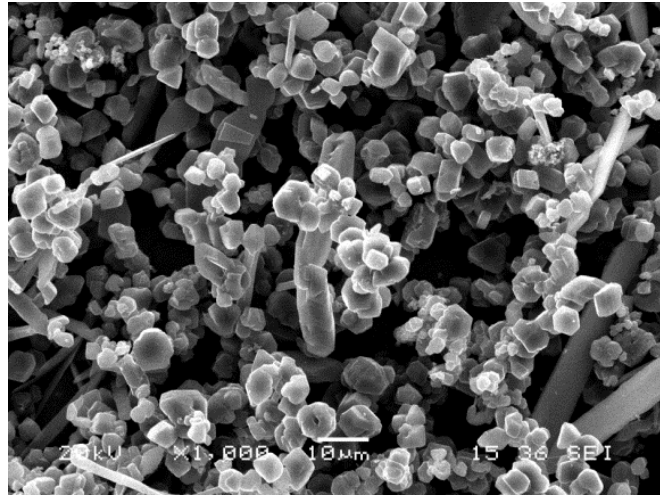
(b)

Şekil 5.17. Granülatörde farklı dönme hızlarıyla hazırlanmış granüllerin 1500 °C' de 1 saat süreyle DKTİ işlemi sonrası elde edilen SEM görüntüleri (a) 300 dv/dk (b) 6000 dv/dk.

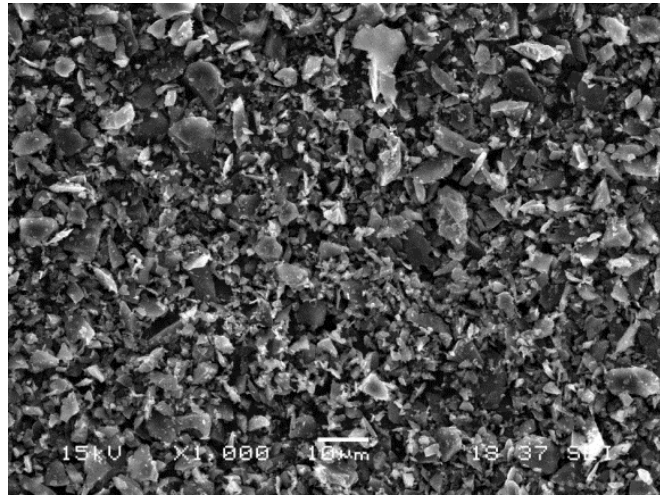
DKTİ işlemi ile bor karbür üretilirken süre etkisinin görülmesi için, Z bileşiminden elde edilen granüller 1450 °C sıcaklıkta 1 ve 2 saat reaksiyon sürelerinde 4dv/dk reaktör dönme hızıyla 1 lt/dk argon gazı altında işleme tabi tutulmuşlar ve elde edilen tozlara ait SEM görüntüleri Ticari B<sub>4</sub>C ile karşılaştırmalı olarak Şekil 5.18.'de verilmiştir. Şekil 5.11.'de verilen XRD analizlerine göre 1 saat işlem süresinde dönüşümün tam olarak tamamlanamadığı görülmektedir. Buna göre yine de yapının eş eksenli bir görünüme sahip olduğu, ancak sürenin 2 saate çıkarılmasıyla da tane boyutunda büyüme meydana geldiği söylenebilir. Dolayısıyla, Ticari B<sub>4</sub>C'e göre daha iri yapıların oluştuğu görülmektedir.



(a)



(b)

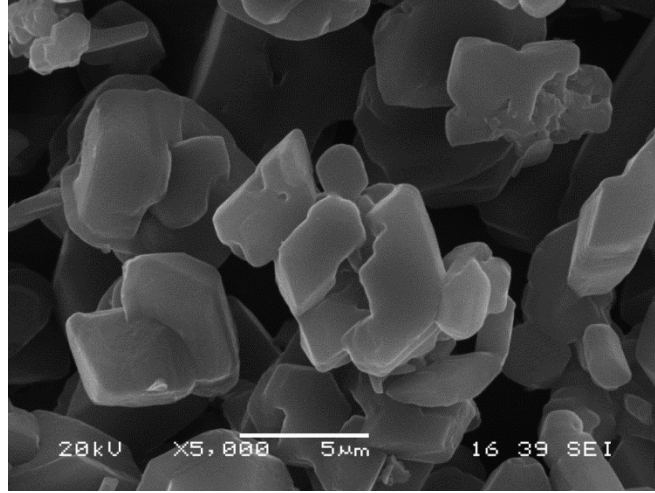


(c)

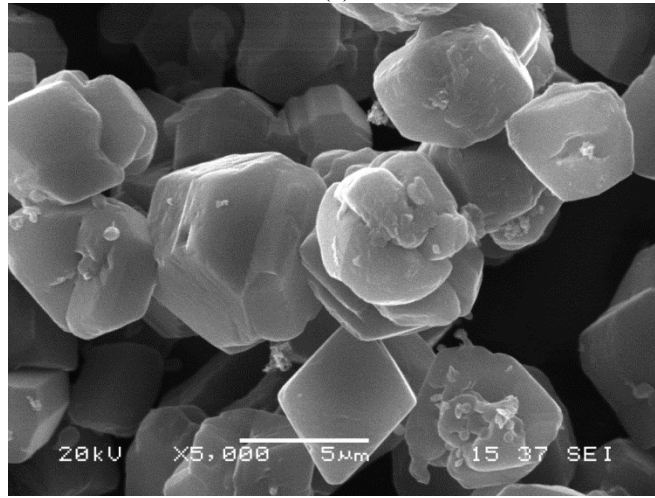
Şekil 5.18. 1450°C sıcaklıkta farklı sürelerde DKTİ işlemi sonrası elde edilen numunelerin ve ticari  $B_4C$ 'ün SEM görüntüleri (a) 1 saat, (b) 2 saat, (c) Ticari  $B_4C$ .



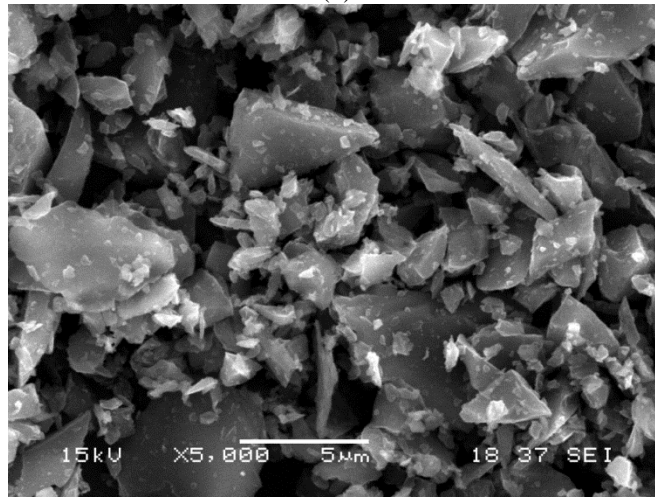
Tez çalışmasının amacında ve yukarıda da ifade edildiği gibi farklı sürelerde DKTİ yönteminin  $B_4C$  üretimi üzerindeki etkisinin araştırılması amacıyla  $1500^\circ C$  sıcaklıkta farklı sürelerde (1dk ve 60 dk) üretim gerçekleştirilmiş ve elde edilen ürünlerin ve Ticari  $B_4C$ 'nin SEM görüntüleri Şekil 5.19.'da karşılaştırılmıştır. Bu görüntülere göre; DKTİ yöntemiyle üretilen tozların daha homojen ve eş eksenli yapıda olduğu görülmektedir. Ticari  $B_4C$ 'nin daha karmaşık şekilli ve irili ufaklı bir yapıda dolayısıyla daha geniş bir tane boyut dağılımına sahip olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 5.12.'deki XRD analizine göre 60 dakikalık üretimde dönüşümün tamamen gerçekleştiği açıklanmıştı.



(a)



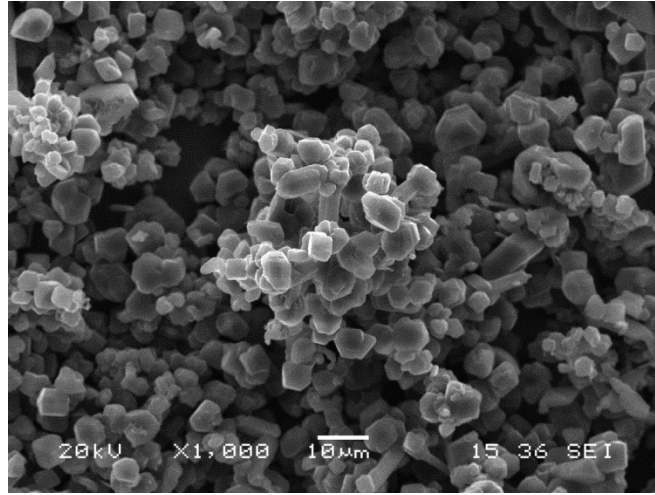
(b)



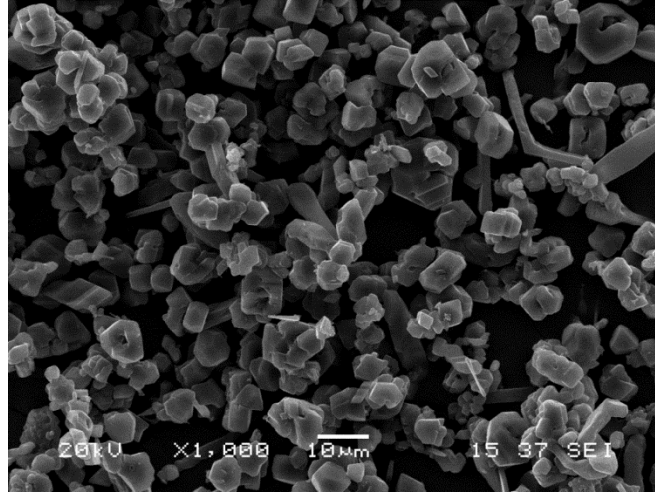
(c)

Şekil 5.19. 1500°C sıcaklıkta farklı sürelerde DKTİ işlemi sonrası elde edilen numunelerin ve ticari B<sub>4</sub>C'nin SEM görüntüleri (a) 1 dk, (b) 60 dk, (c) Ticari B<sub>4</sub>C.

Kademeli ısıtma ile 1200 °C sıcaklıkta ve 1500 °C sıcaklıkta 1'er saat DKTİ işlemi uygulanan numune ile tek kademede 1500 °C'de 1 saat süre ile üretilen numunelerin SEM görüntüleri Şekil 5.20.'de verilmektedir. Bu SEM görüntülerine göre; her iki tozda da benzer yapıların oluştuğu, eş eksenli ve homojen görünüm meydana geldiği söylenebilir. Aynı numunelerin XRD analizlerinde de açıklandığı gibi (Şekil 5.14.) kademeli ısıtmanın ürün özelliklerine herhangi bir avantajı olmadığı görülmüştür.



(a)

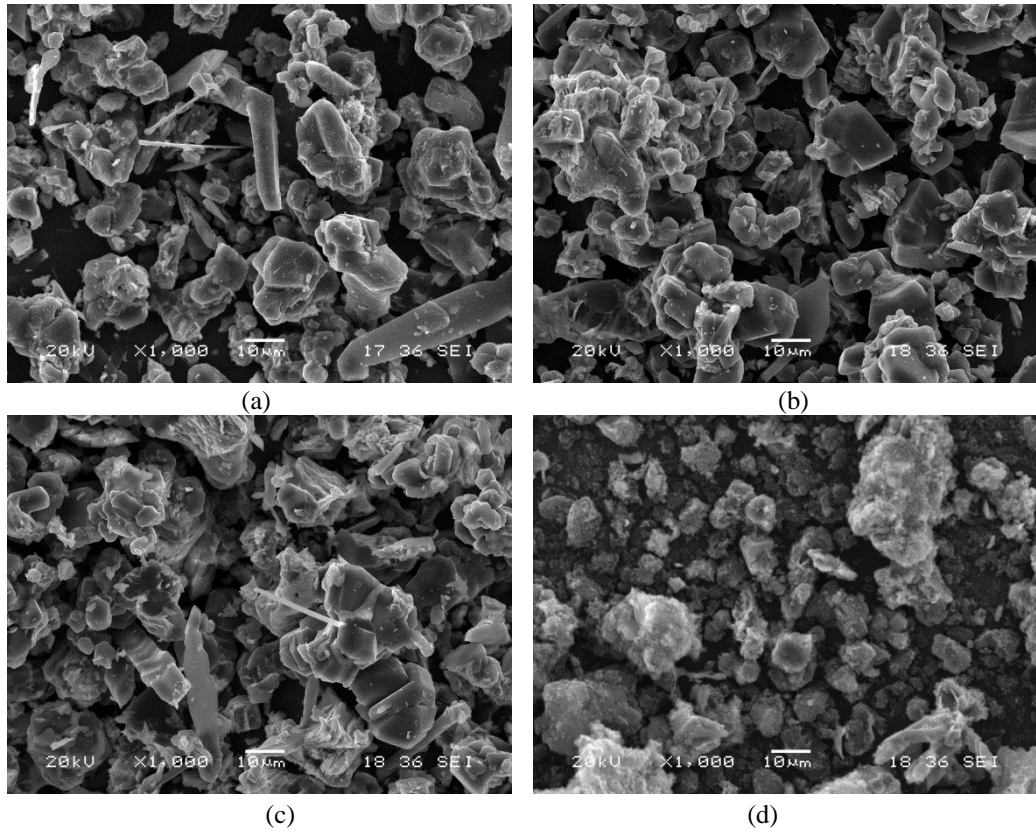


(b)

Şekil 5.20. Kademeli ve tek kademede gerçekleştirilen DKTİ işlemi sonrası elde edilen numunelerin SEM görüntüleri (a) 1200 °C + 1500 °C, (b) 1500 °C.

Z bileşimine sahip tozlara ağırlıkça %3, %5, %7 ve %10 oranlarında  $Y_2O_3$  katkı ilavesi eklenerek hazırlanan granüller 1500 °C sıcaklıkta 1 saat süreyle 4dv/dk reaktör dönme hızıyla 1 lt/dk argon gazı altında DKTİ işlemine tabi tutulmuş ve elde

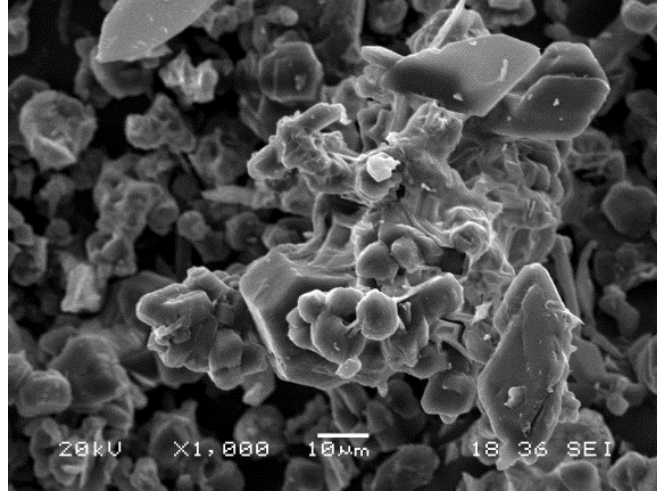
edilen numunelerin SEM görüntüleri Şekil 5.21.'de verilmiştir. SEM görüntülerine bakıldığında, yapıların benzer oldukları, düzensiz bir tane morfolojisine sahip oldukları söylenebilir. Şekil 5.15.'deki XRD analizlerinde %10  $Y_2O_3$  katkı ilaveli tozun yapısında fazla miktarda karbon kaldığı ve amorf oluşumların bulunduğu belirtilmişti. Dolayısıyla, SEM görüntüsünün de diğer numunelerden farklı olduğu ve topaklaşmaların varlığı görülmektedir. XRD analizlerine göre en iyi faz dönüşümü %3 katkılı sistemde meydana gelmiştir. Bu numunenin Şekil 5.21. (a)'da verilen görüntüsü incelendiğinde yapıda oluşan başka fazların da varlığı nedeniyle katkısız sistemde aynı şartlarda üretilen tozların görüntülerine göre (Şekil 5.21.(b)) daha farklı bir morfoloji sergilediği görülmektedir.



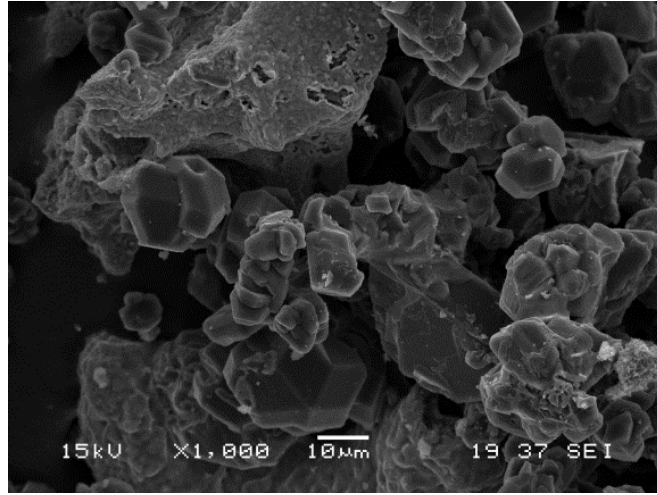
Şekil 5.21. Farklı miktarlarda  $Y_2O_3$  katkı ilaveli granüllerin  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta 1 saat süreyle DKTİ işlemi sonrası elde edilen numunelerin SEM görüntüleri (a) %3  $Y_2O_3$ , (b) %5  $Y_2O_3$ , (c) %7  $Y_2O_3$ , (d) %10  $Y_2O_3$ .

Katkı ilavelerinin etkilerinin incelenmesi için yapılan bir diğer çalışmada da, Z bileşimine ağırlıkça %5  $Y_2O_3$  ilave edildikten sonra yine ağırlıkça % 5 ve %10  $Al_2O_3$  ilave edilerek oluşturulan granüller  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta 1 saatlik süre boyunca argon atmosferinde DKTİ işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen numunelerin ve sadece %5

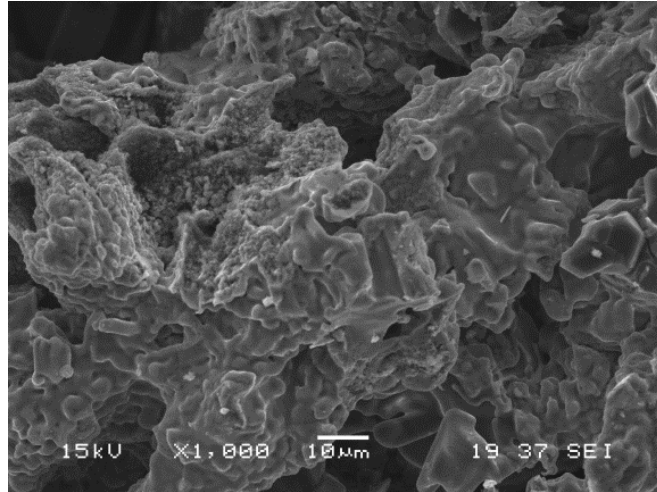
$Y_2O_3$  katkısıyla üretilen ürünün SEM görüntüleri Şekil 5.22.'de verilmiştir. Bu görüntüler incelendiğinde;  $Al_2O_3$ 'ün ilavesiyle ve miktarının artmasıyla birlikte tane morfolojisinin tamamen değiştiği açıkça görülmektedir. Şekil 5.16.'daki XRD analizlerinde belirtildiği üzere yeni fazların oluşması ve  $B_4C$  oluşumunun azalması yapının değişmesine ve istenilen özellikte ürün oluşmamasına neden olmuştur. Dolayısıyla DKTİ prosesi ile  $B_4C$  üretimi için  $Y_2O_3$  ile birlikte  $Al_2O_3$  ilavesinin özellikleri iyileştirici veya avantaj olarak değerlendirebilecek bir etkisinin olmadığı görülmüştür.



(a)



(b)



(c)

Şekil 5.22. Farklı miktarlarda  $Y_2O_3$  ve  $Al_2O_3$  katkı ilaveli granüllerden  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta 1 saat süreyle DKTİ işlemi sonrası elde edilen numunelerin SEM görüntüleri (a) %5  $Y_2O_3$  (b) %5  $Y_2O_3$  + %5  $Al_2O_3$  (c) %5  $Y_2O_3$  + %10  $Al_2O_3$ .

## BÖLÜM 6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 6.1. Genel Sonuçlar

Bu çalışmada; DKTİ yöntemi ile B<sub>4</sub>C tozu üretilmesi amaçlanmıştır. Başlangıç hammaddesi olarak B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve katı karbon kullanılarak farklı bileşimlerden cihazla granüller elde edilmiş daha sonra farklı gaz ortamı, sıcaklık, süre ve katkı ilavelerinin etkisi araştırılmıştır. Farklı parametrelerin B<sub>4</sub>C tozu üretimine etkileri aşağıda özetlenmiştir:

1. DKTİ yöntemi ile B<sub>4</sub>C tozu üretimi için ihtiyaç olan literatür araştırılması yapılmış ve farklı bileşimlerin termodinamik modellemeleri incelenmiştir. Elde edilen veriler doğrultusunda X ve Z bileşimleri ile aynı parametrelerde çalışılmış ve sonuçlar incelendiğinde X bileşiminde dönüşümün tam gerçekleşmemesinden dolayı sonraki çalışmalarda Z bileşiminin kullanılmasına karar verilmiştir.
2. Z bileşimden farklı şekillerde granüller hazırlanmış (300 dv/dk, 6000 dv/dk) ve aynı şartlarda DKTİ işlemine tabi tutulmuştur. Üretilen tozların XRD ve SEM analizlerine göre; 6000 dv/dk ile hazırlanan granüllerde amorflaşma görülmesinden dolayı optimum dönme hızının 300 dv/dk olmasına karar verilmiştir.
3. Sistemdeki serbest karbon kalıntısını önlemek için 300 dv/dk ile hazırlanan Z bileşimine propan gazı ortamında DKTİ işlemi uygulanmıştır, fakat propan daha fazla amorflaşma ve karbon birikmesine sebep olmuştur. Daha iyi sonuçlar verdiğinden dolayı sonraki çalışmalar argon gazı atmosferinde ve katı karbon ile yapılmıştır.

4. Reaksiyon sıcaklığının ve süresinin B<sub>4</sub>C tozu üretimine etkisinin araştırılması amacıyla farklı sıcaklıklar (1450 °C, 1500 °C ve 1200 °C + 1500 °C) ve sürelerde (1dk, 60dk ve 120 dk) toz üretilmiş ve sonrasında XRD ve SEM analizleri karşılaştırılmıştır. Oluşan fazlar ve mikro görüntüler dikkate alındığında 1500 °C sıcaklıkta 60 dakikalık işlem sonucunda Ticari B<sub>4</sub>C'e benzer ancak daha avantajlı olduğu düşünülen B<sub>4</sub>C tozu üretimi gerçekleştirilmiştir.

5. Z bileşimine %3, %5, %7 ve %10 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ilave edilerek uygulanan DKTİ işlemi sonucunda incelenen XRD analizi verilerine göre; katkı ilavesinin artması pik şiddetini düşürmekte ve en iyi dönüşümün %3 katkılı sistemde olduğu görülmektedir.

6. Z bileşimine ağırlıkça %5 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve % 5 ile % 10 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eklenerek yapılan çalışmalarda B<sub>4</sub>C eldesi düşük olmuştur. Dolayısıyla, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün B<sub>4</sub>C üretimine bir katkısı olmadığı sonucuna ulaşılmıştır.

## 6.2. Öneriler

1. DKTİ yöntemi ile B<sub>4</sub>C tozu üretimi için sıcaklık, süre ve dönme hızı gibi farklı parametreler çalışılabilir.
2. Nihai sonuçlar daha büyük sistemler tasarlanarak endüstriyel boyutlara taşınabilir.
3. Fazla miktarlarda B<sub>4</sub>C tozu üretilerek şekillendirme ve sinterleme çalışılabilir, sonrasında bu ürünlere farklı mekanik testleri yapılabilir.
4. Sinterleme katkısı olarak daha farklı ilavelerin etkileri incelenebilir.
5. Katkılı olarak üretilen tozların sinterleme çalışmaları ile özellikleri incelenebilir.



## KAYNAKLAR

- [1] Liang, Y., Dutta, S., Application trend in advanced ceramic technologies. Industrial and Manufacturing Systems Engineering, Faculty of Engineering, University of Windsor, 2000.
- [2] Özdemir, B., ‘‘Dinamik karbotermal indirgeme yöntemi ile TiN ve ZrN tozu üretimi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2018.
- [3] Lee, H., Speyer, R., Pressureless sintering of boron carbide. School of Materials Science and Engineering, Georgia Institute of Technology, 2003.
- [4] Mondal, S., Banthia, A., Low-temperature synthetic route for boron carbide. Materials Science Centre, Indian Institute of Technology, 2004.
- [5] Bolaños, L., Lukaszewski, K., Bonilla, I., Blevins. D., Why boron?, Plant Physiology and Biochemistry, 907–912,2004.
- [6] Uluisika, İ., Karakaya, H. Ç., Koç, A., The importance of boron in biological systems. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, 156–162, 2018.
- [7] Woods, W. G., An introduction to boron: history, sources, uses, and chemistry. Environ Health Perspect 102(Suppl 7): 5-11 (1994).
- [8] Kot, S. F., Boron in the environment. Faculty of Civil and Environmental Engineering, TechnionIsrael Institute of Technology, Israel, 2015.
- [9] İnce, S., Filazi, A., Dikmen, Y., Boron. reproductive and developmental toxicology, 2017.
- [10] Kot, F.S., Boron sources, speciation and its potential impact on health. Rev. Environ. Sci. Biotechnol, 8-3e28, 2009.
- [11] Moore, J.A., An assessment of boric acid and borax using the IEHR evaluative process for assessing human developmental and reproductive toxicity of agents. Expert Scientific Committee, 11, 123e160, 1997.

- [12] Pizzorno, L., Nothing boring about boron. *Integr. Med. (Encinitas)* 14, 35e48, 2015.
- [13] Key, A., Environmental health criteria for boron. In: *Environmental Health Criteria*, vol. 204. IPCS, International Programme on Chemical Safety, World Health Organization, 1998.
- [14] Murray, F.J., A human health risk assessment of boron (boric acid and borax) in drinking water. *Regul Toxicol Pharmacol*, 22, 221e230, 1995.
- [15] Efsa, S., Opinion of the scientific panel on dietetic products, nutrition and allergies on a request from the commission related to the tolerable upper intake level of boron (sodium borate and boric acid), 80, 1e22, 2004.
- [16] Ince, S., Acaroz, D., An update on health effects of metalloids trace element: boron. *Aperito J. Drug Design Pharmacol*, 2, 1e6, 2015.
- [17] Sayli, B.S., An assessment of fertility in boron-exposed Turkish subpopulations: 2. Evidence that boron has no effect on human reproduction. *Biol. Trace Elem. Res.* 66, 409e422, 1998.
- [18] Hubbard, S.A., Comparative toxicology of borates. *Biol. Trace Elem. Res.* 66, 343e357, 1998.
- [19] Ediz, N., Özdağ, H., Bor mineralleri ve ekonomisi. Dumlupınar Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kutahya-Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, 2016.
- [20] <http://www.trbor.com/bor-elementinin-fiziksel-ve-kimyasal-ozellikleri>., Erişim Tarihi: 15.02.2019
- [21] <http://www.etimaden.gov.tr/bor-elementi>., Erişim Tarihi: 23.02.2019.
- [22] <http://www.etimaden.gov.tr/turkiyede-bor>., Erişim Tarihi: 23.02.2019.
- [23] <http://www.etimaden.gov.tr/dunyada-bor>., Erişim Tarihi: 23.02.2019.
- [24] Utley, W. S., Boron. This article is a revision of the previous edition article by William S. Utley, volume 1, pp 331–332, 2005,

- [25] Başman, G., Atar, E., Kayalı, S., Seramik malzemelerin aşınma davranışı. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, 2001.
- [26] Arık, H., Süleyman, S., Silisyum nitrür tipi seramiklerin üretilebilmesi ve mekanik özellikleri. I. Ulusal Toz Metalurjisi Konferansı Bildiri Kitabı, pp. 247-261, 1996.
- [27] <https://malzemebilimi.net/ileri-teknoloji-seramikleri.html>, Erişim Tarihi: 28.03.2019.
- [28] Eken A., Bor karbür üretimi ve kullanım alanları. Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 1994.
- [29] Suri, A.K., Subramanian, C., Sonber, Murthy, J., Synthesis and consolidation of boron carbide: a review, *Int. Mat. Rev.*, v.55, n.1, 4-40, 2010.
- [30] Pekdemir, A. D., Borik asit ve poliollerden düşük sıcaklıkta bor karbür tozlarının hazırlanması ve karakterizasyonu. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 2018.
- [31] Karabaş, K., Bor karbür üretimi. Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2006.
- [32] Aktop, S., Mikron altı bor karbür katkısının ve reaksiyon sinterlemenin bor karbür-titanyum diborür kompozitlerine etkilerinin incelenmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2010.
- [33] Telliöglü, Ş.K., Seramik zırh plakası üretimi. Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2007.
- [34] Karaçay, E., “Bor karbür üretimi ve karakterizasyonu”, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 2008.
- [35] Şahin, F.Ç., Yeşilçubuk, A., B4C-ZrB2 kompozitlerinin reaktif sıcak presleme ile B4C-TiB2 kompozitlerinin reaktif sıcak presleme ve sıcak presleme ile eldesi. BOREN-TÜBİTAK Proje No: 105M342, 2007.
- [36] Yamada S., Hirao K., Yamauchi Y., Kanzaki S., High strength B4C–TiB2 composites fabricated by reaction hot-pressing, *Journal of the European Ceramic Society* 23, 1123–1130, 2003.

- [37] Puszynski, J.A., Thermochemistry and kinetics, in carbide, nitride and boride materials synthesis and processing. pp. 183-228, 1997.
- [38] Muta, A., Gejo, Shiozawa, T., Production of boron carbide. United States Patent, No:3328129, 1967.
- [39] Alkan, M., Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi yöntemi ile bor karbür tozu üretimi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, 2008.
- [40] Özyurt, D., Sıcak filament destekli kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile karbon nanotüp yüzey modifikasyonu. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2012.
- [41] Suri, A.K., Subramanian, C., Sonber, J.K., Murthy, T.S.R.Ch., Synthesis and consolidation of boron carbide: a review. Journal International Materials Reviews, Volume 55, 4-39, 2010.
- [42] Gültaş. C., Bor karbür üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi. Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, 2018.
- [43] Subramanian, C., Suri, A. K., Murthy, T. S. R. Ch., Development of boron-based materials for nuclear applications. Barc Newsletter, 313,14-22, 2010.
- [44] Weimer, A.W., Thermochemistry and kinetics, in Carbide, nitride and boride materials synthesis and processin., pp. 79-114, 1997.
- [45] Alizadeh, A., Taheri, E., Ehsani, N., Synthesis of boron carbide powder by a carbothermic reduction method. Department of Materials Science and Engineering, Tarbiat Modarres University, PO Box 14115-143, 2003.
- [46] Çelik, Y., Göller, G., Yücel, O., Şahin, F., Spark plasma sintering of boron carbide and effects of various additives on sintering and material properties. İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya ve Metalurji Malzeme Mühendisliği,2010.
- [47] <http://www.spencergroupintl.com.>, Erişim Tarihi: 25.04.2019.
- [48] [http://serc.carleton.edu/search\\_education/geochemsheet/technique/XRD.html](http://serc.carleton.edu/search_education/geochemsheet/technique/XRD.html), Erişim Tarihi: 25.04.2019

- [49] <https://patents.google.com/patent/US6528787B2/en..>, Erişim Tarihi: 25.04.2019.
- [50] Junga, C., Leeb, M., Kim, C., Preparation of carbon-free B<sub>4</sub>C powder from B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxide by carbothermal reduction process. Nuclear Materials Technology and Development Team, Korea Atomic Energy Research Institute, 305-600, 2003.
- [51] Alizadeh, A., Nassaj, T., Ehsani, N., Baharvandi, H., Production of boron carbide powder by carbothermic reduction from boron oxide and petroleum coke or carbon active. Institute of Materials, Minerals and Mining Published by Maney on behalf of the Institute, 2006.
- [52] Li, J., Peng, A., He, Y., Yuan, H., Guo, Q., Shen, Q., Synthesis of pure YB<sub>4</sub> powder via the reaction of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with B<sub>4</sub>C. School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, 430070, 2012.
- [53] Krishnarao, R., Alam, Z., Das, D., Prasad, B., G. Reddy, M., Pressureless sintering of (ZrB<sub>2</sub>-SiC-B<sub>4</sub>C) composites with (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) additions. Defence Metallurgical Research Laboratory, 500058, 2015.

## ÖZGEÇMİŞ

Aykut Özkan, 1992 yılında İstanbul'da doğmuştur. İlk ve orta okul eğitimini İstanbul'da, lise eğitimini Rize'de tamamlamıştır. 2010 yılında Ardeşen Türk Telekom Lisesi'nden mezun olmuştur. Bir yıl sonra kazandığı Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünde üniversite eğitimini tamamlayarak 2016 yılında mezun olmuştur. 2016 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği anabilim dalında yüksek lisans öğretimine başlamıştır.