

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SOL-JEL YÖNTEMİ İLE NANO YAPILI B₄C ÜRETİMİ

Zeki Önder ANAR
(102122103)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Metalürji Eğitimi Anabilim Dalı
Programı: Malzeme Eğitimi
Danışman: Yrd. Doç. Dr. Ayhan ORHAN
MART – 2015

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SOL-JEL YÖNTEMİ İLENANO YAPILI B₄C ÜRETİMİ

Zeki Önder ANAR
(102122103)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih:2015

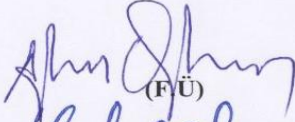
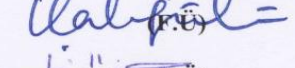
Tez Danışmanı:

Yrd. Doç. Dr. Ayhan ORHAN

Diğer Jüri Üyeleri:

Doç. Dr. Uğur ÇALIGÜLÜ

Yrd. Doç. Dr. Soner BUYTOZ


(F.Ü.)

(F.Ü.)

(F.Ü.)

MART – 2015

ÖNSÖZ

Yükseklisans seminerimi hazırlamamda beni destekleyen ve akademik çalışma sürecimde başlamasını sağlayan Fırat Üniversitesi Malzeme Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Hocam Sayın Yrd. Dr. Ayhan ORHAN'a teşekkürler eder. Bu çalışmanın önerilmesinde, yönlendirilmesinde ve derlenmesinde katkılarını esirgemeyen, tezin uygulama kısmında ve deney aşamasında beni her konuda aydınlatan Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Öğretim Üyesi Hocam Sayın Prof. Dr. Fahrettin YAKUPHANOĞLU'na teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Zeki Önder ANAR

MART-2015

ÖZET

Bor karbür tozu sol-jel yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Bu yöntem için bor kaynağı olarak borik asit, karbon kaynağı olarak ta PVA (Polivinil alkol) kullanılmıştır. Sırasıyla kurutma ve kalsinasyon işlemleri yapılmıştır. Kalsine edilen numune 1400°C'de açık atmosfer fırını (kül fırını) altında sinterlenmiştir. Ayrıca 1550°C'de atmosfer kontrollü argon gazı atmosferinde sinterlenmiştir ve 3 saat beklenmiştir. Karbon kaynağı PVA (Polivinil alkol) ve bor kaynağı borik asit karışımları hazırlanmıştır (80°C'de 30 dakika). Kurutma (120°C'de 6 saat) ve sinterleme (800°C'de 2 saat ve 1400°C'de 1 saat) işlemleri yapılmıştır. Sinterleme sonrası elde edilen ürün XRD (X-ışınları Difraksiyonu), SEM (Taramalı Elektron Mikroskop) ve EDS Analizleri uygulanmıştır. Ayrıca sinterleme süresi ve sıcaklığının üretilen ürünün saflık derecesi üzerine etkisi de araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Bor karbür, Sol-Jel, PVA (Polivini lalkol), Borik Asit

SUMMARY

SOL-GEL METHOD FOR THE PRODUCTION OF NANO MADE B₄C

Boron carbide powder is produced by using the sol-gel method. Boric acid as the boron source for this method, as the carbon source PVA (polyvinyl alcohol) was used. Respectively, drying and calcinations were carried out. The samples calcined at 1400°C in air furnace (muffle furnace) were sintered under. Besides 1550°C in controlled atmosphere was sintered in an argon gas atmosphere and allowed to 3 hours. Carbon source PVA (polyvinyl alcohol) and boron source is boric acid mixture prepared (at 80°C for 30 minutes). Drying (at 120°C for 6 hours) and sintering (800°C for 2 hours and 1400°C for 1 hour) were performed. The product obtained after sintering XRD (X-ray diffraction), SEM (Scanning Electron Microscopy) and EDX analysis were applied. In addition, sintering time and the effect of temperature on the purity of the produced products light was also investigated.

Keywords: Boron Carbide, Sol-Gel, PVA (Polyvinyl Alcohol), Boric Acid.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
ÖZET.....	III
SUMMARY.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	VIII
TABLolar LİSTESİ.....	X
SEMBOLLER LİSTESİ.....	XI
KISALTMALAR LİSTESİ.....	XII
1. GİRİŞ.....	1
2. İLERİ TEKNOLOJİ SERAMİKLERİ.....	3
2.1. İleri Teknoloji Seramiklerinin Özelliklerine Göre Sınıflandırılması.....	4
2.1.1. Oksit Seramikler.....	4
2.1.1.1. Alümina.....	5
2.1.1.2. Magnezya.....	5
2.1.1.3. Berilya.....	5
2.1.1.4. Zirkonya.....	6
2.1.2. Oksit Olmayan Seramikler.....	6
2.1.2.1. Silisyum Karbür.....	8
2.1.2.2. Alüminyum Nitrür.....	8
2.1.2.3. Bor Nitrür.....	8
3. BOR KARBÜR.....	10
3.1. Bor Karbür ve Bor Karbürün Yapısı.....	10
3.2. Kimyasal Özellikleri.....	11
3.3. Mekanik Özellikler.....	12
3.4. Yoğunluğu.....	13
3.5. Aşınma Direnci.....	13
3.6. Sertlik.....	14
3.7. Elektrik İletkenlik.....	14
3.8. Bor Karbon Faz Diyagramı.....	14
3.9. Bor Karbür Tozlarının Üretilmesi.....	15
3.9.1. Bor Karbür Tozlarının Endüstriyel Üretimi.....	15

3.9.1.1.	Bor Karbür Tozlarının Sinterlenmesi.....	16
3.9.1.2.	Bor Karbür Tozlarının Sıcakta Preslenmesi.....	17
3.9.1.3.	Bor Karbürün Mikrodalga ile Sinterlenmesi.....	18
3.9.1.4.	Bor Karbürün Basınç Uygulanmadan Sinterlenmesi.....	18
3.9.2.	Bor Karbürün Laboratuarda Üretilmesi.....	18
3.10.	Bor Karbürün Kullanım Alanları.....	22
3.11.	XRD (X-Işınları Difraksiyonu) Karakterizasyonu.....	23
3.12.	SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Karakterizasyonu.....	23
3.13.	FTIR (Fourier Dönüşüm Kızılötesi) Spektroskopisinin Karakterizasyonu.....	24
3.14.	EDAX Analizi Karakterizasyonu.....	25
4.	SOL – JEL YÖNTEMİ VE PROSESLERİ.....	26
4.1.	Sol – Jel Yönteminin Tarihçesi.....	26
4.2.	Sol – Jel Yöntemi.....	26
4.3.	Sol –Jel Yönteminin Basamakları.....	27
4.3.1.	Alkoksit Hidrolizi.....	28
4.3.2.	Peptidleşme ve Polimerizasyon.....	29
4.3.3.	Jeller.....	30
4.3.4.	Kalsinasyon/Sinterleme.....	31
4.4.	Sol – Jel Yönteminin Avantajları ve Dezavantajları.....	31
4.4.1.	Sol – Jel Yönteminin Avantajları.....	31
4.4.2.	Sol – Jel Yönteminin Dezavantajları.....	32
4.5.	Sol – Jel Yönteminin Kullanım Alanları.....	32
5.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	34
5.1.	Deneyin Amacı.....	34
5.2.	Deney Numunesinin Hazırlanması.....	34
6.	SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRLMESİ.....	40
6.1.	Faz Analizleri.....	40
6.1.1.	Numunenin 800°C'de Sinterlemedeki XRD Analizi.....	40
6.1.2.	Numunenin 1400°C'de Sinterlemedeki XRD Analizi.....	41
6.1.3.	Numunenin 800°C'deki XRD Analizi ile B ₄ C'ün XRD Analizinin Karşılaştırması.....	42
6.1.4.	Numunenin 1550°C'de Sinterlemedeki XRD Analizi.....	43

6.2.	Mikroyapı Analizi(SEM).....	44
6.2.1.	Numunenin 800°C'de Sinterlemedeki SEM Görüntüleri.....	44
6.2.2.	Numunenin 1400°C'de Sinterlemedeki SEM Görüntüleri.....	45
6.2.3.	Numunenin 1550°C'de Sinterlemedeki SEM Görüntüleri.....	49
7.	GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	52
7.1.	Sonuçlar.....	52
7.2.	Öneriler.....	51
	KAYNAKLAR.....	56
	ÖZGEÇMİŞ.....	58

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1.	Oksit Seramikler..... 4
Şekil 2.2.	Oksit Olmayan Seramikler..... 6
Şekil 3.1.	Bor Karbürün Yapısının Şematik Gösterimi..... 11
Şekil 3.2.	İcosahedral Yapı..... 11
Şekil 3.3.	Rombohedral Yapı..... 11
Şekil 3.4.	Bor-Karbon Faz Diyagramı..... 15
Şekil 3.5.	Tamamen ve Kısmen PVA'nın Hidrolizi..... 20
Şekil 4.1.	Hidrolizin Oluşumu..... 28
Şekil 4.2.	Jelleşme Mekanizması..... 30
Şekil 4.3.	Jelin Yapısı..... 31
Şekil 5.1.	Beyaz Bulanık ve Rubbery Jel..... 35
Şekil 5.2.	B ₄ C'nin 800°C'deki Görünümü..... 35
Şekil 5.3.	Proterm Marka Kül Fırını..... 36
Şekil 5.4.	XRD analizi İçin Hazırlanmış B ₄ C Numunesi..... 36
Şekil 5.5.	Öğütülmüş Toz B ₄ C..... 37
Şekil 5.6.	B ₄ C'ün Eldesinin Akım Şeması..... 38
Şekil 6.1.	Numunenin 800°C'de XRD Analizi..... 41
Şekil 6.2.	Numunenin 1400°C'de XRD Analizi..... 42
Şekil 6.3.	Numunenin 800°C'deki XRD Analizi ile B ₄ C'nin XRD Analizinin Karşılaştırması..... 43
Şekil 6.4.	Numunenin 1550°C'de XRD Analizi..... 44
Şekil 6.5.	800°C'de B ₄ C Numunesinin x1000 Büyütmedeki SEM Görüntüsü... 45
Şekil 6.6.	1400°C'de B ₄ C Numunesindeki Elementlerin x2000 Büyütmedeki SEM Görüntüsü..... 46
Şekil 6.7.	1400°C'de B ₄ C Numunesinin EDS Analizi..... 47
Şekil 6.8.	1400°C'de B ₄ C Numunesindeki O-C-B Yapısı..... 48
Şekil 6.9.	1400°C'de B ₄ C Tanesinin 250µm'de Büyüklüğündeki Yapısının SEM Görüntüsü x2000..... 48
Şekil 6.10.	1550°C'de B ₄ C Numunesindeki Yapılarının EDS Analizi..... 49
Şekil 6.11.	1550°C'de 250µm'de Numune Yapısında Oluşan Elementlerin SEM 50

	Görüntüsü x5000.....	
Şekil 6.12.	1550°C’de B ₄ C Numunesindeki O-C-B Yapısı.....	51

TABLÖLAR LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Oksit Olmayan Seramikler.....	7
Tablo 3.1. Bor Karbürün Genel Özellikleri.....	10
Tablo 3.2. Sıcak Preslenmiş ve Sinterlenmiş B ₄ C Malzemenin Özellikleri.....	13
Tablo 3.3. Polivinil Alkolün Genel Özellikleri.....	20
Tablo 3.4. Bor Oksidin Sülfat Yoğunluğuna Göre Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	21
Tablo 4.1. Peptidleşmede Kullanılan Asitler.....	29
Tablo 5.1. Hazırlanan Numunenin Kompozisyonu.....	39
Tablo 6.1. 1400°C’de Numune Yapısında Oluşan Elementlerin Oransal Dağılımı.....	47
Tablo 6.2. 1550°C’de Numune Yapısında Oluşan Elementlerin Oransal Dağılımı.....	51

SEMBOLLER LİSTESİ

Ag	: Gümüş
Al	: Alüminyum
Au	: Altın
Br	: Bor
B₄C	: Bor Karbür
C	: Karbon
Cl	: Klor
Co	: Kobalt
CoCr	: Kobalt-Krom
Cr	: Krom
Cu	: Bakır
Hg	: Civa
M	:Molar
mg/l	: Miligram/Litre
Mn	: Mangan
Mo	: Molibden
MPa	:Megapascal
N	: Azot
NaCl	: Sodyum Klorür
Ni	: Nikel
O	: Oksijen
Pd	: Paladyum
Pt	: Platin
Ta	: Tantal
Ti	: Titanyum
V	: Vanadyum
Zn	: Çinko
°C	: Santigrat Derece

KISALTMALAR LİSTESİ

HV	: Vickers Sertlik Ölçümü
CVD	: Chemical- Vapour – Deposition (Kimyasal Buhar Biriktirme)
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
EDS	: Enerji Dağılımlı Spertroskop
XRD	: X Işınları Difraksiyonu
RSSC	: Reaksiyon Sinterlemesi Silisyum Karbür
HPSC	: Sıcak Preslenmiş Silisyum Karbür
HIPSC	: Sıcak İzostatik Preslenmiş Silisyum Karbür
FTIR	: Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi
EDAX-EDS	: Yüksek Enerji Dispersif X-Işını Analizi
MgO	:Magnezyum Oksit
BeO	:Berilyum Oksit
ZrO	: Zirkonyum Oksit
SiC	: Silisyum Karbür
BeO	: Berilyum Oksit
HCl	: Hidroklorik Asit

1.GİRİŞ

Ülkemiz, dünyadaki en büyük bor rezervine sahiptir. Dünya rezervinin yaklaşık %70'ine sahip olan bor, dünya ekonomisinde ülkemiz adına çok özel bir öneme sahiptir. Günümüzde bor elementini hammadde, rafine ürünleri ve bordan türetilen bileşikleri olarak pek çok alanda kullanım alanları oluşmuştur (URL-1).

Bor elementi üretilen çok sayıda bor bileşikleri ve türevi vardır. İleri teknoloji seramikleri arasında B_4C (Bor Karbür) mükemmel fiziksel ve kimyasal özellikleri, düşük yoğunluğu, yüksek mukavemeti, yüksek sertlik (Elmasta ve kübik bor nitrürden sonra en sert malzemedir) değerleri ve yüksek sıcaklık dayanımı (Ergime noktası olup, yaklaşık $2500^{\circ}C$ 'dir) gibi nedenlerle önemli bir yere sahip olmuştur (Alaca,1999).

Yüksek sertlik, mukavemet/yoğunluk oranının çok önemli olduğu askeri amaçlı zırh malzemelerinde, aşınmaya dayanıklı, makine parçalarının üretiminde ve nükleer sanayi için önemli bir malzemedir (Shi ve Diğerleri, 2003).

Bor karbürün üretilmesinin birçok yolu vardır. Endüstriyel bir üretim için $B_2O_2 + C$ karışımı elektrik ark fırınına yerleştirilir. Fırın $2200-2500^{\circ}C$ sıcaklığa çıkarılır. B_4C bu sıcaklıklarda oluşur ve elde edilen B_4C kırılır ve istenilen boyuta öğütülür. Bu karışımın yaklaşık %2 oranında serbest grafit içerir. Meydana gelen kirlilik asit liçi ile önlenir. Bor karbürün laboratuvar ortamında üretilmesinde ise toz, ince film ve fiber şeklinde üretilmektedir. $(BCl_3 + CH_4 + H_2)$ karışımında Hidrojen-Argon plazması kullanılarak belirli boyutta küresel şekilde bor karbür tozlarının geniş bir stokiometrik aralıkta üretilir. Bu süper ince tozlar, aynı gaz karışımının CO-lazerle prolizi ile de elde edilebilmektedir.

CVD yöntemi ile farklı tabanlar üzerine, $1000-1800^{\circ}C$ sıcaklıklardaki reaksiyonu ile de ince film halinde bor karbür üretilmesi mümkündür. Bor karbür fiberler, genellikle karbon fiberler üzerine CVD yöntemi ile borla kaplanarak elde edilmektedir.

Bu çalışmada karbotermal indirgeme yöntemi ile B_4C 'ün $1400-1550^{\circ}C$ sıcaklıklarda sinterleme uygulanmıştır. Karbon kaynağı olarak PVA (Polivinil alkol), bor kaynağı olarak ta borik asit kullanılmıştır. Sinterleme esnasında uygulanan sıcaklıkların B_4C üretimindeki etkileri incelenmiştir. Üretilen teknikte, seramiklerin oluşum mekanizmaları irdelenmiştir. Bu çalışmada amaç; Sol-Jel tekniği kullanılarak nano boyutlarda seramik B_4C tozları ile ince film kaplama yaparak B_4C üretmektir. Sol-Jel

yönteminin sürecinin kolaylığı, yöntemin gerektirdiği sıcaklığın düşük olması ve düşük maliyet gibi özellikler ön plana çıkmaktadır (Khanra,2007).

2.İLERİ TEKNOLOJİ SERAMİKLERİ

Seramik kelimesi, Yunanca, pişirilmiş eşya anlamına gelen ‘keramos’ kelimesinden gelmektedir. Keramik üretimi eski çağlardan beri gerçekleştirilmekte olup arkeolojik buluntular seramik üretiminin M.Ö. 6500 yıllarına tarihlenebileceğini ortaya koymuştur. Son çeyrek asır öncesi seramik konusu önemli ölçüde ampirik karakterde bir sanattı. Seramiği kullananlar, ihtiyaçlarını belli bir üreticiden temin etmekte ve üreticilerde, üretim proseslerinin herhangi bir ayrıntısını değiştirmeye çekiniyorlardı ki bu durum halen devam etmektedir. Bu tutumun nedeni, sistemin karmaşık olmasından ve yapılacak değişikliklerin neler olacağı konusunda yeterli bilginin mevcut olmayışından kaynaklanıyordu. Günümüz seramik teknolojisi bu konuda önemli gelişmeler kaydetmiştir. Keramik malzemeler farklı bileşimde kristal ve cam yapıli fazları içermekte ve genellikle porozite ihtiva etmektedir. Bu farklı yapı bileşimlerinin miktarı ve dağılımları seramik malzemelerin özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Örneğin; yapıda mevcut fazların yerleşim düzenini değiştirmek, yalıtkan olan bir seramik malzemeyi iletken hale getirmek veya bunun tersi olabilmektedir. Bu nedenle, seramik malzemelerin geliştirilmesi konusunda anafikir, mikroyapı üzerine yoğunlaşmıştır. Keramik endüstrisinin en önemli özelliği birçok diğer endüstrilerin temel taşlarından olmasıdır. Örneğin; refrakterler, metalurji endüstrisinin, aşındırıcılar; makina-takım ve otomobil endüstrisinin, cam, inşaat, elektronik, uranyum oksit yakıtları, nükleer güç santrallerinin en önemli bileşenlerinden birisidir. Çeşitli özel seramikler, bilgisayar ve diğer birçok elektronik devrelerin yapı bileşenleridir.

Günümüzde ileri teknoloji seramikleri konusunda araştırma ve geliştirmeye büyük önem verilmektedir. seramik malzemelere ilginin artmasının başlıca nedenleri aşağıda belirtilmiştir.

- a) Yüksek sıcaklıklara dayanıklılık
- b) Kimyasal kararlılığının yüksek olması
- c) Çok sert olmaları
- d) Metallerden hafif olmaları (%40 mertebesine varan)
- e) Ham madde olarak bol bulunması ve genellikle metallere kıyasla ucuz olması
- f) Pahalı ve stratejik metallere ihtiyaç göstermemesi
- g) Erezyon ve aşınmaya karşı dayanıklı olmaları
- h) Oksitlenmeye karşı dirençlerinin yüksek olması
- i) Sürtünme katsayılarının düşük olması

j) Basma kuvvetinin yüksek olması

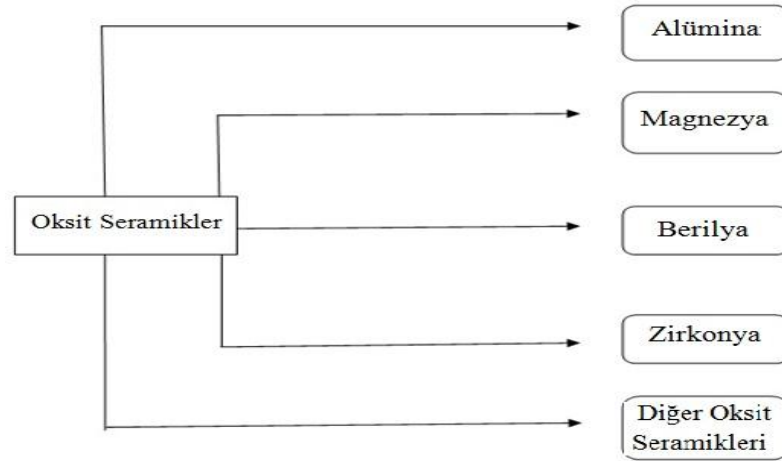
Bütün bu özelliklere rağmen, seramik malzemelerin en önemli istenmeyen özelliği gevrek karakterde olmalarıdır (Geçkinli, 1991).

2.1 . İleri Teknoloji Seramiklerinin Özelliklerine Göre Sınıflandırılması

İleri teknoloji seramikleri oksit seramikler ve oksit olmayan seramikler olarak ikiye ayrılır. Bunlar;

2.1.1. Oksit Seramikler

Seramik oksitler, yüksek sıcaklıklarda kullanılmaya müsait metal veya metaloid elementlerin oksijen ile yaptıkları bileşiklerdir. Seramik oksitler iyonik bağlı olup, iyonik bağlı malzemelerin genel karakteristiklerine sahiptir. Şekil 2.1’de oksit seramiklerin sınıflandırılması yer almaktadır. Bu özellikler, saydamlık, elektrik ve ısı iletimine direnç, diamanyetizma ve kimyasal kararlılıktır. Bu özelliklerinin dışında yüksek elastik modül ve sertlik, gevreklik, refrakterlik, düşük termal genleşme ve korozyona karşı direnç göstermektedirler (Shi ve Diğerleri, 2003).



Şekil 2.1. Oksit Seramikler

Ergime noktası 1728°C’nin üzerinde, basit oksit oluşturan 24 element mevcuttur. Bu 24 elemente ilaveten, ergime noktası 1728°C’nin üzerinde olan pek çok karmaşık oksit

mevcuttur. Oksitlerin kullanımında iki ana sınırlama söz konusudur. Bunlardan biri malzemenin fiyatı, diğeri ise kararlılığıdır (Geçkinli, 1991).

2.1.1.1. Alümina

Alüminanın bilimsel keşfi geçen yüzyıla tarihlenir. Ticari kullanımı, 1907 yılında yüksek alümina seramik üretimine ait bir patentle başlamıştır. Geniş çapta ticari üretimi ve kullanımı ise 1920'lerin sonu ile 1930'ların başlarına rastlar.

Alüminanın ilk ticari kullanım alanı, buji ve laboratuvar malzemeleridir. Ergime noktası $2000\pm 30^{\circ}\text{C}$ olan alüminyum oksit, vasat sıcaklıklarda kimyasal maddelere ve mekanik yüklere karşı en dayanıklı refrakter malzemelerden biridir. Alümina, oksitleyici ve redükleyici atmosferde 1900°C 'ye kadar kullanılabilir. Çok ince toz boyutuna sahip, tamamen saf alümina, ancak Sol-Jel yöntemi ile üretilmektedir.

2.1.1.2. Magnezya

MgO'nin ergime noktası, 2800°C olup refrakter oksitlerin içerisinde en bol bulunanlardandır. Alüminadan daha pahalıdır ve termal genleşmesi çok yüksektir. Oksitleyici atmosferde, Alüminadan daha yüksek sıcaklıklarda kullanılabilir.

Magnezya, yüksek sıcaklıklarda kolayca redüklenebilir ve $2300-2400^{\circ}\text{C}$ sıcaklıklarda buharlaşır. Redükleyici atmosferde, yüksek buhar basıncı nedeni ile vakumda, $1600-1700^{\circ}\text{C}$ 'nin üzerinde kullanılmaz. Magnezya 1800°C kadar, karbonla temas halinde kararlıdır. Magnezyanın en önemli mineralleri, manyezit, talk, aspest, dolomit ve spineldir.

2.1.1.3. Berilya

Berilya'nın ergime noktası 2550°C ve özgül ağırlığı $3,01 \text{ gr/cm}^3$ 'dür. Termal kararlılığı ve özellikle redüksiyona karşı direnci çok yüksektir. Yüksek sıcaklıklarda karbon ile redüklenmeye en dayanıklı oksittir.

BeO ısı iletkenliği fevkalade yüksek olmasına karşın elektrik iletkenliği çok düşüktür. BeO düşük sıcaklıklarda nispeten zayıftır fakat 1600°C sıcaklıklara kadar

mekanik özellikleri oldukça sabit kalır ve 1600°C de basma kuvveti en yüksek oksitlerden biridir.

Berilya, alümina ve magnezyadan daha fazla elektrik direnci göstermektedir. Bu özelliği karbonun redükleyici direnci ile birlikte, karbon indüksiyon fırınları için mükemmel bir radyasyon kalkanı olarak kullanılma imkânı vermektedir. Bunun yanı sıra, 2350°C’de çalışan tungsten sarımlı fırınlarda kullanılabilmesi avantaj teşkil etmektedir.

2.1.1.4. Zirkonya

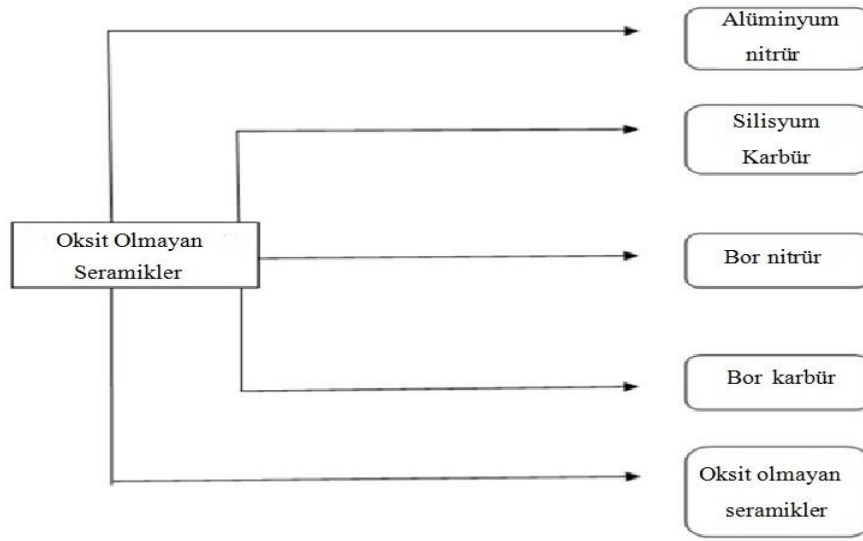
Zirkonya’nın son senelerde bilim ve teknolojiye girmesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği’nde bir devrim olarak nitelendirilmektedir. Zirkonya 6,49 gr/cm³yoğunluğundadır. Ergime noktası 1852°C ve kaynama noktası 3580°C’dir (Piconi,1999).

Zirkonya içeren seramiklerin İleri-Teknoloji malzemeleri olarak kabul edilmelerinin nedenleri sırasıyla;

- a) Ergime sıcaklığının yüksek olması,
- b) Asidik kimyasal maddelere, (curufa ve cama) karşı direncinin yüksek olması,
- c) Kırılma indisinin yüksek olması,
- d) Yüksek sıcaklıkta iyonik iletkenliğe sahip olmasıdır.

2.1.2. Oksit Olmayan Seramikler

İleri teknoloji seramiklerinin önemli bir bölümü de, silisyum karbür, alüminyum nitrür, bor nitrür ve en önemlisi olan bor karbür gibi oksit olmayan seramikler teşkil etmektedir.Şekil 2.2.’de görüldüğü gibi oksit olmayan seramikler alüminyum nitrür, Silisyum karbür, bor nitrür, bor karbür ve diğer oksit olmayan seramikler gösterilmiştir. Bu malzemelerden bor karbür, ülkemizin dünya bor rezervinin %70’ne sahip olması nedeniyle, ayrı bir önem taşır. Oksit olmayan seramikler, savunma, uzay ve havacılık sanayinin yanı sıra nükleer teknolojide de kullanılmaktadır (Alaca,1992).



Şekil 2.2. Oksit Olmayan Seramikler

Oksit olmayan seramiklerin avantajlarından bazı özellikleri şunlardır;

- Yüksek sıcaklıklardaki dayanımı,
- Kimyasal kararlılığının yüksek oluşu,
- Sertliğinin yüksek oluşu,
- Metallere göre hafif olması (yoğunluğunun düşük olması),
- Hammadde miktarlarının tabiatla bol miktarda bulunması,
- Aşınma dirençlerinin yüksek olması,
- Sürtünme katsayılarının düşük olması,
- Isıl genleşme katsayılarının düşük olması olarak sıralanabilir.

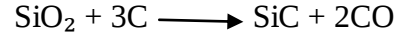
Bu üstün özelliklerin yanı sıra birtakım dezavantajları da mevcuttur. Bunlardan en önemlisi kırılğan olmalarıdır. Kırılğan olmalarının nedeni, yapılarında meydana gelen gözenek ve katlanmalardan dolayıdır. Tablo 2.1.'de oksit olmayan ileri teknoloji seramiklerinin örnekleri gösterilmektedir.

Tablo 2.1. Oksit Olmayan Seramikler

Karbürler	Nitrürler	Sülfürler	Silisler	Borürler	Diğerleri
SiC	Si ₃ N ₄	MoS ₂	Mo ₂ Si	TiB ₂	Fosfürler
TiC	AlN	CdS	TaSi ₂	LaB ₆	
ZrC	TiN	ZnS	Wsi ₂	ZrB ₂	
HfC	ZrN				

2 1.2.1. Silisyum Karbür

Bol miktarda silisyum karbür üretimi Acheson prosesi ile gerçekleşir. Bu proseste, yüksek evsftaki silis ve petrol koku elektrik dirençli fırında reaksiyona girerek silisyum karbür meydana gelir.



Silisyum karbür tozları, çeşitli şekillerde üretilebilir. Bunlar;

- Reaksiyon sinterlemesi silisyum karbür (RSSC)
- Sıcak preslenmiş silisyum karbür (HPSC)
- Sıcak izoostatik preslenmiş silisyum karbür (HIPSC)

Bu yöntemler reaksiyon sinterlemesi ve basınç uygulanmadan sinterlenmiş silisyum karbür en çok uygulanan yöntemdir.

2.1.2.2. Alüminyum Nitrür

Alüminyum nitrür, elektronik ve yapısal seramik olarak iyi elektrik izolasyonu aranan, aşınma ve korozyon direncinin yüksek olması ve ergimiş metale dayanım göstermesi istenen yerlerde kullanılmaktadır. Alüminyum nitrür, çeşitli şekillerde sentezlenebilir. Bunların içersinde en çok uygulananı, alüminyum ile nitrürleşmesidir. Doğrudan reaksiyon 1200°C'nin üzerinde çok hızlı bir şekilde gerçekleşir.

2.1.2.3. Bor Nitrür

Bor nitrür polimorfik bileşik olup farklı kristal yapılarda oluşabilir. Bu yönü ile bor nitrür, karbonun değişik formları olan grafit ve elmasa çok benzer. Hegzagonal bor nitrür, grafit yapısı gibi tabakalı bir yapı oluşturur ve özellikleri de grafit benzer. Redükleyici veya soy gaz ortamında ısıtıldığında refrakter karakterdedir ve bir katı lubrikantdir.

Kübik bor nitrür yapısı elmasın yapısına benzer ve elmastan sonra gelen en sert malzemedir. Isıya karşı mükemmel bir şekilde direnç gösterir ve 1370°C'ye kadar özelliğini korurken elmas 815°C'de karbona dönüşür.

Bor nitrürün bu özelliği nedeniyle genellikle abrasiv olarak kullanılır. Bor nitrür aynı zamanda pota olarak, cam-şekillendirme takımı, sert çelik ve nikel esaslı alaşımlar için kesici takımlar olarak kullanılır (Alaca,1999).

3.BOR KARBÜR

3.1. Bor Karbür ve Bor Karbürün Yapısı

Yüksek ergime sıcaklığı, yüksek sertlik, düşük yoğunluk, kimyasal maddelere karşı üstün direnç, üstün mekanik özellikleriyle bor karbür, günümüzde ileri teknolojinin önemli malzemelerindendir. Bor karbür özellikle, nükleer reaktörlerde, hafif zırh üretiminde ve yüksek sıcaklık malzemesi olarak kullanılmaktadır(Geçkinli, 1991).

Bor karbür bilinen en kararlı bileşiklerden birisidir. Asit ve bazlarla kolaylıkla reaksiyona girmezler (Emrulloğlu, 1999).

Bilinen birçok karbür ve nitrürlerin ergimeden buharlaşma yoluyla bozulma eğilimi gösterirken, bor karbür; 2450°C’de eriyerek sıvı faz oluşumu gösteren nadir bileşiklerdendir (Kuşoğlu, 2004). Tablo 3.1.’de bor karbürün genel özellikleri verilmiştir.

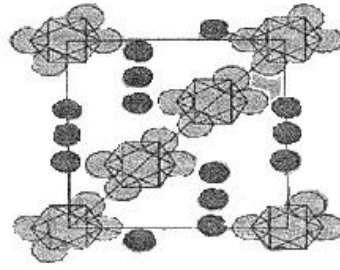
Tablo 3.1 Bor Karbürün Genel Özellikleri

B₄C’nin Özellikler	B₄C’nin Sonuçları
Bileşimi	B ₄ C (CBC)
Molekül Ağırlığı	55,26 gr/mol
Renk	Siyah (Saf kristali transparant ve renksiz)
X ray Yoğunluğu	2,52
Kaynama Noktası	2400°C
Oluşum ısısı	57,8 ΔH=k.j/mol.k.298K
Termal İletkenlik	30 W/m.K
Termal Genleşme	4,310 ⁻⁶ /°C
Elektriksel Direnç	0,1-10 Ω.cm
Vickers Sertliği	27,4-34,3 Gpa
Elektriksel Direnç	290-450 Gpa
Kaynama Modülü	165-200 Gpa
Esneme Dayanımı	323-430 Mpa
Basma Dayanımı	2750 Mpa
Kimyasal Direnç	Mükemmeldir, Halojenlerle reaksiyona girer.

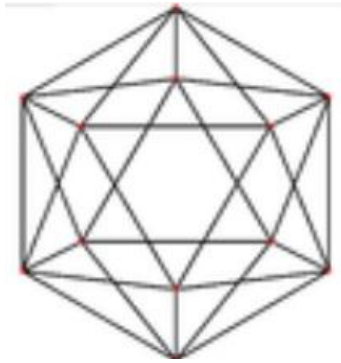
Bor karbürün yapısının görünümü Şekil 3.1’de verilmiştir. Karbon atomu, üç atom zincirinde ve icosahedralin bir parçası olarak yer almıştır. Tetragonal (sp³) hibritleşmelerinden dolayı, merkez atomu bor olan zincirin diğer iki ucunu doldururlar.

(CBC) bazı istisnai durumlarda iyonlaşmış karbon atomları merkezde yer alabilmektedir. Bağ yapma kıstaslarına göre en fazla iki atom, icosahedrale katılabilir. Bor icosahedralin, termodinamik açıdan kararlı ve kapalı kabuk (closed-shell) yapısını oluşturmak için iki elektrona ihtiyacı vardır. Bu elektronlar karbon atomu sayesinde sağlanmaktadır (Kuşoğlu, 2004).

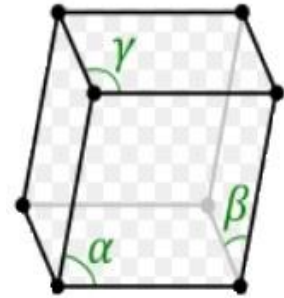
Bor karbonun yapısı icosahedraldir. 12 atomlu kafes yapısını oluşturan bir polihedranın 20 yüzü, 12 eş dikmesi ve 12h simetrisi vardır. Şekil 3.1, Şekil 3.2. ve Şekil 3.3.'de de görüldüğü gibi bor karbür için bu icosahedrallerin merkezleri, rombohedralin her bir köşesinde yer almaktadır.



Şekil 3.1. Bor Karbürün Yapısının Şematik Gösterimi



Şekil 3.2. İcosahedral yapı

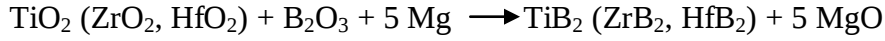


Şekil 3.3. Rombohedral yapı

3.2. Kimyasal Özellikleri

Bor karbür bilinen en kararlı bileşiklerden birisidir. Oluşum entalpisi $\Delta H=9,3$ ile $17,1$ kcal/mol arasındadır. Asit ve bazlarla kolaylıkla reaksiyona girmezler. Fakat HF- H_2SO_4 ve HF- HNO_3 karışımlarında çok uzun sürelerde yavaşça çözünüm gösterir. Sıcak

ortamda HNO_3 - H_2SO_4 - HCl - O_4 gibi asitlerle oksitlenebilir. Ufak boyutlu bor karbür tozları rutubetli havada veya oksijen ile yavaşça oksitlenebilir ve partikül yüzeyinde zamana bağlı olarak B_2O_3 , HBO_3 veya H_3BO_3 filmi oluşur. 1000°C 'den başlayarak B_4C ; demir, titanyum, zirkonyum, nikel, alüminyum ve silisyum gibi metallerle reaksiyona girerek borür ve karbürlerin oluşmasına neden olur (Saçak,2002).



Oluşan MgO (Magnezya) gibi yan ürünler liç yöntemi ile kolaylıkla giderilmekte ve yüksek saflıkta metal borür tozları elde edilmektedir (Gupta,2000).

B_4C 1000°C 'de amorf form sergiler ve bu sıcaklığın üzerinde beta rombohedrale dönüşür. Her türlü bor ergime noktasının üzerinde ısıtılıp tekrar kristalleştiğinde beta rombohedrale dönüşür. Borun α -rombohedral yapısı en basit allotropik yapısıdır. Az bozunmuş kübik sıkı istiflenmede hemen hemen düzenli icosahedral B_{12} içerir. (URL-1)

3.3. Mekanik Özellikler

Yüksek sertliği ve ergime noktasının yanı sıra bor karbürün mekanik özellikleri de oldukça önemlidir. Özellikle mukavemet/yoğunluk oranı göz önüne alındığında bor karbür ideal bir malzemedir.

Kristal yapıdaki atomların kuvvetli kovalent bağlarla birbirine bağlı olması yüksek mukavemetin bir göstergesidir. Ölçülen mukavemet değerleri sıcak presleme sıcaklığı ile mikro yapı stokiometresine bağlıdır. Karışıma yapılan az miktardaki bor ilavesi mikro yapıdaki serbest karbonu elimine ederek mukavemeti artışına sebep olur.

Oluşacak üründe serbest karbon miktarı mümkün olduğunca az olmalıdır. Daha önceki çalışmalar göstermektedir ki örneğin sıcak presleme üretilen bor karbürden seramik bir malzemedeki serbest karbonun varlığı sertlik ve kırılma tokluğu gibi mekanik özelliklerinin kötü etki etmekte ve kırılma ve sert mekanik özellikleri istenmeyen yapıda bor karbür üretilmektedir (Sinha, 2002).

Yüksek sıcaklıklarda sertliğin düşmesine paralel olarak mukavemette de azot gazı altında 1500°C 'ye kadar herhangi bir azalma görülmez. Öte yandan havada 600 - 1000°C arasında yapılan eğme deneyleri B_4C 'nin oksitlenmesine bağlı olarak mukavemetinin azalmasına yol açmaktadır.

Yapıya Si ve Al katkılarının yapılması oksitlenmenin önüne geçerek havadaki yüksek sıcaklık mukavemet değerlerinin iyileşmesine katkıda bulunur (Alaca, 1999).

Tablo 3.2.'de preslenmiş ve sinterlenmiş B_4C malzemenin özellikleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Tablo 3.2.Sıcak Preslenmiş ve Sinterlenmiş B_4C Malzemenin Özellikleri (Pierson, 1996)

Özellikler	Sıcak Presleme	Sinterlenmiş	
		%1°C	%3°C
Karbon (%)	21,7	22,5	24,8
Gözeneklilik (%)	0,5	2	2
Yoğunluk (gr/cm^3)	2,51	2,44	2,46
Tane Büyüklüğü (μm)	5	8	7
Ergime Mukavemeti (Mpa)	480(40)	351(40)	353(30)
Young Modülü (Gpa)	441	390	372
Kayma Modülü (GPa)	188	166	158
Poisson Oranı	0,17	0,17	0,17
Kırılma Tokluğu	3,6(0,3)	3,3(0,2)	3,2(0,2)

3.4. Yoğunluğu

Bilinen bazı bor karbür stokimetric ara bileşikleri için hesaplama yapıldığında B_4C için $2,52 gr/cm^3$, $B_{13}C_2$ için $2,488 gr/cm^3$, $B_{10/5}C$ için ise $2,465 gr/cm^3$ yoğunluk değerleri elde edilir (Emrulloğlu, 1991).

Yapıdaki bor miktarının artırılması ile yoğunlukta da bir azalma görülmesi elementel bor atom ağırlığının karbona göre daha küçük olmasından dolayı beklenen bir sonuç olması gerekir. Bilinen bir stokimetric yapı için ölçülen yoğunlukların teorik değerlerden fazla olması yapıda empürite olarak demir, alüminyum gibi daha ağır metallerin bulunduğunu göstermektedir (Alaca, 1999).

3.5. Aşınma Direnci

Yüksek sertlikten dolayı B_4C 'ün aşınma direnci de oldukça yüksektir. Sert malzemelerin aşınma dirençleri mukayese edildiğinde elmas 0,613 ile relatif skalanın en üstünde yer alırken B_4C -0,422, SiC -0,314 ile aynı skala (Mohs skalası)'da yer alır (Alaca,1999).

3.6. Sertlik

Bor karbür için belirtilen sertlik değerleri 20 GPa'dan 78 GPa'ya kadar değişiklik göstermekle birlikte B₄C için kabul görmüş Vickers sertliği 32 GPa civarındadır.

Karlılaştırma yapabilmek için nirürlenmiş çeliğin sertliği 21 GPa'dır (Emrulloğlu, 1999).

Bor karbür, elmas ve kübik bor nitrürden sonra en sert malzemedir. Karbon miktarının sertlik üzerine etkisi hakkında değişik fikirler ileri sürülmektedir. Yüksek sıcaklık, sertlik ölçümünde 1300°C'e kadar olan sıcaklıklar için sertlikte bir azalma olmamıştır. Basıncısız şartlar altında sinterlenmiş numunelerde 200 gr yükle yapılan sertlik ölçümleri ortalama 25,5 GPa sertliğe sahipken sıcak presleme ile üretilmiş numunelerde ortalama 29 GPa sertlik değeri elde edilmiştir (Alaca, 1999).

3.7. Elektriksel İletkenlik

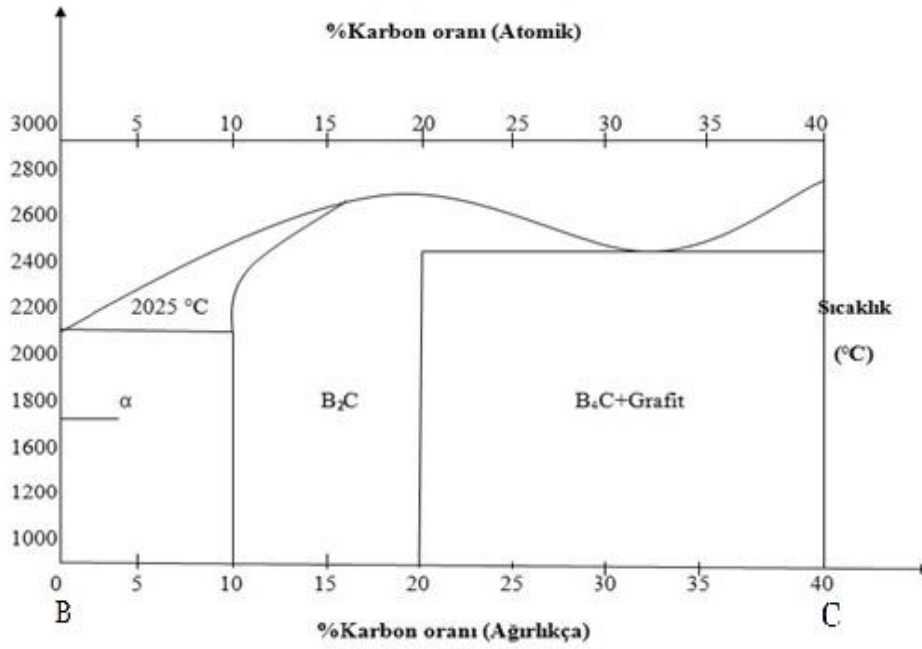
Elektriksel direnci, grafit ve SiC'e benzer değişimler göstermektedir. Oda sıcaklığında SiC için spesifik elektrik direnci 0,2-10 Ω .cm aralığında değişirken, B₄C için bu değer ($140 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$) oksidasyon sıcaklığı (8750°K'in üzeri) oda sıcaklığında uzama katsayısı $5 \times 10^{-6}/^\circ\text{K}$ 'dir (Elyutin, 1968).

Ayrıca oda sıcaklığında B₄C 10 Ω .cm elektriksel direnç gösterir fakat 1600°C'de 0,2 Ω .cm değerlerine kadar iner. B₄C, SiC ile karşılaştırıldığında daha yüksek akım geçirme kapasitesine sahiptir. Yoğunluk ve diğer özellikleri benzer olsa da elektriksel iletkenlik bor/karbon oranına bağlı olarak değişiklik gösterir (Alaca, 1999).

3.8. Bor Karbon Faz Diyagramı

Rombohedral birim kafesin hacmi karbon miktarının değişimi ile orantılı olarak azalır. Farklı yöntemler kullanılarak üretilen bor karbürün kafes yapısındaki değişimin nedenleri şu şekilde sınıflandırabilir; bileşimin tam olarak belirlenememesi, az miktarda empürite konsantrasyonunun kafes sabitleri üzerinde çok büyük etki gösterebilmesi, iç gerilmelerin kafes sabitlerini etkileme olasılığı gibi nedenlere bağlıdır (Kuşoğlu, 2004). Şekil 3.4'te görüldüğü gibi karbon miktarı %8-20 arasında değiştiği bölge tek fazlı

bölgedir. Bor karbür fazından oluşan, %8,8-20,1 arasındaki bölge bor karbür ve borca zengin bölgedir.

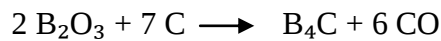


Şekil 3.4. Bor – Karbon Faz Diyagramı (URL-2)

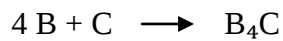
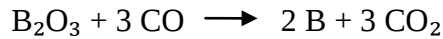
3.9. Bor Karbür Tozlarının Üretilmesi

Bor karbürün birçok üretim yöntemi vardır. En çok kullanılan bor karbür tozlarının üretimi, endüstriyel ve laboratuvar bazında olmak üzere iki farklı grupta toplamak mümkündür. Endüstriyel üretim açısından susuz bor oksidin (veya asidin) karbonla indirgenmesi ve susuz bor oksidin karbon siyahı varlığında magnezyumla indirgenmesi örnek olarak verilebilir (Rafaniello ve Moore,1989).

3.9.1. Bor Karbür Tozlarının Endüstriyel Üretimi

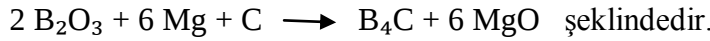


Bu reaksiyon, şiddetli endotermik ($H = 1812 \text{ kJ/mol}$ veya $9,1 \text{ kWsaat/kg}$) olup iki aşamada gerçekleşmektedir.



Bor üretimi için, (B_2O_3+CO) karışımı olan briketler, elektrik ark fırınına yerleştirilir. Fırının orta bölgesi, 2200-2500°C sıcaklığa ulaşır ve yaklaşık olarak B_4C bileşimi bu bölgede oluşur. Bu karışım, %2 kadar serbest grafit içerir. Elde edilen ergimiş bor karbür bilahare kırılır ve istenilen boyuta öğütülür. Fırının diğer bölgeleri, daha düşük sıcaklıkta (1200-2200°C) olup reaksiyona girmemiş ürünleri içermektedir. Bunlar, fırına tekrar beslenmektedir. Bu proses de, aynı zamanda, koruyucu atmosfer altında, 1700-1800°C’de, grafit tüp fırında kullanabilmektedir. Bu proses sonunda, 0,5-5 µm boyutunda stokiometrik bor karbür elde etmek mümkündür.

Borik Asidin Karbon Siyahı ve Mg ile Muamelesi; bu reaksiyon çok şiddetli olup,



Magnesiometrik redükleme, grafit tüp fırınlarında, hidrojen atmosferinde gerçekleştirilir. Fırının sıcaklığı, 1000-1200°C olabilir. Reaksiyon esnasında yan ürün olarak oluşan magnezya (MgO) ve Mg reaksiyona girmiş Mg metalini elemine etmek için nihai ürün, asit liçi ile muamele edilir. Bunun için ilk önce, HCl asit ile magnezyum oksit yapıdan uzaklaştırılır ve daha sonra kaynamış HF ve nitrik asit uygulanır. Bunu, sıcak su ile yıkama takip eder. İşlem sonunda 0,1-5,5 µm boyutunda stokiometrik bor karbür tozu doğrudan elde edildiğinden müteakip öğütme işlemi, ortadan kalkmaktadır. Bu proseste, tamamen grafitsiz ürün elde etmek mümkündür. Elde edilen tozun vakumda (10m.bar, 1600°C’de 2 saat), ısıtma işlemi sonunda, serbest karbon, azot ve magnezyum elemine edilir. Diğer taraftan 1600°C’de 1 saat ısıtma işlemi sonunda, özgül yüzey alanı 21 m/gr’dan 5 m/gr’a düşer. Nihai toz ürün, sürtünme ile öğütülür. Bu esnada meydana gelen demir kirlenmesi, HCl liçi önlenir. Bu işlemde, karbona parçalanabilen, çözünabilen karbonhidrat, karbon siyahı ile birlikte kullanılabilir.

3.9.1.1. Bor Karbür Tozlarının Sinterlenmesi

Bor karbür seramiklerin şekillendirilmesinde, sadece aşağıdaki farklı yöntemlerden yararlanılmaktadır. Bunlar;

- 1) Sıcak Presleme (veya HIP)
- 2) Basıncsız sinterleme

- a) Metalik, inorganik katkı maddeleri kullanarak,
- b) Fenolik reçine (sade veya polikarbosilan'lı) gibi organik maddelerin pirolizinden elde edilen karbon ilavesi ile

Sıcak preslemede, 10µm boyuta kadar bor karbür tozları kullanılabilir. Sinterlemede ise, µm boyutta toz gereklidir.

Sinterleme, 1800-2400°C de, koruyucu atmosfer altında gerçekleşir. Sinterleme sonrası yoğunluk, teorik yoğunluğun %96-98 kadardır. Tamamen yoğun yapı, ancak HIP liçi ile olur.

3.9.1.2. Bor Karbürün Sıcakta Preslenmesi

Sıcakta presleme, endüstriyel ürünlerin şekillendirilmesinde kullanılır. Sinterlenmiş bor karbürün müteakip şekillendirilmesi, elmasla olacağından, pahalıdır.

Vakum veya soy gaz atmosferinde yoğun ürünlerin elde edilmesi için gerekli koşullar şunlardır;

- a) 2µm altında ince saf toz
- b) 2100-2200°C kadar yüksek sıcaklık
- c) 30-40 MPa basınç ve
- d) 15-45 dk kadar, grafit kalıpta presleme

Yoğunluk, porozite ve mikroyapı, sinterleme parametrelerine bağlıdır. Sıcakta presleme ile densifikasyon, birbirini takip eden üç mekanizma sonunda meydana gelmektedir. Bunlar;

- (1) Tozların sistemde yeniden bir düzene girmesi,
- (2) Plastik deformasyonla açık porozitenin kapanması,
- (3) Kapalı porozitenin hacim difüzyonu ile ortadan kalkması.

Bor karbürün sıcakta preslenmesinde, bazı katkı maddeleri kullanılabilir. Bunlar;

Mg, Al, V, Cr, Fe, Co, Ni, Si, Cu, Ti, gibi saf metallerle, cam, BN, MgO, Al₂O₃, Sodyum silikat + Mg(NO₃)₂, Fe₂O₃, Etil silikat, MgF₂ veya AlF gibi farklı bileşikler kullanılmaktadır. Basınç uygulamadan, içerisinde %1-3 C(Karbon) içeren %93-97 yoğunluktaki B₄C, 2000°C de Argon atmosferinde 200 MPa basınç altında 2 saat kadar HIP'lendiğinde, yoğunluğu %99 az olmaktadır. HIP'le üretilen malzemelerin yapısında, sıcak presle üretilen malzemelere kıyasla daha fazla ikizlenme görülmektedir.

3.9.1.3. Bor Karbürün Mikrodalga ile Sinterlenmesi

Katıksız bor karbür, 2000°C’de 2,45 GHz mikrodalga radyasyon altında 12 dakika kadar sinterlendiğinde teorik yoğunluğun %95’ine ulaşabilmektedir. Sinterleme sonunda tane boyutu 20µm olup yapıda ikizler yer almaktadır. Mikrodalga ile sinterlemede, sıcakta preslemeye kıyasla %18 az enerji sarf edilmektedir.

3.9.1.4. Bor Karbürün Basınç Uygulanmadan Sinterlenmesi

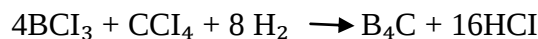
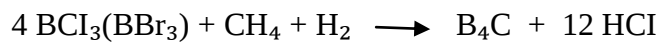
Katıksız sinterlemede toz boyutu, mümkün olduğu kadar ince (3 µm'dan az) olmalıdır. 8µm'dan iri tozların sinterlenmesi mümkün değildir. Diğer taraftan, bor karbürün ergime sıcaklığına yakın 2250-2350°C gibi yüksek sinterleme sıcaklığına ihtiyaç vardır. Sinterleme esnasında yeniden kristalleşme 1800°C de başlar ve 2000°C’de taneler hızlı olarak büyür. Empürite içeren B₄C düşük ergime sıcaklığına ait borürler oluşturur ve bunlar sinterleme esnasında buharlaşarak yapıdan uzaklaşır.

Bor karbürün metalik ve inorganik katkı maddeleri ile basınç uygulanmadan sinterlenmeside mümkündür. Bu amaçla, birçok organik katkı maddeleri ile sürülmüştür. 1800°C’nin altındaki sinterleme için Cr, Co, Ni, cam ve alümina kullanılmaktadır. Elde edilen nihai yoğunluk, %78’in altındadır.

3.9.2. Bor Karbürün Laboratuvarı Üretilmesi

Bor karbür laboratuvarı toz, ince film ve fiber şeklinde üretilmektedir. (BCl₃ + CH₄ + H₂) karışımında Hidrojen-Argon plazması kullanılarak 20-30µm boyutta küresel şekilde bor karbür tozlarının geniş bir stokiometrik aralıkta (Bor/Karbon: 15,8-3,9) üretilmesi mümkündür. 34µm boyutlu süper ince tozlar, aynı gaz karışımının CO-lazerle prolizi ile de elde edilebilmektedir.

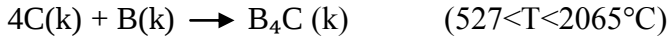
CVD yöntemi ile, farklı tabanlar üzerine, 1000-1800°C sıcaklıklarda, aşağıdaki reaksiyona göre;



şeklinde ince film halinde bor karbür üretilmesi mümkündür.

Bor karbür fiberler, genellikle karbon fiberler üzerine CVD yöntemi ile borla kaplanarak elde edilmektedir.

Vakum ortamında sıkıştırılmış numune termodinamik açıdan fırın içerisinde tutuşur. Teorik olarak yüksek sıcaklıklarda;



Nihai ürün olan B₄C'yi oluşturur (Lee, Won, Joo, Meang, Kim,2000).

Sonuç itibariyle, fırın içerisinde B₄C'nin üretimi uygulanabilir bir prosestir. Yanma sentezinde kimyasal reaksiyona dâhil olan her bir molekülün kolayca ısıtmak mümkündür (Lee ve diğ., 2000).

800°C gibi düşük sıcaklıklarda üretilen B₄C tozlarının orthorombik kafes yapısına sahipken yüksek sıcaklıklarda 1550°C ve üzerinde üretilen B₄C yapısı icosahedral kafes yapısına sahiptir. 1000°C'nin altında B₄C orthorombik kafes yapısında malzemenin mekanik özellikleri (sertlik, mukavemet, tokluk v.b) özellikleri düşük hâlbuki 1550°C'nin üzerinde B₄C'nin kafes yapısı icosahedral kafes yapısına dönüşür bu üretilen malzemenin mekanik davranışlarına olumlu yönden etki eder. Fırın içerisindeki erimiş karbür daha sonra son kullanıma uygun boyutlara getirilmek için kırma ve öğütme işine tabi tutulur. Öğütme esnasındaki kirlenme ise asit liçi (HCl) yardımı ile kolaylıkla giderilebilir (Thevenot,1990).

Bor karbür laboratuarda Sol-Jel üretim yönteminde aşağıdaki malzemeler kullanılmaktadır. Bunlar;

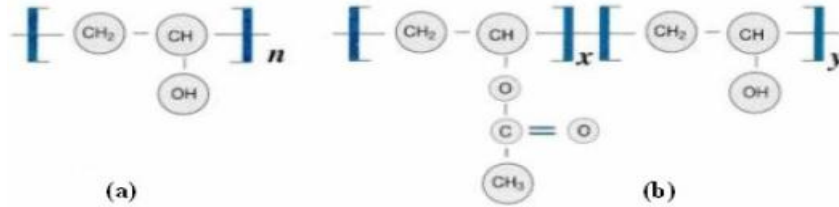
- **PVA (Polivinil Alkol)**

Polivinil alkoller, vinil alkolün (CH₂=CHOH) polimeridir. Gerçekte bu monomer tek başına elde edilmez. Çünkü hemen etanole dönüşür. Bu polimeri elde etmek için polivinil asetatlar suyla ayrıştırılır ya da alkolleştirilir.

PVA, suda çözünebilir polaritesi yüksek bir termoplastik polimerdir. Polaritesinin yüksek olmasının nedeni, molekül yapısındaki OH hidroksil grubudur. PVA polivinil asetatının hidrolizi ile elde edilir. PVA ışıktan kararlıdır, 200°C'e doğru bozunmaya başlar. Organik çözücülerin çoğunda çözünmemesine karşın suda çözünür (Holland,2001). Film

olarak alkole iyi direnç gösterir, ancak suda parçalanırlar. Bu nedenle suda dağılabilen ambalaj malzemesi olarak kullanılırlar. Film olarak, alkole karşı iyi direnç gösterir. Bu nedenle suda dağılabilen ambalaj malzemesi olarak kullanılırlar. (URL-3). Şekil 3.5.'de (PVA) Polivinil Alkolün genel formülü açıklanmıştır.

Genel formülü : $(C_2H_4O)_n$



Şekil 3.5. a) Tamamen Hidroliz Olmuş PVA b) Kısmen Hidroliz Olmuş PVA

Tablo 3.3.'te ise (PVA) polivinil alkolün genel özellikleri verilmiştir.

Tablo 3.3 Polivinil Alkolün Genel Özellikleri (Karaçay, 2008)

Görünüm	Beyaz toz ya da granül
Özgül Ağırlık	1.25 ~ 1.32
Dökme Yoğunluğu	0.4 ~ 0.7
pH	5 ~ 7
Camsı Geçiş Sıcaklığı	58°C (Kısmen Hidroliz Olmuş) 85°C (Tamamen Hidroliz Olmuş)
Erime Noktası	150 ~ 190 (Kısmen Hidroliz Olmuş) 210 ~ 230 Tamamen Hidroliz Olmuş)
Termal Kararlılık	100°C civarında kademeli renk değiştirme 160°C üzerinde rengin hızla koyulaşması (Erime noktası bozunma sıcaklığına yakın) 180°C kademeli bozunma
Yağa Dayanımı	Hayvansal, bitkisel ya da gres yağında çözünmez
Depolama Koşulları	Nemden korunduğu sürece bozunmaz
Çözücüye Dayanımı	Organik çözücüde çözünmezler
Asit Alkalilere Dayanımı	Asit ve alkalide yumuşar ya da çözünür
%10 Çözeltisinde Renk	< APHA 20
Partikül Dağılımı	%95'ten fazlası 14-120 mesh aralığında

• Borik Asit

Borik asit (H_3BO_3) beyaz, parlak ve suda eriyen bir asittir. Ergime derecesi 169°C'dir (URL-4).

Borik asit yavaş yavaş ısıtıldığı zaman suyunu kaybederek metaborik aside dönüşür. Metaborik asidin 3 ayrı farklı kristal modifikasyonu vardır. Ortarombik, mono klinik, kübik metaborik asit. Sıcaklık 150°C'nin üzerine çıkılmadığı sürece HBO₂ formunda kalır. Daha yüksek sıcaklıklara çıkıldığında borik asit bünyesindeki tüm su uzaklaşır ve susuz borik asit (B₂O₃) oluşur (URL-4).

Bu çalışmada bor kaynağı olarak en fazla bor ihtiva eden ve en saf olan borik asit kullanılmıştır. Tablo 3.4 Bor Oksidin Sülfat Yoğunluğuna Göre Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri verilmiştir.

Tablo 3.4 Bor Oksidin Sülfat Yoğunluğuna Göre Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Kimyasal Özellikler		
Bileşik	Normal Sülfat	Düşük Sülfat
Safılık	99,90 % en az	99,90 % en az
B ₂ O ₃	56,25 % en az	56,25 % en az
SO ₄	500 ppm en fazla	130 ppm en fazla
Fiziksel Özellikler		
Kristal	Normal Sülfat	Düşük Sülfat
Molekül Ağırlığı	61,83	61,83
Özgül Ağırlığı	1,435 gr/cm ³	1,435 gr/cm ³
Yığın Yoğunluğu	0,8 gr/cm ³	0,8 gr/cm ³
Tane Boyutu	+1 mm 4 % en fazla	-0,060 mm % en fazla
Toz	Normal Sülfat	Düşük Sülfat
Molekül Ağırlığı	61,81	61,81 en az
Özgül Ağırlığı	1,435 gr/cm ³	1,435 gr/cm ³ en az
Yığın Yoğunluğu	0,7 gr/cm ³	0,7 gr/cm ³ en az
Tane Boyutu	+1 mm %30 en az	-0.060 mm %30 en fazla

3.10. Bor Karbürün Kullanım Alanları

Bor Karbür, parlak siyah renkli, kristal yapılı, fiziksel ve kimyasal etkenlere karşı çok dayanıklı bir malzemedir. Bor madeninin, en stratejik ve ara hammaddesi niteliğinde olan bu ürünün en önemli özellikleri, elmastan sonra ikinci sertliğe sahip bileşik olması ve güçlü nötron absorpsiyon kabiliyetidir.

Yüksek sıcaklığa dayanıklılığı, diğer bor bileşiklerinin sentezlenmesinde ara hammaddesi olarak kullanılmasına neden olmaktadır.

Aşınmaya dayanıklı malzeme olarak, bor karbür fiziksel özelliklerine bağlı olarak çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Bor karbürün sertliği çok yüksek olduğu için aşındırıcı olarak kullanılmaktadır.

Bor karbürün diğer bir önemli kullanım alanı, aşınmaya dayanıklı makine parçalarının üretimidir. Örneğin; kumlama ve su-jeti ile kesmede kullanılan nozullardır (Geçkinli, 1992).

Bor karbür; refrakter endüstrisinde (antioksidan olarak), nükleer reaktörlerde (kontrol çubuklarında), radyasyon koruyucu duvarlarında, lepleme sanayinde (aşındırıcı olarak), tel haddelerinde (kılavuz olarak), ekstrüzyon kalıplarında, metal matrisli kompozitlerde, düşük yoğunluklu sermetlerde, alüminyum matrisli kompozitlerde, katı füze yakıtlarında, yüzey borlama reaktiflerinde ve diğer borürlerin üretiminde kullanılmaktadır.

Bor karbür, zırh yapımında yüksek sertlik, mukavemet ve düşük yoğunluğa sahip olmasından dolayı zırh malzemesi olarak kullanılır. Bor karbür esaslı bir zırh sisteminin geleneksel sistemlere oranla %20 oranla daha hafif olması günümüz tank ve helikopterlerinde daha kolay hareket ve manevra yeteneği sağlar (Pierson, 1996).

Bor atom çekirdeği, nötronlara karşı oldukça duyarlı olup, onları çok fazla yutabilme niteliğine sahip olduğundan, özellikle nükleer santrallerde kontrol malzemesi olarak kullanılmaktadır (Erdoğan, 2005).

Nükleer uygulamalarda, borun nötron soğurma gücünün çok yüksek olması sebebi ile atom reaktörlerinde borlu çelikler, bor karbürler ve titan-bor alaşımları kullanılmaktadır.

Reaktör aksamaları, nötron soğurucular, reaktör kontrol çubukları, nükleer kazalarda güvenlik amaçlı ve nükleer atık depolayıcı olarak kullanılmaktadır. Bor karbürün kullanım

alanları kısaca, yüksek sertlikte aşındırıcılar, refrakter, zırh, nötron soğurucu, kompozitler ve katı yakıtlardır.

3.11. XRD (X-ışınları Difraksiyonu) Karakterizasyonu

X-Işınları Difraksiyonu (XRD) ile faz yapısı incelenir. Bir malzemede bulunan fazları tespit eder. Bir hedef üzerine gönderilen X-ışınları kısmen difrakte olur, kısmen geçer, kısmende absorbe olur. Hedef maddenin X-ışınlarını absorbe etme yeteneği malzemenin atom numarasına bağlıdır ve genellikle atom numarası arttıkça absorpsiyon artar. En önemli farkı analiz sonucunda analiz sonucunda resim vermemesidir. X-ışınları şu analizlerde kullanılmaktadır;

- Spektrometrik veya difraktometrik malzeme analizi
- Röntgen yoluyla malzeme analizi (tahribatsız analiz)
- Tıbbi analizler
- Diğer malzeme analizleri
 - Faz diyagramlarının çıkarılmasında
 - Birim hücre boyutlarının belirlenmesinde
 - Tane boyutu ölçümünde

Kristal yapısı olan element ve bileşiklerin ne olduğunu tayin edebilmek için x-ışınları difraksiyon cihazı (XRD) kullanılmıştır. Elde edilen ürün öğütüldükten sonra oluşan fazların tespiti için XRD cihazında ışınlama karakterizasyonu yardımı ile tespit edilmiştir (Karabaş,2006).

3.12. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Karakterizasyonu

SEM (Scanning Electron Microscope) yani Taramalı Elektron Mikroskobu, çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla yüzeyin taranması prensibiyle çalışır. Manfred Von Ardenne öncülüğünde 1930'lı yıllarda geliştirilmiştir. En sık kullanıldığı biçimiyle, yüzeyden yayılan ikincil (secondary) elektronlarla yapılan ölçüm, özellikle yüzeyin engebeli (topografik) yapısıyla ilişkili bir görüntü oluşturur.

Elektron demeti kullanılır. Elektron demetlerinin λ 'sı ışığın λ 'sından daha çok küçük olduğundan ince ayrıntılara girebilmektedir. Voltaj arttıkça e^- demetinin şiddeti artar ve böylece daha ayrıntılı inceleme yapılır. SEM'in en önemli avantajları;

- İncelenen malzemenin yüksek büyüklükteki görüntüsünü verir.
- İncelenen malzemenin analizi yapılmaktadır.
- Görüntüleri 3 boyutlu olarak verir.
- Yüzeyi düzleştirilmemiş numuneler incelenebilir.

Sol-Jel yöntemi sonucu elde edilen ürünler öğütülmüş tozlar porselen bir kroze içerisinde numune tutucuya yerleştirilerek ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. Kroze kap seramik özelliğinden dolayı elektron iletimi kolaylaştırmıştır.

Numune hazırlama aşamasından sonra üretilen ürünün şeklinin ve boyutunun gözlenmesi için SEM (Scanning Electron Microscope)'ta inceleme yapılmıştır (Karabaş,2006).

3.13. FTIR (Fourier Dönüşüm Kızılötesi) Spektroskopisi Karakterizasyonu

Bir Fourier transformasyonu (matematiksel metot) uygulanarak veriyi zaman alanından frekans alanına aktarır. Veri değişik frekanslarda oluşan absorpsiyonlar grafiğe dökülür.

Bu yöntem ile, moleküler bağ karakterizasyonu yapılarak; katı, sıvı, gaz veya çözelti halindeki organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar, iki bileşiğin aynı olup olmadığı, yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri ve yapının aromatik yada alifatik olup olmadığı belirlenebilir. Ayrıca biyokimyasal olarak; karbonhidrat, fosfolipit, aminoasit ve proteinlerin yapı analizlerinde belirleyicidir. Bir Fourier transformasyonu (matematiksel metot) uygulanarak veriyi zaman alanından frekans alanına aktarır. Veri değişik frekanslarda oluşan absorpsiyonlar grafiğe dökülür.

Fourier dönüşümü modern bilgisayarlar ile kolaylıkla çözülebilen rutin işlemler haline getirilmiştir. Çoklu cihazların çoğunda sinyal çözme işlemi "Fourier transform" a dayanır ve bu nedenle Fourier transform cihazlar denir. Fourier transform aletleri sadece optik spektroskopiyi sınırlandırılmaz. Nükleer magnetik rezonans, kütle ve mikrodalga spektroskopileri ve ayrıca bazı elektro analitik ölçmeler için de kullanılır (Karabaş,2006).

3.14 EDX (Yüksek Enerji Dispersif X-ışını) Analizi Karakterizasyonu

Numunenin yüzeyine yüksek enerjili elektronlar çarptığında bu çarpışmalardan dolayı, numune yüzeyinden bazı elektronlar kopar. Eğer bu elektronlar içteki (çekirdeğe yakın) orbitallerden koparılmışlarsa atomlar kararlılıklarını kaybederler. Tekrar karalı hale gelebilmek için dış orbitallerdeki elektronlar iç orbitallerdeki boşlukları doldururlar. Dış orbitallerdeki elektronların enerjileri iç orbitallerdeki elektronların enerjilerinden daha yüksek olduğu için, dış orbital elektronları iç orbitalleri doldururken belli bir miktar enerji kaybetmek zorundadırlar.

Bu kaybedilen enerji X-ışını şeklinde ortaya çıkar. Ortaya çıkan X-ışınlarının enerjisi ve dalga boyu sadece atomla ilgili olmayıp o atomun alışverişte bulunan orbitalleri ile ilgili karakteristik bir özelliktir. Ortaya çıkan X-ışınlarının enerjisi ve dalgaboyu sadece atomla ilgili olmayıp o atomun alışverişte bulunan orbitalleri ile ilgili karakteristik bir özelliktir. Numune içindeki elementlerin yüzdeleri, elementlerin piklerinin altındaki alanlarla orantılıdır. Piklerdeki büyüklük numunede bulunan numune yapısındaki oranını ifade eder (Karabaş,2006).

4. SOL-JEL YÖNTEMİ VE PROSESLERİ

4.1. Sol-Jel Yönteminin Tarihçesi

Sol – jel yöntemi seramik üretiminde kullanılan kimyasal bir prosestir. İlk olarak 1800’lerde Ebelman ve Graham’ın çalışması ile keşfedilmiştir. 1930’lardan itibaren sol jel yaygın olarak çalışılmaya başlanmış ve 1938’de Almanya’da sol jel prosesi ile ilgili ilk patent alınmıştır. 1943’de Jenaer Glas Werk Sol – jel yöntemiyle oksit kaplamalar yapmıştır. 1970’lerde oda sıcaklığında cam oluşumu başarıldığında yeniden ilgi çekmiştir.

Sol – jel yöntemi bir süspansiyonun jelleşebildiği tüm sistemleri içermektedir. Sol jel yönteminde ileri teknoloji seramik üretiminde kullanılan malzemelerin mikron altı boyutta, saf reaktif ve düşük sıcaklıklarda sinterlenebilir olması istenmektedir. Sol jel yöntemi ile nano boyutlu seramik tozu sentezi, ince film seramik kaplamalar, seramik esaslı malzemeler ve fiberler üretilebilir (Karabaş, 2006).

4.2. Sol-Jel Yöntemi

Sol – jel yöntemi daha çok oksit jellere odaklanmıştır. Bu prosesde, bir veya birkaç bileşimin Sol(veya jel) yapıcı özelliğine sahip olması gerekmektedir.

Sol, sıvı içerisinde kolloidal katı taneciklerinin kararlı bir süspansiyonudur. Bu katı tanecikleri, yerçekiminden daha büyük dispersiyon kuvvetlerinden sorumlu olduğunda yeterince küçük olmalıdır.

Kolloid, kolloidal olarak tanımlanan tanecikler gözle görülemeyecek kadar küçük 500 nano μm (1 nano $\mu\text{m} = 10^{-9} \mu\text{m}$) ve daha altındaki boyutlara sahip taneciklerdir. Bu tanecikler normal optik mikroskopla görülemezler. Çünkü maksimum boyutları ışığın dalga boyuna eşittir.

Jel; kolloidal parçacıkların çöktürülmesiyle elde edilen ve bol miktarda su içeren çökeklere denir. Jel, katı ve sıvı faz arasında bir ara fazdır.

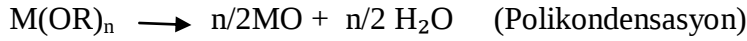
Empürilerin dikkatlice kontrol edildiği belirli bileşimlerde Sol (veya jel) yapıların eldesi için başlıca iki yöntem mevcuttur. Bu yöntemler;

a) İlk yöntem (Metalik Tuzlar), hammaddelerin koloidal partiküller halinde kullanılmasıdır. Örneğin; tabii kolloidal olarak bilinen kil gibi. Benzer yöntem, inorganik

bileşiklerin çözelti içerisinde hidroliz/çökeltme ile oksit kolloidal halinde sentezidir. Bu reaksiyon silisik asit için çok iyi bilinmektedir. Fakat vanadik asit ve fosfatlarda aynı özelliği göstermektedir. Tüm bu malzemeler kil mineraline benzerdir. Öyle ki; sol ve jel oluşumu asidik karakterdedir. Hidroliz ve çözünürlüğün fonksiyonu olarak elementler, bazik, amfoterik ve kondense olabilen iyonlar olarak üç gruba ayrılır. Aynı element için çözünürlük pH'a bağlıdır. Sol'dan jele geçiş belli bir konsantrasyon ve pH değerinde tersinir olabilmektedir.

b) İkinci yöntem (Alkoksitler), metalik veya non-metalik alkoksitlerin veya çeşitli alkoksit veya metal-organik bileşiklerin, genellikle alkol veya hegzan çözeltisinde, hidroliz/polikondensasyon sonucu polimerize bir yapıya dönüşmesine dayanır.

Hidroliz/Polikondensasyon mekanizması;



Burada $M(OR)$ metal alkoksit, R, Alkil grubunu, M, n valansına sahip metali göstermektedir. N, genellikle 3 veya 4'tür. Metal alkoksitleri içeren reaksiyon birkaç aşamada gerçekleşir. (OR) grupları (OH) grubu haline gelir ve neticede zincir yapılı veya 3 boyutlu polimerler teşekkül eder. Hidroliz hızı, çözeltinin sıcaklığına, pH'ına ve başlangıç malzemelerinin konsantrasyonuna bağlıdır. Tüm bu parametreler, nihai aşama olan polikondensasyona etki eder. Bu aşamada, jel oluşur ve oksit, iki metal iyonunun hidrojen köprüsü ile bağlanması ile oluşur. Nihai ürün, monolitik, ince film veya toz halinde kurutulur, sonra densifikasyon için sinterlenir (Geçkinli,1991).

4.3. Sol-Jel Yönteminin Basamakları

Sol – jel yöntemi dört basamakta gerçekleşir. Bunlar;

1. Alkoksit Hidrolizi
2. Peptidleşme ve Polimerizasyon
3. Jel Eldesi
4. Kalsinasyon/Sinterleme

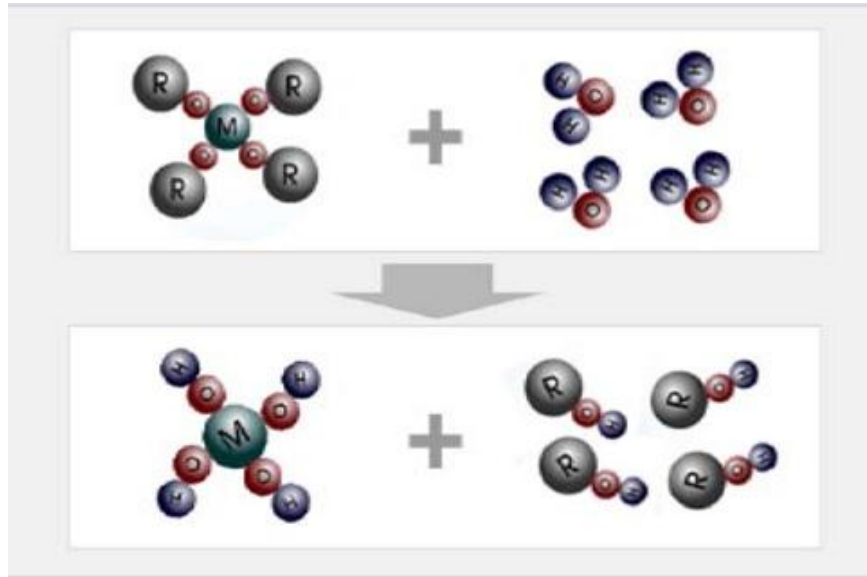
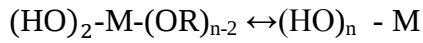
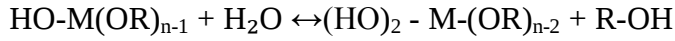
4.3.1. Alkoksit Hidrolizi

Alkoksit hidrolizinin hızını etkileyen faktörler;

- Su miktarı
- Katalizör tipi
- Çözücü derişimi
- Sıcaklık

Optimum molar su/alkoksit oranı 100'dür. Böylece alkoksit tanecikleri, bol su içinde birbirleri arasındaki mesafeyi açabilirler. Asit katalizörler, polimerleri hafif bağlarla bağlarken, baz katalizörler kuvvetli bağlarla bağlarlar. Distilesu ile sıcak ortamda (80°C'den az) çalışıldığında daha kararlı bir Kolloid yapı oluşturur (Evcin, 2010).

Şekil 4.1.'de hidrolizin oluşumu gösterilmiştir. Hidroliz reaksiyonu şu basamaklardan oluşur;



Şekil 4.1. Hidrolizin oluşumu

4.3.2. Peptidleşme ve Polimerizasyon

Peptidleşme; çökeltilerin bir çözücü etkisiyle dağıtılmasıdır. Bu çökeltilerin dağıtılmasıyla bir sol hazırlanmış olur. Peptidleşmede kullanılan en uygun maddeler, elektrolitlerdir. Elektrolitler, taneciklere belli bir yük verirler. Yüklemenin gerekliliğinin nedeni, koloidal taneciklerin ancak yüklü oldukları zaman kararlı halde bulunabilmeleridir.

Bir çözelti, negatif yüklü bir koloidal çözelti oluşturuyorsa, OH⁻ iyonları ile (bazlarla), pozitif yüklü bir koloidal çözelti oluşturuyorsa, H⁺ iyonları ile (asitlerle) peptidleştirilirler. Ekleniecek asit miktarı ortamın pH değeri ile ayarlanır.

Çözeltiye verilen elektrolit gereğinden az veya çok olursa, peptidleşme meydana gelmez. Yüksek derişimdeki elektrolit, taneleri yüksüz bırakarak peptidleşmeyi önler. Az miktarda kullanıldığında ise verdiği yük de yeterli olmayacağından çökelti durumu devam eder. Tablo 4.1.'de peptidleşmede kullanılan asitler verilmiştir.

Tablo 4.1. Peptidleşmede Kullanılan Asitleri

Nitrik	HNO ₃	Berrak Sol
Hidroklorik	HCl	Berrak Sol
Perklorik	HClO ₃	Berrak Sol
Hidroflorik	HF	Peptidleşmemiş
İodik	HI	Peptidleşmemiş
Sülfürik	H ₂ SO ₄	Peptidleşmemiş
Fosforik	H ₃ PO ₄	Peptidleşmemiş
Borik	H ₃ BO ₄	Peptidleşmemiş
Asedik	CH ₃ COOH	Berrak Sol
Triklorasetik	CCl ₃ COOH	Berrak Sol
Monoklorasetik	CH ₂ ClCOOH	Bulutlaşmamış
Formik	HCOOH	Bulutlaşmamış
Oksalit	H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O	Peptidleşmemiş
Fitalik	C ₈ H ₄ O ₃	Peptidleşmemiş
Sitrik	H ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·H ₂ O	Peptidleşmemiş
Karbolik	C ₈ H ₃ OH	Peptidleşmemiş

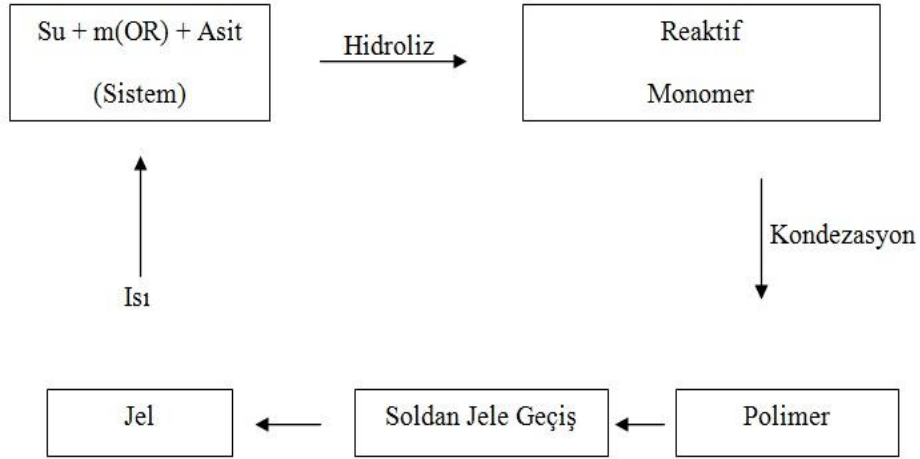
4.3.3. Jeller

Jel genel olarak iki bileşenden oluşur. Bunlar;

- Katı
- Sıvı

Jel, sıvısı çok olan katı ve sıvı fazlar arası bir sistemdir. Jelleşme olayı, kolloidal taneciklerin şekilleriyle yakından ilgilidir. Jeli oluşturan moleküller birbirine zayıf veya kuvvetli bağlarla bağlanarak, aralarındaki boşluklarda sıvı bulunan iskelet şeklinde dokular oluştururlar (Evcin, 2010).

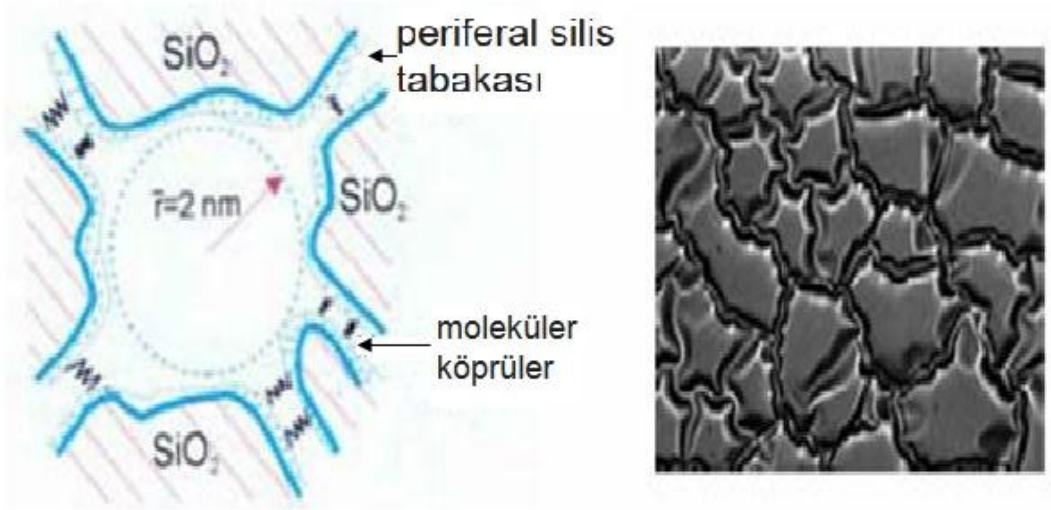
Şekil 4.2.'de jelleşme mekanizması gösterilmiştir.



Şekil 4.2. Jelleşme Mekanizması

Jel oluşumunun en önemli adımı, bu jelin çatlak oluşumuna imkân vermeden kurutulmasıdır. Jellerde kurutma, çözücünün (alkol, su) fazlalığının giderilmesidir. Kurutmada jel büzülür ve meydana gelen katı yüksek miktarda gözeneklilik içerir. Bu katıya xerogel denir (Segal, 1994).

Şekil 4.3.'te jelin yapısı gösterilmiştir.



Şekil 4.3. Jelin Yapısı

4.3.4. Kalsinasyon/Sinterleme

Kurutma sırasında meydana gelen kırılmalar kapiler kuvvetlerden doğar. Jeldeki gözenek çapların nanometre boyutunda ise, içerdikleri sıvının hidrostatik basıncı çok yüksek olacaktır. Buna göre küçük gözeneklere sahip jeller daha çabuk kırılacaktır. Bunu önlemek için çok yavaş kurutma yapılarak, meydana gelecek gerilmeler giderilebilir. Jelin gözenek boyutu artırılıp muhtemel kuvvetler azaltılabilir.

4.4. Sol – Jel Yönteminin Avantajları ve Dezavantajları

Sol-Jel yönteminin geniş bir kullanım alanı vardır. Seramik üretiminde kullanılan bir prosestir. Sol-Jel yöntemi bir süspansiyonun jelleşebildiği bütün sistemleri içerir. İleri teknoloji seramik üretiminde hammaddelerin mikron altı boyutta saf, reaktif ve düşük sıcaklıklarda sinterlenebilir özelliklerde olması gerekir. Sol-Jel yöntemi ile nano boyutlarda seramik tozu sentezi, ince film seramik kaplamalar, seramik esaslı malzemeler ve fiberlerin üretiminde kullanılan bir yöntemdir.

4.4.1. Sol – jel Yönteminin Avantajları

- Yöntemin kimyasal yönü kontrol edilebilir.
- Hammaddelere kıyasla, daha iyi homojenlik sağlanır.

- Toz boyutu mikronun altında elde edilir.
- Üretim için düşük sıcaklık, daha az enerji tasarrufu sağlar, uçma kayıpları en aza iner, bulunduğu kapla reaksiyonu önler.
- Yeni malzemeler ve özellikler elde etmek mümkündür.
- İnce filmler gibi özel mamullere müsaittir.
- Hava kirliliğine neden olmaz.
- Yüksek yüzey alanı ve serbest enerjiye sahip katıların daha düşük sıcaklıkta sinterlenmesini sağlamaktadır.
- Metal-alkoksit solüsyonlarının kullanımı ile fiber üretimini sağlar. (SiO_2 , ZrO_2 , - SiO_2 , Na_2O - Zr-SiO_2 sistemleri gibi)
- Sıvı fazdan soğutma ile elde edilemeyen amorf yapıdaki katı cam malzemelerin üretimini sağlar. CaO-SiO_2 , SrO-SiO_2 , TiO_2 - SnO_2 , SiO_2 , $2\text{-Al}_2\text{O}_3$ sistemleri örnek verilebilir.
- Cam üzerinde ince SiO_2 ve TiO_2 (1 μm küçük) kaplamaların üretimine imkân vermektedir.
- Çok az miktarda ikinci fazların ana faz içinde homojen dağılması sağlanabilir (%0,3 TiO_2 - SnO_2 sistemi gibi) (URL-2).

4.4.2. Sol-Jel Yönteminin Dezavantajları

- Bu yöntem üretilen tozların maliyeti yüksektir.
- Proses esnasında büzülme miktarı yüksektir.
- İnce gözenekler yapıda yer alabilir.
- Yapıda kalıntı hidroksil yer alabilir.
- Yapıda kalıntı karbon yer alabilir.
- Organik çözeltiler sağlığa zararlıdır.

4.5. Sol-Jel Yönteminin Kullanım Alanları

- Aşınmaya dayanıklı kaplamaların yapılması
- Optik amaçlı kaplamalar (Örneğin; yansımaya özelliği olmayan TiO_2 - SiO_2 kaplaması, lenslerde ve benzeri uygulamalarda)

- Fiber optiklerde
- Yüksek mukavemetli fiber üretimi (Na_2O - ZrO_2 - SiO_2 fiberleri gibi)
- Elektronik ve manyetik malzemelerin üretiminde (V_2O_5 , WO_3 , Fe_2O_3 gibi)

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Deneyin Amacı

B₄C(bor karbür) üretimi için birçok yöntem kullanılmaktadır. Bunlardan biride Sol-Jel yöntemidir. Çalışmada nanoyapılı mikron altı B₄C üretmek amacıyla Sol-Jel yöntemi kullanılmıştır. Başlangıç hammaddeleri olarak borik asit, PVA (Polivinil alkol), saf su kullanılmış ve karbon kaynağının (PVA) 800,1400°C'deki sıcaklıklarda atmosfer kontrolsüz olarak, 1550°C'de atmosfer kontrollü reaksiyona sokulması sonucu B₄C tozları elde edilmesi üzerine bir çalışma yapılmıştır.

Bu çalışmada B₄C, PVA karbon kaynağından yola çıkarak düşük sıcaklıklarda üretilmesinin mümkün olup olmadığı araştırılmıştır.

B₄C kristalinin oluşumu için Sol-Jel yöntemiyle 800,1400 ve 1550°C gibi üç farklı sıcaklıkta işlem yapılmıştır. Bu bağlamda elde edilen tozların 800,1400 ve 1550°C'deki farklı sıcaklıklarda Sol-Jel yöntemi ile bor karbür oluşumu incelenmiştir. Buna bağlı olarak üretilen tozların faz yapısı, X-ışınları difraksiyonu (XRD), mikro yapısı ise Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile karakterize edilmiştir.

5.2. Deney Numunesinin Hazırlanması

Dağılımı 1,9285 gr PVA (Polivinil alkol) ile 1,571 gr olan borik asit bileşenleri hassas terazi yardımı ile ölçüldükten sonra öncelikle PVA (C₂H₄O)_n 35 ml saf damıtılmış su içerisinde 30 dakika 500 dönüş hızında çözünmüştür.

Daha sonra borik asitte 35 ml saf damıtılmış su içerisinde 500 dönüş hızında çözünmüştür. Yani iki solüsyonda 80°C'de 35 ml saf su içerisinde her birini 30 dakika 500 dönüş hızında sürekli olarak balık miknatısı yardımı ile karıştırıldı.

Borik asit solüsyonu sıcak durumdaki PVA solüsyonuna eklenmiştir. Borik asit çözeltisi karışmakta olan PVA çözeltisine ilave edilmiş ve çözelti içerisinde oluşan jel faz ayrılmıştır. Şekil 5.1.'de görünen beyaz bulanık ve rubbery malzeme haline gelmiştir



Şekil 5.1. Beyaz Bulanık ve Rubbery Jel

Elde edilen karışım 120°C’de 6 saat boyunca 500 dönüş hızında tekrar karıştırıldı. 120°C’de fırın içerisinde kurutulmuştur. Kurutulan numune toz haline getirilmiştir. Şekil 5.2.’de B₄C’nin 800°C’deki görünümü verilmiştir.



Şekil 5.2. B₄C’nin 800°C’deki Görümü

Daha sonra elde edilen karışım grafit potada 800°C’de 2 saat yüksek sıcaklık fırınında kurutuldu. Grafit pota karbon geçirgenliği yüksek, ana hammadde grafit olduğundan pota içinde ısıtılma tabi tutulan malzemenin fiziksel ve kimyasal özelliklerini korur. İyi ısıl iletkenlik, yüksek ısı, yüksek sıcaklıklarda kullanılan grafit pota korozyon direnci yüksek ve mükemmel kimyasal stabiliteye sahiptir. Bu nedenle metalürji,

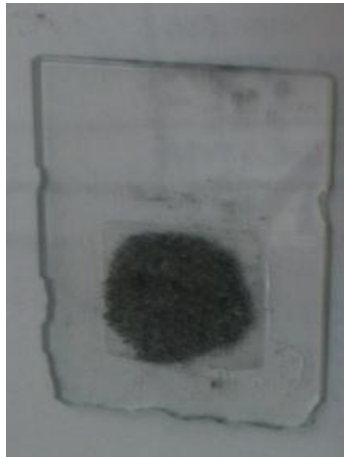
mekanik, kimyasal ve diğ er sanayi sektörlerinde yaygın eritme ve demir dışı metallerin eritmesinde kullanılır (URL-5) .

800 C’de şekil 5.3.’de görülen Proterm marka kül fırını yapılan ısıl işlem sonrası elde edilen numune halkalı öğütücüde şekil 5.4.’teki gibi siyah toz haline getirilmiştir.



şekil 5.3. Proterm Marka Kül Fırını

Proterm marka k l fırınındaki ısıl işlem parametreleri ise 10 C/dk hızlı ile ısınan yüksek sıcaklık fırını 1 saat beklendi. Soğuma süresi olarak ta aynı 10 C/dk hızlı ile soğutulmuştur. 1400 C’ye ulaşması yaklaşık 2,5 saat sürmüştür. 1 saat 1400 C’de beklendikten sonra B₄C tozları oda sıcaklığına (25 C’ye)düşünceye kadar 10 C/dk hızlı ile soğutulmuştur.

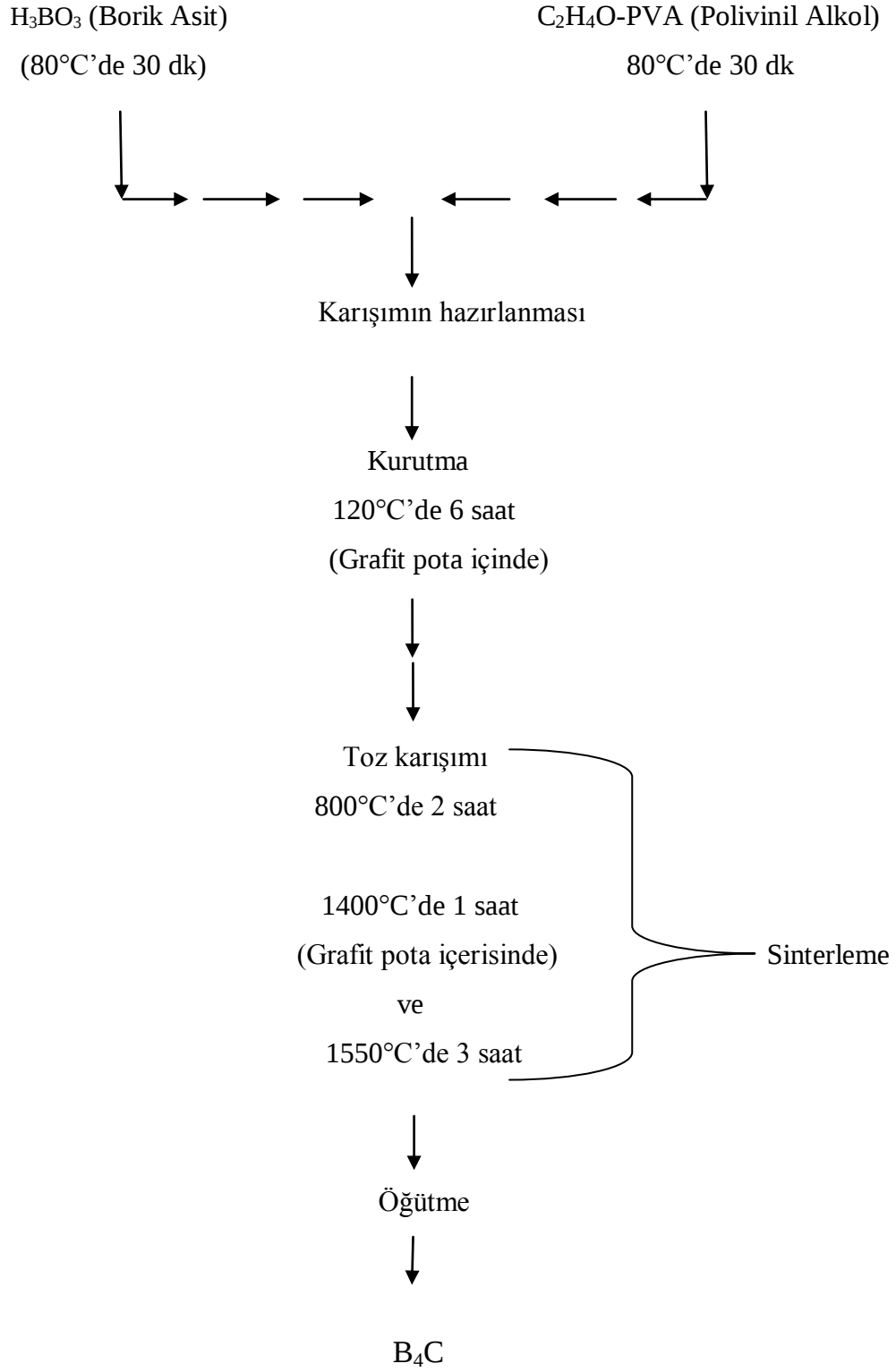


şekil 5.4. XRD Analizi İçin Hazırlanmış B₄C Numunesi

Öğütölmüş B_4C tozu Şekil 5.5.'te gösterilmiştir. 1400 ve 1550°C'de ısıt işlemler gören numune incelenmek için tekrar toz haline getirilmiştir. Bu işlemlde karbon kaynağı olarak PVA, bor kaynağı olarak borik asit kullanılmıştır. Burada mikron altı boyutta bor karbür tozu elde etmek amaçlanmıştır. Yapılan işlemin akış şeması genel olarak Şekil 5.6.'da gösterilmiştir.



Şekil 5.5. Öğütölmüş Toz B_4C



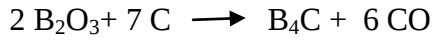
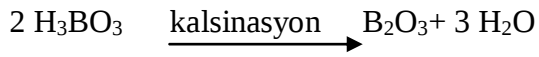
Şekil 5.6. B_4C Eldesinin Akım Şeması

Kurutma işlemi sırasında su ve benzeri istenmeyen organik yapılarının uzaklaştırılmak istenmiştir. Bu üretimdeki numunenin 10°C/dk ile çıkılmış ve numune için 1 saat beklenmiştir. Toz karışımının kompozisyonu Tablo 5.1.'de verilmiştir.

Tablo 5.1. Hazırlanan Toz Karışımının Kompozisyonu

Kompozisyon	Numune Kodu	B₂O₃ % Oranı	C % Oranı	Sinterleme Sıcaklığı	Sinterleme Süresi
Borik Asit+PVA	BP	%65	%35	1400°C	3 saat

İşlem esnasında borik asit H₃BO₃ parçalanarak bor karbür (B₄C) oluşumu;



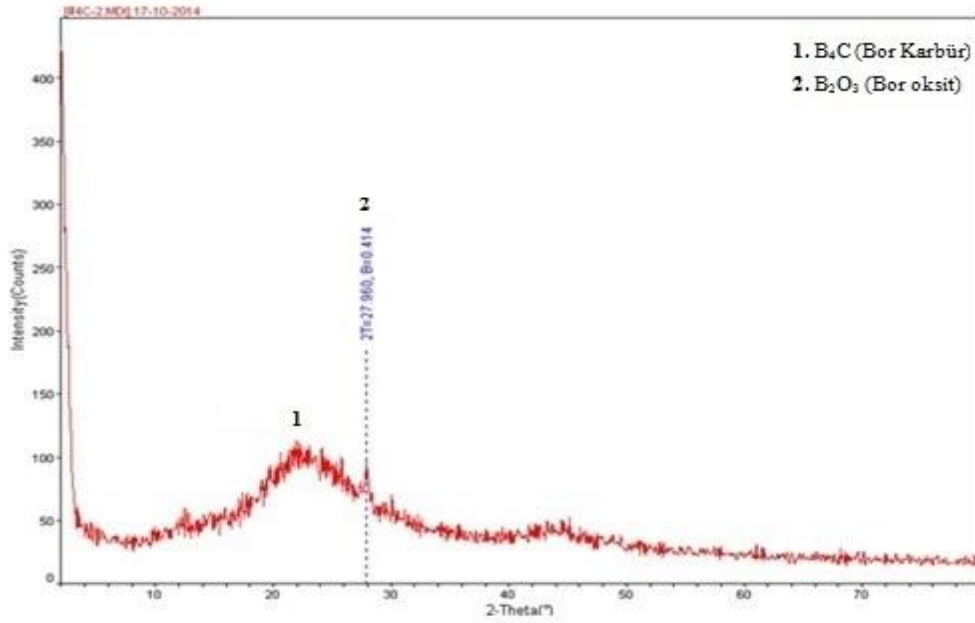
6. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

6.1. Faz Analizleri

Yapılan XRD analizleri farklı sıcaklıklarda (800, 1400 ve 1550°C'de) görüntüleri alınmıştır. Yapıdaki B_4C (Bor karbür), B_2O_3 ve B_4C türevlerinin(B_8C , $B_{10}C$ gibi) gösterilmiştir. Bu XRD analizi İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi XRD analiz laboratuvarlarında biriminde yapılan çalışma sonucunda elde edilmiştir. Kullanılan cihaz Rigaku Rad B-Dmax II bilgisayar kontrollü X-ışınları difraktometresi ile alınmıştır.

6.1.1. Numunenin 800°C'de Sinterleme Sonucundaki XRD Analizi

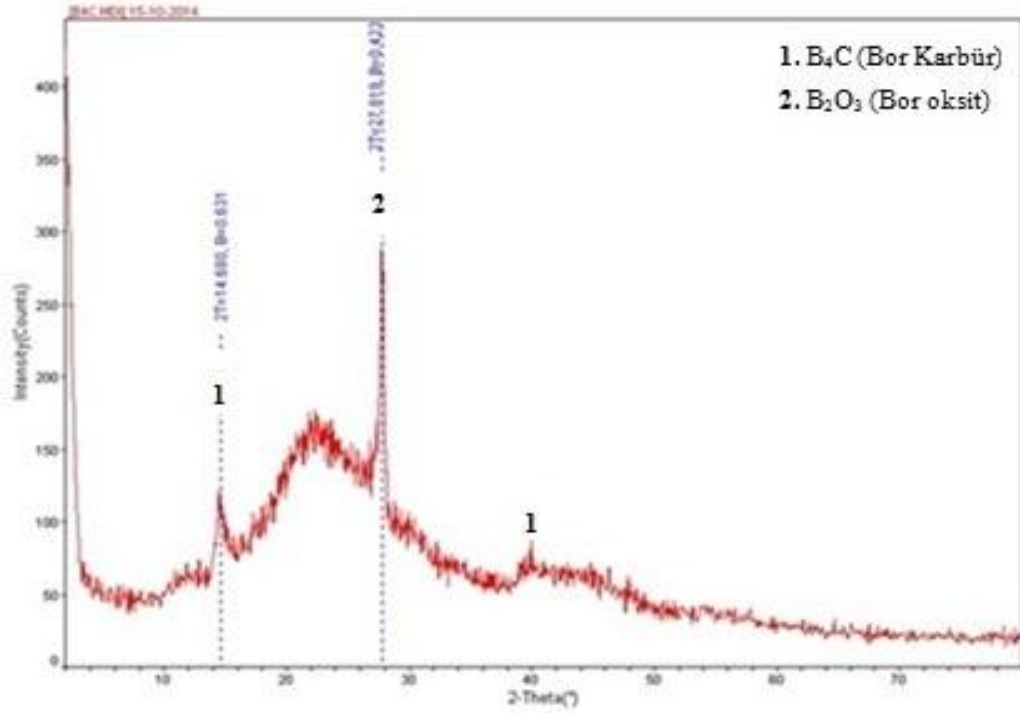
XRD sonuçlarına göre Borik asit için uygun olan pikler görülmektedir. Karbon kaynağı olarak PVA kullanılması sonucunda elde edilen ürünün XRD faz analizi Şekil 6.1.'de gösterilmiştir. 800°C'de 2 saat sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. XRD işleminin sonunda yapıda B_4C miktarının azlığı göze çarpmaktadır. B_4C piklerinin azlığı yapıda oluşması istenen ürün için gerekli sinterleme süresinin yetersiz kaldığını düşündürmektedir. Ayrıca B_4C pikinin boyundaki düşüklük sinterleme sürecinin az olması ve sıcaklığın yetersiz kaldığındandır.



Şekil 6.1. Numunenin 800°C'de XRD Analizi

6.1.2. Numunenin 1400°C'de Sinterlemedeki XRD Analizi

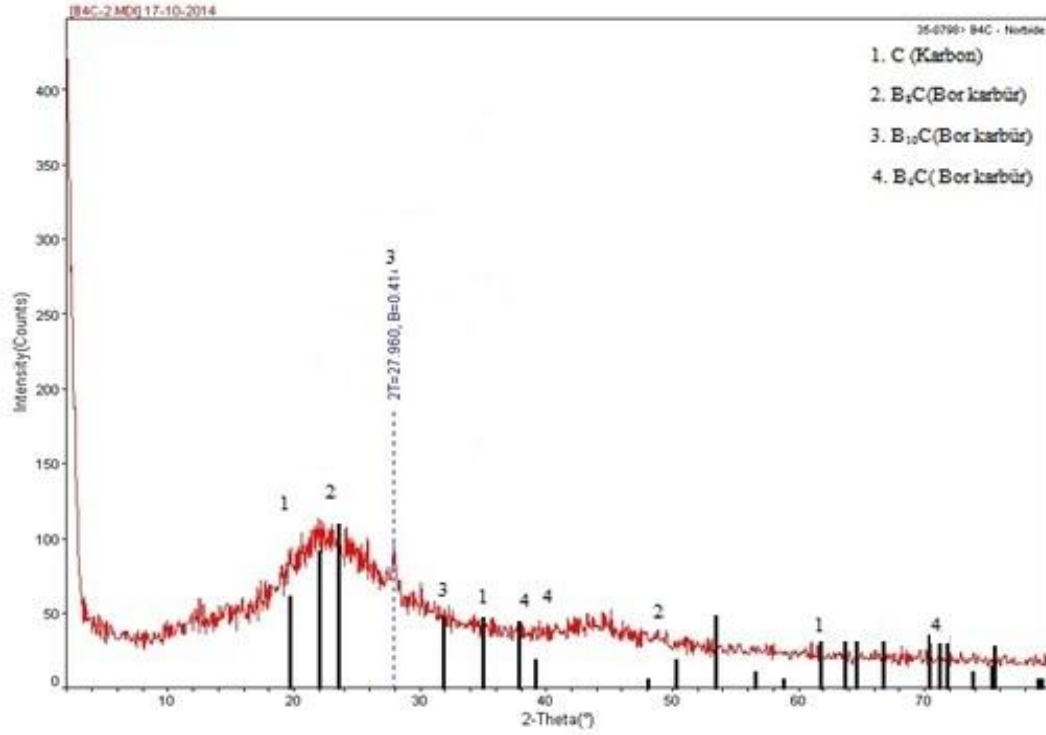
PVA(Polivinil alkol) ile borik asit bileşenleri 800°C de sinterleme işleminde elde edilen siyah toz B₄C (Bor Karbür) tekrar 1400°C'de daha yüksek bir sıcaklıkta prolize uğratılarak yapıdaki B₄C piklerinin oranı 800°C'dekinden daha fazla olduğu görülmektedir fakat istenilen düzeyde değildir. Numune Şekil 6.2.'de görüldüğü gibi pik yapılarına bakıldığında diğerine göre daha fazla olduğu görülmektedir. Buna sebep olarak sıcaklığın artması gösterilebilir fakat bekleme süresi ve sıcaklık karbotermal dönüşüm için az olmasından dolayı istenilen düzeyde B₄C(Bor Karbür) elde edilememiştir. Bor oksit piklerinin varlığı da Sol-Jel yönteminin istenilen düzeye gelemediğine kanıt olarak sunulabilir. Faz analizinde görünen piklerin varlığına ve şiddetine bakıldığında B₄C(Bor Karbür) oluşumu için 1400°C'nin yetersiz bir sıcaklık olarak kaldığı ve sıcaklığın 1550-1500°C ve üzeri B₄C oluşumuna daha uygun bir sıcaklık olduğu düşünülmektedir. Faz analizinde görüldüğü üzere pik şiddetinin az olması C (Karbon) ve B₂O₃ (Borik asit) varlığı tam olarak B₄C oluşumunun gerçekleşmediğini göstermektedir.



Şekil 6.2. Numunenin 1400°C’de XRD Analizi

6.1.3. Numunenin 800°C’deki XRD Analizi ile B₄C’ün XRD Analizinin Karşılaştırması

Şekil 6.3.’te karbon kaynağı olarak Borik Asit kullanılmış ve bu numune 1400°C’de açık atmosferli yüksek sıcaklık fırını kullanılarak 10°C/dk ile bu sıcaklığa çıkılmış ve numune için bu sıcaklıkta 1 saat beklendikten sonra yine 10°C/dk ile soğutulmuştur. Bunun sonucunda oluşan fazda B₄C olduğu görülmektedir fakat istenilen düzeyde bir B₄C elde edilememiştir. Daha çok Bor kaynaklı bileşiklerin C₁₀(Karbon), B₈C(Bor Karbür), B₁₀C(bor karbür), B₂O₃(bor oksit)) elde edilmiştir. Yapıdaki B₄C miktarı istenilen düzeye gelebilmesi için sıcaklığın ve sinterleme süresi için parametre değişiklikleri gerekmektedir. 1400°C’ye maruz bırakılan numunenin XRD sonuçları Şekil 6.3.’te görüldüğü gibidir.

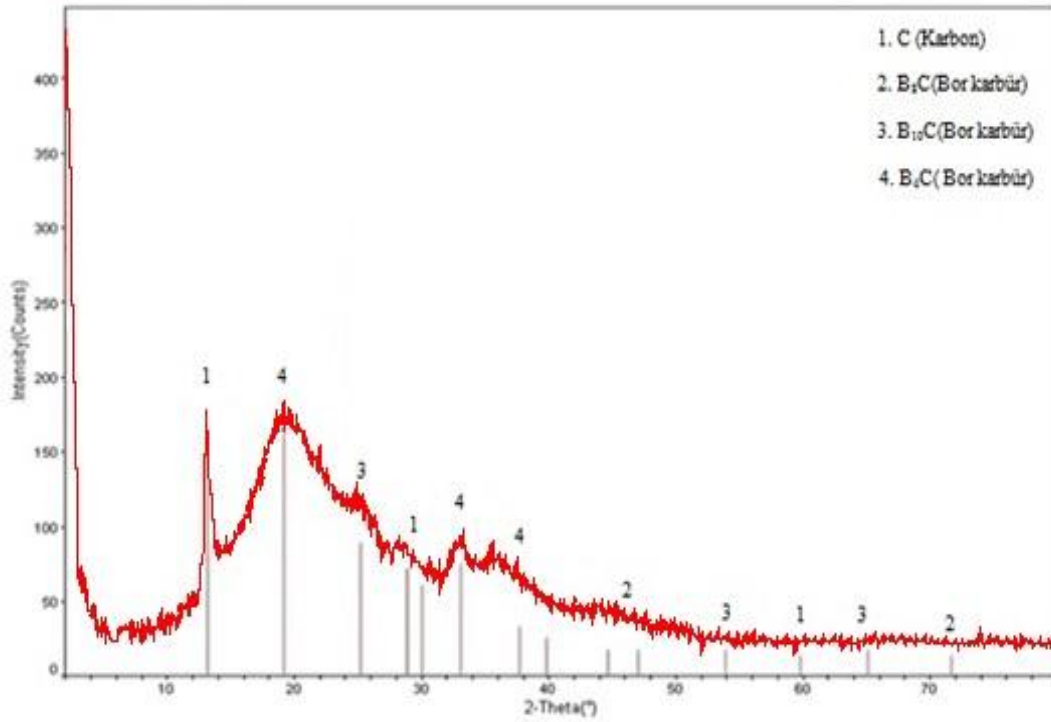


Şekil 6.3. Numunenin 800°C'deki XRD Analizi ile B₄C'ün XRD Analizinin Karşılaştırması

6.1.4. Numunenin 1550°C'de Sinterlemedeki XRD Analizi

Şekil 6.1.4.'te Borik asit ile PVA karışımı doğru oranlarda karıştırılıp 800°C'de kalsine edilmiş daha sonra 1400°C'de sinterleme işlemine tabi tutulmuş fakat yapıdaki bor oksit bor karbür oluşmasını engelmıştır. Yeterli karbotermal dönüşüm olmadığından sıcaklık parametreleri ve sinterleme süresinde değişiklik yapılarak sıcaklık değeri 1550°C'ye çıkarılınca ve sinterleme süresi ise 1 saatten 3 saate (Argon gazı atmosferinde) çıkarılınca yapıda istenen düzeyde bor karbür elde edilmiştir.

XRD sonuçlarında 1300°C'de daha çok B₄C türevlerinin (B₈C ve B₁₀C gibi) oluştuğu fakat 1550°C'de bu türevlerin daha az oluştuğu görülmektedir. Sıcaklık değerinin karbotermal indirge için yeterli olduğu, sinterleme süresi ve atmosfer kontrolünün gibi parametreler değiştiğinde yapıda B₄C piklerinin görülmesini sağlamıştır. 800 ve 1400°C'de yapılan sinterleme işlemlerinde elde edilen B₄C miktarı sıcaklığa bağlı olarak 1550°C'de daha belirgin miktarda arttığı görülmektedir.



Şekil 6.4. Numunenin 1550°C'deki XRD Analizi

6.2. Mikroyapı Analizi (SEM)

Mikroyapı analizi EDS alana SEM farklı sıcaklıklarda (800, 1400 ve 1550°C'de) görüntüleri alınmıştır. Yapıdaki bor, karbon ve oksijenin dağılım haritası gösterilmiştir. Bu EDS alana SEM haritaları ve görüntüleri Ondokuz Mayıs Üniversitesi KİTAM'nin (Karadeniz İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi Laboratuvarları) görüntüleme ve karakterizasyon biriminde yapılan çalışma sonucunda elde edilmiştir. Kullanılan cihaz Taramalı Elektron Mikroskobu JOEL marka JSM-7001F'dir.

6.2.1. Numunenin 800°C'de Sinterlemedeki SEM Görüntüsü

800°C'de x1000 büyütmede SEM görüntüsü Şekil 6.5'te verilmiştir. Yapıda B₄C'den daha çok B₂O₃ ve B₄C türevleri oluşmaya başlamıştır. Homojen bir bor karbür oluşumu yoktur daha çok yapıda bor oksit vardır buda sıcaklığın ve sinterleme süresinin yetersiz olduğunu göstermektedir.



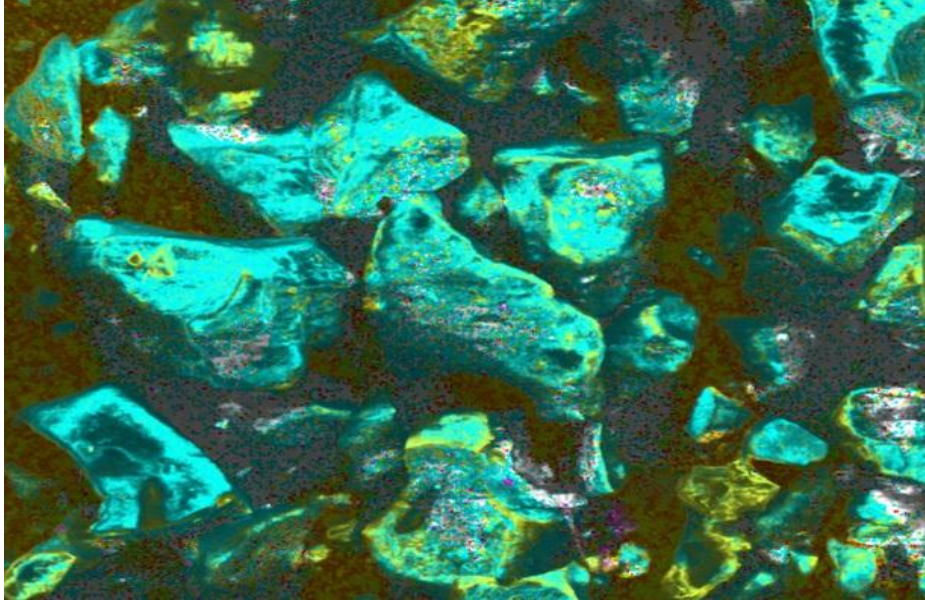
Şekil 6.5. 800°C’de B₄C Numunesinin x1000 Büyütmedeki SEM Görüntüsü

6.2.2. Numunenin 1400°C'de Sinterlemedeki SEM Görüntüleri

Karbon kaynağı olarak PVA(Polivinil alkol) kullanılmıştır. Sıcaklık 1400°C ve açık atmosferli yüksek sıcaklık fırını kullanılarak 10°C/dk ile bu sıcaklığa çıkılmış ve numune için bu sıcaklıkta 1 saat beklendikten sonra yine 10°C/dk ile soğutulmuştur. SEM görüntüleri, yapıda nano B₄C oluşumunun kayda değer bir eğilimli parçacıklar olduğu görülmektedir. Numunenin SEM analizi bize içyapıda karbonca zengin olan yapılar ve diğer element yapıları gözlemlenmiştir.

Bunlar; C₁₀(Karbon), Bor(B), Oksijen(O), Çinko(Zn), Bakır(Cu), Gümüş(Ag) gibi elementleri görülmektedir. Ag, Zn ve Cu numunenin inceleme aşamasında kullanılmış olup kullanılan Ag kullanılan gümüş pastadan, Zn ve Cu ise pirinç altlıktan dolayı yapıda mevcut olup % ağırlıkça hesaplamalarda ihmal edilmişlerdir. İncelemede elektrik iletkenliğini arttırmak amacıyla pirinç altlık ve Ag pasta ise numune tozunun uçmaması için kullanılmıştır.

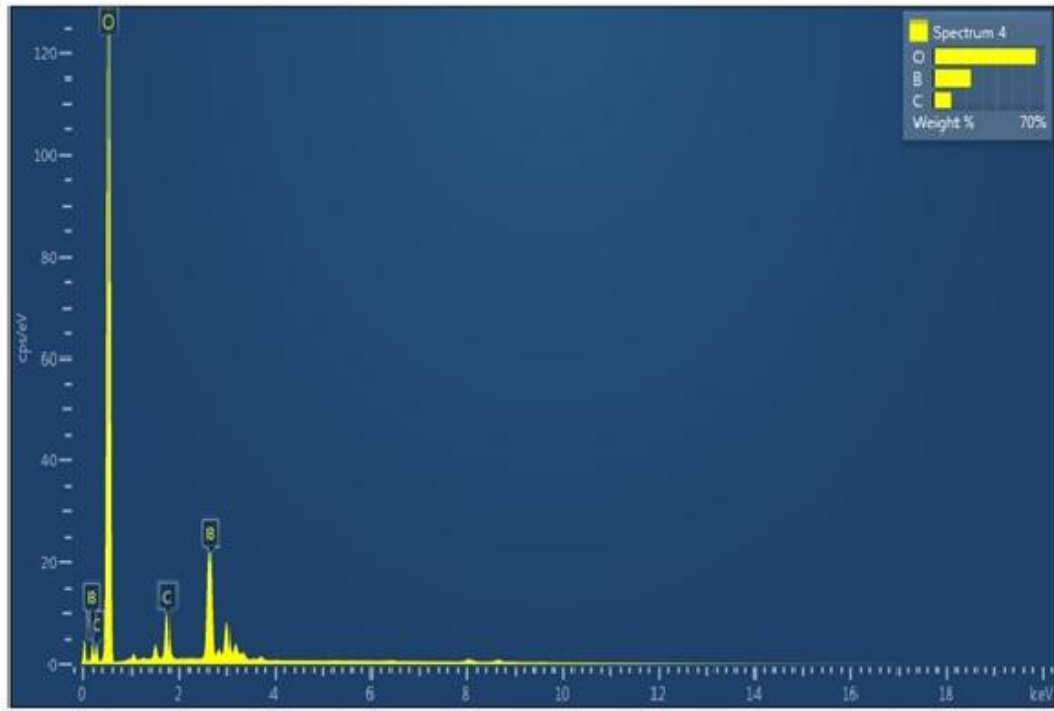
Şekil 6.6.’nın EDS analizi sonucunda yapıda B, O ve C elementleri görülmektedir. Yapıda Oksijen (O) miktarının fazla olduğu ve oksijen miktarı azaltılarak uygun yapıda B₄C üretiminin gerçekleşeceği düşünülmektedir.



Şekil 6.6. 1400°C’de B₄C Numunesindeki Elementlerin x2000 Büyütmedeki SEM Görüntüsü

Numunenin yapısında var olan yapılar dışında numunenin EDS alana uygulanan SEM görüntüleri alınırken numunenin hazırlığı esnasında altlık olarak çinko-bakır (Pirinç) altlık kullanılmıştır. Ayrıca toz halindeki bor karbür tozları cihaz içerisinde vakum esnasında dağılmaması için gümüş (Ag) pasta ve pirinç altlık kullanıldığı için yapıda beklenen yapılar haricinde çinko, bakır ve gümüşte tespit edilmiştir.

Şekil 6.7.’de görüldüğü gibi yapıda en çok oksijen vardır. Oksijen miktarının fazla olmasının sebebi açık atmosfer fırınında numunenin tavlama işlemlerinin yapılmasıdır. Oksijen miktarının azaltmak için kapalı atmosfer fırınında gaz ortamında piroliz (yakma) işlemiyle dengelenebilir.



Şekil 6.7. 1400°C’de B₄C Numunesinin EDS Analizi

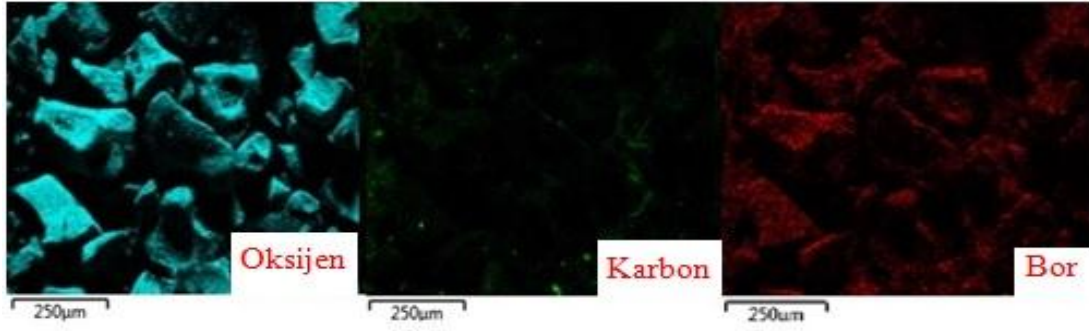
Tablo 6.1.’da görüldüğü gibi O oranı açık atmosfer fırınında yapılan ısıtıl işleminden dolayı olduğu, bu oran proliz (yakma) işlemi ile dengelenebilmektedir.

Tablo 6.1. 1400°C’de Numune Yapısında Oluşan Elementlerin Oransal Dağılımı

Çıkan Element	Görünür Konstrasyon	K oranı	Ağırlıkça %	Standart Etiket	Standart Faktörü
B	12.07	0.04853	23.60	BN	Evet
O	182.57	0.61438	65.16	B ₂ O ₃	Evet
C	3.80	0.03805	11,24	C Vit	Evet
Toplam:			100.00		

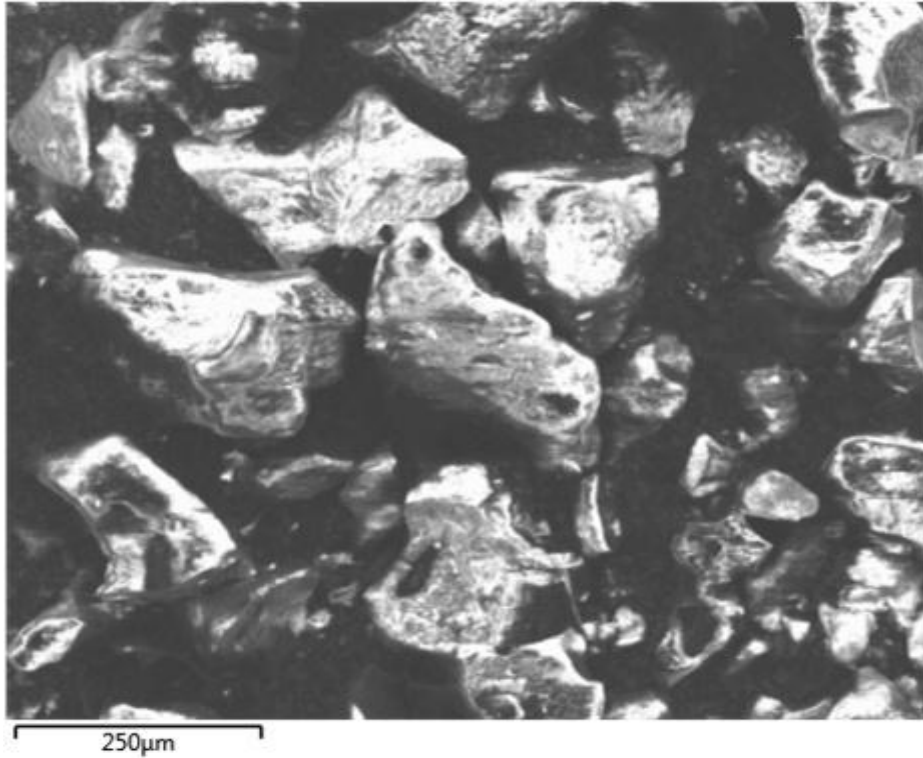
1400°C’deki EDS analizi sonucuna göre yapıda %65,16 oksijen, %11,24 karbon, %23,60 bor oranı mevcuttur. Bor karbür üretimi için B ve C oranlarının yeterli düzeyde olduğu fakat O miktarı fazla olduğu görülmektedir. x1000 büyütmede tane büyüklüğü ortalama 250 µm büyüklüğündedir.

Oransal dağılıma bakıldığında oksijen miktarının fazla olması bor oksidin indirgenmesi için yeterli olmadığını göstermektedir. Ayrıca oksijen miktarının fazlalığı redükleme için sinterleme süresinin yetersiz olduğu da düşünülmektedir. Şekil 6.8.’de Numunenin O-C-B yapıları gösterilmiştir.



Şekil 6.8. 1400°C’de B₄C Numunesindeki B-O-C'un Yapısı

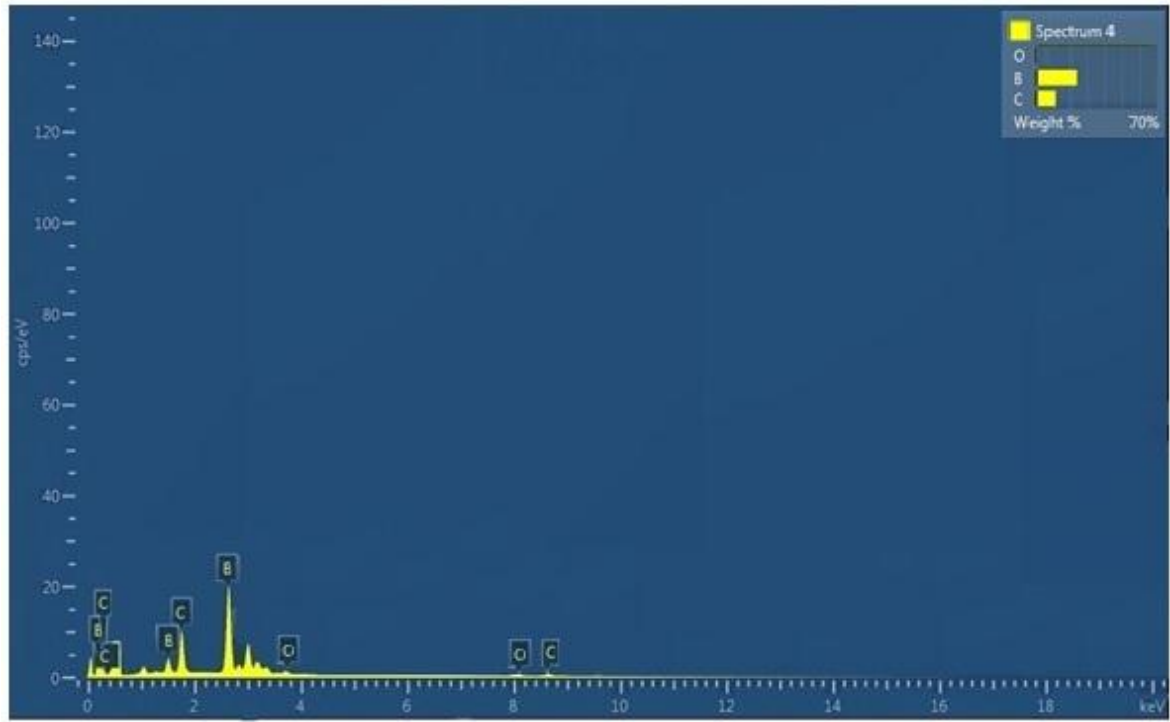
Yapıdaki yüzeyin genelinde düzgün şekilli tanecik yapısı görülmektedir. Yapıda bor (B) oranı karbon (C) oranından daha fazladır. İstenilen düzeyde B₄C oluşumunun gerçekleşmesi için sıcaklığın arttırılarak sıcaklığın ve bekleme süresinin 1 saatten 3 saate çıkarılmasının daha olumlu sonuçlar verebileceği düşünülmektedir.



Şekil 6.9. 1400°C’de B₄C Tanesinin 250µm Büyüklüğündeki Yapısı SEM Görüntüsü x2000

6.2.3. Numunenin 1550°C'de Sinterlemedeki SEM Görüntüleri

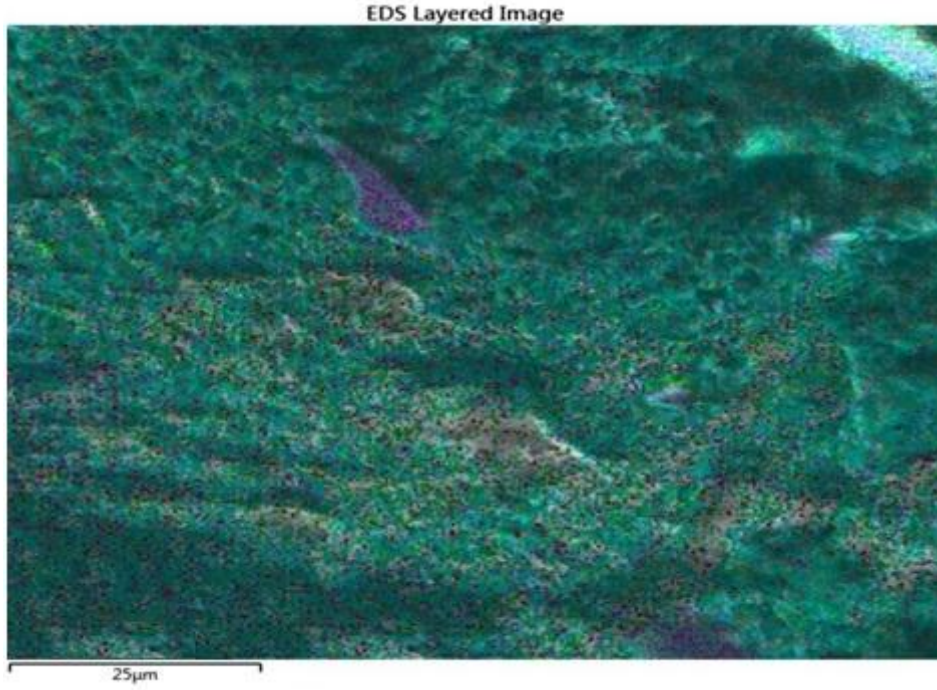
1550°C'deki EDS analizi sonucuna göre yapıdaki karbon kaynağı olarak PVA (Polivinil Alkol) kullanılmıştır. Bor kaynağı olarak ise borik asit kullanılmıştır. 1550°C'de akışkan argon atmosferinde 3 saat sinterlenmiştir. Şekil 6.10.'da görüldüğü gibi element dağılımı düzgün bir şekilde olup bor karbür yüzeyin tamamına dağılmıştır. Borca zengin bor karbür oluşumu tespit edilmiştir.



Şekil 6.10. 1550°C'de B₄C Numunesindeki Yapılarının EDS Analizi

Bu yapıda istenilen oranlarda B ve C elementlerinin varlığı saptanmıştır. Ayrıca oksijen miktarının yadsınacak düzeyde az olmasında karbotermal dönüşümün istenilen oranda gerçekleştiğini göstermektedir.

Şekil 6.11.'de 25 µm büyüklüğündeki parçasının yapısındaki elementlerin dağılımı verilmiştir. 1550°C'deki EDS analizi sonucuna göre yapıda %4.51 oksijen, %36.74 karbon, %58.75 bor oranı mevcuttur.



Şekil 6.11. 1550°C’deki 25 µm’de Numune Yapısında Oluşan Elementlerin SEM Görüntüsü x5000

Yapılan % hesaplamaları bor karbür üretimi için B ve C oranlarının yeterli düzeyde olduğu ve O miktarı yadsınacak düzeyde olduğu görülmektedir. Bu tane yapısının oluşması sıcaklığın artırılması sonucu 1400°C’ye oranla neredeyse benzer ve homojen partikül boyutlu (şekil ve boyutu) oluştuğunu göstermektedir.

Örnek Hesaplama:

%65 B₂O₃ ve %35 C olması için:

100 gr numune için: 65gr B₂O₃ ve 35 gr C gereklidir.

C₂H₄O Kimyasal formülüne sahip PVA (Polivinil alkol) %55 oranında C (Karbon) içerir.

100gr numune eldesi için 1,971 gr PVA kullanılmıştır.

1,571 gr H₃BO₃ kullanılmıştır.

Tablo 6.2.'de numune yapısında oluşan elementlerin oransal olarak dağılımı verilmiştir. Yapıda O-B-C oranları gösterilmiştir. Bu oranlar yapıda homojen B₄C oluşturmak için yeterlidir.

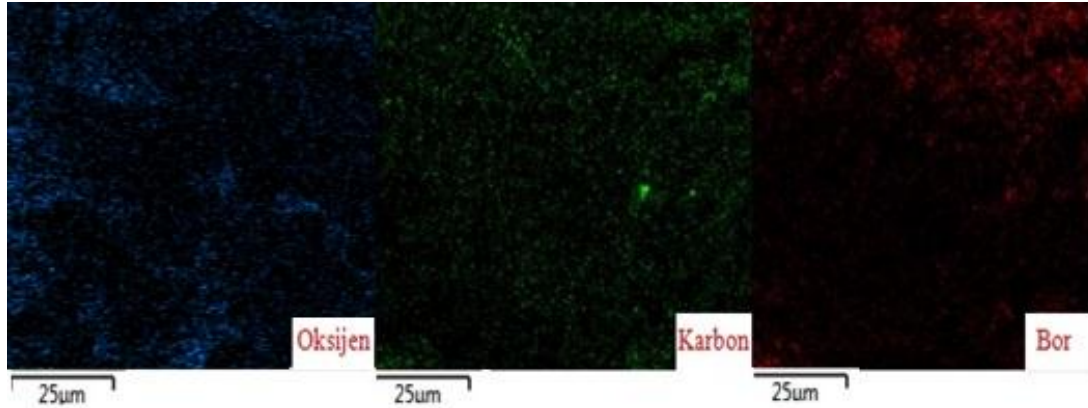
Tablo 6.2. 1550°C’de Numune Yapısında Oluşan Elementlerin Oransal Dağılımı

Çıkan Element	Görünür Konstrasyon	K oranı	Ağırlıkça %	Standart Etiket	Standart Faktörü
B	67.69	0.63805	58,75	BN	Evet
O	2.43	0.00438	4.51	B ₂ O ₃	Evet
C	38.87	0.24853	36.74	C Vit	Evet
Toplam:			100.00		

Şekil 6.12.’de 1550°C’de yapıdaki O, C ve B verilmiştir. Yapıda Ag (Numunenin analizi için gümüş pasta kullanılmıştır.), elektrik iletkenliği daha iyi hale getirmek için Cu ve Zn kullanılmış(Analizde kullanılan pirinç altlıktan dolayı) ve ağırlıkça % hesaplamada çıkarılmıştır.

Yapıdaki ayrıca Na miktarı bi yandan oluşan bor karbürün kristalliğini arttırırken diğer yandan tepkime entalpisinin absorbe edildiğini ve böylece daha düşük tepkime sıcaklıklarında tepkimenin oluşmasını sağladığı ürün topaklaşmasını önlediğini ileri sürmüştür (Shi ve diğ., 2003).

EDS analizinde görüldüğü gibi Na varlığı yapının dağılımında topaklaşmanın olmadığını ve dağılımın homojen olduğuna kanıt olarak gösterilir.



Şekil 6.12. 1550°C’de B₄C Numunesindeki O-C-B Yapısı

7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

7.1 Sonuçlar

Bu deneysel çalışma sonucunda bor kaynağı olarak borik asit, karbon kaynağı olarak polivinil alkol kullanarak B_4C (bor karbür) ön maddesi elde edilmiştir. Çalışmada nano yapıda B_4C üretimini sağlamak için belirli parametrelerde işlemlere tabi tutulan ürün için elde edilen sonuçlar aşağıdaki şekilde sıralanmıştır:

- Sol-Jel yöntemi ile B_4C üretimi, sürecin kolaylığı, yöntemin gerektirdiği sıcaklığın daha düşük olması ve düşük maliyeti gibi özelliklerinden dolayı ön plana çıkmaktadır.

- Mondal ve Banthia yaptıkları çalışmada, ucuz ve kolay bulunabilen hammaddeler kullanarak düşük sıcaklıkta bor karbür üretim prosesi geliştirmeyi amaçlamışlardır. Başlangıçta bor karbür üretiminde kullanılan ön madde olarak kullanılacak yeni tip bor-karbon polimeri tasarlamışlardır. Bu tasarımda PVA-borik asit karışımını beherde $100^{\circ}C$ 'de kurutmuş oluşan polimer porselen bir kroze yerleştirilerek $120^{\circ}C$ 'de 3 saat ısıtılmıştır (Gerçekleştirilen bu proses aynı şekilde bu çalışmada da uygulanmıştır.). Proliz edilen ön madde siyah toz haline getirilmiştir. Sol-Jel yöntemi ile bor karbür üretiminin işlem basamaklarını belirlemişlerdir. Hem ucuz hem de kolay bor karbür üretimini sağlamışlardır (Mondal ve Diğerleri, 2004).

- Çalışmalar neticesinde polimerden seramiğe dönüşen malzeme ve borik asit elde edilen jel faz belirli sıcaklıklarda belirli sürelerde karıştırılıp bor karbür üretimi gerçekleştirilmesi sonucunda $1400^{\circ}C$ 'de istenilen düzeyde olmasa da B_4C pikleri gözlemlenmektedir.

- $1400^{\circ}C$ 'de elde edilen XRD sonuçlarına göre borik asit için uygun olan pikler görülmektedir. Bu yapı B_4C oluşmasına neden olmuştur (Khanra, 2007).

- Yapıdaki B_4C miktarı $1400^{\circ}C$ 'de istenilen düzeye gelebilmesi için sıcaklığın ve sinterleme süresi için parametre değişiklikleri yapılmıştır. $1550^{\circ}C$ 'de istenilen düzeyde bor karbür üretilmiştir.

- 800 ve $1400^{\circ}C$ 'deki XRD görüntüleri sonucunda B_2O_3 (Borik asit) ve B_4C (bor karbür) yapıları gözlemlenmiştir. $1550^{\circ}C$ 'de B_4C ve borca zengin bor karbür türevlerine rastlanmıştır.

- 800°C’de B_2O_3 piklerinin çok sayıdadır. 1400°C’de nispeten daha az olmakla birlikte ve B_4C pikinin boyları da düşüktür. 1550°C’de bor karbür piki daha çoktur ve yapıda bor oksit yoktur buda karbotermal dönüşümün sağlandığını göstermiştir..

- 1400°C’de mikroyapıdaki oksijen miktarının fazla olmasının sebebi açık atmosfer fırınında numunenin sinterlenmiş olmasıdır. 1550°C’de argon gazı atmosfer kontrollü fırında yapılan sinterleme işlemi sonucunda oksijen yapıdan uzaklaştırılmıştır.

- 1400°C’de elde edilen EDS analizi sonucuna göre yapıda %65,16 oksijen, %11,24 karbon, %23,60 bor oranı mevcuttur. Oksijen miktarı azaltılarak daha yüksek sıcaklıkta proliz işlemi ile istenilen düzeyde olmamakla birlikte bor karbür üretilmiştir fakat 1550°C’ye çıkarıldığında yapıdaki oksijen yapıdan uzaklaştırılınca %4,51 oksijen, %36,74 karbon, %58,75 bor oranı ile istenilen düzeyde bor karbür üretildiği görülmüştür.

- 1400°C’de yapılan EDS analizi sonucunda numune yapısında bor (B) oranı karbon (C) oranından daha fazla olduğu görülmüştür.

- 800 ve 1400°C’deki faz analizlerinde görüldüğü üzere pik şiddetinin az olması C (Karbon) ve B_2O_3 (Borik asit) varlığı tam olarak B_4C oluşumunun gerçekleşmediğini göstermektedir.

- Çalışmada edinilen bilgiler yardımı ile bor karbür oluşumunun başlamasıyla birlikte reaksiyonun yavaşladığı ve reaksiyonun devam ederek numunenin en kararlı yapıda oluşması için daha fazla enerjiye ihtiyaç duyduğu görülür. Endotermik bir reaksiyon olan Sol-Jel yönteminin sıcaklık değeri 1400°C’den 1550°C’ye çıkarıldığında yapıda istenilen düzeyde bor karbür üretildiği görülmüştür.

- Kalitatif (elementlerin bileşimdeki yüzdesi) analize bakılarak B_4C oksijen indirgenmesi için 1400°C’den daha yüksek olan 1550°C gibi bir sıcaklıkta prolize uğratarak tam olarak bir B_4C dönüşümü gerçekleştirilmiştir.

- Karabaş tez çalışmasında B_4C tozlarını 5 ayrı karbon kaynağından yola çıkarak düşük sıcaklık ve enerji yoğunluğunda üretilmesinin mümkün olup olmadığını araştırmıştır. B_4C kristalinin oluşması için 1300-1550°C gibi iki farklı sıcaklıkta beş farklı karbon kaynağı (PVA, bakalit, CMC (karbosimetil selüloz), amonyum, carbores) kullanmıştır. Bu doğrultuda iki farklı sıcaklıkta (1300 ve 1550°C’de) karbotermal indirgeme yöntemi ile bor karbür oluşumunu incelemiştir. Buna bağlı olarak üretilen tozların XRD, EDS ve SEM analizleri yardımı ile karakterize edilmiştir. 1300°C’de 3 saat - 1550°C’de 4 saat bekleme süresi uyguladığı analizler sonucunda beş farklı karbon kaynağı kullanarak B_2O_3 -C karışımı hazırlayıp 700°C’de kalsine edip 3 saat bekleme süresi argon

gazı atmosferinde yine 1550°C’de 3 saat 700°C’de 4 saat beklenmiş fakat 1300°C’de yapılan sinterleme işlemi sonucunda elde edilen ürünlerin XRD, EDS ve SEM analizleri sonucunda yapıda borik asit-bakalit ve borik asit-amonyum dışında B₄C oluşumu görülmemiştir. 1550°C’de yapılan sinterlenen numuneler arasında XRD ve SEM sonuçlarına göre borik asit-amonyum ve borik asit-carbones’de tam bir B₄C dönüşümünün gerçekleştiği saptanmıştır (Karabaş, 2006).

Çalışmada nanoyapılı mikron altı B₄C üretmek amacıyla Sol-Jel yöntemi kullanılmıştır. Başlangıç hammaddeleri olarak borik asit, PVA (Polivinil alkol), saf su kullanılmış ve karbon kaynağının (PVA) 800,1400°C’deki sıcaklıklarda atmosfer kontrolsüz olarak, 1550°C’de atmosfer kontrollü reaksiyona sokulması sonucu B₄C tozları elde edilmesi üzerine bir çalışma yapılmıştır.

Bu çalışmada B₄C, PVA karbon kaynağından yola çıkarak düşük sıcaklıklarda üretilmesinin mümkün olup olmadığı araştırılmış ve tam bir B₄C dönüşümünün sıcaklık (1300°C’nin yetersiz olduğu fakat 1550°C bu dönüşüm için yeterli olduğu görülmüştür.) ve bekleme süresinin (1 saatin yetersiz, 3 saatin yeterli olduğun tespit edilmiştir) etkilediği görülmektedir.

7.2. Öneriler

- Sol-jel yöntemi için B₂O₃ (Bor Oksit) piklerinin varlığı B₄C(Bor Karbür) oluşumu için 1400°C’nin yetersiz bir sıcaklık olarak kaldığına ve istenilen düzeye gelemediğine kanıt olarak sunulabilir. Sıcaklığın 1550°C’ye çıkarılmasının daha uygun bir sıcaklık olacağı, Sol-Jel yöntemi ile yapılacak karbotermal dönüşüm için 1500°C’nin yeterli olduğunu ve bu sıcaklıkta çalışılmasının sonuçların daha iyi olmasını ve yorumlanmasını sağlayacaktır.

- Sıcaklık değerinin 1400°C’den 1550°C’ye ve bekleme süresinin 1 saatten 3 saate çıkarılması yapıda oluşacak olan B₄C miktarının artmasına neden olacağına ayrıca B₄C pikinin boyundaki düşüklükte sinterleme sürecindeki bekleme süresinin az olduğuna bir sebep olarak düşünülmelidir. Sinterleme süresinin uzatılması daha fazla B₄C (Bor Karbür) oluşumuna neden olacaktır.

- Numune 1400°C sıcaklığa 10°C/dk çıkılmış ve 1 saat beklendikten sonra yine 10°C/dk ile soğutulmuştur. Çıkış hızı düşürülerek sinterleme yapılmalı bu sinterleme

sonucunda B_4C oluşumunun gerçekleşip gerçekleşmemesini veya istenilen düzeyde gerçekleşmesinin ısınma hızına bağlı olup olmadığı araştırılmalıdır.

- $1400^{\circ}C$ 'de yapıda Oksijen (O) miktarının fazla olduğu ve $1550^{\circ}C$ 'de yapılan sinterleme sonucun Oksijen miktarı azaltılarak uygun yapıda B_4C üretiminin gerçekleşeceği görülmelidir.

- $1400^{\circ}C$ 'de mikroyapıdaki oksijen miktarının fazla olmasının sebebi açık atmosfer fırınında numunenin tavlama işlemlerinin yapılmasıdır. Kullanılan fırın türü değiştirilerek yani kontrollü atmosfer fırını kullanılarak oksijen miktarı dengelenebilir. Bu işlem $1550^{\circ}C$ 'de atmosfer kontrollü fırında oksijen miktarı dengelenmiştir.

- EDS sonucunda numune yapısında bor (B) oranı karbon (C) oranından daha fazladır. Karbon oranının arttırılması B_4C (bor karbür) üretiminin daha saf yapılı oluşmasını sağlayacağı düşünülmektedir.

- Khanra ve arkadaşları borik asit jelini karbotermik olarak indirgeyerek bor karbür tozu üretmişlerdir. Oluşan çözeltiyi $100^{\circ}C$ 'de 3 saat boyunca ocakta ısıtıp toz haline getirilmiştir. Daha sonra $1000-1800^{\circ}C$ 'de (Ortalama $1550^{\circ}C$ 'de) argon ortamında grafit dirençli fırında proliz edilmiştir. Yapılan XRD Analizleri sonucunda optimum sıcaklığın $1550^{\circ}C$ olduğu olduğu görülmüştür (Khanra, 2007).

Yapılan çalışmanın sıcaklık olarak optimum $1550^{\circ}C$ olduğunu yapılacak Sol-Jel Yöntemi ile B_4C üretimi için bu sıcaklığın referans alınması gerekir.

KAYNAKLAR

- [1] Alaca, M., 1999, Bor Karbür Üretimi, Yüksek lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.
- [2] Elyutin, V. P, Levin, B. E, Tulgar, H.E., 1968, Elektometalurji, İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası, Gümüşsuyu, İstanbul.
- [3] Emrullahoğlu, Ö.F., 1999, “İleri Teknoloji Seramikleri”, Afyon Kocatepe Üniversitesi Seramik, Mühendisliği Lisans Dersi Ders Notları, Afyon.
- [4] Evcin, A, 2010, "Sol-Jel Prosesleri Ders Notları", Afyon Kocatepe Üniversitesi Seramik, Mühendisliği Lisans Dersi Ders Notları, Afyon.
- [5] Geçkinli, A. E., 1991, İleri Teknoloji Malzemeleri, İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası, Gümüşsuyu, İstanbul.
- [6] Gupta, C.K., Mukherjee, T.K. 2000, “Hydro metallurgy in extraction processes” Vol.:I Florida, U.S.A.
- [7] Holland, B.J., Hay, J.N., 2001, “The thermal degradation of (polyvinyl alcohol)”, Polymer, Vol.:42, pp.:6775-6783.
- [8] Karabaş, K., 2006, Bor Karbürlerin Üretim Yöntemleri, Yüksek lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü , İzmir.
- [9] Karaçay, E., Alp, E. and Cabbar H.C., 2012, “Boron carbide production by sol-gel method and its characterization”, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, Vol:27, No:2, pp.:417-428.
- [10] Khanra, A.K., 2007, “Production of boron carbide powder by carbothermal synthesis of gel material”, Bulletin of Material Science, Vol.:30, No:2, pp.:93-96.
- [11] Kuşoğlu, İ.M., 2004, “İleri Teknoloji Seramik Üretimi”, Yüksek lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü , İzmir.
- [12] Lee, J.H., Won, C.W., Joo, S.M., Maeng, D.Y. and Kim, H.S., 2000, “Preparation of B₄C Powder From B₂O₃,” Journal of Materials Science Letters, Vol.:19, pp.:951-954.
- [13] Mondel, S., Banthia, A.K., 2004, "Low temperature synthetic route for boron carbide ", Journal of the European Ceramic, Vol.:25, pp.:287-291.
- [14] Piconi C., Maccauro G., 1999, “Zirconia ceramic bio material: a review” Biomaterials, Vol.:20: pp.:1-25.
- [15] Pierson, H.O., 1996, “Handbook of Refractory Carbides and Nitrides”, William

Andrew Publishing/Noyes.

- [16] Rafaniello, W.M., William, G., 1989, “Producing Boron Carbide”, USA.
- [17] Saçak, M., 2002, Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi Matbaası, Ankara.
- [18] Segal D.D., 1994, “Chemical Synthesis of Advanced Ceramic”, Journal of Materials Chemistry, Vol.:4 , pp.:1611-1617.
- [19] Shi, L., Gu, Y., Chen, L., Qian, Y., Yang, Z. and Ma, J., 2003, “Communications a low temperature synthesis of crystalline B₄C ultrafine powders”, Solid State Communications, Vol.:129, pp.:5-7.
- [20] Sinha, A., Mahata , T. and Sharma, B.P, 2002, “Carbotermal Route for prepaton of Boron Carbide Powder From Boric.-Acid-BoricAcid Gel Precursor”, Journal of Nuclear Materials, Vol.:301, pp.:165-169.
- [21] Thevenot, F., 1990, “Boron carbide-A comprehensive review”, Journal of European Ceramic Society, Vol.:6:, pp.:205-225.
- [22] URL-1 <http://www.kimyaturk.net/index.php?topic=3303.0>
- [23] URL-2 <http://web.deu.edu.tr/metalurjimalzeme/pdf>
- [24] URL-3 <http://www.etimadem.gov.tr>
- [25] URL-4 <http://bor.balikesir.edu.tr/bor.html>
- [26] URL-5 http://tr.swewe.net/word_show.htm/?53542_2&Pota

ÖZGEÇMİŞ

Zeki Önder ANAR 1984 yılında Birecik’te doğdu. İlkokulu Gaziantep Araban Atatürk ilkokulda okudu. Ortaokulu Gaziantep Hasan Katıkçı ilköğretim Okulunda okudukta sonra liseyi de aynı şehirde Bayraktar Lisesinde okudu. 2006 yılında Fırat Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Metal Eğitimi Bölümü Metal Öğretmenliği Programı’na başladı ve 2010 yılında bölümden mezun oldu. 2011 yılında Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Fakültesi Metalürji Anabilim Dalı, Malzeme Bilimi üzerine yüksek lisansa başladı. Halen Fırat Üniversitesi Metalürji Eğitimi Anabilim dalında yüksek lisansına devam etmektedir.