

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SOL-JEL YÖNTEMİ İLE POLİMERİK ÖNCÜLERDEN NÜKLEER
KALİTE BOR KARBÜR TOZLARIN DÜŞÜK SICAKLIKTAKI
ÜRETİMİ VE RADYASYON KALKANI OLARAK POLİMER
NANOKOMPOZİTLERDE KULLANIMI**

Suna AVCIOĞLU

DOKTORA TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Programı

Danışman

Prof. Dr. Figen KAYA

Kasım, 2020

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SOL-JEL YÖNTEMİ İLE POLİMERİK ÖNCÜLERDEN NÜKLEER KALİTE
BOR KARBÜR TOZLARIN DÜŞÜK SICAKLIKTAKI ÜRETİMİ VE
RADYASYON KALKANI OLARAK POLİMER NANOKOMPOZİTLERDE
KULLANIMI**

Suna AVCIOĞLU tarafından hazırlanan tez çalışması 20.11.2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Malzeme Programı **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Figen KAYA
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Figen KAYA, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Gültekin GÖLLER, Üye
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Cem Bülent ÜSTÜNDAĞ, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Nilgün KUŞKONMAZ, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Semra KURAMA, Üye
Eskişehir Teknik Üniversitesi

Danışmanım Prof. Dr. Figen KAYA sorumluluğunda tarafımda hazırlanan Sol-Jel Yöntemi İle Polimerik Öncülerden Nükleer Kalite Bor Karbür Tozların Düşük Sıcaklıkta Üretimi Ve Radyasyon Kalkanı Olarak Polimer Nanokompozitlerde Kullanımı başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Suna AVCIOĞLU



Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'nun 216M140, 216M145 numaralı projeleri ve Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü' nün FDK-2017-3138 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmalarımın her aşamasında bilgisini, tecrübesini ve sonsuz desteğini benden hiçbir zaman esirgemeyen, çalışmalarımda her zaman yol gösterici olan, fikir ve görüşlerine çok değer verdiğim, sadece akademik anlamda değil hayata dair de çok şey öğrendiğim değerli danışman hocam sayın Prof. Dr. Figen KAYA' ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

Doktora tez çalışmam süresince gösterdiği ilgi ve destek ile çalışmamın değerini arttıran Prof. Dr. Cengiz KAYA' ya, tez izleme komitemde yer alan değerli hocalarım Prof. Dr. Gültekin GÖLLER' e ve Doç. Dr. Cem Bülent ÜSTÜNDAĞ' a desteklerinden dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Beraber aynı projede yer aldığımız çalışma arkadaşlarım Merve BULDU, Mücahit ÖZCAN ve Zeynep Naz ATEŞ' e yardımlarından dolayı teşekkür ederim. Mevcut altyapıları ile çalışmalarımıza yardımcı olan Yıldız Teknik Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi başta olmak üzere, Çekmece Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi'ne, Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü' ne, Eti Maden İşletmeleri'ne, Seramik Araştırma Merkezi'ne, Sabancı Üniversitesi Nanoteknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'ne, Sabancı Üniversitesi Tümleştirilmiş Üretim Teknolojileri Araştırma ve Uygulama Merkezi'ne ve Renkplast Plastik Sanayi ve Ticaret Anonim Şirketi'ne teşekkür ederim.

Tez çalışmama 216M140, 216M145 ve 216M140, 216M145 numaralı projeler ile maddi destek sağlayan Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na ve Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü' ne teşekkür ederim.

Hayatımın her anında yanımda olan, sevgi ve desteğini benden hiçbir zaman esirgemeyen, ilk öğretmenim, sevgili annem Hülya AVCIOĞLU, öğrenmenin mutluluk ile sonuçlanacağını ve eğitim hayatım süresince iyi bir eğitim almaktan başka bir kaygım olmaması gerektiğini öğütleyen babam İlhan AVCIOĞLU, hem meslektaşım hem de kardeşim Celal AVCIOĞLU başta olmak üzere tüm aileme sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Suna AVCIOĞLU

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ	viii
KISALTMA LİSTESİ	ix
ŞEKİL LİSTESİ	x
TABLO LİSTESİ	xxii
ÖZET	xxiii
ABSTRACT	xxv
1 GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.1.1 Bor Elementi.....	1
1.1.2 Bor Karbür	6
1.1.3 Sol-jel Tekniği	12
1.1.4 Sol-jel Tekniği ile Bor Karbür Üretimi.....	16
1.1.5 Dünya Bor Karbür Üretimi, Tüketimi ve Ticareti	19
1.1.6 Radyasyon ve Türleri	23
1.1.7 Radyasyon Kalkanı Uygulamalarında Polimer Matris Kompozitler ..	26
1.2 Tezin Amacı	27
1.3 Hipotez	29
2 DENEYSEL SÜREÇLER	32
2.1 Başlangıç Ham Maddeleri ve Kompozisyon Tasarımı.....	32
2.1.1 Kompozisyon Tasarımında Dikkate Alınan Parametreler	32
2.1.2 Başlangıç Ham Maddelerinin Seçimi.....	34
2.2 Sol-Jel Süreci ile Bor Karbür Tozun Sentezi	38
2.3 Yüzey Modifikasyonu ile Bor Karbür Partiküllerin Fonksiyonelleştirilmesi	42

2.4	Bor Karbür Partikül Takviyeli Polimer (LDPE) Matris Kompozitlerin Üretimi.....	44
2.5	Karakterizasyon Çalışmaları.....	48
3	BAŞLANGIÇ KOMPOZİSYONU VE ÜRETİM KOŞULLARININ BOR KARBÜR TOZUN ÜRETİMİ VE ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİLERİ	50
3.1	B ₄ C Üretiminde Polimerik Jel ve Öncü Madde Özelliklerinin İncelenmesi	51
3.1.1	Başlangıç Kompozisyonu ve Reaksiyon Süresinin Jel Özellikleri Üzerine Etkileri	51
3.2	Sol-Jel Yöntemi ile Üretilen B ₄ C Tozların Karakterizasyon Sonuçları	83
3.2.1	Faz Analizi Sonuçları.....	84
3.2.2	Morfoloji Analizi Sonuçları	105
3.2.3	Yüzey Alanı Karakterizasyonu	152
3.2.4	Bor Karbür Tozların Tane Boyut ve Boyut Dağılımı Analizi Sonuçları	157
3.2.5	Bor Karbür Tozun Toplam Bor ve Toplam Karbon Oranlarının Belirlenmesi	159
3.3	B ₄ C Dönüşüm Sıcaklığının Düşürülmesi.....	168
3.3.1	Jel Homojenizasyonunun B ₄ C Dönüşümüne Etkileri.....	168
3.3.2	Öncü Madde Partikül Boyutunun Etkileri.....	170
3.4	Tannik Asit Katkısının Bor Karbür Sentezindeki Etkilerinin İncelenmesi	182
3.5	Bor Karbür Tozların Sol-Jel Yöntem ile Üretimine Tekrarlanabilirliğinin İncelenmesi.....	190
4	ELEMENTEL NANO BOR KATKISI, ÖNCÜ MADDE PARTİKÜL BOYUTU VE KARBOKSİLİK ASİTLERİN BOR KARBÜR DÖNÜŞÜMÜ ÜZERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ	198
4.1	Elementel Bor Katkısının Bor Karbür Dönüşümü ve Morfolojisi Üzerindeki Etkileri	198
4.1.1	Elementel Bor Katkısının B ₄ C Üretimine Jel Aşamasındaki Etki Mekanizmaları.....	198
4.1.2	Elementel Bor Katkısının B ₄ C Tozun Faz içeriği ve Morfolojisi Üzerine Etkileri.....	205

4.1.3 Elementel Bor Katkısının B ₄ C Dönüşümü Üzerine Etki Mekanizmaları	212
4.2 Karboksilik Asit Katkısının B ₄ C Dönüşümü Üzerine Etkileri	225
4.3 Öncü Madde Partikül Boyutunun B ₄ C Dönüşümü Üzerine Etkileri	229
5 BOR KARBÜR PARTİKÜLLERİN MORFOLOJİK GELİŞİMİNİN KONTROLÜ: BOR KARBÜR PLAKA, KAYIŞ VE FİBER YAPILARIN SENTEZİ	231
5.1 Bor Karbür Partiküllerin Morfoloji Kontrolü İçin Polimerik Jel ve Öncü Madde Yapısının İncelenmesi.....	233
5.1.1 Polimerik Jelin Ağ Yapısı ve Isıl Bozunma Davranışı	233
5.2 Farklı Süreler ile Yakma İşlemi Uygulanmış Öncülerden Sentezlenen Bor Karbür Tozların Özelliklerinin İncelenmesi	239
5.3 Oluşum ve Büyüme Mekanizmalarının Tartışılması	245
6 NÜKLEER SINIF BOR KARBÜR PARTİKÜL TAKVİYELİ LDPE MATRİS KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE NÖTRON KALKANLAMA PERFORMANSININ İNCELENMESİ	263
6.1 Kompozit Üretiminde Kullanılan B ₄ C Tozların Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi.....	263
6.1.1 Bor karbür tozların XRD analizi ve kimyasal analiz sonuçları	264
6.2 Bor Karbür Tozlarının Yüzey Modifikasyonu.....	268
6.3 LDPE-B ₄ C Kompozitlerin Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi	272
6.4 LDPE-B ₄ C Kompozitlerin Nötron Kalkanlama Performansının İncelenmesi	286
7 SONUÇLAR VE ÖNERİLER	291
7.1 Başlangıç Kompozisyonunun ve Süreç Parametrelerinin Sol-Jel Yöntemi İle Bor Karbür Üretimi Üzerine Etkilerine Dair Genel Sonuçlar ve Öneriler.....	291
7.2 Elementel Nano Bor Partikül Katkısının Sol-Jel Yöntemi İle Bor Karbür Üretimi Üzerine Etkilerine Dair Genel Sonuçlar ve Öneriler.....	294
7.3 Sol-Jel Yöntemi İle Sentezlenen Bor Karbür Partiküllerin Morfolojik Gelişiminin Kontrolüne Dair Genel Sonuçlar Ve Öneriler	296
7.4 Bor Karbür Katkılı LDPE Polimer Matris Nano Kompozitlerin Üretimi ve Özelliklerine Dair Genel Sonuçlar Ve Öneriler	298
7.5 Gelecek Çalışmalar	300
KAYNAKÇA	301
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR	312

SİMGE LİSTESİ

X	Büyütme
dk	Dakika
°	Derece
gr	Gram
J	Jul
m	Metre
ml	Mililitre
mm	Milimetre
mol	Mol
n	Nano
sa	Saat
s	Saniye
C	Santigrat
T	Sıcaklık
%	Yüzde

KISALTMA LİSTESİ

ağ.	Ağırlıkça
at.	Atomca
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
EDX	Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi
HR-SEM	Yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskobu
FT-IR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
LDPE	Düşük yoğunluklu polietilen
NMR	Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
RPM	Dakikada dönme hızı
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
TG	Termogravimetrik analiz
XRD	X-ışını kırınım difraktometresi

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1	Çeşitli malzemelerin termal nötron yakalama kesitlerinin karşılaştırılması [1].....	1
Şekil 1.2	Nükleer reaktörde kontrol çubukları.....	2
Şekil 1.3	^{10}B çekirdeğin termal nötron ile etkileşimi sonucu parçalanma reaksiyonu [1]	3
Şekil 1.4	^{10}B izotopu ile tümör hücrenin yok edilmesi [2]	3
Şekil 1.5	Bor ve bor ürünlerinin tüketildiği başlıca sektörler ve dağılım oranları [3]	5
Şekil 1.6	Bor karbür kristal yapısı, rombohedral (kırmızı) ve hegzagonal (mavi) latis [8]	9
Şekil 1.7	Bor karbür faz diyagramı [8].....	10
Şekil 1.8	Sitrik asit ve etilen glikol'ün esterifikasyonu [12]	15
Şekil 1.9	Malik asit ve gliserinin şematik molekül yapıları (a ve b), farklı başlangıç ham maddeleri ile sentezlenen $\text{Ce}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_{1.5}$ toz (c-f) [13,12]	16
Şekil 1.10	İyonlaştırıcı radyasyon türleri ve nüfuz etme yeteneklerinin kıyaslaması [33]	25
Şekil 2.1	Gliserin (a), etilen glikol (b), tartarik asit (c), strik asit (d) ve borik asit'in (e) şematik molekül yapısı.....	35
Şekil 2.2	Tannik asit şematik molekül yapısı	36
Şekil 2.3	Gliserin ve borik asit moleküllerinin su kaybı ve yoğunlaşma reaksiyonu ile birleşmesi.....	36
Şekil 2.4	Gliserin ve tartarik asit moleküllerinin su kaybı ve yoğunlaşma reaksiyonu ile birleşmesi.....	36
Şekil 2.5	Çalışmada kullanılan ısıtıcılı manyetik karıştırıcı (a), gliserin ve karboksilik asit karışımı (b), sentez süreci tamamlanmış jel (c)	38
Şekil 2.6	Yakma işlemi ısıl profili	39
Şekil 2.7	Çalışmada kullanılan kutu fırın ve yakma sonrası öncü maddeler.....	40
Şekil 2.8	Çalışmada kullanılan agat havan (a), agat havanda öğütülmüş öncü madde (b), halkalı değirmen (c), halkalı değirmende öğütülmüş öncü madde (d).....	40
Şekil 2.9	Çalışmada kullanılan tüp fırın.....	41
Şekil 2.10	Deneysel çalışmalara ait akım şeması	42
Şekil 2.11	Bor karbür tozların yüzey modifikasyonu işleminde kullanılan ultrasonik prob	43
Şekil 2.12	Gelimat termokinetik mikser (a) ve polimer kırma cihazı (b)	44
Şekil 2.13	LDPE-saf ve LDPE- B_4C kompozit granüller	45
Şekil 2.14	Kompozit plakaların sıcak pres ile üretim aşamaları	45
Şekil 2.15	LDPE-saf (a-c) ve LDPE- B_4C (d-f) kompozit plakaların fotoğrafları	46
Şekil 2.16	Enjeksiyon kalıplama cihazı (a), kalıplar (b, c), ve mekanik analizler için üretilen LDPE- B_4C kompozit numuneler (d)	47
Şekil 2.17	B_4C takviyeli polimer kompozitlerin üflemleri mini film cihazı kullanılarak üretimi.	47
Şekil 2.18	Nötron kalkanlama performansı ölçüm düzeneği	49
Şekil 3.1	Farklı reaksiyon süreleri ile üretilen tartarik asit katkılı jeller	53
Şekil 3.2	Farklı reaksiyon süreleri ile üretilen sitrik asit katkılı jeller	53

Şekil 3.3	Molce %50 sitrik asit içeren GC2 kodlu jel numunenin (a) fotoğrafı, (b) şematik olarak çizilmiş olan molekül yapısı ve (c) FT-IR analizi sonucu.....	55
Şekil 3.4	(a) Tartarik asit içeren jelin şematik olarak çizilmiş molekül yapısı, (b) Molce %25 (GT3) ve %50 (GT4) Tartarik asit içeren jellerin FT-IR sonuçları.....	56
Şekil 3.5	Tartarik asit içeren ve farklı sentez sürelerinde üretilen jel numunelerin karşılaştırmalı FT-IR sonuçları	57
Şekil 3.6	Sitrik asit içeren ve farklı sentez sürelerinde üretilen numunelerin karşılaştırmalı FT-IR sonuçları.....	58
Şekil 3.7	Elementel nano bor katkılı jel numunelerin FT-IR sonuçlarının karşılaştırması	59
Şekil 3.8	GT3 ve GC2 kodlu numunelerin C13-NMR analizi sonuçları	61
Şekil 3.9	B50GT25 kodlu, elementel nano bor katkılı jel numunenin C13-NMR sonuçları.....	62
Şekil 3.10	GT12,5C12,5 kodlu jel numunenin C13-NMR sonucu	63
Şekil 3.11	GT25C25 kodlu jel numunenin C13-NMR sonucu	64
Şekil 3.12	B5GT12,5C12,5 kodlu, elementel nano bor katkılı jel numunenin C13-NMR sonucu	64
Şekil 3.13	B5GT25C25 kodlu, elementel nano bor katkılı jel numunenin C13-NMR sonucu	64
Şekil 3.14	B10GT25C25 kodlu, elementel nano bor katkılı jel numunenin C13-NMR sonucu	65
Şekil 3.15	B25GT12,5C12,5 kodlu, elementel nano bor katkılı jel numunenin C13-NMR sonuçları.....	65
Şekil 3.16	B25GT25C25 kodlu, elementel nano bor katkılı jel numunenin C13-NMR sonucu	65
Şekil 3.17	Yüzde 25 tartarik asit ve sitrik asit içeren elementel bor katkılı ve katkısız numunelerin karşılaştırmalı C13-NMR analiz sonuçları	66
Şekil 3.18	Yüzde 12,5 tartarik asit ve sitrik asit içeren elementel bor katkılı ve katkısız numunelerin karşılaştırmalı C13-NMR analiz sonuçları	66
Şekil 3.19	Yüzde 10 tartarik asit, sitrik asit, etilen glikol içeren elementel bor katkılı ve katkısız numunelerin karşılaştırmalı C13-NMR analiz sonuçları.....	66
Şekil 3.20	(a) GT3 ve (b) GT4 kodlu numunelerin DSC/TG analiz sonuçları	68
Şekil 3.21	(a) GC1 ve (b) GC2 kodlu numunelerin DSC/TG analiz sonuçları.....	70
Şekil 3.22	Elementel nano bor katkılı (Molce %10 elementel bor-%25 tartarik asit) B10GT25 kodlu numunenin DSC/TG analiz sonucu	71
Şekil 3.23	(a) GT4, (b) GC2 ve (c) B25GT25 kodlu numunelerin DTA/TG analiz sonuçları.....	72
Şekil 3.24	Sitrik asit ve tartarik asit katkılı numunelerin TGA analiz sonuçları ..	73
Şekil 3.25	(a) Yakma sonrası öncü madde fotoğrafı, (b) 1 ile işaretlenmiş bölgeden 10X büyütmede polarize ışık filtresi ile çekilen optik mikroskop görüntüsü, (c) 2 ile işaretlenmiş bölgeden 10X büyütmede polarize ışık filtresi ile çekilen optik mikroskop görüntüsü, 2 ile işaretlenmiş bölgeden 10X (d) ve 50X (e) büyütmede polarize ışık filtresi kullanılmadan alınan görüntüler.....	76
Şekil 3.26	Sitrik asit ve tartarik asit katkılı kompozisyonlar ile üretilmiş öncü madde numunelerin XRD analiz sonuçları.....	77

Şekil 3.27	Elementel nano bor katkılı kompozisyonlar ile hazırlanan öncü maddelerin XRD sonuçları.....	79
Şekil 3.28	Elementel nano bor katkılı öncü maddelerin 10X büyütmede çekilen optik mikroskop görüntüleri (a) B10GT25, (b) B25GT25 ve (c) B50GT25.....	80
Şekil 3.29	C/B ₂ O ₃ oranı tayini için kullanılan basit deney düzeneği, yakma işlemi uygulanmış numunenin yıkama öncesi ve sonrası fotoğrafları.....	81
Şekil 3.30	Analizi gerçekleştirilen numunelerin C/B ₂ O ₃ oranları	82
Şekil 3.31	Numune kodlama metodolojisi	83
Şekil 3.32	1500°C sıcaklıkta ısıtma işlemi uygulanan numunelerin XRD analiz sonuçları.....	86
Şekil 3.33	(a) GT3-1500 ve (b) GT2-1500 kodlu numunelerin XRD analiz sonuçları	87
Şekil 3.34	Çalışmada kullanılan krezeller. (a) 1400°C sıcaklıkta gerçekleştirilen ısıtma işlem süreci sonunda krezeye yapışan tozun fotoğrafı, (b) alumina krezeye yerine kullanılan içi grafit kağıt ile kaplanan grafit krezeler.	88
Şekil 3.35	1400°C ısıtma işlem sıcaklığı kullanılarak üretilen GT25-1400 kodlu numunenin (a) XRD analiz sonucu ve (b) verinin HighScore plus programı ile kantitatif analizi	90
Şekil 3.36	1400°C ısıtma işlem sıcaklığı kullanılarak üretilen GT50-1400 kodlu numunenin (a) XRD analiz sonucu ve (b) verinin HighScore plus programı ile kantitatif analizi	91
Şekil 3.37	1400°C ısıtma işlem sıcaklığı kullanılarak üretilen GC25-1400 kodlu numunenin (a) XRD analiz sonucu ve (b) verinin HighScore plus programı ile kantitatif analizi	93
Şekil 3.38	1400°C ısıtma işlem sıcaklığı kullanılarak üretilen GC50-1400 kodlu numunenin (a) XRD analiz sonucu ve (b) verinin HighScore plus programı ile kantitatif analizi	94
Şekil 3.39	1400°C ısıtma işlem sıcaklığı kullanılarak üretilen G1-1400 kodlu numunenin (a) XRD analiz sonucu ve (b) verinin HighScore plus programı ile kantitatif analizi	95
Şekil 3.40	1400°C ısıtma işlem sıcaklığı kullanılarak üretilen B10GT25-1400 kodlu elementel nano bor katkılı numunenin XRD analiz sonucu	96
Şekil 3.41	1400°C ısıtma işlem sıcaklığı kullanılarak üretilen B25GT25-1400 kodlu elementel nano bor katkılı numunenin XRD analiz sonucu	96
Şekil 3.42	1400°C ısıtma işlem sıcaklığı kullanılarak üretilen B50GT25-1400 kodlu numunenin (a) XRD analiz sonucu ve (b) verinin HighScore plus programı ile kantitatif analizi	97
Şekil 3.43	B25GC25-1400 ve B10GC25-1400 kodlu numunelerin XRD analiz sonuçları.....	99
Şekil 3.44	B10GT12,5C12,5-1400 ve GT12,5C12,5-1400 kodlu numunelerin XRD analiz sonuçları.....	100
Şekil 3.45	B25GT25C25-1400, B10GT25C25 ve GT25C25-1400 kodlu numunelerin XRD analiz sonuçları.	100
Şekil 3.46	B25GT10C10E10-1400, B10GT10C10E10-1400, B5GT10,C10E10-1400 ve GT10C10E10-1400 kodlu numunelerin XRD analiz sonuçları	101
Şekil 3.47	Sitrik asit katkılı (a) GC1-1300 ve (b) GC2-1300 kodlu numunelerin XRD analiz sonuçları.....	103

Şekil 3.48	Tartarik asit katkılı (a) GT3-1300 ve (b) GT4-1300 kodlu numunelerin XRD analiz sonuçları.....	103
Şekil 3.49	Elementel nano bor katkılı (a)B10GT25-1300, (b) B25GT25-1300 ve (c) B50GT25-1300 numunelerin XRD analiz sonuçları.....	104
Şekil 3.50	GT1-1500 kodlu numunenin farklı noktalardan ve farklı büyütme ölçeklerinde çekilmiş (a, b) SEM görüntüleri, (c, d) HR-SEM görüntüleri, (e-g) EDX analizi sonuçları	106
Şekil 3.51	GT2-1500 kodlu numunenin farklı noktalardan ve farklı büyütme ölçeklerinde çekilmiş (a, b) SEM görüntüleri, (c, d) HR-SEM görüntüleri, (e-g) EDX analizi sonuçları	107
Şekil 3.52	GT3-1500 kodlu numunenin farklı noktalardan ve farklı büyütme ölçeklerinde çekilmiş (a, d) SEM görüntüleri, (e, f) HR-SEM görüntüleri.	109
Şekil 3.53	GT3-1500 kodlu numunenin EDX nokta analizi sonuçları	110
Şekil 3.54	GT3-1500 kodlu numunenin EDX nokta analizi sonuçları	111
Şekil 3.55	GT4-1500 kodlu numunenin farklı noktalardan farklı büyütme ölçeklerinde çekilmiş (a-d) SEM ve (e, f) HR-SEM görüntüleri	112
Şekil 3.56	GT4-1500 kodlu numunenin EDX nokta analizi sonuçları	113
Şekil 3.57	GT4-1500 kodlu numunenin farklı noktalardan farklı büyütme ölçeklerinde çekilmiş HR-SEM görüntüleri (a) 30.00K X, (b) 10.00K X.....	114
Şekil 3.58	GC1-1500 (a) 500X büyütme ölçeğinde çekilmiş SEM görüntüsü, (b) 5.00KX büyütme ölçeğinde çekilmiş HR-SEM görüntüsü.....	116
Şekil 3.59	GC1-1500 SEM görüntüsü (a) ve EDX analizi sonuçları (b)	117
Şekil 3.60	GC2-1500 kodlu numunenin farklı noktalardan ve farklı büyütme ölçeklerinde çekilmiş SEM görüntüleri	118
Şekil 3.61	GC2-1500 kodlu numunenin farklı noktalardan ve farklı büyütme ölçeklerinde çekilmiş HR-SEM görüntüleri.....	119
Şekil 3.62	GC2-1500 kodlu numunenin EDX nokta analizi sonuçları.....	120
Şekil 3.63	Elementel nano bor katkılı numunelerin SEM görüntüleri (a, b) B10GT25-1500, (c, d) B25GT25-1500, (e, f) B50GT25-1500	121
Şekil 3.64	GC2-1500 kodlu numunenin TEM görüntüleri	122
Şekil 3.65	GC2-1500 kodlu numunenin yüksek çözünürlükte TEM görüntüleri	123
Şekil 3.66	GC2-1500 kodlu numunenin STEM görüntüsü (a) ve STEM-EDX analizi sonuçları karbon (b), oksijen (c), alüminyum (d) ve bor (e)	124
Şekil 3.67	B25GT25-1500 kodlu numunenin TEM görüntüleri	126
Şekil 3.68	B25GT25-1500 kodlu numunenin yüksek çözünürlükte çekilmiş TEM görüntüleri (a-d) ve saad kırınım desenleri	127
Şekil 3.69	B50GT25-1500 kodlu numunenin TEM görüntüleri	128
Şekil 3.70	B50GT25-1500 kodlu numunenin TEM görüntüleri	129
Şekil 3.71	B50GT25-1500 kodlu numunenin yüksek çözünürlükte TEM görüntüleri.....	130
Şekil 3.72	GT25-1400 kodlu numunelerin HR-SEM görüntüleri	131
Şekil 3.73	GT50-1400 kodlu numunenin HR-SEM görüntüleri	132
Şekil 3.74	GC25-1400 kodlu numunenin farklı büyütme ölçeklerinde çekilmiş HR-SEM görüntüleri.....	133
Şekil 3.75	GT12.5C12.5-1400 kodlu numunenin SEM görüntüleri.....	134
Şekil 3.76	B5GT12.5C12.5-1400 kodlu numunenin SEM görüntüleri	136
Şekil 3.77	B5GT12.5C12.5-1400 kodlu numunenin SEM görüntüsü ve EDX analiz sonuçları: SEM görüntüsü (a), Spektrum 20 (b), Spektrum 21 (c),	

	Spektrum 22 (d), Spektrum 23 (e), Spektrum 24 (f), Spektrum 29 (g)	137
Şekil 3.78	B5GT25C25-1400 kodlu numunenin SEM görüntüleri.....	138
Şekil 3.79	B5GT25C25-1400 kodlu numunenin SEM görüntüsü ve EDX analiz sonuçları: SEM görüntüsü (a), Spektrum 42 (b), Spektrum 43 (c), Spektrum 44 (d) ve Spektrum 45 (e)	139
Şekil 3.80	GT10C10E10-1400 kodlu numunenin SEM görüntüleri	140
Şekil 3.81	B10GT25C25-1400 kodlu numunenin SEM görüntüleri.....	140
Şekil 3.82	B10GT25C25-1400 kodlu numunenin SEM görüntüsü ve EDX analiz sonuçları: SEM görüntüsü (a), Spektrum 12 (b), Spektrum 13 (c), Spektrum 14 (d), Spektrum 15 (e), Spektrum 16 (f)	142
Şekil 3.83	GT3-1300 kodlu numunenin (a) x120 büyütmede çekilen SEM, (b) 5.00KX büyütmede çekilen HR-SEM görüntüleri ve (c) EDX haritalama analizinin gerçekleştirildiği bölge ve (d) EDX haritalama sonuçları .	143
Şekil 3.84	GC2-1300 kodlu numunenin farklı büyütmelede çekilen (a, b) SEM ve (c-d) HR-SEM görüntüleri.....	144
Şekil 3.85	GC2-1300 kodlu numunenin EDX analiz sonuçları.....	145
Şekil 3.86	B50GT25-1300 kodlu numunenin (a) SEM ve (b) HR-SEM görüntüleri	146
Şekil 3.87	GC2-1300 kodlu numunenin TEM görüntüleri	147
Şekil 3.88	GC2-1300 kodlu numunede eş-eksenli bir partikülün STEM-EDX analiz sonuçları.....	148
Şekil 3.89	GC2-1300 kodlu numunede plakamsı bir partikülün STEM-EDX analiz sonuçları.....	148
Şekil 3.90	B50GT2-1300 kodlu numunenin TEM görüntüleri.....	149
Şekil 3.91	B50GT2-1300 kodlu numunenin STEM görüntüleri	150
Şekil 3.92	B50GT2-1300 kodlu numunenin STEM elementel haritalama sonuçları	151
Şekil 3.93	B50GT2-1300 kodlu numunenin STEM elementel haritalama sonuçları	151
Şekil 3.94	GC2-1500; İso term(a), BET yüzey alanı (b), emilim kümülatif por hacmi (c), salınım kümülatif por hacmi grafikleri (d).....	153
Şekil 3.95	B10GT25; İso term(a), BET yüzey alanı (b), emilim kümülatif por hacmi (c), salınım kümülatif por hacmi grafikleri (d).....	154
Şekil 3.96	B25GT25; İso term(a), BET yüzey alanı (b), emilim kümülatif por hacmi (c), salınım kümülatif por hacmi grafikleri (d).....	155
Şekil 3.97	B10GT12,5C12,5İso term(a), BET yüzey alanı (b), emilim kümülatif por hacmi (c), salınım kümülatif por hacmi grafikleri (d)	156
Şekil 3.98	GT25-1500 kodlu numunenin tane boyut dağılımı analiz sonucu	157
Şekil 3.99	B25GT25-1500 kodlu numunenin tane boyut dağılımı analiz sonucu	157
Şekil 3.100	Bor karbür tozun HR-SEM görüntüleri.....	158
Şekil 3.101	Bor karbür tozun HR-SEM görüntüsü.....	158
Şekil 3.102	Bor karbürün çözülmesinde kullanılan 2000 W gücünde ve maksimum çalışma sıcaklığı 250°C olan mikrodalga ünitesi	160
Şekil 3.103	Bor karbür tozun çözülmesi için kullanılan mikro dalga fırında ısıtma rejimi.....	161
Şekil 3.104	Mikrodalgada işlem görmüş ve asit çözeltisinde çökmüş bor karbür tozları.....	162

Şekil 3.105	Ticari bor karbür toz (a) ve B25GT25-1500 (b) kodlu tozların DTA/TG analiz sonuçları.....	163
Şekil 3.106	Bor karbür tozların karşılaştırmalı ağırlık kazancı grafikleri	164
Şekil 3.107	GT25-1500 kodlu bor karbür tozun Rietveld analizi sonucu	166
Şekil 3.108	B25GT25-1500 kodlu bor karbür tozun Rietveld analizi sonucu.....	166
Şekil 3.109	Çin menşeli ticari bor karbür tozun Rietveld analizi sonucu.....	168
Şekil 3.110	(a) GT4 jel fotoğrafı, (b) GT5 jel fotoğrafı, (c) GT4-1300 kodlu numunenin XRD grafiği, (d) GT5-1300 kodlu numunenin XRD, (e) GT4-1300 kodlu numunenin SEM görüntüsü ve (f) GT5-1300 kodlu SEM görüntüsü.....	169
Şekil 3.111	Çalışmada kullanılan halkalı değirmen (a), halkalı değirmende kuru öğütülen öncü madde (b) ve agat havanda mekanik öğütme işlemi uygulanan öncü madde (c).....	171
Şekil 3.112	Agat havanda ve halkalı değirmende öğütülerek toz haline getirilmiş öncü maddelerin partikül boyut dağılım grafikleri	172
Şekil 3.113	GT3-1300 (a) ve H-GT3-1300 (b) kodlu numunelerin XRD analiz sonuçları.....	173
Şekil 3.114	Ultrasonik prob ile sentezlenen jellerden 1300 ve 1400°C ısıtım işlem sıcaklığı ile üretilen numunelerin XRD analiz sonuçları.....	175
Şekil 3.115	Molce %10 ve %50 oranında elementel bor içeren kompozisyonlar ile hazırlanan öncü maddelerin halkalı değirmende öğütülmesi sonrasında 1400°C ısıtım işlem sıcaklığı kullanılarak üretilen numunelerin XRD analiz sonuçları.....	175
Şekil 3.116	Preslenmiş yaş bünyeler (a ve b) ve ısıtım işlem sonrası şekillendirilmiş numunelerin fotoğrafı (c).....	177
Şekil 3.117	Preslenerek şekillendirilmiş öncü madde tozların 1300 ve 1400°C sıcaklıkta ısıtım işlemi sonrası elde edilen numunelerin XRD analiz sonuçları.....	178
Şekil 3.118	Toz halinde ve preslenerek şekillendirilmiş öncü maddelerin 1250°C sıcaklıkta ısıtım işlemi sonucu elde edilen numunelerin XRD analiz sonuçları.....	178
Şekil 3.119	Toz halinde ve preslenerek şekillendirilmiş öncü maddelerin 1300°C sıcaklıkta ısıtım işlemi sonucu elde edilen numunelerin XRD analiz sonuçları.....	180
Şekil 3.120	Toz halinde ve preslenerek şekillendirilmiş öncü maddelerin 1350°C sıcaklıkta ısıtım işlemi sonucu elde edilen numunelerin XRD analiz sonuçları.....	180
Şekil 3.121	1300°C sıcaklıkta ısıtım işlem sonucunda elde edilen ürünün XRD analizi sonucu	181
Şekil 3.122	1300°C sıcaklıkta ısıtım işlem sonucunda elde edilen ürünün yıkanması ardından gerçekleştirilen XRD analizi sonucu.....	181
Şekil 3.123	Sadece gliserin ve borik asit içeren G1 kodlu jelin DTA/TG analiz sonucu	182
Şekil 3.124	Tannik asit katkılı GN25 kodlu jelin DTA/TG analiz sonucu	183
Şekil 3.125	Tannik asit katkılı GN50 kodlu jelin DTA/TG analiz sonucu	183
Şekil 3.126	G1-1500 kodlu numunenin XRD analiz sonucu	184
Şekil 3.127	GN25-1300 ve GN25-1500 kodlu numunelerin XRD analiz sonuçları	185

Şekil 3.128	GN50-1300 ve GN50-1500 kodlu numunelerin XRD analiz sonuçları	186
Şekil 3.129	GN25-1300 kodlu numunenin SEM görüntüleri.....	186
Şekil 3.130	GN50-1300 kodlu numunenin SEM görüntüleri.....	187
Şekil 3.131	GN25-1500 kodlu numunenin SEM görüntüleri.....	188
Şekil 3.132	GN50-1500 kodlu numunenin SEM görüntüleri.....	189
Şekil 3.133	1500°C ısıtma işlem sıcaklığı kullanılarak üretilen elementel nano bor katkı B ₄ C toz numunelerin XRD analiz sonuçları, (a) B10GT25, (b) B25GT25 ve (c) B50GT25	190
Şekil 3.134	1500°C ısıtma işlem sıcaklığı kullanılarak üretilen elementel nano bor katkı B ₄ C toz numunelerin XRD analiz sonuçları, (a) B10GT25, (b) B25GT25 ve (c) B50GT25	191
Şekil 3.135	Isıtma işlem sonrası bor karbür tozun yapışması nedeni ile parçalanmış grafit kâğıt (a) ve kullanılan grafit potanın iç yüzeyi (b).....	192
Şekil 3.136	HighScore plus programının analiz esnasındaki ekran görüntüsü	193
Şekil 3.137	GT25-1500 kodlu numunenin 3 kez tekrar edilen üretimi sonucunda elde edilen 3 farklı B ₄ C tozun XRD analiz sonuçları.....	194
Şekil 3.138	GT25-1500 kodlu numunenin 3 kez tekrar edilen üretimi sonucunda elde edilen 3 farklı B ₄ C tozun XRD analiz sonuçlarının HighScore Plus programı ile kantitatif analizi, GT25-1400-Üretim 1 (a), GT25-1400-Üretim 2 (b), GT25-1400-Üretim 3 (c)	195
Şekil 3.139	B25GT25-1500 kodlu numunenin 3 kez tekrar edilen üretimi sonucunda elde edilen 3 farklı B ₄ C tozun XRD analiz sonuçları.....	196
Şekil 3.140	B25GT25-1500 kodlu numunenin 3 kez tekrar edilen üretimi sonucunda elde edilen 3 farklı B ₄ C tozun XRD analiz sonuçlarının HighScore Plus programı ile kantitatif analizi, GT25-1400-Üretim 1 (a), GT25-1400-Üretim 2 (b), GT25-1400-Üretim 3 (c)	197
Şekil 4.1	Farklı miktarlarda elementel nano bor içeren jellerin resimleri. (a) GT25, (b) B10GT25, (c) B25GT25 ve (d) B50GT25	200
Şekil 4.2	Gliserin, tartarik asit ve borik asit içerikli polimerik bir jel ağının şematik gösterimi. Moleküllerin sonundaki kesik çizgiler, ek ağ bağlantıları temsil eder	201
Şekil 4.3	Farklı kompozisyonlara sahip polimerik jellerin FT-IR analiz sonuçları, (a) gliserin ve elementel nano bor, (b) gliserin, tartarik asit ve elementel nano bor, (c) gliserin, tartarik asit ve borik asit, (d) gliserin, tartarik asit, borik asit ve elementel nano bor	203
Şekil 4.4	Jellerin TGA eğrileri	205
Şekil 4.5	1500°C sıcaklıkta sentezlenen B ₄ C numunelerin XRD analiz sonuçları: (a) GT25, (b) B10GT25, (c) B25GT25 ve (d) B50GT25	206
Şekil 4.6	1400°C sıcaklıkta sentezlenen B ₄ C numunelerin XRD analiz sonuçları: (a) GT25, (b) B10GT25, (c) B25GT25 ve (d) B50GT25	208
Şekil 4.7	1300°C sıcaklıkta sentezlenen B ₄ C numunelerin XRD analiz sonuçları: (a) GT25, (b) B10GT25, (c) B25GT25 ve (d) B50GT25	208
Şekil 4.8	1500 °C sıcaklıkta ısıtma işlemine tabi tutularak elde edilen B ₄ C tozlarının SEM görüntüleri ve ölçülen parçacık boyutu dağılımları, (a, b) GT25-1500, (c, d) B10GT25-1500, (e, f) B25GT25-1500 ve (g, h) B50GT25-1500	209
Şekil 4.9	GT25-1400 kodlu B ₄ C toz numunenin HR-SEM görüntüleri.....	210
Şekil 4.10	B50GT25-1400 kodlu B ₄ C toz numunenin HR-SEM görüntüleri	210

Şekil 4.11	1500 °C ısıtım sıcaklığı kullanılarak üretilen molce yüzde 25 tartarik asit içeren GT25 kodlu B ₄ C toz numunenin EDX analiz sonuçları	211
Şekil 4.12	1500 °C ısıtım sıcaklığı kullanılarak üretilen yüzde 10 elementel bor içeren B10GT25 kodlu B ₄ C toz numunenin EDX analiz sonuçları	211
Şekil 4.13	1500 °C ısıtım sıcaklığı kullanılarak üretilen yüzde 25 elementel bor içeren B25GT25 kodlu B ₄ C toz numunenin EDX analiz sonuçları	211
Şekil 4.14	B10GT25 ve GT25 karşılaştırmalı DSC analiz sonuçları	213
Şekil 4.15	B ₂ O ₃ dönüşümünün analizi	216
Şekil 4.16	Yakma işlemi uygulanmış öncü maddelerin DTA/TG analizi sonuçları	218
Şekil 4.17	GT25 kompozisyonundaki öncü madde tozun DTA/TG analiz sonucu	221
Şekil 4.18	B10GT25 kompozisyonundaki öncü madde tozun DTA/TG analiz sonucu	221
Şekil 4.19	B25GT25 kompozisyonundaki öncü madde tozun DTA/TG analiz sonucu	222
Şekil 4.20	B50GT25 kompozisyonundaki öncü madde tozun DTA/TG analiz sonucu	222
Şekil 4.21	GT25 kompozisyonundaki öncü madde tozun DTA/TG analiz sonuç grafiğinde tespit edilen B ₄ C dönüşümüne ait pik	223
Şekil 4.22	B10GT25 kompozisyonundaki öncü madde tozun DTA/TG analiz sonuç grafiğinde tespit edilen B ₄ C dönüşümüne ait pik	223
Şekil 4.23	B25GT25 kompozisyonundaki öncü madde tozun DTA/TG analiz sonuç grafiğinde tespit edilen B ₄ C dönüşümüne ait pik	224
Şekil 4.24	B50GT25 kompozisyonundaki öncü madde tozun DTA/TG analiz sonuç grafiğinde tespit edilen B ₄ C dönüşümüne ait pik	224
Şekil 4.25	Numunelerin DTA/TG sonuçlarından hesaplanan çekirdek oluşum oranları	225
Şekil 4.26	G1 kompozisyonundaki öncü madde tozun DTA/TG analiz sonucu	226
Şekil 4.27	GC25 kompozisyonundaki öncü madde tozun DTA/TG analiz sonucu	227
Şekil 4.28	GC50 kompozisyonundaki öncü madde tozun DTA/TG analiz sonucu	228
Şekil 4.29	GT25 kompozisyonundaki öncü madde tozun DTA/TG analiz sonucu	228
Şekil 4.30	GT50 kompozisyonundaki öncü madde tozun DTA/TG analiz sonucu	229
Şekil 4.31	H-GT25 kodlu öncü madde tozun DTA/TG analiz sonucu	230
Şekil 5.1	Yoğunlaştırılmış jelin (a) bir resmi ve (b) FT-IR spektrumu	234
Şekil 5.2	Yoğunlaştırılmış jelin DTA/TG analiz sonucu	235
Şekil 5.3	Yakma işlemi esnasında 675 °C sıcaklıkta 2 sa (a), 3 sa (b), 4 sa (c) ve 12 sa (d) bekletilerek elde edilmiş öncü maddelerin fotoğrafları	236
Şekil 5.4	Öncü maddenin (a) siyah ve (b) beyaz kısımlarının 10X büyütme ile çekilmiş optik mikroskop görüntüleri (c) polarize ışık filtresi olmadan 25X büyütme ile çekilmiş optik mikroskop görüntüsü	236
Şekil 5.5	Dört saat süre ile yakma işlemi uygulanmış öncü madde partikülün (a-c) SEM görüntüleri ve EDX nokta analizi sonuçları (d, e)	238

Şekil 5.6	(a) 1500 °C'de 5 saat süreyle 2 (I), 3 (II), 4 (III) ve 12 (IV) saat süre ile yakma işlemi uygulanmış öncü maddelerden sentezlenen tozların XRD grafikleri. (b) B ₄ C'nin (021) düzleminin karakteristik piki.....	240
Şekil 5.7	1500 °C'de 2 (a, b), 3 (c, d), 4 (e, f) ve 12 (g, h) saat süre ile yakma işlemi uygulanmış öncü maddelerden sentezlenen tozların SEM görüntüleri	241
Şekil 5.8	3 saat süre ile yakma işlemi uygulanmış öncü maddenin 1500 ° C'de 5 saat süreyle ısıtılma işlemi görmesi ile elde edilen bor karbür tozlarının, SEM görüntüsü (a) ve EDX nokta analizi sonuçları (b)	244
Şekil 5.9	1400 °C (a ve c) ve 1500 °C'de (b ve d) ısıtılma işlemi sonrası elde edilen ürünlerin SEM ve HR-SEM görüntüleri. Büyüme yönlerinin (e) ve farklı yüzlerin şematik çizimleri (f).	246
Şekil 5.10	Çokyüzlü-eş eksenli bor karbür partikül oluşumunun şematik gösterimi	250
Şekil 5.11	1300 °C (a, b ve c) ve 1500 °C (d) sıcaklıkta uygulanan ısıtılma işlemi sonrası elde edilen kayış benzeri bor karbür parçacıklarının HR-SEM görüntüleri.....	251
Şekil 5.12	1300 °C ve sıcaklıkta uygulanan ısıtılma işlemi sonrası elde edilen ürünün (a ve b) SEM görüntüleri ve (c-d) EDX haritalama sonuçları.....	252
Şekil 5.13	Anizotropik bor karbür parçacıklarının oluşumu ve büyümesinin şematik gösterimi	253
Şekil 5.14	3 (a) ve 12 (b) saat süre ile yakma işlemi uygulanmış öncülerin 1500 °C'de gerçekleştirilen ısıtılma işlemi sonrası elde edilmiş bor karbür fiberlerin SEM görüntüleri	255
Şekil 5.15	1400 °C (a) ve 1500 °C (b-e) sıcaklıkta ısıtılma işlemi sonrası elde edilen bor karbür fiberlerin SEM görüntüleri	257
Şekil 5.16	İkiz yüzlerin yanallı büyümesi (a) ve eksenel vida dislokasyonu (b) yanallı büyüme mekanizmasıyla fiber büyümesinin (c), fiberin vida dislokasyonu yardımı ile büyümesinin (d) ve sıvı bor oksit damlacığı yardımıyla fiber büyümesinin şematik gösterimleri	258
Şekil 5.17	4 saat süre ile yakma işlemi uygulanmış öncüden sentezlenen üründe tespit edilmiş karmaşık şekilli partiküller (a-c), 2 boyutlu çekirdek ve ada oluşumunun şematik bir temsili (d)	260
Şekil 6.1	GT25 ve B25GT25 kodlu tozların XRD analiz sonuçları	265
Şekil 6.2	Sentezlenen B ₄ C tozlarının SEM görüntüleri, (a) GT25 ve (b) B25GT25	266
Şekil 6.3	GT25 kodlu tozun SEM görüntüsü (a) ve EDX nokta analizi sonuçları (b)	267
Şekil 6.4	Yüzey modifikasyonu uygulanmış ve uygulanmamış bor karbür tozların FT-IR analiz sonuçları	269
Şekil 6.5	III-G kodlu tozun SEM görüntüsü (a) ve EDX nokta analizi sonuçları (b-d)	271
Şekil 6.6	Mekanik analiz için hazırlanmış LDPE-saf (a) ve LDPE-0.6-B ₄ C (b) kompozit numunelerin fotoğrafları.....	273
Şekil 6.7	Örneklerin ortalama darbe dayanımı değerlerinin karşılaştırmalı sunumu	275
Şekil 6.8	LDPE-saf kodlu numunenin gerilme-gerinim eğrileri	277
Şekil 6.9	LDPE-0.6-B ₄ C kodlu numunenin gerilme-gerinim eğrileri	277
Şekil 6.10	LDPE-0.6-I-G kodlu numunenin gerilme-gerinim eğrileri	278

Şekil 6.11	LDPE-0.6-I-B kodlu numunenin gerilme-gerinim eğrileri.....	278
Şekil 6.12	LDPE-0.6-II-G kodlu numunenin gerilme-gerinim eğrileri.....	279
Şekil 6.13	LDPE-0.6-II-B kodlu numunenin gerilme-gerinim eğrileri	279
Şekil 6.14	LDPE-0.6-II-G kodlu numunenin gerilme-gerinim eğrileri.....	280
Şekil 6.15	LDPE-0.6-III-B kodlu numunenin gerilme-gerinim eğrileri.....	280
Şekil 6.16	LDPE-0.6-B ₄ C kodlu kompozit numunenin kopma yüzeyinin FE-SEM görüntüleri.....	283
Şekil 6.17	LDPE-0.6-II-G kodlu kompozit numunenin kopma yüzeyinin FE-SEM görüntüleri.....	284
Şekil 6.18	LDPE-0.6-II-B kodlu kompozit numunenin kopma yüzeyinin SEM görüntüsü (a) ve EDX nokta analiz sonuçları.....	285
Şekil 6.19	Sıcak presleme yöntemi ile üretilmiş olan LDPE-saf (a-c) ve LDPE-B ₄ C kompozit plakaların fotoğrafları.....	286
Şekil 6.20	2,5 mm kalınlığındaki B ₄ C-LDPE kompozit plakalardan nötron aksı	289
Şekil 6.21	5 mm kalınlığındaki B ₄ C-LDPE kompozit plakalardan nötron aksı ..	289
Şekil 6.22	Kompozit plakaların kalkanlama performansı.....	290

TABLO LİSTESİ

Tablo 1.1	Bor rezervlerinin bulunduğu ülkelere göre dağılım (2019) [3]	4
Tablo 1.2	Ticari Bor Mineralleri.....	4
Tablo 1.3	Jellerin sınıflandırılması [12]	14
Tablo 1.4	Sol-jel yöntemi ile bor karbür üretimi.....	18
Tablo 1.5	Sol-jel yöntemi ile bor karbür üretimi.....	19
Tablo 1.6	Ülkelerin bor karbür ithalatları [29,31]	20
Tablo 1.7	Yurt içi bor karbür ithalatı- ihracatı [29].....	21
Tablo 1.8	Başlıca bor karbür üreticileri	22
Tablo 2.1	Tasarlanan kompozisyonlar, kodları ve içerikleri	37
Tablo 2.2	Tasarlanan kompozisyonlar, kodları ve içerikleri	38
Tablo 2.3	Isıl işlem koşulları.....	41
Tablo 3.1	Üretilen numunelerin kodları, kompozisyonları ve üretim koşulları .	52
Tablo 3.2	Farklı Kompozisyonlardaki Tozların BET analizi sonuçları.....	152
Tablo 3.3	Toplam karbon ve toplam bor miktarı analiz sonuçları	159
Tablo 3.4	Bor karbür tozların kimyasal analiz sonuçları	165
Tablo 3.5	Süreç parametrelerinin bor karbür dönüşümü üzerine etkilerinin araştırılması için hazırlanan numunelerin kodları ve üretim koşulları	174
Tablo 4.1	Seçilen elementel nano bor katkılı kompozisyonlar ve kodları.....	199
Tablo 4.2	B ₄ C dönüşüm reaksiyonuna ait veriler.....	219
Tablo 6.1	Kimyasal analiz sonuçları	264
Tablo 6.2	Yoğunluk analizi sonuçları	265
Tablo 6.3	Yüzey modifikasyon rotaları ve fonksiyonelleştirilmiş tozların kodları	268
Tablo 6.4	FT-IR analiz sonuçlarında tespit edilen pikler	270
Tablo 6.5	Mekanik analiz için hazırlanmış kompozit numunelerin kodları	274
Tablo 6.6	Charpy darbe testi sonuçları	274
Tablo 6.7	Çekme testi sonuçları	281
Tablo 6.8	Nötron kalkanlama performansının incelenmesi için hazırlanan kompozit plaka örneklerinin kodları	287

Sol-Jel Yöntemi İle Polimerik Öncülerden Nükleer Kalite Bor Karbür Tozların Düşük Sıcaklıkta Üretimi Ve Radyasyon Kalkanı Olarak Polimer Nanokompozitlerde Kullanımı

Suna AVCIOĞLU

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Danışman: Prof. Dr. Figen KAYA

Enerji, elektronik, savunma uzay ve havacılık alanlarında kullanılabilir, ileri fonksiyonel malzemelerin yerli üretimine olan ilgi giderek artmaktadır. En değerli yer altı kaynaklarımızdan biri olan bor mineralinin ülkemizde işlenerek katma değeri yüksek ileri teknoloji bor ürünlerinin geliştirilmesi ve ülke sanayine kazandırılması çok önemlidir. Bor karbür üstün özellikleri nedeni ile savunma ve nükleer sanayi gibi stratejik sektörlerde kullanılan bir malzemedir. Bu tez çalışmasının ilk amacı; kontrollü morfoloji ve tane boyutuna sahip nükleer kalite bor karbür tozun düşük sıcaklıkta yerli üretimi için ekonomik ve seri üretime uygun bir yöntem geliştirmektir. Bir diğer amacı ise nükleer tıp ve moleküler görüntüleme merkezlerinde radyasyondan korunma paneli ya da kişisel koruyucu giysilerde kullanılabilecek hafif, esnek ve uygun maliyetli bor karbür takviyeli polimer matris nanokompozit plakaların imalatının gerçekleştirilmesidir.

Bu amaçlar doğrultusunda, tez çalışmasında bor karbür tozun üretimi için özgün bir yöntem geliştirilmiştir. Tasarlanan yöntemde bilimsel literatürde ilk defa bor karbür sentezi için polimerik jel molce %5-50 oranında elementel nano bor

partikülleri ile modifiye edilmiş ve bor oksidin daha düşük sıcaklıkta indirgenerek bor karbür dönüşmesi sağlanmıştır. Tez çalışmasında elementel nano bor katkısının yanı sıra farklı başlangıç ham maddelerinin ve sentez koşullarının bor karbür dönüşümü ve morfolojisi üzerine etkileri araştırılmıştır. Sonuçlar başlangıç kompozisyonu ve süreç parametrelerinin optimizasyonu ile %99 saflıkta ve yüksek kristaliniteye sahip bor karbür tozların elde edildiğini göstermiştir. Sentezlenen bor karbür tozların morfolojisinin genel olarak eş eksenli-çok yüzlü olduğu, ortalama partikül boyutunun $\sim 0.5-0.7\mu\text{m}$ aralığında değiştiği, 10nm'den daha düşük boyuta sahip birincil partikülleri içerdiği tespit edilmiştir. Tez çalışmasında 1300-1500°C sıcaklıkta sentezlenmiş bor karbür tozların nükleer kalite bor karbür toz standardına (ASTM C750-9) uygun olduğu gösterilmiştir.

Ayrıca bu tez çalışmasında yine ilk defa polimerik öncülerden bor karbür toz üretiminde morfoloji kontrolü sağlanmıştır. Eş-eksenli ve çokyüzlü bor karbür partiküllerin yanı sıra yüksek oranda mikron, mikron altı ve nano boyutlarda bor karbür plaka, kayış ve fiberlerin sentezi için özgün bir yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemde yakma işlemi esnasında öncü madde yüzeyi borik asit kristalleri ile yerinde (in-situ) dekore edilerek anizotropik partiküllerin büyümesi sağlanmıştır. Farklı sürelerde (2-12 sa.) yakma işlemi uygulanmış öncü maddelerden sentezlenen bor karbür partiküllerin oluşma ve büyüme mekanizmaları araştırılmış ve elde edilen deneysel veriler ışığında tartışılmıştır. Bunun yanı sıra, literatürde bor karbür sentezi sırasında sıklıkla karşılaşılan morfolojik çeşitliliğin nedenleri ele alınmış ve çeşitliliği engelleyecek stratejiler geliştirilmiştir.

Son olarak sentezlenen nükleer kalite bor karbür tozlar yüzey modifikasyon işlemi ile fonksiyonelleştirilerek, hafif ve esnek bor karbür takviyeli düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) matris nanokompozitlerin üretiminde kullanılmıştır. Ağırlıkça %0,6-10 oranında bor karbür takviyesi içeren LDPE matris nanokompozitlerin mekanik özellikleri ve nötron kalkanlama performansı incelenmiştir. Sonuçlar ağırlıkça %10 bor karbür toz takviyesi ile %80 oranında nötron soğuran nano kompozit plakaların üretildiğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Bor karbür, sol-jel, polimerik öncü, morfoloji, nötron kalkanlama

Production of Nuclear Grade Boron Carbide Powders From Polymeric Precursors by Sol-gel Method and Their Utilization as Radiation Shield in Polymer Nanocomposites

Suna AVCIOĞLU

Department of Metallurgy and Materials Engineering

Doctor of Philosophy Thesis

Advisor: Prof. Dr. Figen KAYA

Recently, interest in the domestic production of advanced functional materials that can be used in the fields of energy, electronics, defense, space, and aviation is increasing. It is very important to develop and utilize boron-based high-tech products in the industry since boron is one of Turkey's most valuable underground resources. Boron carbide is such a strategic material that can be used in critical sectors like defense and nuclear industry due to its superior properties. The first aim of this thesis is therefore to develop an economical method for mass production of nuclear grade boron carbide powder with controlled morphology and particle size at low temperature. The second aim is to manufacture lightweight, flexible, and cost-effective boron carbide reinforced polymer matrix composites that can be used as radiation protection panels or personal protective clothing in nuclear medicine and molecular imaging centers.

For these purposes, an original method has been developed for the production of boron carbide powder. For the first time in the scientific literature, the polymeric gel was modified with elemental nano-sized boron particles (5-50 mol %) for the

synthesis of boron carbide, in order to transform boron oxide to boron carbide at lower temperatures. In the study, the effects of different starting raw materials and synthesis conditions on the boron carbide transformation and morphology were also investigated. The results showed that boron carbide powders with 99% purity and high crystallinity were obtained by optimization of the starting composition and process parameters. It has been determined that the morphology of the synthesized boron carbide powders is generally polyhedral-equiaxed, the average particle size varies between $\sim 0.5\text{-}0.7\mu\text{m}$, and contains primary particles with a size less than 10nm. In this thesis, it has been shown that boron carbide powders synthesized at 1300-1500°C are in compliance with nuclear grade boron carbide powder standard (ASTM C750-9). In addition, for the first time in this thesis, morphology control was achieved in the production of boron carbide powder from the polymeric precursors. A new and original method suitable for mass production has been developed for the synthesis of micron and submicron sized boron carbide plates, belts, and fibers as well as polyhedral-equiaxed boron carbide particles. In this method, the surface of the precursor material was in-situ decorated with boric acid crystals during the burning process and the growth of anisotropic particles was achieved. The formation and growth mechanisms of boron carbide particles synthesized from precursors, which were burned for different durations (2-12 hours), were investigated and discussed in the light of experimental data. In addition, the reasons of morphological diversity frequently encountered during boron carbide synthesis in the literature were discussed and strategies were developed to prevent diversity. Finally, the synthesized nuclear quality boron carbide powders were functionalized with a surface modification process and used in the production of light and flexible boron carbide reinforced low-density polyethylene (LDPE) matrix nanocomposites. The mechanical properties and neutron shielding performance of LDPE matrix nanocomposites containing 0.6-10 wt. % boron carbide was investigated. The results indicated that 80 % neutron-absorbing polymer nanocomposite plates were produced with max 10 wt. % boron carbide powder reinforcement.

Keywords: Boron carbide, sol-gel, polymeric precursor, morphology, neutron shielding

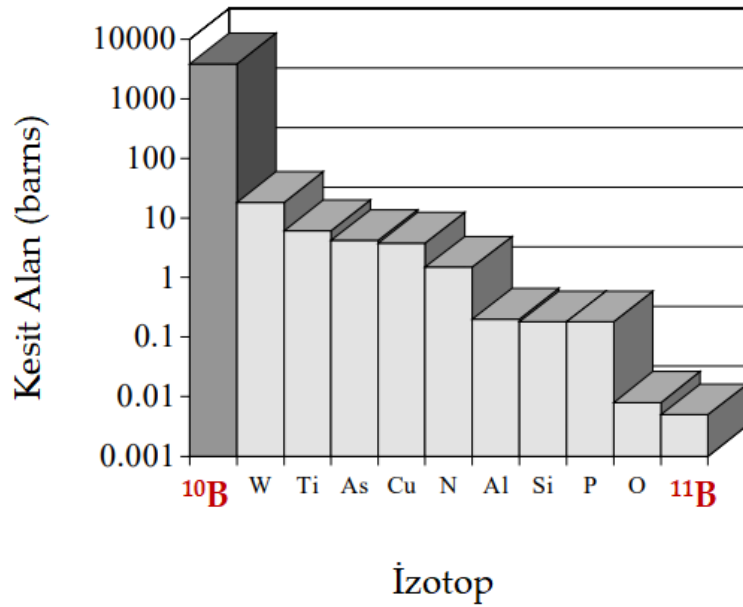
1.1 Literatür Özeti

1.1.1 Bor Elementi

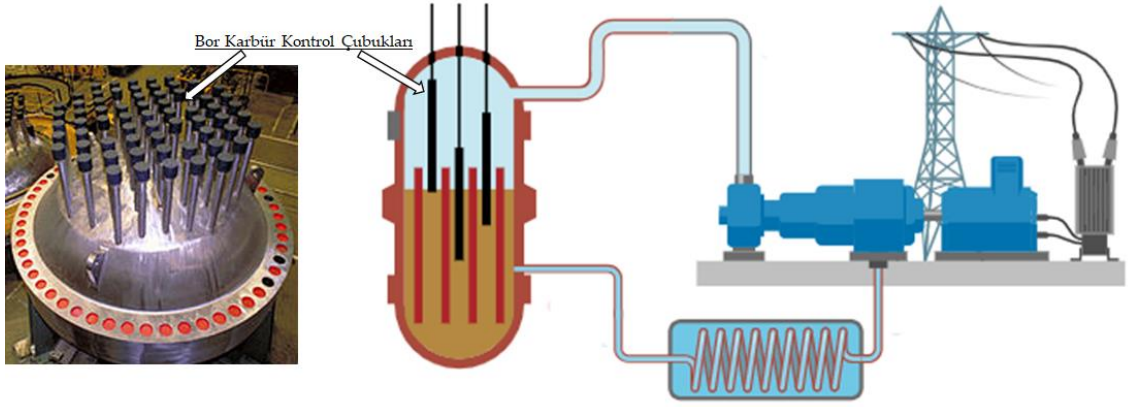
Bor elementi periyodik tabloda “B” simgesi ile gösterilir. Siyah renkli metal-ametal arası özellik gösteren bor elementinin atom numarası 5, atom ağırlığı 10,81, yoğunluğu 2,84 gr/cm³, ergime noktası 2.200 °C ve kaynama noktası 2.250 °C’dir.

Bor elementi ⁸B, ¹⁰B, ¹¹B, ¹²B, ¹³B izotoplarından oluşmaktadır. Borun kararlı izotopları olan ¹⁰B ve ¹¹B’in doğada bulunma oranları sırası ile %19,1-20,3 ve %79,7-80,9’dır.

¹⁰B izotopu çok yüksek nötron soğurma kesit alanına sahiptir. 3838 barns’da (çekirdek başına 1 barn = 1E-24 cm²), ¹⁰B’nin termal nötron yakalama kesiti, diğer izotopların çoğuna kıyasla oldukça yüksektir. Şekil 1.1’de farklı izotopların barns cinsinden kesit alanı farkı şematik olarak sunulmuştur.



Şekil 1.1 Çeşitli malzemelerin termal nötron yakalama kesitlerinin karşılaştırılması [1]



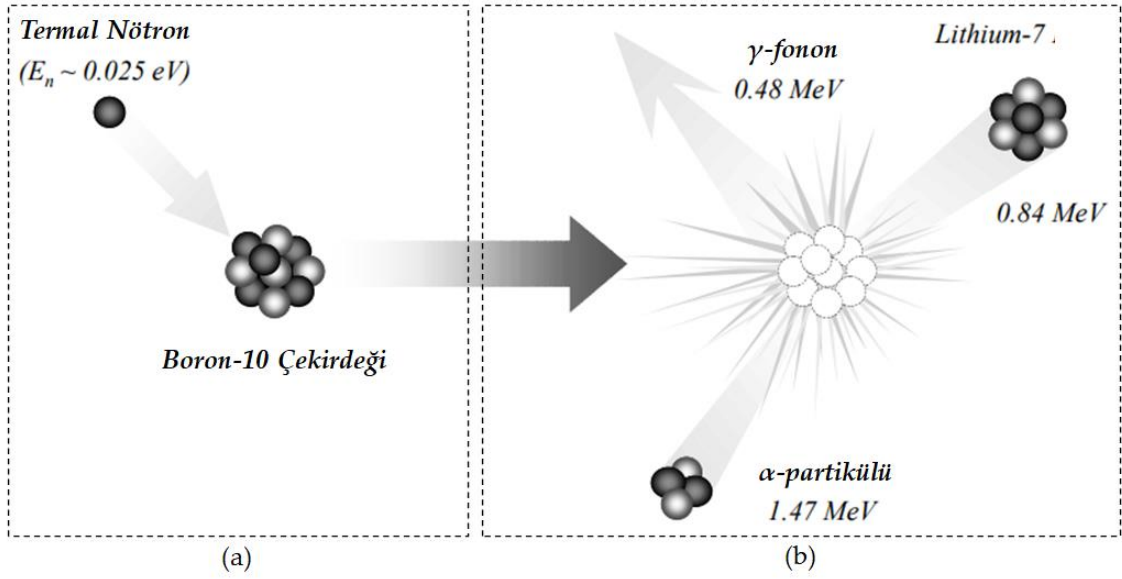
Şekil 1.2 Nükleer reaktörde kontrol çubukları

Çeşitli bor ürünleri yüksek termal nötron soğurma yeteneği nedeni ile nükleer reaktör uygulamalarında kullanılır. Şekil 1.2’de şematik olarak gösterilmiş kaynar su esaslı nükleer reaktörlerde boraks içeren su yakıt depolama havuzlarında kullanılır. Nötron akışının kontrolünün yanı sıra sodyum boraks içeren sulu çözelti reaktörün korozyonunu da engeller. Reaktör nötron akışının kontrolü için bor karbür esaslı kontrol çubukları, reaktörün bulunduğu alanın izolasyonu için bor katkılı metal ya da seramik matris kompozitler ve bunlar gibi daha birçok parçada bor ürünleri kullanılmaktadır.

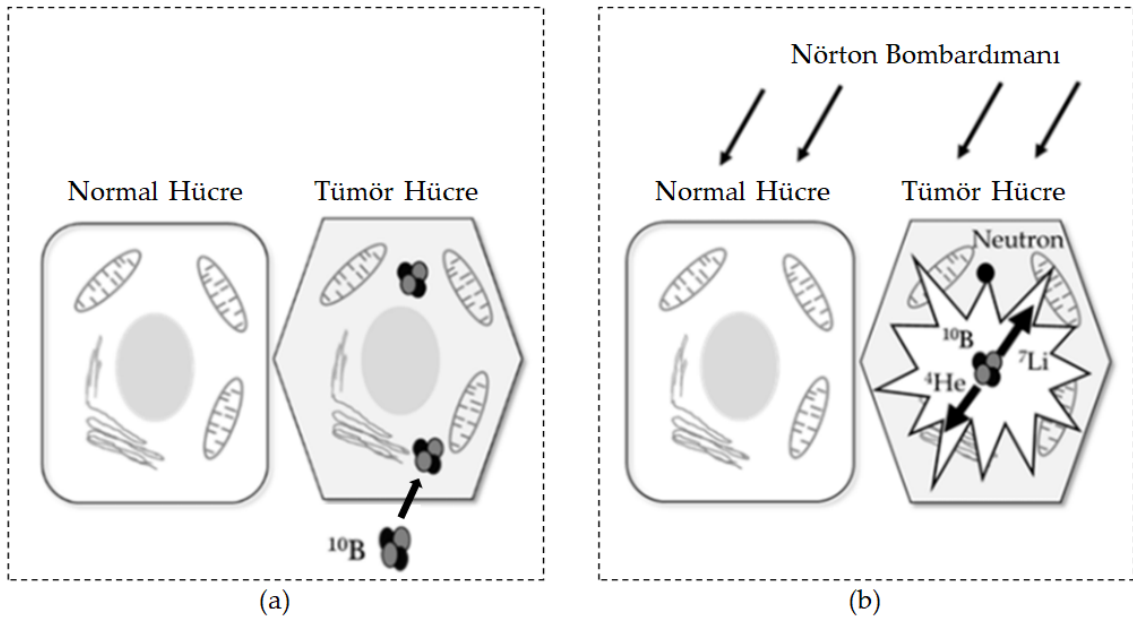
^{10}B izotopu termal nötronlara maruz kaldığında kararsızdır. ^{11}B izotopu da termal nötronlarla reaksiyona girer ancak reaksiyon kesiti (nötron soğurma kesiti) neredeyse milyon kat daha düşük olduğundan açığa çıkan reaksiyon ürünleri, gama ışınları daha az zarar verir. Ayrıca, bir termal nötron soğurduğunda gama fotonları yayan çoğu izotoptan farklı olarak ^{10}B çekirdeği parçalanır (fizyon). Parçalanma sonucunda ^7Li çekirdeği, gama fotonu (γ) şeklinde bir enerji salınımı ve bir alfa parçacığı (α) açığa çıkar. $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$ reaksiyonu Şekil 1.3’te şematik olarak gösterilmektedir. Reaksiyon sonucunda ters momentum ile, lityum çekirdeği %94 oranında 0,840 MeV ve %6 oranında 1.014 MeV’lik bir kinetik enerji ile yayılır. Gama fotonu 478 keV enerjiye sahiptir ve alfa parçacığı 1.47 MeV enerji ile yayılır [1].

Son yıllarda bor ^{10}B izotopunun bu özelliği sayesinde kanserin tedavisi için yeni bir teknik geliştirilmiştir. Tekniğin şematik gösterimi Şekil 1.4’te yer almaktadır.

Tedavide ^{10}B izotopu yerleştirilmiş tümör hücreleri nötron bombardımanına maruz bırakılarak yok edilebilmektedir [2].



Şekil 1.3 ^{10}B çekirdeğin termal nötron ile etkileşimi sonucu parçalanma reaksiyonu [1]



Şekil 1.4 ^{10}B izotopu ile tümör hücrenin yok edilmesi [2]

Ülkemizde ^{10}B izotop oranı yüksek bor cevher yatakları bulunmaktadır. 2020 yılı ETİ Holding A.Ş. Bor sektör raporuna göre dünya geneli bor rezervlerinin %73,4'ü

ülkümüzde bulunmaktadır. Bor rezervlerinin bulunduğu ülkelere göre dağılım Tablo 1.1’de sunulmuştur [3].

Tablo 1.1 Bor rezervlerinin bulunduğu ülkelere göre dağılım (2019) [3]

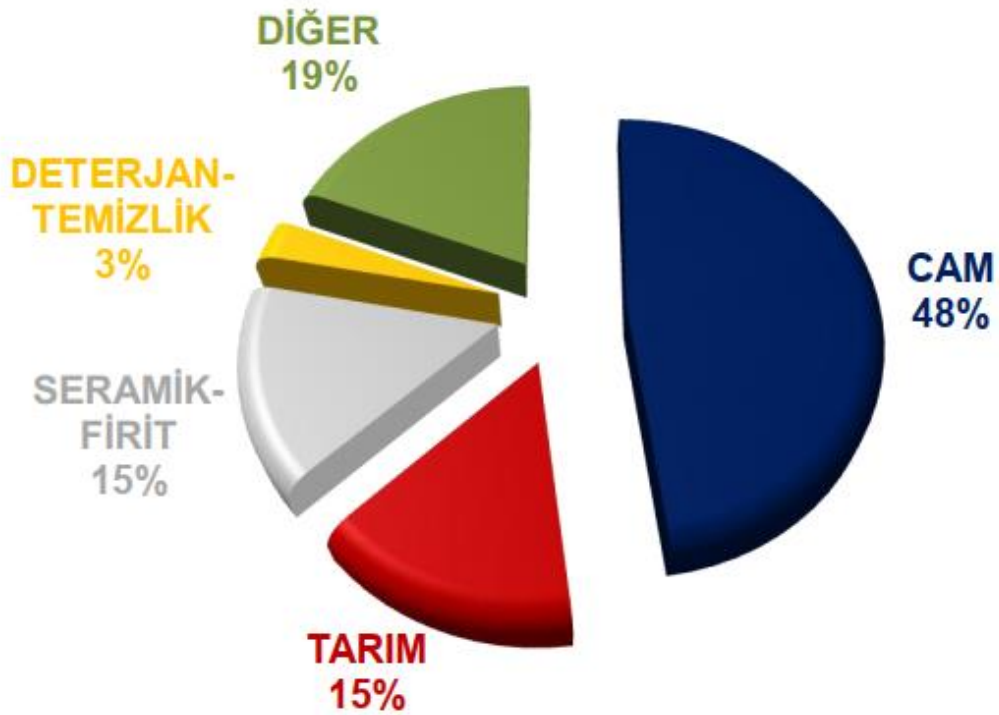
ÜLKELER	TOPLAM REZERV (Bin ton B ₂ O ₃)	DAĞILIM (%)
Türkiye	944.270	73,4
Rusya	100.000	7,8
A.B.D	80.000	6,2
Peru	22.000	1,7
Arjantin	9.000	0,7
Çin	36.000	2,8
Bolivya	19.000	1,5
Şili	41.000	3,2
Kazakistan	15.000	1,2
Sırbistan	21.000	1,6
TOPLAM	1.287.270	100

Bor mineralleri bünyelerinde farklı oranlarda bor oksit (B₂O₃) içerir. Ülkemizde yaygın olarak bulunan bor mineralleri, tinkal, kolemanit ve üleksitdir. Dünya kolemanit rezervinin tamamına yakını ülkemizde bulunmaktadır. Başlıca bor mineralleri aşağıdaki Tablo 1.2’de verilmiştir [3].

Tablo 1.2 Ticari Bor Mineralleri

MİNERAL	FORMÜL	B ₂ O ₃ İÇERİĞİ (ağ. %)
Kolemanit	Ca ₂ B ₆ O _{11,5} H ₂ O	50,8
Üleksit	NaCaB ₅ O _{9,8} H ₂ O	43,0
Tinkal	Na ₂ B ₄ O _{7,10} H ₂ O	36,5
Kernit	Na ₂ B ₁₄ O _{7,4} H ₂ O	51,0
Pandermit	Ca ₄ B ₁₀ O _{9,7} H ₂ O	49,8
Hidroborasit	CaMgB ₆ O _{11,6} H ₂ O	50,5

Bor elementinin nükleer ve medikal uygulamalar dışında en yaygın kullanıldığı alan cam sektörüdür. Bor eriyik haldeki cam son ürün sertliğini ve dayanıklılığını arttırmak için eklenir. Ayrıca bor oksit borosilikat camların, tekstil ve izolasyon tipi cam elyafların üretiminde de kullanılmaktadır. Geleneksel seramiklerin üretiminde sır-bünye uyumunun sağlanması için firit kompozisyonuna yaklaşık ağırlıkça %8-24 oranında bor oksit katılır. Bor bileşikleri ayrıca çimento üretiminde ve demir dışı metal sanayinde de kullanılır. 2019 yılı verilerine göre bor ve bor ürünlerinin farklı sektörler tarafında tüketimi oranlandığında en yüksek tüketim %48 ile cam üretim sektöründe gerçekleşmiştir. Bu sektörü %15'er tüketim oranı ile tarım ve seramik sektörü takip etmektedir. Bor ürünlerinin %3'ü deterjan-temizlik sektörlerinde tüketilmiştir. Geri kalan tüketim payı ise kimya, metalürji, bor bileşikleri, böcek koruyucu, çatı kaplama, tutkal, selülozik izolasyon, alçıpan, madeni yağ gibi sektörlerle aittir [3].



Şekil 1.5 Bor ve bor ürünlerinin tüketildiği başlıca sektörler ve dağılım oranları [3]

1.1.2 Bor Karbür

Bor karbür 1858 yılında metal borürlerin üretimi esnasında yan ürün olarak keşfedilmiş, ardından sırası ile B_3C ve B_6C bileşikleri 1883 ve 1894 yıllarında belirlenmiştir [4]. Sitokiyometrik B_4C bileşiği ancak 1934 yılında bulunmuş, yeni bir aşındırıcı malzeme olarak tanıtılmıştır [5]. 1950 yılından sonra bor karbür 'ün yapısı ve özelliklerini araştırmak üzere gerçekleştirilen çalışmalar giderek artmıştır.

Bor karbür 29,1GPa sertliği ile elmas ve kübik bor nitrür 'den sonra en sert malzemedir, bu nedenle siyah elmas olarak da anılmaktadır [6]. Yüksek sertliğin yanı sıra düşük yoğunluk ($2,52\text{gm cm}^{-3}$), yüksek elastik modülü (448GPa), kimyasal kararlılık, yüksek ergime noktası (2450°C), yüksek nötron absorblayabilme yeteneği (600 barns) gibi ilgi çekici özellikleri nedeniyle birçok yüksek performans mühendislik uygulamaları için kullanılan bir malzemedir [4,6]. Bor karbürün kullanıldığı başlıca alanlar aşağıda sunulmuştur.

a) Makine ve çalışma aletlerinin işlenmesi: Başta kesim plakaları olmak üzere, kesme ekipman bileyicileri, baskı aletleri, matkap uçları, piston ringleri, dişli mekanizmalar, rulman yatakları, pres kalıpları, tel hadde mekanizmaları, her türlü kesiciler, rendeler, frezeler, krank miller gibi parçaların yüzey işlenmesinde kullanılır. Bor karbür kaplanmış takımlar paslanmaz çelik, titanyum alaşımları, alüminyum alaşımları, dökme demir ve pirinç gibi çeşitli metalik malzemelerin kesiminde kullanılmaktadır.

b) Seramikler malzemelerin işlenmesi: Bor karbür yüksek sertliği ve aşınma direnci sayesinde sadece metal parçaların değil oksit ve oksit dışı seramiklerin işlenmesinde de kesici uç olarak kullanılır.

c) Aşındırıcılar: Taşlama ve yüzey parlatma uygulamalarda elmasa göre çok daha ekonomik olduğundan tercih edilir. Olağan üstü sertliği nedeniyle zımparalama, parlatma ve su jeti ile kesme işlemlerinde aşındırıcı toz olarak kullanılmaktadır.

d) Yüzey kaplama: İleri teknoloji fonksiyonel malzemelerin yüzey özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla bor karbür ile kaplama sıklıkla başvurulanan bir alternatiftir. Bor karbür tozlar çelik ve diğer metal malzemelerden üretilen parçaların yüzeyini sertleştirmek ve aşınma direncini arttırmak için kaplama olarak uygulanır.

e) Yüksek sıcaklık uygulamaları: Bor karbür mukavemet arttırıcı katkı olarak yüksek sıcaklıkta çalışması gereken seramik ve metal matris kompozitlerin üretiminde kullanılmaktadır. Bor karbür metal borürlerin ve refrakterlerin üretimi için de oldukça önemli bir malzemedir. İçinde bağlayıcı olarak karbon bulunan refrakterlerde karbonun oksitlenmesini önlemek için de kullanılır.

f) Nükleer sanayinde nötron absorblayıcı: Bor karbür (B_4C), ^{10}B ve ^{11}B izotoplarınca oldukça zengin bir bileşiktir. Bor karbürün yüksek nötron absorblama kesit sayesinde nükleer enerji santrallerinde reaktör parçaların üretiminde ve radyasyondan korunma amaçlı kalkan olarak kullanılır. Günümüz nükleer santrallerinin %95'inde kontrol çubuğu olarak bor karbür esaslı malzemeler kullanılmaktadır. Bor karbürün nötron absorblayabilme kapasitesi ^{10}B izotopunca zenginleştirilmesi ile arttırılabilir. İyi ısı iletim ve ısı şok direncine sahip bor karbür içerikli kompozit malzemeler nükleer füzyon reaktörlerinin inşasında duvar/çeper malzemesi olarak da kullanılmaktadır. Ayrıca bor karbürün kanser tedavisinde nötron yakalayıcı olarak kullanıldığı uygulamalar da mevcuttur [7].

g) Zırh uygulamaları: Bor karbür tank, denizaltı, helikopter ve uçak gibi askeri araçların kuvvetlendirilmesinde ve askeri personelin korunması amacıyla yönelik olarak kişisel giyilebilir kask ve zırh üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bor karbür zırhlar geleneksel sistemlerine göre %20 ağırlık tasarrufu sağlar. Düşük özgül ağırlığı, yüksek sertliği ve darbe dayanımı zırh ve kalkan uygulamaları için uygun bir malzemedir.

h) Aşınmaya dayanıklı makine parçalarının üretimi: B_4C yüksek sertliği ve buna bağlı olarak mükemmel yakın aşınma direnci sebebiyle su jeti, kumlama nozülleri, alev nozülü, seramik yatak ve tel çekme kalıbı üretiminde kullanılır.

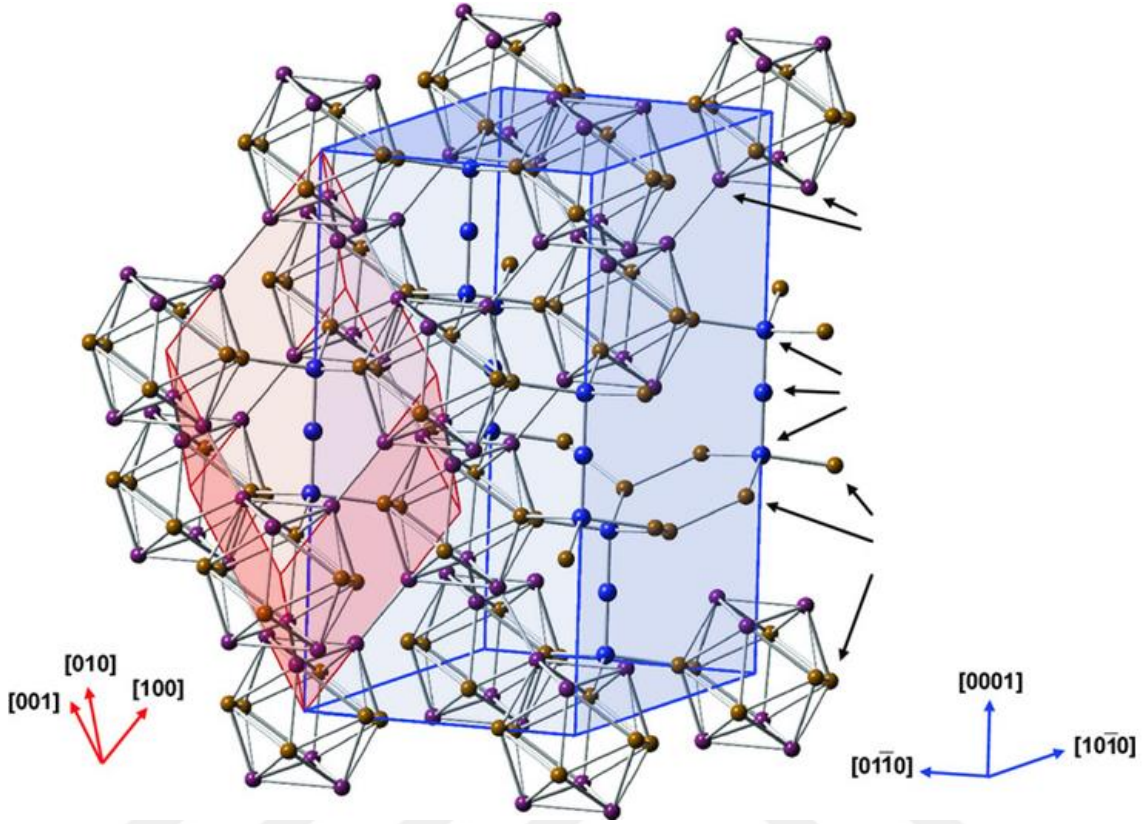
i) Elektrik ve Elektronik: Elektronik endüstrisinde bor karbür ince filmler koruyucu kaplama olarak kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklıkta çalışabilmesi istenen elektronik cihazlar için bor karbür (p-type yarı iletken olarak) potansiyel bir adaydır. Yüksek seebeck katsayısından ($300\mu VK^{-1}$) dolayı bor karbür mükemmel bir termoelektrik malzemedir. Son yıllarda transistör, ısı ölçer ve çeşitli devre elemanlarının yapımında kullanılmaya başlanmıştır.

j) Havacılık ve uzay uygulamaları: Düşük yoğunluğu ve ısı genleşme katsayısının yanı sıra yüksek rijitliğe sahip oluşu nedeni ile berilyum ve berilyum alaşımlarına alternatif olarak uzay ve havacılık uygulamaları için de ideal bir malzemedir. Uzay mekiği parçalarına yüksek aşınma dayanımı kazandırmak için yüzey koruyucu kaplama olarak da uygulanmaktadır. Ayrıca bor karbür ramjet tür motorlarda katı yakıt olarak kullanılmaktadır.

1.1.2.1 Bor Karbürün Kristal Yapısı ve Sitokiyometrisi

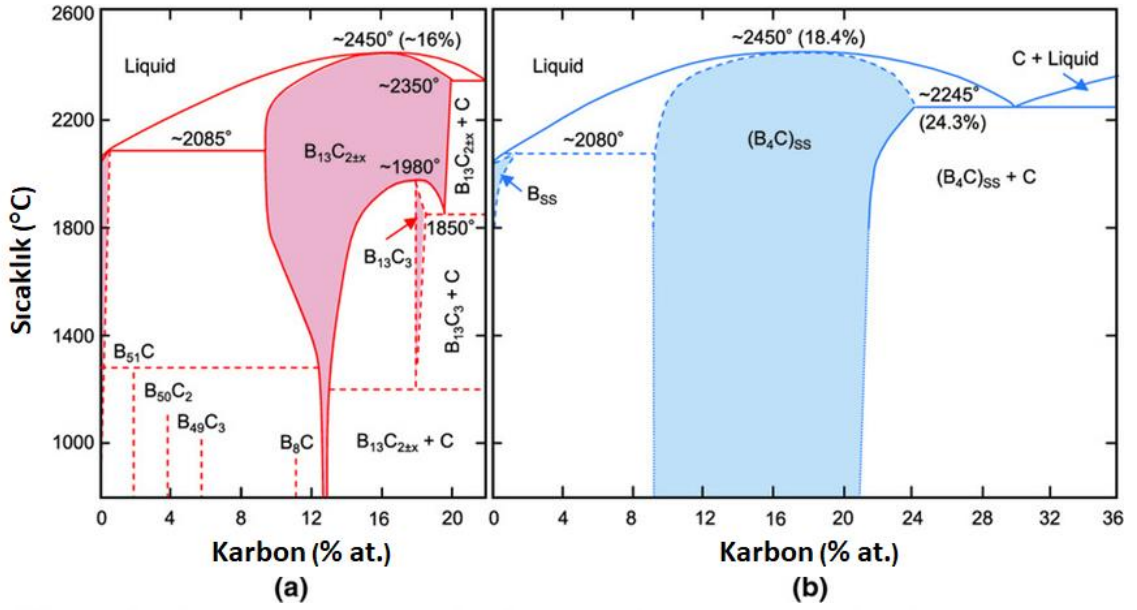
Bor karbürün kristal yapısı literatürde kapsamlı bir şekilde tartışılmıştır. Bor karbür birim hücrenin temel yapısal birimleri, trigonal simetriye sahip bir eşkenar dörtgen kafesinin ($R\bar{3}m$ uzay grubu) köşelerinde bulunan 12 bor atomundan oluşan yirmi yüzlü ve yirmi yüzlüleri (111) rhombohedral eksen boyunca birleştiren 3 atomlu doğrusal zincirlerdir [8]. Bor karbürün kristal yapısı Şekil 1.6'da şematik olarak sunulmuştur. Bor karbürün kristal simetrisi hakkındaki bilgiler, X-ışını kırınım ölçüm sonuçlarından elde edilebilmiş ve literatürde yayınlanmıştır. Ancak birim hücrede karbon ve bor atomlarının tam yerleşim yeri hala kesin olarak belirlenememiştir. Bunun nedeni bor ve karbon (^{11}B ve ^{12}C izotopları) için hem elektronik hem de nükleer saçılma kesit alanlarının oldukça benzer olmasıdır. Bor karbürün kristal simetrisi değerlendirildiğinde en kararlı faz için iki farklı yaklaşım sunulmuştur. İlk yaklaşım en kararlı fazın karbon bakımından zengin B_4C (veya $B_{12}C_3$) bileşiği olduğunu ve yapıdaki 12 bor atomunun oluşturduğu yirmi yüzlülerin üç karbon atomundan oluşan zincirler ile birbirine bağlandığını ileri sürmektedir. İkinci yaklaşım ise $B_{13}C_2$ (veya $B_{6.5}C$) bileşiğinin kararlı olduğunu ve bu bileşiklerde merkez zincirin orta karbon atomunun bor ile yer değiştirdiğini tanımlar. $B_{13}C_2$ bileşiğinin farklı kristal simetrisine sahip ara fazlarının oluşabileceği bilgisi literatürde yer almaktadır [8]. Bu iki yaklaşımın haricinde birim hücredeki yirmi yüzlülerin 12 bor atomundan oluşmasına alternatif olarak karbon içerebileceği, $B_{11}C$, $B_{10}C_2$ ve B_9C_3 gibi kombinasyonlar ile yirmi yüzlülerin oluşabileceği ileri sürülmüştür. Ayrıca yirmi yüzlüleri birleştiren zincirlerin CCC ve CBC dizilimlerinin yanı sıra CCB, CBB, BCB ve BBB atom dizilimlerine sahip olabileceği rapor edilmiştir. Sonuç olarak X-ışını ve nötron kırınımı, nükleer manyetik rezonans ve raman

spektroskopisi gibi çok sayıda yöntem ile bor karbürün kristalindeki atomsal pozisyonlar tespit edilmeye çalışılmış olsa da hala kesin olarak belirlenememiştir.



Şekil 1.6 Bor karbür kristal yapısı, rombohedral (kırmızı) ve hegzagonal (mavi) latis [8]

Bor karbür bileşiklerin daha tam anlamıyla çözülmemiş kristal simetrisi, literatürde yer alan B-C faz diyagramında çeşitlilik oluşmasına neden olmuştur. Yaygın olarak kullanılan bor karbon faz diyagramlarından iki örnek Şekil 1.7’de sunulmuştur. Genel olarak kararlı bor karbür fazların atomca %8 ile %20 karbon çözünürlüğü aralığında olduğu kabul edilmiştir. Fakat atomca yaklaşık %24 karbon içeren B_{3.2}C sitokiyometrisine sahip bor karbür tek kristalin üretildiği rapor edilmiştir. Bor ve karbonun atomca %30 karbon çözünürlüğünde yaklaşık 2245°C sıcaklıkta ötektik bir reaksiyonu bulunmaktadır. Bor karbürün atomca %8-24 çözünürlük aralığı dışında tek başına kararlı olmadığı, % at. 24’ten daha yüksek kompozisyonlarda bor karbür ve karbon karışımı elde edildiği, % at. 8’den daha düşük kompozisyonlarda bor karbür ve bor karışımı elde edildiği bildirilmiştir [8].



Şekil 1.7 Bor karbür faz diyagramı [8]

1.1.2.2 Bor karbürün geleneksel üretim yöntemleri

Bor karbürün endüstriyel üretim yöntemi karbotermal indirgemedir. Bu yöntemde bor kaynağı olarak borik asit veya bor oksit kullanılır. Bor karbürün karbotermal indirgeme ile oluşumunu iki aşamalı bir reaksiyon ile gerçekleştirir ve 1812 kJ/mol ya da 9.1 kWh/kg enerji ihtiyacı ile oldukça endotermiktir [4].



Bu yöntemde bor oksit ve karbon karışımı elektrik ark fırını içerisine yerleştirilir. Isıl işlem esnasında fırın merkezi 2200-2500°C sıcaklığa ulaşır. Dış çeper sıcaklığı ise yaklaşık 1200-2200°C sıcak aralığında değişim gösterebilir. Ardından eriyik halden oda sıcaklığına soğuyan karbür kırılıp öğütülerek toz haline getirilir. Üretim esnasında toza karışmış olabilecek safsızlıklar asit ile yıkama yolu ile temizlenir. Bu yöntemin en önemli avantajlarından biri sitokiyometrik B₄C üretimine imkân sağlamasıdır ancak son ürün bir miktar artık grafit içermektedir. Karbotermal

indirgeme yöntemi ile bor karbürün daha düşük ölçekte üretimi için elektrik ark fırınların yanı sıra grafit tüp fırınlar da kullanılmaktadır.

Karbotermal indirgemedten sonra bor karbür üretimi için ikinci en sık kullanılan yöntem kendinden ilerleyen ısı indirgeme ya da metalotermik indirgeme isimleri ile adlandırılmaktadır. İlk kez 1899'da Nobel ödüllü kimyager Henri Moissan, bor karbür tozun magnezyum yardımı ile metalotermik indirgeme reaksiyon yöntemi ile karbotermal indirgemeye kıyasla daha düşük sıcaklıkta üretilebileceğini göstermiştir [9,7]. Bor karbür'ün metalotermik reaksiyon yöntemi ile üretimini konu alan en eski patentlerden biri 1953 yılında alınmıştır. Patentte bor karbür B₂O₃ ya da Na₂B₄O₇'in magnezyum ve karbon içeren ortamda 1650-1700°C sıcaklıkta ısı işlemi sonucunda elde edilmektedir [10]. Daha sonraki çalışmalar başlangıç kompozisyonunun optimizasyonu ile üretim sıcaklığının 1000-1200°C sıcaklık aralığına düşürülebileceğini göstermiştir [4]. Magneziotermik reaksiyon ile bor karbür oluşum reaksiyonu oldukça ekzotermiktir.



Magnezyumun dışında alüminyum, kalsiyum ve silisyum gibi metaller de bor karbür üretimi için denenmiştir [11]. Kullanılan metallerin kendi kendine yayılan ekzotermik bir reaksiyonu tetiklemesi ve açığa çıkan ısınn bor karbür dönüşümünde kullanılması sebebi ile bor karbür üretimi için dışarıdan verilmesi gereken enerji miktarı azalır. Fakat bu yöntemin ana dezavantajı, elde edilen bor karbür tozunun, kullanılan metalin oksitleri ve boratları gibi yüksek miktarlarda artık fazlar içermesidir. Bu nedenle, bor karbürün metalotermik indirgeme tekniği yoluyla sentezinde bu tür yan ürünlerin uzaklaştırılması için ikincil bir saflaştırma aşamasının uygulanması gereklidir. Bazı yan ürünler oldukça kararlı bileşikler olduğundan H₂SO₄ ya da HCl asit ile yıkama yoluyla saflaştırma aşamaları tam anlamıyla başarılı olamamaktadır.

Bor karbür üretimi için kullanılan yöntemlerden bir diğeri elementlerinden direk sentezdir. Bor karbürün elementlerinden sentezinin elementel borun borik asit veya bor okside kıyasla daha yüksek maliyeti nedeniyle ekonomik olmadığı düşünülür ve bu nedenle yalnızca B¹⁰ ile zenginleştirilmiş veya çok saf bor karbür

üretimi gibi özel uygulamalar için kullanılır. Zenginleştirilmiş bor karbürün sentezi için, karbotermik indirgeme, bor kaybının yanı sıra fırın çeperlerine bor yapışması nedeniyle uygun değildir. Elementlerinden bor karbür sentezi oda sıcaklığında termodinamik olarak mümkün olsa da reaksiyonun ısısı (239 kJ/mol) kendi kendini idame ettirecek bir şekilde gerçekleşmesi için yeterli değildir. Ayrıca ilk bor karbür tabakasının oluşumundan sonra reaksiyona girdilerinin bu tabakadan içeri yavaş gerçekleşen difüzyonu süreci yavaşlatır, bu nedenle elementlerin bor karbüre tam dönüşümü için yüksek sıcaklık ve daha uzun süre gereklidir. Elementlerden sentez için bor ve karbon, homojen bir toz karışımı oluşturmak üzere iyice karıştırılır, bu daha sonra pelet haline getirilir ve yaklaşık 1500-1700°C sıcaklıkta vakum veya inert atmosferde reaksiyona sokulur. Kısmen sinterlenmiş bor karbür peletler daha sonra ince B₄C tozu elde etmek için ezilir ve öğütülür [6]. Bor ve karbon karışımlarının mekanik alaşımlanması ve ardından ısıl işlemi, bor karbür sentezi için araştırılan yöntemlerden bir diğeridir. Yüksek öğütme hızı ile mekanik alaşımlanan toz karışımına bor karbür eldesi için 1500-1700°C sıcaklık aralığında ısıl işlem uygulanır [6].

Bahsedilen bu yöntemlerin yanı sıra kimyasal ve fiziksel buhar biriktirme teknikleri de bor karbür üretimi için araştırılmıştır. Ancak bu yöntemlerin yüksek cihaz maliyeti ve düşük üretim verimi nedeni ile bu yöntemler bor karbürün endüstriyel üretimi için uygun değildir.

Bahsedilen üretim süreçlerinin her birinin ayrı ayrı sağladığı avantajların yanı sıra bor oksidin buharlaşması nedeniyle son üründe fazla miktarda serbest karbon gözlenmesi, yüksek tane boyutuna sahip toz eldesi, toz tane boyutunun düşürülmesi için öğütme gibi ek işlemlerin uygulanma gereksinimi, yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen ısıl işlem, son ürünün yüksek miktarda safsızlık içermesi, üretim sürecinin çok zaman alması ve dolayısıyla açığa çıkan yüksek maliyet gibi birçok dezavantajı vardır. Bu nedenle yüksek kalitede bor karbürün daha düşük sıcaklıkta üretimi için alternatif süreçlerin geliştirilmesi üzerine ilgi gittikçe artmaktadır.

1.1.3 Sol-Jel Tekniği

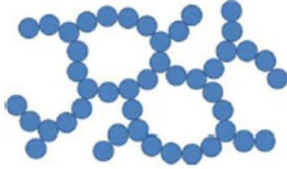
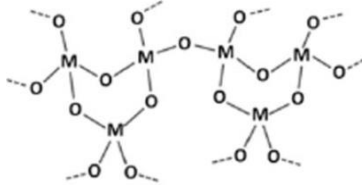
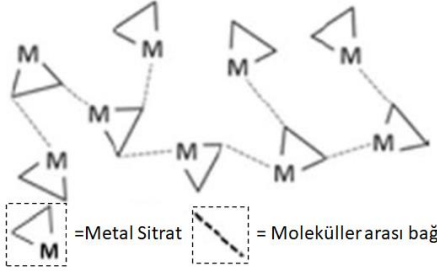
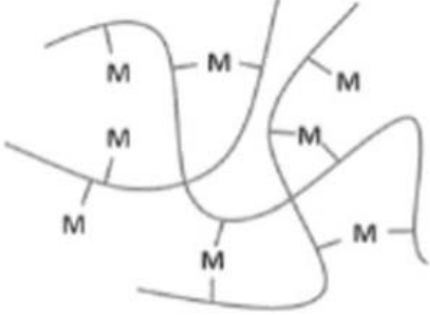
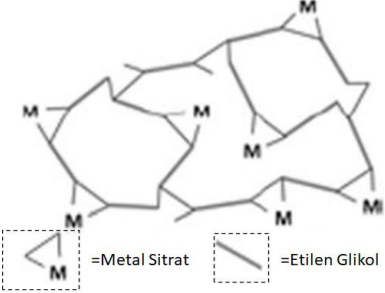
Sol-jel kimyasının kökeni, 19. Yüzyıla dayanmaktadır. İlk olarak SiCl₄'ten hazırlanan bir alkoksidin havaya maruz kaldığında jel oluşturmaya başladığı gözlenmiştir.

Bunun nedeninin daha sonra havada mevcut nem olduğu anlaşılmıştır. Silisyum alkoksit su molekülleri ile reaksiyona girmiş ardından yoğunlaşma gerçekleşmiştir. Sonraki yıllarda bu süreç geniş çapta incelenmiş ve farklı yapıda jellerin üretimi için modifiye edilmiştir. Geleneksel sol-jel tekniğı, hala malzeme biliminde en yaygın kullanılan ve üzerinde çalışılan alanlarından biridir.

Günümüzde sol-jel tekniğı inorganik polimerlerin veya seramiklerin sentezi için sıklıkla kullanılan kimyasal bir yöntemdir. Bu yöntemde başlangıç ham maddelerinden oluşan çözeltinin (sol) jel adı verilen bir ağ yapısına dönüşümü gerçekleştirilir. Ardından elde edilen jel direk kurutulabileceğı gibi, tercih edilen son ürün yapısına uygun olarak döküm, kaplama, kalsinasyon, yakma vb. gibi ek işlemler uygulanabilir. Bu nedenle sol-jel tekniğı ile sadece toz halinde ürün değil ince filmlerden karmaşık şekle sahip bloklara kadar geniş bir yelpazede son ürün elde edilmesi mümkündür. Sol-jel yönteminin en önemli avantajlarından bir diğeri başlangıç ham maddelerinin jel içerisinde moleküler seviyede homojen karışımına imkân sağlaması, bu sebeple yüksek saflığa sahip sitokiyometrik bileşimlerin katı hal sentezine kıyasla daha düşük ısı işlem sıcaklığı kullanılarak elde edilebilmesidir. Ayrıca jel sentez koşullarının (sıcaklık, pH, süre, vb.) kontrolü ile nano boyutta kontrollü morfoloji ile toz elde edilebilmesi mümkündür.

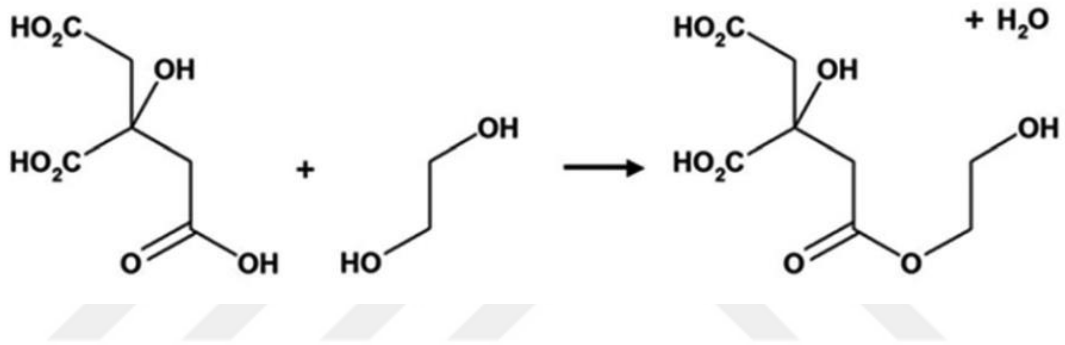
Geleneksel sol-jel tekniğinde sol metal alkoksit öncüllerin hidrolizi ve yoğunlaşması yoluyla meydana gelir. Ancak sol daha genel olarak, geniş bir sistem yelpazesini kapsayan koloidal bir çözelti olarak tanımlanabilir [12]. Sol-jel süreci ile farklı yapılarda jeller elde edilebilir. Aynı başlangıç ham maddeleri ile bile üretim koşullarda yalnızca küçük değişiklikler yapılması çok farklı yapılara sahip jellerin elde edilmesine neden olabilir. Genel olarak, jel sıvı faz içerisinde akışkan olmayan üç boyutlu bir ağın oluşumu olarak tanımlanır. 1996 yılında Kakihana özellikle inorganik katıların sentezinde kullanılan farklı jel türlerinin sınıflandırmasını yapmıştır. İlk tür jel kolloidal olarak isimlendirilmiştir. Kolloidal jellerde sıvı içerisinde partiküller van der Waals veya hidrojen bağları ile birleşerek ağ yapısını oluşturur. İkinci tür jel metal-oksane polimerler, metal alkali oksitlerin su kaybı ve yoğunlaşma reaksiyonu ile oluşur. Örnek olarak tetrametil orto silikat'ın (TMOS) su kaybı ve yoğunlaşma reaksiyonu ile SiO₂ jel'i oluşturması verilebilir.

Tablo 1.3 Jellerin sınıflandırılması [12]

Jel Türü	Ağ Yapısı
<i>Kolloidal</i>	
<i>Metal-oxane polimerler</i>	
<i>Metal kompleksler</i>	
<i>Polimer kompleks-2</i>	
<i>Polimer kompleks-1 (Pechini tekniği)</i>	

Üçüncü tür jeller metal kompleks moleküllerinin zayıf moleküller arası bağlar ile ağ yapısı oluşturması sonucu elde edilir. Bu jeller genellikle reçinemi ya da camı yapıya sahip olur. Polimer kompleks-2 olarak adlandırılan dördüncü tür jel metal tuzlar ve koordinasyon polimerleri ile elde edilir. Bu tür jellerin üretiminde çözücü olarak genelde su kullanılır.

Polimer kompleks-1 ismi ile sınıflandırılmış jel “Pechini yöntemi” olarak da anılır. Bu yöntemde polimer ağ yapısı esterifikasyon ile moleküllerin kovalent olarak bağlanması ile oluşur. Pechini yönteminde sitrik asit ve etilen glikolün su kaybı ve yoğunlaşma reaksiyonu ile esterleşerek jel oluşumu Şekil 1.8’de şematik olarak sunulmuştur.

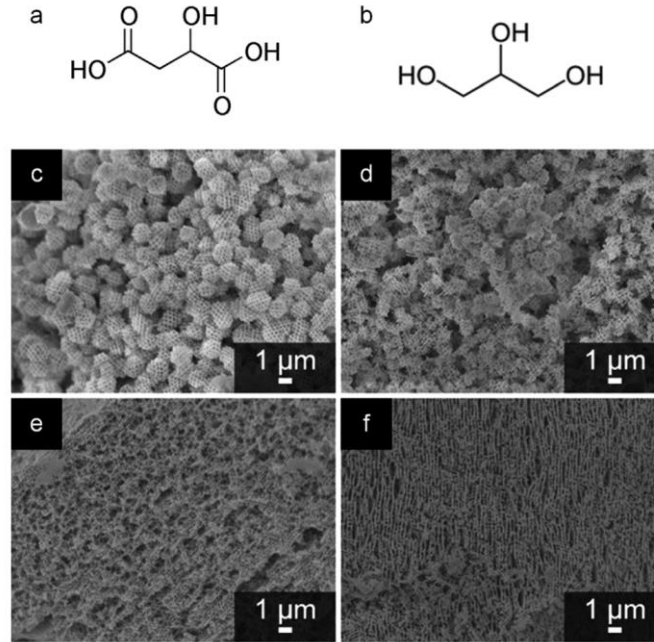


Şekil 1.8 Sitrik asit ve etilen glikol’ün esterifikasyonu [12]

Pechini sentezinin ilk uygulanmasından bu yana, bu yöntem ile elde edilebilecek malzeme ve yapı çeşitliliğini artırmak için çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bunların çoğu sitrik asidin diğer di-, tri- veya tetra-karboksilik asitlerle ve/veya etilen glikolün diğer poliyoller ile değiştirilmesine odaklanmıştır. Rudisill vd. pechini yönteminde farklı başlangıç ham maddelerinin son ürün özellikleri üzerine etkilerini araştıran gruplardan biridir [13].

Araştırmacılar yakın tarihli bir yayında, Ce_{0.5} Mg_{0.5} O_{1.5} sentezlemiş ve jel sentezi için kullandıkları sitrik asidin malik asit ile, etilen glikolün gliserin ile değiştirilmesi sonucu son ürün morfolojisinde meydana gelen değişimleri araştırmışlardır. Elde ettikleri sonuçlardan örnek görüntüler Şekil 1.9’da sunulmuştur. Görüntülerde yer alan son ürün morfolojisindeki dramatik değişim dikkat çekicidir. Araştırmacılar gözlemledikleri bu farkı yüksek molekül ağırlıklı başlangıç ham maddelerinin jelde polimerce zengin bölgeleri oluşturmaya bağlamıştır. Çözelti içerisinde polimerce

ve çözücü bakımından zengin bölgeler arası polarite farkının ara yüzey enerjisini arttırdığını, bu enerjinin sistem tarafından minimize edilmeye çalışılması ile küresel yapıda partiküllerin oluştuğunu bildirmişlerdir [13].



Şekil 1.9 Malik asit ve gliserinin şematik molekül yapıları (a ve b), farklı başlangıç ham maddeleri ile sentezlenen $\text{Ce}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_{1.5}$ toz (c-f) [13,12]

1.1.4 Sol-jel Tekniği ile Bor Karbür Üretimi

Son yıllarda bor karbürün düşük sıcaklıkta üretimi için sol-jel yöntemi araştırılmaya başlanmıştır. Sakkaroz, glikoz, gliserin, $\text{C}_2\text{B}_n\text{H}_{n+2}$, polivinil pentaborane, borazin ve fenolik reçine gibi çeşitli ham maddelerin bor karbür üretimi için uygunluğu denenmiştir. Sol-jel yöntemi ile bor karbür üretiminde bor kaynağı olarak suda kolaylıkla çözünbildiği için genellikle borik asit tercih edilmiştir. Literatürde yer alan çalışmalarda çözücü olarak genellikle su kullanılmış olsa da karbon esaslı bileşiklerin hem çözücü hem de karbon kaynağı olarak kullanıldığı örnekler mevcuttur. Örneğin gliserin bor karbür sentezinde hem çözücü hem de karbon kaynağı olarak kullanılmış olan ham maddelerden biridir.

Bu yöntemde başlangıç ham maddeleri moleküler seviyede homojen olarak karışabildiğinden bor karbürün ticari üretim yöntemi olan karbotermal indirgemeye kıyasla daha düşük sıcaklıkta bor karbür üretimi gerçekleştirilebilmektedir. Süreçte bor karbür dönüşümü için uygulanan ısı işlem

genel olarak 1000-1500°C sıcaklık aralığında vakum ya da inert gaz atmosferinde gerçekleştirilir. Amerika patent enstitüsü tarafından tescillenmiş bir patent çalışmasında iyi akışa sahip bor karbür tozlarının borik asit ve şekerden sol-jel metodu ile üretilbildiği rapor edilmiştir. Tarifnameye göre süreç başlangıç ham maddelerinin etilen glikol içerisinde çözülmesi ile başlar. Ardından 180°C’de kurutma gerçekleştirilmiştir. Kurutulan karışım hidrojen atmosferinde 700°C’ye kadar ısıtılmıştır. Bu işlem sonunda elde edilen yarı mamul 1700°C’de 7 saat süre ile ısıtılma tabi tutulduktan sonra son ürün olarak bor karbür elde edilmiştir [14].

Literatürde sol-jel yöntemi ile bor karbür üretimi için en çok denenmiş olan karbon kaynağı suda çözünabilir olması nedeni ile polivinil alkoldür. Mondal ve Banthia borik asit ve polivinil alkol kullanarak, düşük sıcaklıkta polimer öncülerin yardımıyla kristalin bor karbür üretmeyi başarmıştır [15]. Sinha vd.’nin yaptığı çalışmada borik asit ve sitrik asit çözeltisinden kararlı bir jel elde etmiştir. Bu jele vakum altında 1450°C sıcaklıkta ısıtılma uygulanması ile bor karbür tozu üretilmiştir [16]. Economy ve Matkovich’e ait bir patente organik bileşikler ile fonksiyonelleştirilmiş B_2O_3 fiberlerin 2000-2300°C sıcaklıkta ısıtılma tabi tutulması sonucu bor karbür fiber üretim yöntemi tarif edilmektedir [17]. Cihangir vd. yaptıkları çalışmada şeker ve sülfürik asit kullanarak bir öncü madde geliştirmiş ve bu maddenin 1400-1600°C sıcaklıkta ısıtılma işlemi ile B_4C ve B_4C/SiC kompozit malzemelerini üretilbildiğini rapor etmiştir [18]. Tahara vd. borik asit, gliserin ve tartarik asit kullanarak sol-jel yöntemi ile eş-eksenli, ortalama 0,9 μm çapında, çok yözlü eş-eksenli morfolojide bor karbür partikülleri üretmeyi başarmıştır. Bu çalışmada yakma sıcaklığı 250°C’den 650°C’ye kadar kademeli olarak arttırılmış, ardından 1200°C’de ısıtılma uygulanmıştır [19]. Sol-jel tekniği ile bor karbür üretebilen bir diğer araştırmacı grup ise yaptıkları çalışmada başlangıç hammaddesi olarak PVA ve H_3BO_3 tercih etmiş, hazırladıkları karışıma argon atmosferinde, 1300°C’de ısıtılma uygulayarak bor karbür tozu üretmiştir [20].

Düşük sıcaklıkta sol-jel yöntemi ile bor karbür üretimini konu alan çalışmalardan bazıları Tablo 1.4 ve 5’te liste halinde sunulmuştur. Çalışmalar derlenirken kullanılan başlangıç hammaddeleri, ısıtılma koşulları, elde edilen son ürün özellikleri göz önüne alınmıştır.

Tablo 1.4 Sol-jel yöntemi ile bor karbür üretimi

Başlangıç Ham Maddeleri			Piroliz veya Yakma Koşulları		Isıl işlem Koşulları		Kaynak
<i>Bor Kaynağı</i>	<i>Karbon Kaynağı</i>		<i>Sıcaklık (°C)</i>	<i>Atmosfer</i>	<i>Sıcaklık (°C)</i>	<i>Süre (s)</i>	
Borik Asit [H ₃ BO ₃]	Sitrik Asit Monohidrat [C(OH)(COOH)(CH ₂ COOH) ₂ H ₂ O]		700	Vakum	1000-1450	2	[16]
Borik Asit [H ₃ BO ₃]	Sitrik Asit [C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O]		600-650-700-750*	Vakum	1350-1450-1500	2,5	[21]
Borik Asit [H ₃ BO ₃]	Gliserin [C ₃ H ₈ O ₃]		250-350-450-650*	Hava	1100-1300	5	[22]
Borik Asit [H ₃ BO ₃]	PVA [CH ₂ CHOH] _n		450, 750, 850, 1150	N ₂	-	-	[23]
Borik Asit [H ₃ BO ₃]	Sitrik Asit [C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O]		-	-	1400	2, 4, 6	[23]
Borik Asit [H ₃ BO ₃]	Sitrik Asit [C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O]		600, 650, 700, 750	Vakum	1250, 1350, 1450, 1500	2,5 3,5	[24]
Borik Asit [H ₃ BO ₃]	Mannitol [C ₆ H ₁₄ O ₆]		300-500	Hava	1100-1300	0,5-20	[25]
Borik Asit [H ₃ BO ₃]	Gliserin [C ₃ H ₈ O ₃]	Tartarik Asit [C ₄ H ₆ O ₆]	250-350-550-675*	Hava	1250	0-5	[19]
		Etilen Glikol [C ₂ H ₆ O ₂]					
		Süksinik Asit [C ₄ H ₆ O ₄]					

Tablo 1.5 Sol-jel yöntemi ile bor karbür üretimi

Başlangıç Ham Maddeleri			Piroliz veya Yakma Koşulları		Isıl İşlem Koşulları		Kaynak
<i>Bor Kaynağı</i>	<i>Karbon Kaynağı</i>		<i>Sıcaklık (°C)</i>	<i>Atmosfer</i>	<i>Sıcaklık (°C)</i>	<i>Süre (s)</i>	
Borik Asit [H ₃ BO ₃]	Karbon Siyahı		-	-	1.8, 2.1 kW	40dk	[26]
Borik Asit [H ₃ BO ₃]	Laktoz [C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁]		280 700	Hava	1500	3	[27]
Borik Asit [H ₃ BO ₃]	Sitrik Asit [C ₆ H ₈ O ₇]	Etilen Glikol [C ₂ H ₆ O ₂]	550-800	Hava	1050-1400	0-4	[28]
Borik Asit [H ₃ BO ₃]	PVA [CH ₂ CHOH] _n		400, 800	Hava	-	-	[15]
Borik Asit [H ₃ BO ₃]	PVA [CH ₂ CHOH] _n		450-700	Hava	1100-1300	5	[20]

1.1.5 Dünya Bor Karbür Üretimi, Tüketimi ve Ticareti

ETİ Holding A.Ş. 2003 yılı bor karbür ön fizibilite raporuna göre 1992 yılında ABD ve Batı Avrupa'da 230 ton bor karbür tüketilmiştir. Tüketicinin kaliteye göre dağılımı tespit edilememiştir. Fakat bunun tamamının en ucuz fiyatlı (30 US\$/kg) ürün olduğu kabul edilirse sadece bu iki bölgedeki tüketim en az 7 milyon ABD dolarıdır. Tüketicinin yarısının refrakter, yarısının seramik kalite olduğu kabul edilirse bu iki bölgedeki tüketim 10-25 milyon ABD doları arasında olur [29]. 2002 yılında yalnız ABD'deki toz bor karbür tüketimi 200 tonun üzerine çıkmıştır. Batı Avrupa bor karbür üretim kapasitesi 300 ton/yıl, yıllık tüketim miktarı 80-100 ton civarındadır. ABD ve Avrupa'da en önemli bor karbür tüketim alanı aşındırıcılardır. Japonya'nın bor karbür tüketiminin 300-350 ton/yıl olduğu tahmin edilmektedir. Devlet İstatistik Enstitüsü (DİE) verilerine göre, Türkiye 1995-2002 yılları arasındaki 8 yıllık dönemde, yaklaşık 15 tonluk bor karbür ithalatı yapmış ve karşılığında yaklaşık 520 bin ABD doları ödemiştir. Yurt içinde endüstriyel anlamda bor karbür üretiminin olmadığı bu dönemde (sadece 1996 ve 2001 yıllarında); aracılık

hizmetleri, ara ürün işleme vb. yollarla, yaklaşık 12.581 ABD doları karşılığı 8100 kg'lık bor karbür ihracatı yapılmıştır [30]. Seramik kalite bor karbürün ve %99 saf bor karbürün 1992 yılı fiyatları sırasıyla 60-190 US\$/kg ve 2150 US\$/kg'dır. Refrakter kalite bor-karbürün 2001 yılı fiyatı 30 US\$/kg civarındadır. 2015 yılı verilerine göre bor karbür tozunun fiyatı kalitesine göre 20-10000 US \$/kg aralığında değişmektedir. ABD bor karbür ithalatını Almanya, Çin ve Japonya'dan yapmaktadır. İhracatını ise 18 ülkeye yapmaktadır.

Tablo 1.6 Ülkelerin bor karbür ithalatları [29,31]

ÜLKE	MİKTAR (Ton)	DEĞER (100Us\$)	ORTALAMA FİYAT (\$/kg)
Almanya	167	2.243	13
Fransa	69	555	8
İngiltere	64	804	12,50
Japonya	317	12.587	40
ABD	282	6.870	24
Toplam	889	23.059	

Pazar araştırması yapan firmaların güncel verilerinde küresel bor karbür pazarının 2019 yılında yaklaşık 118 milyon ABD doları iken 2020 yılında 226,1 milyon ABD dolara ulaştığı ve bu rakamın 2026 yılına kadar 267,1 milyon ABD dolarına ulaşacağı bildirilmiştir. Bor karbür pazarında tahminlerine göre 2020-2026 yılları arasında yaklaşık %2,8-4'ün üzerinde büyüme gerçekleşeceği belirtilmiştir. Günümüzde, Asya Pasifik pazarının çevre ülkelerdeki seramik, refrakter ve aşındırıcı endüstrilerindeki bor karbür talebinin artması nedeniyle, gelir açısından küresel bor karbür pazarına hâkim olacağı tahmin edilmektedir. Kuzey Amerika pazarının, balistik silahların üretimi için savunma sektöründe bor karbürü yüksek oranda benimsenmesi nedeniyle küresel bor karbür pazarında ikinci en yüksek gelir payını oluşturması beklenmektedir. Kuzey Amerika pazarını sırasıyla Avrupa, Latin Amerika ve Orta Doğu ve Afrika'daki pazarlar izlemektedir.

Güncel yurt içi bor karbür tüketimi hakkında Devlet İstatistik Enstitüsünün verileri ve/veya bilgileri elde bulunmaktadır. Aşağıda tablo halinde (Tablo 1.7), 1995-2002 yılları arasında yurt içi bor karbür ithalatı- ihracatı ve ticari hacmi hakkında genel bir bilgi vermektedir [29].

Tablo 1.7 Yurt içi bor karbür ithalatı- ihracatı [29]

Yıl	İthalat		İhracat	
	kg/yıl	\$/yıl	kg/yıl	\$/yıl
1995	896	48.586		
1996	373	19.327	6.600	7.325
1997	159,81	30.913		
1998	1004	26.273		
1999	3336	54.303		
2000	2105	69.500		
2001	5212	144.105	1.500	5.256
2002	1840	126.169		

GIA (Global Industry Analysts, Inc.) raporuna göre 2015 yılı itibariyle dünya genelinde bor karbür üreten firmalardan 29'unun pazarda kalıcı yer edindiği bildirilmektedir. Raporda 2017 yılında Amerika'nın pazar payındaki üstünlüğünü koruyacağı, Avrupa'nın dilimini yaklaşık %4,7 arttıracığı tahmin edilmektedir. Bor karbürün en büyük üreticisi olan Çin, 2015 yılında gerçekleştirdiği 8248 ton bor karbür üretimi ile küresel üretim miktarın yaklaşık %70,79'unu oluştururken, onu %22,37 üretim pazar payı ile Avrupa izlemiştir. Çin, 2011'den 2015'e kadar %4,23 ile en yüksek bor karbür üretimi büyüme oranına sahiptir [32]. Çin'in bor karbür pazarındaki büyümesi dikkat çekici olsa da üretilen bor karbür tozun kalitesi ve üretim teknolojisi geliştirilmelidir. Gelir açısından bor karbür endüstrisinin önde gelen oyuncuları 3M, Dunhua Zhengxing Abrasive, Dalian Jinma Boron Technology, JSC Zaporozh abrasive'dir. 3M, 2015 yılında %18,74'lük ciro pazar payı ile en büyük üreticidir. 2015 yılında pazarın yaklaşık %48,68 üretim payını ilk dört şirket işgal etmiştir. Refrakter malzemeler, 2015 yılında küresel bor karbür pazarının yaklaşık %29,52 tüketim payıyla en büyük pazarı oluşturmuştur. Bor karbür pazarında %20,82'nin üzerinde olan balistik zırh, 2015'teki en büyük ikinci uygulama pazarı olmuştur. Hammadde, pazar rekabetleri ve ekonomik koşulların etkisiyle bor karbür fiyatı son yıllarda dalgalanma göstermiş ve 2015 yılında 17.251 US \$/Ton olmuştur. Türkiye bor rezervleri açısından en zengin ülkelerden biri olmasına

karşın bor karbür pazarında ne yazık ki yerini alamamıştır. Dünyadaki başlıca bor karbür üreticileri Tablo 1.8’de gösterilmiştir.

Tablo 1.8 Başlıca bor karbür üreticileri

Ülke	Firmalar
ABD	3M
	American Elements Corp.
	Credyne Inc.
	Cercom Inc.
	Eagle-Picher Technologie
	Elektro Abrasives Corporation
	Exolon
	Washington Mills Elektro Co.
	Momentive
	Saint-Gobain Advanced Ceramics Corp
Almanya	ESK Ceramics GmbH & Co. KG
	Wacer Ceramics
	A.C.Starck Group,
	Sumitomo Electric Hard Metal Corp
	Sintee Ceramic
Hindistan	Boron Carbide
Çin	Dalian Jinma Boron Technology
	Harwest Trading
	Mudanjiang Abrasives,
	NaBond Technologies Co., Limited
	Mudanjiang Jingangzuan Boron Carbide Co. Ltd
Ukrayna	JSC Zaporozh abrasive
Japonya	Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha
	Shin-Etsu Chemical Co., Ltd
	Showa Denko KK

1.1.6 Radyasyon ve Türleri

Radyasyon, madde tarafından ışınlar veya yüksek hızlı parçacıklar şeklinde verilen enerjidir. Tüm madde atomlardan oluşur. Atom çekirdeği, protonlar ve nötronlar adı verilen küçük parçacıkları içerir ve atomun dış kabuğu elektron adı verilen diğer parçacıkları içerir. Çekirdek pozitif elektrik yükü taşır, elektronlar ise negatif elektrik yükü taşır. Atomun içindeki bu kuvvetler, fazla atom enerjisinden (radyoaktivite) kurtularak güçlü, kararlı bir denge için çalışır. Bu süreçte, kararsız çekirdekler bir miktar enerji yayabilir ve buna kendiliğinden emisyon, radyasyon denilir.

Madde iki temel fiziksel formda enerji (radyasyon) verir. Radyasyonun ilk biçimi, ağırlıksız saf enerjidir. Elektromanyetik radyasyon olarak bilinen bu radyasyon biçimi, elektrik ve manyetik enerjinin titreşen veya titreşen ışınları veya "dalgaları" gibidir. Bilinen elektromanyetik radyasyon türleri arasında güneş ışığı (kozmetik radyasyon), x-ışınları, radar ve radyo dalgaları bulunur. Parçacık radyasyonu olarak bilinen diğer radyasyon biçimi, hem enerjisi hem de kütlesi (ağırlığı) olan küçük, hızlı hareket eden parçacıklardır. Bu radyasyon formu alfa parçacıkları, beta parçacıkları ve nötronları içerir [33].

Büyük kararsız atomlar, fazla atom enerjisinden (radyoaktivite) kurtulmak için radyasyon yayarak daha kararlı hale gelir. Bu radyasyon pozitif yüklü alfa parçacıkları, negatif yüklü beta parçacıkları, gama ışınları veya x-ışınları şeklinde yayılabilir. Radyoaktif bozunma adı verilen bu süreç sayesinde radyoizotoplar zamanla radyoaktivitelerini kaybeder. Bu kademeli radyoaktivite kaybı, yarı ömürlerle ölçülür. Esasen, bir radyoaktif malzemenin yarı ömrü, bir radyoizotop atomunun yarısının radyasyon yayarak bozunması için geçen süredir. Bu süre bir saniyenin kesirlerinden (radon-220 için) milyonlarca yıla (toryum-232 için) kadar değişebilir [33]. Radyoizotoplar tıpta veya endüstride kullanıldığında, tıbbi prosedür veya endüstriyel kullanım için mevcut olan kesin radyoizotop miktarını bilmek için radyoaktivitelerini ne kadar hızlı kaybettiklerini bilmek çok önemlidir.

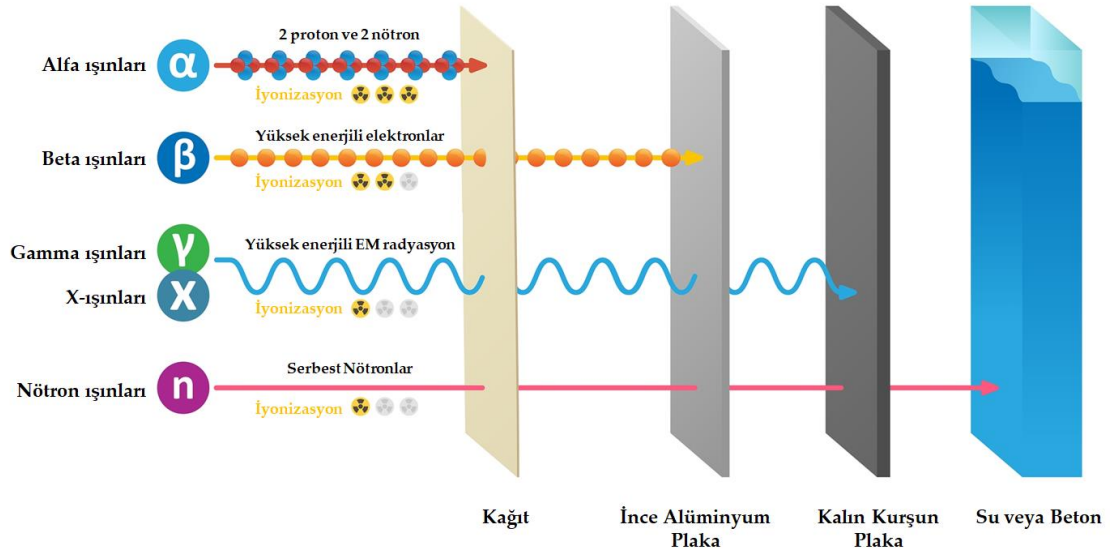
Bazı elementlerde çekirdek, nükleer fisyon adı verilen işlemle ek bir nötronun emilmesinin sonucu olarak bölünebilir. Bu tür elemanlara bölünebilir malzemeler

denir. Özellikle kayda değer bir bölünebilir malzeme uranyum-235'tir. Bu, ticari nükleer santrallerde yakıt olarak kullanılan izotoptur.

Bir çekirdek bölündüğünde, enerjinin açığa çıkmasıyla sonuçlanan üç önemli olaya neden olur. Spesifik olarak, bu olaylar radyasyon salınımı, nötronların salınımı (genellikle iki veya üç) ve iki yeni çekirdeğin (filyon ürünleri) oluşumudur.

Radyasyon, maddeyi nasıl etkilediğine bağılı olarak iyonlaştırıcı veya iyonlaştırıcı olmayabilir. İyonlaştırıcı olmayan radyasyon, görünür ışık, ısı, radar, mikrodalgalar ve radyo dalgalarını içerir. Bu tür radyasyon, içinden geçtiği malzemelerde enerji biriktirir, ancak moleküler bağları kırmak veya elektronları atomlardan çıkarmak için yeterli enerjiye sahip değildir. Aksine, iyonlaştırıcı radyasyon (x-ışınları ve kozmik ışınlar gibi) iyonlaştırıcı olmayan radyasyondan daha enerjiktir. Sonuç olarak, iyonlaştırıcı radyasyon malzemedan geçtiğinde, moleküler bağları kırmak ve elektronları atomlardan çıkarmak için yeterli enerji biriktirir. Bu elektron yer değiştirmesi, bitkilerin, hayvanların ve insanların canlı hücrelerinde değişikliklere neden olabilecek iki elektrik yüklü parçacık (iyon) oluşturur. İyonlaştırıcı radyasyonun birçok yararlı kullanımı vardır. Örneğin, duman dedektörlerinde ve kanseri tedavi etmek veya tıbbi ekipmanları sterilize etmek için iyonlaştırıcı radyasyon kullanılır. Bununla birlikte, iyonlaştırıcı radyasyon doğru kullanılmadığı takdirde potansiyel olarak zararlıdır.

İyonlaştırıcı radyasyonun beş türü vardır. Bu türler alfa parçacıkları, beta parçacıkları, gama ışınları, X-ışınları ve nötronlardır. İyonlaştırıcı radyasyon türleri ve nüfuz etme yeteneklerinin kıyaslaması Şekil 1.10'da şematik olarak gösterilmiştir. Alfa parçacıkları, doğal olarak oluşan malzemelerden (uranyum, toryum ve radyum gibi) ve insan yapımı elementlerden (plütonyum ve amerikum gibi) yayılan yüklü parçacıklardır. Bu alfa yayıcılar, esas olarak (çok küçük miktarlarda) duman dedektörleri gibi maddelerde kullanılır. Genel olarak, alfa parçacıkları diğer malzemelere nüfuz etme konusunda çok sınırlı bir yeteneğe sahiptir. Başka bir deyişle, bu iyonlaştırıcı radyasyon parçacıkları bir kağıt, deri ve hatta birkaç inçlik hava ile bloke edilebilir. Bununla birlikte, alfa parçacıkları yayan malzemeler solunduklarında veya yutulduğunda potansiyel olarak tehlikelidir, ancak dışarıdan maruz kalma genellikle bir tehlike oluşturmaz.



Şekil 1.10 İyonlaştırıcı radyasyon türleri ve nüfuz etme yeteneklerinin kıyaslaması [33]

Beta parçacıklar elektronlara benzer. Doğal olarak oluşan malzemelerden (stronsiyum-90 gibi) yayılır. Bu tür beta yayıcılar, göz hastalığının tedavisi gibi tıbbi uygulamalarda kullanılmaktadır. Genel olarak beta parçacıkları, alfa parçacıklarından daha hafiftir ve genellikle diğer malzemelere daha fazla nüfuz etme kabiliyetine sahiptirler. Sonuç olarak, bu parçacıklar havada birkaç metre hareket edebilir ve cilde nüfuz edebilir. Yine de, ince bir metal veya plastik levha veya bir tahta blok beta parçacıklarını durdurabilir.

Gama ışınları ve x-ışınları, ışık hızıyla büyük mesafeler kat edebilen ve genellikle diğer malzemelere nüfuz etme konusunda büyük bir yeteneğe sahip olan yüksek enerjili dalgalardan oluşur. Bu nedenle, gama ışınları (kobalt-60 gibi) genellikle tıbbi uygulamalarda kanseri tedavi etmek ve tıbbi aletleri sterilize etmek için kullanılır. Benzer şekilde, x-ışınları tipik olarak vücut parçalarının (dişler ve kemikler gibi) statik görüntülerini sağlamak için kullanılır ve ayrıca endüstride kaynaklardaki kusurları bulmak için kullanılır. Diğer malzemelere nüfuz etme yeteneklerine rağmen, genel olarak ne gama ışınları ne de x-ışınları bir maddeyi radyoaktif hale getirme yeteneğine sahip değildir. Birkaç metre beton veya yoğun malzeme (kurşun gibi) bu tür radyasyonu engelleyebilir.

Nötronlar, diğer malzemelere nüfuz etme konusunda olağanüstü bir yeteneğe sahip olan yüksek hızlı nükleer parçacıklardır. Burada tartışılan beş tip iyonlaştırıcı radyasyondan nötronlar, nesneleri radyoaktif hale getirebilen tek şeydir. Nötron aktivasyonu adı verilen bu süreç, tıbbi, akademik ve endüstriyel uygulamalarda (petrol arama dahil) kullanılan radyoaktif kaynakların çoğunu üretir.

Nötronlar, diğer malzemelere nüfuz etme konusundaki olağanüstü yeteneklerinden dolayı havada büyük mesafeler kat edebilir ve onları bloke etmek için çok kalın hidrojen içeren malzemeler (beton veya su gibi) gereklidir.

1.1.7 Radyasyon Kalkanı Uygulamalarında Polimer Matris Kompozitler

Tıbbi tanı-teşhis merkezlerindeki veya nükleer reaktörlerdeki ekipmanlardan gelen elektromanyetik ve partikül radyasyonu, insan sağlığına çok zararlı olduğu bilinen gama ışınları, x-ışınları ve nötron ışınları dahil iyonlaştırıcı radyasyona neden olur. Nötronlar elektronlarla etkileşime girmediğinden Pb gibi ağır elementlerden bile geçerken çok az enerji kaybederler. Özellikle radyasyon kalkanı uygulamaları için engellenmesi istenen radyasyonun türüne özel malzemeler seçilmelidir. Nötron kalkanı olarak esnek, hafif ve çevre dostu koruyucu malzemelerin geliştirilmesi, tercihen hidrojenli malzemeler ve bor gibi yüksek nötron soğurma kesit alanına sahip elemanların kombinasyonu gereklidir.

Bu sorunu çözmek için kullanılan yaygın bir yaklaşım, nötron soğurma kabiliyeti yüksek olan bir malzeme ile katkılандırılmış polimer matris kompozitlerin geliştirilmesidir. Literatürde yer alan çalışmalarda, yüksek mukavemetli polimidler, doğal kauçuk, epoksi, polistiren, poli (4-metil-1-penten) ve düşük yoğunluklu polietilenin radyasyon kalkanı kompozitlerin üretiminde polimerik matris olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır [34]. Polimerlerin levha formunda kolay üretilebilir olması, ekstrüder ile profil haline getirilebilmesi veya yapısal parçalar için enjeksiyonla kalıplanabilir olması, polimer matris kompozitlerin radyasyon kalkanı uygulamaları için tek avantajı değildir. Polimer malzemeler yüksek miktarda hidrojen atomu içerir. Hidrojen, hafif kütlesi nedeniyle yüksek enerjili nötronların yavaşlatılmasında çok etkilidir [35]. Bor karbür katkılı polimer matris kompozitler söz konusu olduğunda bu fenomen, bir nötronun bor çekirdekleri tarafından soğurulabilmesini kolaylaştırır.

Abdel-Aziz vd. kauçuk ve düşük yoğunluklu polietilen kombinasyonu kullanarak bor karbür katkılı polimer matris kompozitlerin üretimini gerçekleştirmiş ve nötron kalkanlama potansiyelini incelemiştir. Araştırmacılar yüksek miktarda bor karbür katkısının (ağırlıkça %57) nötron akışını yaklaşık %85 oranında azalttığını raporlamışlardır [36].

Yasin vd. farklı oranlarda bor karbür katkısı içeren polietilen matris kompozitlerin nötron geçirgenliğini araştırmıştır. Elde ettikleri sonuçlar, artan bor karbür içeriğinin kompozitlerin nötron kalkanlama özelliğini artırdığını göstermektedir. Bununla birlikte, bor karbür katkı miktarının arttırılması sonucu kompozitin mekanik özelliklerinin (kopma uzaması, gerilme mukavemeti ve elastik modülü gibi) azaldığını gözlemlemişlerdir [37].

Salimi vd. bor karbür katkılı kauçuk matris kompozitlerin nötron kalkanlama özelliğini araştırmıştır. Araştırmacılar kompozitteki bor karbür katkısı miktarının her %5 artışı için kompozitin absorbladığı nötron miktarının ikiye katlanarak arttığını belirtmiştir [38].

Harrison vd. radyasyon kalkanı uygulaması için katkı malzemesi olarak hem bor karbürün hem de bor nitrürün polietilen matris kompozitlerdeki etkilerini incelemiştir. Araştırmacılar diğer yayınların aksine katkı partiküllerine başarılı yüzey modifikasyonu işlemi uygulanmasının polietilen matris kompozitlerin mekanik özelliklerini arttırdığını rapor etmiştir [34,39].

1.2 Tezin Amacı

Bor minerali ülkemizin en değerli yer altı kaynaklarından biri olmasına rağmen özellikle enerji, elektronik, savunma uzay ve havacılık alanları için bor esaslı ileri fonksiyonel malzemeler pazarında Türkiye diğer ülkelerin gerisinde kalmaktadır. Bu nedenle son yıllarda ülkemizde ileri teknoloji bor ürünlerinin geliştirilmesi üzerine devlet, özel sektör sanayi kuruluşları ve üniversiteler tarafından sarf edilen çaba ve ilgi gittikçe artmaktadır. Bor karbür düşük yoğunluğu, yüksek sertliği, üstün mekanik ve nötron absorblayabilme özellikleri nedeni ile savunma ve nükleer sanayi gibi stratejik sektörlerde sıklıkla kullanılan bor esaslı malzemelerden biridir. Son yıllarda yapılan çalışmalar bor karbür 'ün geleneksel kullanım alanlarının yanı

sıra enerji sektöründe de (örneğin; katı hal hidrojen depolama sistemlerinde ve hidrojen üretiminde) kullanılabilecek potansiyele sahip olduğunu göstermektedir.

Bu tez çalışmasının ilk amacı; bor karbür tozun düşük sıcaklıkta yerli üretimi için ekonomik ve seri üretime uygun bir yöntem geliştirmektir. Üretilecek tozun yüksek kristalinite ve saflığa sahip olmasının yanı sıra nükleer kalite bor karbür toz (ASTM C750-09) standardında tarif edilen diğer koşulları da sağlayabilir olması hedeflenmiştir. Üretim süreç parametrelerinin ve başlangıç kompozisyonun son ürün bor karbür tozun özellikleri üzerine etkilerinin incelenmesi ve nükleer kalite bor karbür toz üretimi için uygun koşulları belirlenmesi amaçlanmıştır.

Geçekleştirilen literatür araştırmaları sonucunda bor karbür tozun sol-jel yöntemi ile üretimini konu alan çalışmaların çoğunda yüksek saflıkta bor karbür tozun elde edilemediği tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra bor karbür tozun safiyetini koruyarak, herhangi bir katalizör kullanılmadan partikül boyutunun ve morfolojisinin kontrol edilemediği görülmüştür. Bu nedenlerle tez çalışmasında yüksek saflıkta nükleer kalite bor karbür tozun üretiminin yanı sıra partikül boyutu, dağılımı ve morfolojisi üzerine etkili süreç parametrelerinin belirlenmesi, bilimsel literatürdeki bu eksikliğin giderilerek farklı uygulama alanı gereksinimleri için arzu edilen boyutta ve morfolojide bor karbür tozun elde edilebilmesi için uygun üretim sürecinin geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Tez çalışmasının bir diğer amacı ise nükleer tıp ve moleküler görüntüleme merkezlerinde radyasyondan korunma paneli ya da kişisel koruyucu giysilerde kullanılabilecek hafif, esnek ve uygun maliyetli bor karbür takviyeli polimer matris kompozit plakaların yerli kaynaklar kullanılarak imalatının gerçekleştirilmesidir. Yüksek nötron kalkanlama kabiliyetine sahip bor karbür partikül katkılı polimer matris nano kompozitlerin üretilebilmesi için; bor karbür katkı miktarının, partikül boyutunun, yüzey modifikasyon işleminin ve plaka kalınlığının kompozitlerin mekanik özellikleri ve nötron absorblama kabiliyeti üzerine etkilerinin araştırılması hedeflenmiştir.

1.3 Hipotez

Gerçekleştirilen literatür araştırmaları sol-jel yöntemi ile polimerik öncülerden bor karbür tozun düşük sıcaklıkta üretilebilir olduğunu göstermek ile birlikte mevcut yayın sayısının çok sınırlı olduğunu ortaya koymaktadır. Mevcut çalışmaların çoğu sadece bor karbür tozun üretim sıcaklığını düşürmeyi amaçladığından bu çalışmalarda elde edilmiş olan bor karbür tozlar yüksek oranda amorf karbon, grafit ve bor oksit gibi artık fazları içermektedir. Halbuki sol-jel tekniği başlangıç ham maddelerinin homojen olarak karışmasına imkân sağlayarak jel sentezi sonrası uygulanan ısı işlem için gerekli sıcaklığı düşürmenin yanı sıra yüksek saflıkta, kontrollü boyutta ve morfolojiye sahip tozların üretimine de mümkün kılmaktadır. Bilimsel literatürde bu konuda büyük eksiklik olduğu tespit edilmiştir. Yüksek kristaliniteye ve saflığa sahip nükleer kalite bor karbür tozun sol-jel tekniği ile düşük sıcaklıkta üretimi için başlangıç kompozisyonunun ve süreç parametrelerinin optimize edilmesi gerektiği anlaşılmıştır.

Bu tez çalışmasında öncelikle gliserin ve borik asit esaslı polimerik jelin ağ yapısının karboksilik asitler ile modifiye edilerek, jel ağ yapısında borat ester (B-O-C) oluşumunun desteklenebileceği böylece bor karbür dönüşümü için gerekli ısı işlem sıcaklığının düşürülebileceği düşünülmüştür. Karboksilik asit katkıların bor karbür tozun sol-jel yöntemi ile üretimi üzerine etkilerinin araştırılması için benzer molekül yapısına sahip tartarik ve sitrik asit seçilmiştir. Ayrıca tartarik ve sitrik aside kıyasla daha karmaşık molekül yapısına sahip tannik asit kullanılmıştır. Farklı oranlarda tekli ve çoklu kombinasyonlar ile karboksilik asit katkısı içeren polimerik jellerden sentezlenen bor karbür tozun kristalinitesi ve safiyeti incelenmiş ve nükleer kalite bor karbür tozun üretimi için uygun kompozisyonlar belirlenmiştir.

Tez çalışmasında polimerik jele elementel nano bor partiküllerinin katılması yoluyla bor karbür dönüşümünün düşük sıcaklıkta gerçekleştirilebileceği ve partikül boyutunun kontrol edilebileceği öngörülmüştür. Bu doğrultuda farklı oranlarda elementel nano bor katkısı içeren ve içermeyen özgün başlangıç kompozisyonları tasarlanmış, bilimsel literatürde ilk defa elementel nano bor katkısının bor karbür dönüşümü ve morfolojisi üzerine etkileri incelenmiş ve tartışılmıştır.

Sol-jel yöntemi ile oksit esaslı tozların sentezinde jel yapısının kontrolü ile son ürün tozun morfolojisinin belirlenebileceği bilgisi literatürde yer almaktadır. Sol-jel yöntemi ile üretilmiş bor karbür tozların farklı morfolojilerde partiküller içerdiği rapor edilmiş olsa da gerçekleştirilen literatür araştırmaları sonucunda sadece bor karbür için değil herhangi bir karbür ve nitrür tozun sol-jel yöntemi ile sentezinde morfolojisinin kontrol edilebildiğini bildiren bir yayına rastlanmamıştır. Tez çalışmasının ilk bölümünde gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucu elde edilen tecrübe sayesinde, jel ağ yapısının ve öncü madde morfolojisinin kontrolü ile bor karbür partiküllerin morfolojisinin kontrol edilebileceği öngörülmüştür. Bu doğrultuda plaka, nano-kemer ve fiber morfolojide bor karbür tozların sentezi için deneysel çalışmalar tasarlanmış, yine bilimsel literatürde ilk defa yüksek oranda fiber yapıda bor karbür partikülleri içeren tozların sol-jel yöntemi ile üretimi gerçekleştirilmiştir, sonuçlar klasik kristal büyüme mekanizmaları dikkate alınarak tartışılmıştır.

Literatürde yer alan çalışmalar, polimer matris kompozitlerin nötron kalkanlama veriminin, takviye partiküllerin tane boyutunun azalması ile birlikte arttığını bildirmektedir. Tez çalışması kapsamında nötron kalkanı olarak üretilmesi planlanan kompozit plakalarda katkı olarak kullanılacak bor karbür tozun nükleer kalite sınıfına dahil olmasının yanı sıra düşük partikül boyutuna da sahip olması sonucu az miktarda bor karbür katkısı ile yüksek nötron kalkanlama kabiliyetine sahip kompozitlerin üretilebileceği düşünülmüştür. Böylece daha hafif ve esnek nötron kalkanı polimer nano kompozitlerin yerli imkanlar kullanılarak düşük maliyet ile üretilebileceği öngörülmüştür. Bu doğrultuda tez çalışması kapsamında tasarlanmış ve optimize edilmiş kompozisyonlardan sentezlenmiş nano boyutta partikülleri içeren nükleer kalite bor karbür tozlar düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) matris içerisine farklı oranlarda katılmış, katkı miktarının ve plaka kalınlığının kompozitlerin nötron absorblama verimi üzerine etkileri incelenmiştir.

Literatürde bor karbür katkılı polimer matris kompozitlerde katkı partikülü miktarının artışı ile birlikte kompozitin mekanik özelliklerini düşürdüğü bilgisi yer almaktadır. Tez çalışması kapsamında sentezlenmiş bor karbür partiküllerin silan grupları ile yüzeyinin modifiye edilmesi sonucu polimer matris ile bor karbür

partiküller arası bağlanmanın güçlendirilebileceği böylelikle bor karbür katkılı LDPE matris kompozitlerin mekanik özelliklerinin geliştirilebileceği düşünülmüştür. Bu amaçla bor karbür partiküllerin yüzey modifikasyonu için üç farklı süreç tasarlanmış, yüzey modifikasyonu işlemi uygulanmış bor karbür tozlar ile hazırlanan LDPE matris kompozitlerin mekanik özellikleri araştırılmış, sonuçlar yüzey modifikasyonu işleminin kompozitlerin mekanik özellikleri üzerine etkileri g   önüne alınarak tartışılmıştır.



2.1 Başlangıç Ham Maddeleri ve Kompozisyon Tasarımı

2.1.1 Kompozisyon Tasarımında Dikkate Alınan Parametreler

Günümüzde endüstriyel B₄C tozunun üretimi için kullanılan en yaygın yöntemler elementlerinden sentez ya da bor oksidin reaksiyon 2.1'e göre yüksek sıcaklıklarda karbotermal indirgenmesidir.



Ancak bu süreçler;

- ısıtma işlemi sırasında bor oksidin buharlaşması nedeniyle son üründe fazla miktarda serbest karbon gözlenmesi,
- yüksek tane boyutuna sahip ürün eldesi,
- toz tane boyutunun düşürülmesi için öğütme gibi ek işlemlerin uygulanma gereksinimi,
- yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen ısıtma işlemi,
- son ürünün yüksek miktarda karbon dışı safsızlık içermesi,
- üretim sürecinin çok zaman alması ve dolayısıyla açığa çıkan yüksek maliyet gibi birçok yönden dezavantajlıdır.

Literatürde yer alan çalışmalar incelendiğinde, son yıllarda yukarıdaki süreçlere alternatif olarak daha düşük maliyet ile yüksek saflıkta, düşük tane boyutuna sahip B₄C tozunun üretimi için yeni yöntemlerin geliştirilmesi üzerine yoğun çaba sarf edildiği görülmektedir [15,16,18]. Sol-jel yöntemi ile, polimer esaslı karbon kaynağı ham maddeler (ör. Sukroz ve glükoz, gliserin, polioller, C₂BnHn⁺, polivinil pentaborane, borazin ve fenolik reçine) ile bor kaynağı olarak B₂O₃ kullanılmasıyla hazırlanan polimer esaslı öncü maddeler sayesinde bor ve karbon moleküler seviyede homojen olarak karışabildiğinden daha düşük sıcaklıkta ve düşük tane boyutuna sahip B₄C üretimi gerçekleştirilebileceğine dair yayınlar yine literatürde

mevcuttur [19,20]. Ancak, bilgin dahilinde, yayınlanmış süreçler hala endüstride seri B_4C tozu üretimi için kullanılmaya çok uygun değildir. Çünkü çoğu yayında elde edilen son ürünlerde safsızlık olarak yüksek miktarda amorf ya da grafit formunda artık karbon ve/veya bor oksit/bor-alt oksit mevcuttur.

Sol-jel tekniği ile B_4C üretiminin en kritik aşamaları; sentezlenen jel yapısında bor ve karbonun atomlarının moleküler seviyede homojen olarak karışımının sağlanması, borat ester bağlarının oluşturulabilmesi ve yakma esnasında bor ile bağlanamamış olan fazla karbonun yakılarak uzaklaştırılabilmesidir. Organik çözücü içerisinde çözünmeden kalan bor kaynağı, son üründe bor oksit/bor sub-oksit safsızlığının mevcudiyetine, çözeltiye fazla miktarda eklenen veya yakma esnasında tam olarak uzaklaştırılamayan karbon kaynağı ise son üründe amorf karbon veya grafit formunda kalmaktadır. Bu nedenle tez çalışmasının bu bölümünde yüksek saflıkta B_4C tozun üretimi için kompozisyon tasarımı gerçekleştirilmiştir.

Yüksek saflıkta bor karbür üretiminin gerçekleştirilebilmesi için, literatürde sol-jel yöntemi ile bor karbür üretimini ele alan çalışmalar incelendiğinde çoğu çalışmada başlangıç kompozisyonundaki karbon ve bor miktarını sitokiyometrik olarak karbotermal indirgeme reaksiyonuna (reaksiyon 2.1) göre belirlendiği, jellerin karbon ve bor oranını korumak adına genellikle tüp fırında inert atmosferde kalsinasyon işlemi uygulandığı görülmüştür. Ancak bu yaklaşımın yüksek saflıkta bor karbür üretimi açısından uygun olmadığı, yayınlarda rapor edilen faz analizleri sonuçlarında açıkça görülmektedir. Bu yaklaşım son üründe artık faz olarak yüksek miktarda amorf karbon ve/veya grafit kalmasına sebep olmaktadır. Çünkü çözücü olarak karbon esaslı bileşikler kullanıldığı durumlarda reaksiyon 2.1'e göre sitokiyometrik oranda borik asidin karışıma eklenmesi ve tamamının homojen bir şekilde çözünmesi mümkün olamamaktadır. Örnek vermek gerekirse, oda sıcaklığında 1 mol borik asidin tamamen çözünmesi için 1 mol gliserin kullanılması gerekmektedir. Ancak bu oran reaksiyon 1'de verilen sitokiyometrik bor ve karbon oranını sağlamamaktadır. Reaksiyona göre son üründe artık karbon kalmaması için gliserin miktarı azaltıldığında jel içerisinde çözünememiş borik asit kalacaktır. Sonuç olarak literatürdeki kompozisyonel yaklaşımların çoğu bu nedenle

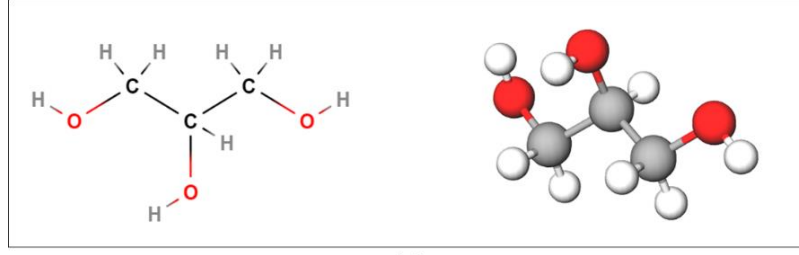
yüksek saflıkta bor karbürün üretimine imkân vermemektedir. Tahara, N., vd. bu probleme çözüm olarak başlangıç kompozisyonunu bor oksidin tamamen çözünebileceği oranda karbon kaynağı kullanarak ve fazla karbonun jel üretiminden sonra atmosferik koşullarda kutu fırın kullanılarak yakılmasını sunmuştur [19]. Kompozisyonel tasarım gerçekleştirilirken bu yaklaşım esas alınmıştır.

2.1.2 Başlangıç ham maddelerinin seçimi

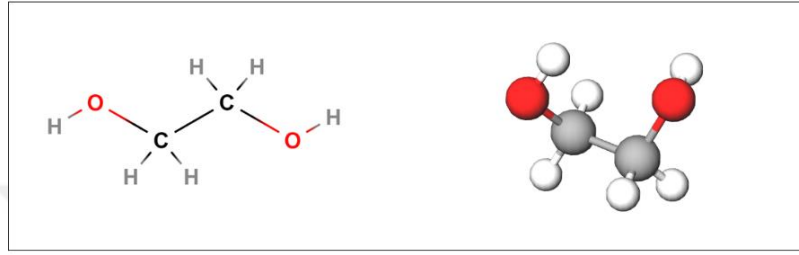
Çalışmada temel bor kaynağı olarak borik asit (H_3BO_3) tercih edilmiştir. Borik asidin su ve organik çözücülerde çözünebilme kabiliyeti bor ve karbonun polimer esaslı jel içerisinde kimyasal olarak bağlanabilmesine ve borat ester bağlarının (B-C-O) oluşturulabilmesine imkân sağlamaktadır. Borik asidin yanı sıra elementel nano bor ikinci bir bor kaynağı olarak bor karbürün düşük sıcaklıkta çekirdeklenmesini desteklemek amacıyla kullanılmıştır. Çözücü ve karbon kaynağı olarak gliserin ($C_3H_8O_3$) tercih edilmiştir. Gliserine alternatif çözücü olarak etilen glikol'un ($C_2H_6O_2$) kullanıldığı kompozisyonlar da tasarlanmıştır. Borik asidin gliserin içerisinde tamamen çözünebilmesini sağlamak adına, borik asit ve gliserinin molce oranı 1'e sabitlenmiştir. Örneğin GT25 kodlu kompozisyona sahip numuneler hazırlanırken borik asit ve gliserinin molce oranı 1 olacak şekilde tartım gerçekleştirilmiştir. Elementel nano bor katkılı kompozisyonlar hazırlanırken kompozisyonun toplam bor oranını değiştirmemek için eklenen elementel nano bor kadar borik asit eksiltiştir. B10GT25 kodlu kompozisyonda, toplam bor miktarının molce %10'u elementel nano bordan %90'ı ise borik asitten gelecek şekilde tartım gerçekleştirilmiştir.

Belirtmek gerekir ki, borik asidin çözücü içerisinde tamamen çözünebilmesinin yanı sıra, tamamen su kaybederek borat esterler (B-O-C) oluşturabilmesi de bor karbür dönüşümünün düşük sıcaklıkta, son üründe artık faz kalmadan gerçekleştirilebilmesi için önemlidir. Bu nedenle -OH grubu içeren karboksilik asitlerden tartarik asit ($C_4H_6O_6$) ve sitrik asit ($C_6H_8O_7$) çapraz bağlanmaları arttırarak jel yapısını modifiye edici katkı olarak kullanılmıştır. Ayrıca moleküler yapısı tartarik asit ve sitrik aside kıyasla daha karmaşık ve büyük olan bir asidin bor karbür üretiminde etkisini gözlemlemek için tannik asit ($C_{76}H_{52}O_{46}$) seçilmiş ve

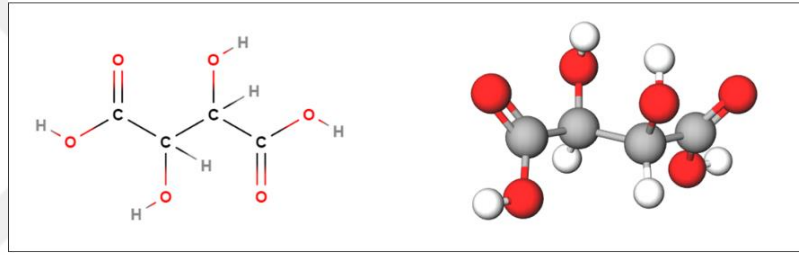
kullanılmıştır. Kullanılan başlangıç ham maddelerinin şematik molekül yapıları Şekil 2.1 ve 2.2’de sunulmuştur.



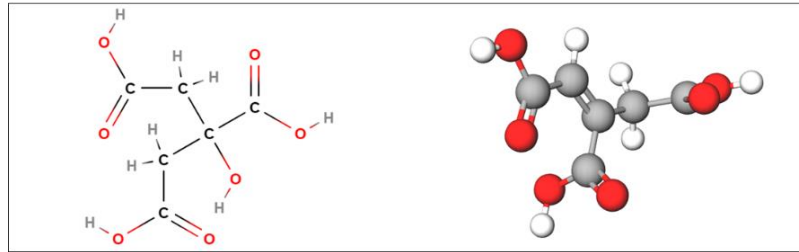
(a)



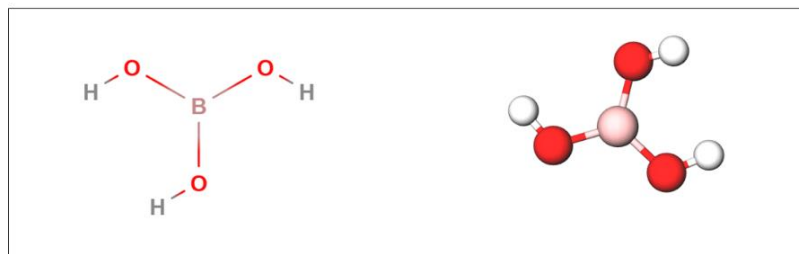
(b)



(c)

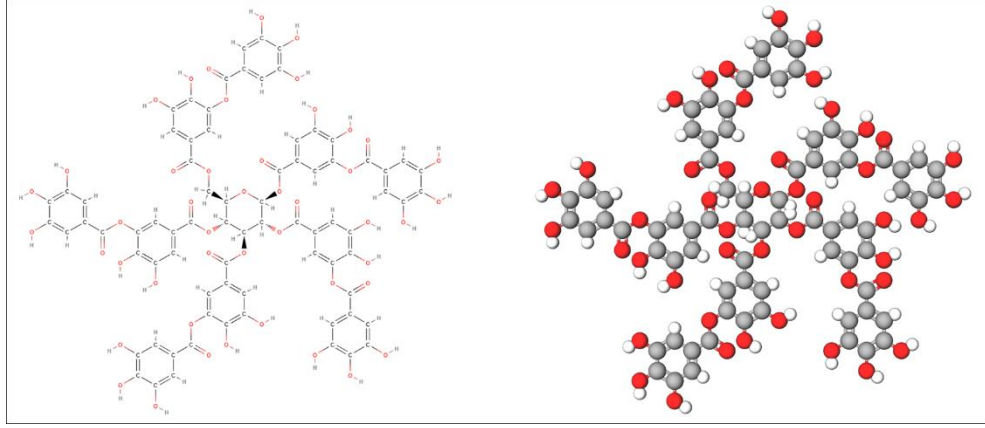


(d)



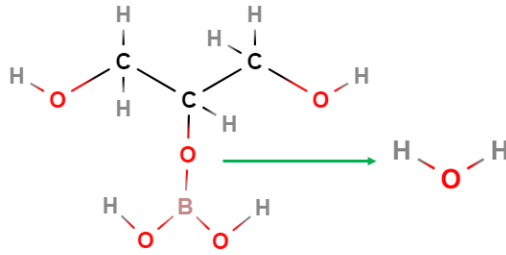
(e)

Şekil 2.1 Gliserin (a), etilen glikol (b), tartarik asit (c), strik asit (d) ve borik asit'in (e) şematik molekül yapısı

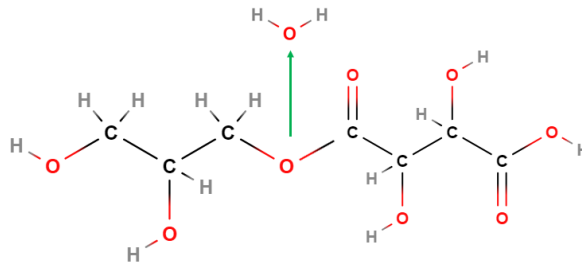


Şekil 2.2 Tannik asit şematik molekül yapısı

Seçilen başlangıç ham maddelerinin molekül yapıları göz önüne alındığında polimerik jellerin su kaybı ve yoğunlaşma reaksiyonu ile oluşacağı öngörülmüştür. Şekil 2.3'te gliserin ve borik asit arasında, Şekil 2.4'te ise gliserin ve tartarik asit arasında gerçekleşmesi beklenen reaksiyonların şematik gösterimi yer almaktadır.



Şekil 2.3 Gliserin ve borik asit moleküllerinin su kaybı ve yoğunlaşma reaksiyonu ile birleşmesi



Şekil 2.4 Gliserin ve tartarik asit moleküllerinin su kaybı ve yoğunlaşma reaksiyonu ile birleşmesi

Tez çalışması için tasarlanan 26 kompozisyona ait kodlar ve içerikleri Tablo 2.1 ve 2.2'de yer almaktadır.

Tablo 2.1 Tasarlanan kompozisyonlar, kodları ve içerikleri

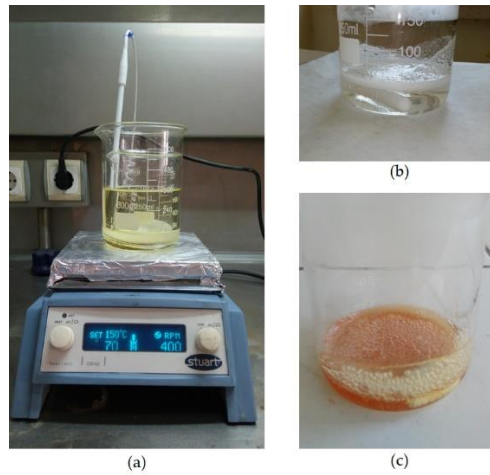
Kompozisyon Kodu	Bor Kaynağı Ham Maddeler		Çözücü ve Karbon Kaynağı Ham Maddeler		Modifiye Edici ve Karbon Kaynağı Ham Maddeler	
	Borik Asit (H ₃ BO ₃)	Elementel Nano Bor	Gliserin (C ₃ H ₈ O ₃)	Etilen Glikol (C ₂ H ₆ O ₂)	Tartarik Asit (C ₄ H ₆ O ₆)	Strik Asit (C ₂ H ₈ O ₇)
G1	1 mol	-	1 mol	-	-	-
GT25	1 mol	-	1 mol	-	0,25mol	-
GT50	1 mol	-	1 mol	-	0,50 mol	-
GC25	1 mol	-	1 mol	-	-	0,25mol
GC50	1 mol	-	1 mol	-	-	0,50 mol
B5GT25	0,95mol	0,05mol	1mol	-	0,25mol	-
B10GT25	0,9 mol	0,1 mol	1 mol	-	0,25mol	-
B25GT25	0,75 mol	0,25 mol	1 mol	-	0,25mol	-
B50GT25	0,50 mol	0,50 mol	1 mol	-	0,25mol	-
B5GC25	0,95mol	0,05mol	1mol	-	-	0,25mol
B10GC25	0,9 mol	0,1 mol	1 mol	-	-	0,25mol
B25GC25	0,75 mol	0,25 mol	1 mol	-	-	0,25mol
GT12,5C12,5	1 mol	-	1 mol	-	0,125 mol	0,125 mol
GT25C25	1 mol	-	1 mol	-	0,25 mol	0,25 mol
B5GT12,5C12,5	0,95mol	0,05mol	1 mol	-	0,125 mol	0,125 mol
B10GT12,5C12,5	0,9 mol	0,1 mol	1 mol	-	0,125 mol	0,125 mol
B25GT12,5C12,5	0,75 mol	0,25 mol	1 mol	-	0,125 mol	0,125 mol
B5GT25C25	0,95mol	0,05mol	1 mol	-	0,25 mol	0,25 mol
B10GT25C25	0,9 mol	0,1 mol	1 mol	-	0,25 mol	0,25 mol
B25GT25C25	0,75 mol	0,25 mol	1 mol	-	0,25 mol	0,25 mol
GT10C10E10	1 mol	-	1 mol	0,1 mol	0,1 mol	0,1 mol
B5GT10C10E10	0,95mol	0,05mol	1 mol	0,1 mol	0,1 mol	0,1 mol
B10GT10C10E10	0,9 mol	0,1 mol	1 mol	0,1 mol	0,1 mol	0,1 mol
B25GT10C10E10	0,75 mol	0,25 mol	1 mol	0,1 mol	0,1 mol	0,1 mol

Tablo 2.2 Tasarlanan kompozisyonlar, kodları ve içerikleri

Kompozisyon Kodu	Bor Kaynağı Ham Maddeler		Çözücü ve Karbon Kaynağı Ham Maddeler		Modifiye Edici ve Karbon Kaynağı Ham Maddeler
	Borik Asit (H_3BO_3)	Elementel Nano Bor	Gliserin ($C_3H_8O_3$)	Etilen Glikol ($C_2H_6O_2$)	Tannik Asit ($C_{76}H_{52}O_{46}$)
GN25	1 mol	-	1 mol	-	0,02 mol
GN50	1 mol	-	1 mol	-	0,04 mol

2.2 Sol-Jel Süreci ile Bor Karbür Tozun Sentezi

Polimerik jellerin sentezi işlemi manyetik karıştırıcı kullanılarak çeker ocak altında gerçekleştirilmiştir. Isının homojen olarak reaksiyonun gerçekleştiği behere iletilebilmesi için işlem yağ banyosu içerisinde gerçekleştirilmiştir. İşlem sıcaklığı manyetik karıştırıcıya bağlanmış ısı ölçer çubuk sayesinde yağ banyosundan takip edilmiştir. Şekil 2.5-a'da sentez işleminin gerçekleştiği düzeneğin fotoğrafı yer almaktadır. Öncelikle gliserin içerisine uygun oranda karboksilik asit katkısı eklenmiştir. Sürekli manyetik karıştırma uygulanarak 100°C sıcaklıkta karboksilik asidin, gliserin içerisinde tamamen çözünmesi sağlanmıştır.

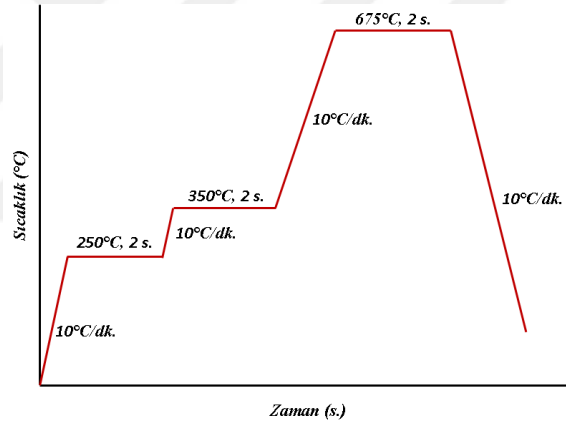


Şekil 2.5 Çalışmada kullanılan ısıtıcılı manyetik karıştırıcı (a), gliserin ve karboksilik asit karışımı (b), sentez süreci tamamlanmış jel (c)

Şekil 2.5-b'de bu aşamadaki bir jelin fotoğrafı yer almaktadır. Eğer kompozisyon elementel nano bor içeriyor ise, bu aşamadan sonra uygun oranda elementel nano

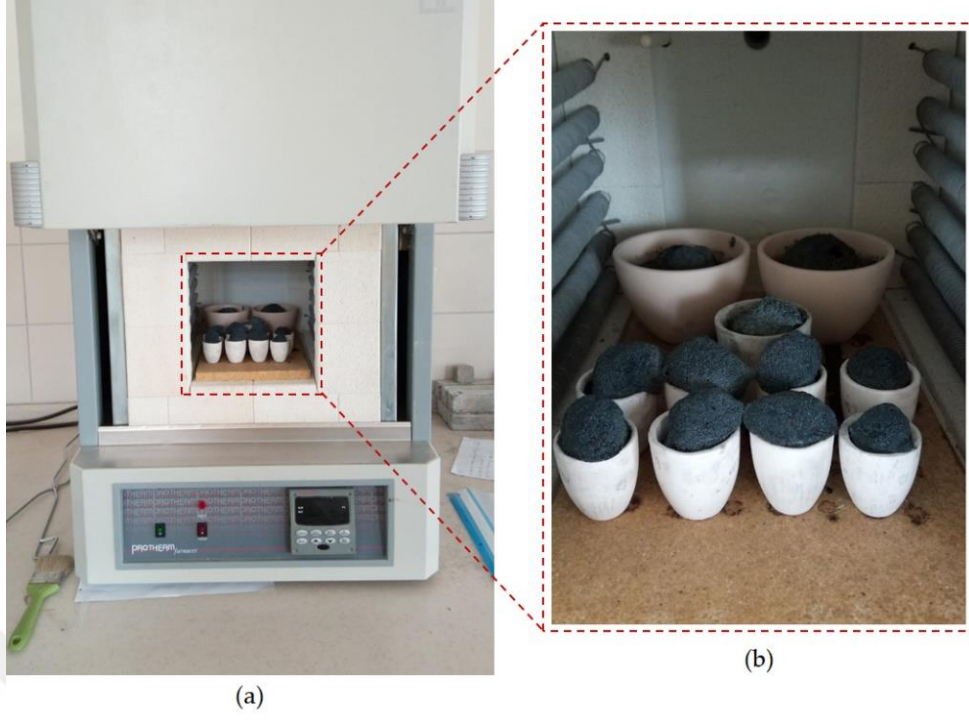
bor jel içerisine eklenerek homojen bir şekilde dağılıncaya dek 100°C sıcaklıkta karıştırma işlemine devam edilmiştir. Ardından borik asit karışma eklenmiş ve karıştırıcı sıcaklığı 150 °C'ye çıkarılmıştır. Jel reaksiyon süresinin B₄C üretimindeki etkisinin incelenebilmesi için su kaybı ve yoğunlaşma tepkimesi 30 dakika ile 3 saat arasında farklı sürelerde gerçekleştirilmiştir. Sentez süreci tamamlanmış bir jelin fotoğrafı Şekil 2.5-c'de yer almaktadır. Elde edilen yoğunlaşmış jeller yağlı kâğıt üzerine çıkarılarak oda sıcaklığında soğutulmuştur.

Oda sıcaklığına kadar soğuyan jeller alümina kroze içerisine yerleştirilerek atmosfer koşullarında kutu fırın yardımı ile yakma işlemine tabi tutulmuştur. Yakma işlemi için tercih edilen sıcaklık ve bekleme süreleri literatürde yer alan çalışmalar baz alınarak, gliserin, tartarik asit ve sitrik asidin bozunma sıcaklıkları göz önüne alınarak belirlenmiştir [22]. Uygulanan ısı işlem profili Şekil 2.6'da şematik olarak gösterilmiştir.

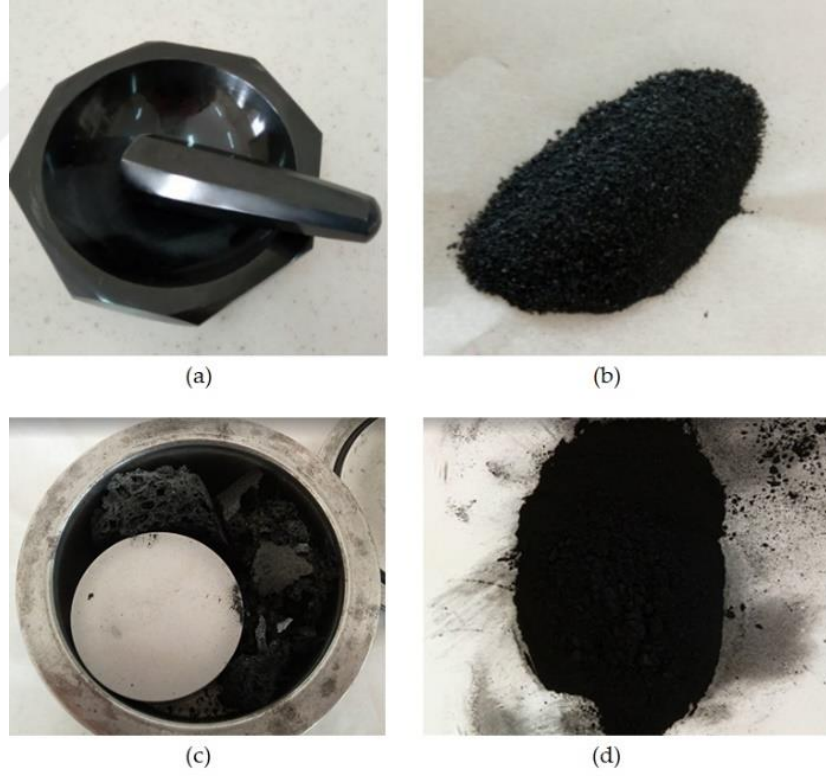


Şekil 2.6 Yakma işlemi ısı profili

Yakma işleminin gerçekleştirildiği kutu fırın ve işlem sonrası elde edilen öncü maddelerin fotoğrafları sırası ile Şekil 2.7-a ve b'de sunulmuştur. Yakma sonrasında elde edilen siyah öncül maddeler agat havan kullanılarak toz haline getirilmiştir. Agat havanda mekanik öğütmeye alternatif olarak, öncü madde partikül boyutunun daha düşük ve dar olarak eldesi için bazı numuneler halkalı değirmen yardımı ile kuru öğütmeye tabi tutulmuştur. Şekil 2.8-a ve b'de çalışmada kullanılan agat havan ve havan yardımı ile toz haline getirilmiş öncü maddenin, Şekil 2.8-c ve d'de ise çalışmada kullanılan halkalı değirmen ve değirmende toz haline getirilmiş öncü maddenin fotoğrafları yer almaktadır.



Şekil 2.7 Çalışmada kullanılan kutu fırın ve yakma sonrası öncü maddeler



Şekil 2.8 Çalışmada kullanılan agat havan (a), agat havanda öğütülmüş öncü madde (b), halkalı değirmen (c), halkalı değirmende öğütülmüş öncü madde (d)

Toz haline getirilen öncü maddeler yüksek sıcaklığa dayanıklı alümina veya grafit kroze içerisine yerleştirilerek atmosfer kontrollü tüp fırında bor karbür dönüşümünün gerçekleşmesi için ısıtma işlemi tabi tutulmuştur. Öncü maddelerin ısıtma işlemi öncesinde preslenmesi işleminin bor karbür dönüşümüne etkilerinin incelenmesi adına bazı numuneler 7 ton hidrolik manuel pres ile 1 cm çapında pelteler haline getirilmiştir. Isıtma işleminin gerçekleştirildiği tüp fırının fotoğrafı Şekil 2.9’da sunulmuştur. Tez çalışmasında kullanılan ısıtma işlem parametreleri Tablo 2.3’te verilmiştir.

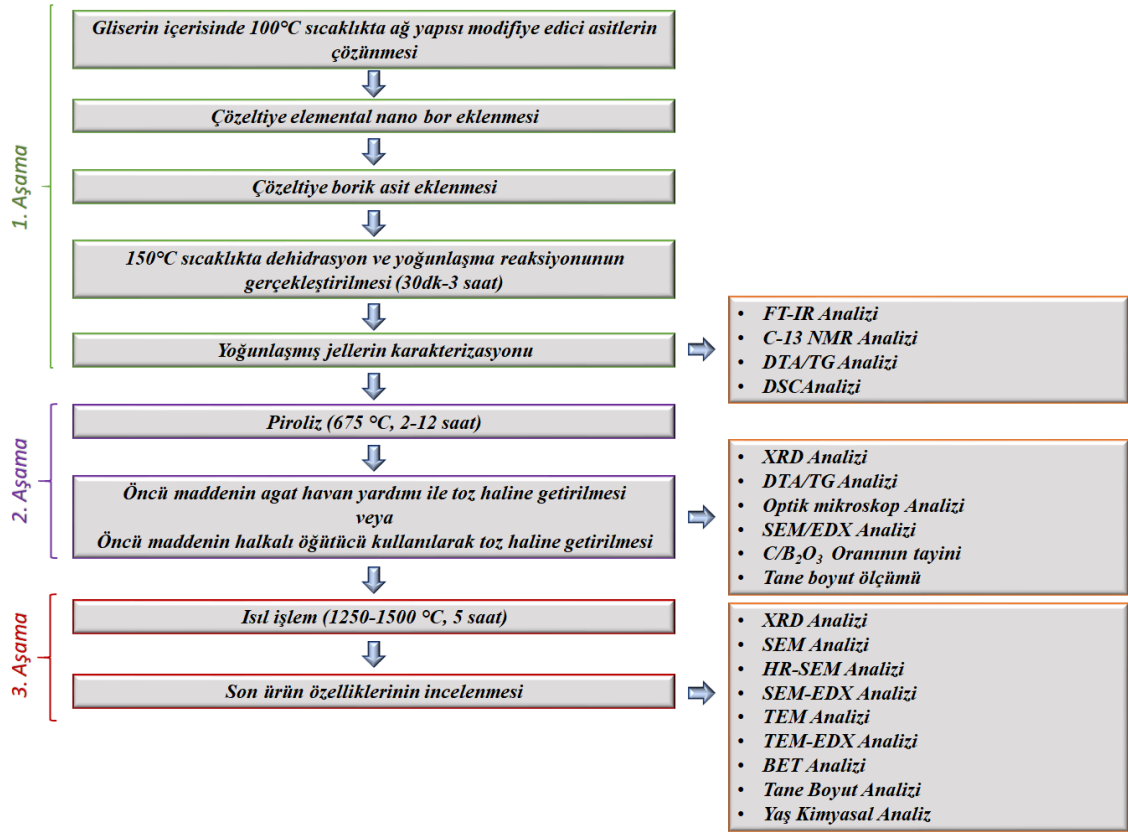
Isıtma işleminin ardından elde edilen ürünlerin karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Şekil 2.10’da deneysel çalışmalara ait akım şeması yer almaktadır.



Şekil 2.9 Çalışmada kullanılan tüp fırın

Tablo 2.3 Isıtma işlem koşulları

Isıtma İşlem Sıcaklığı	Isıtma Hızı	Süre	Atmosfer	Gaz Akış Hızı
1250-1500°C	10°C/dk	5-8 saat	Argon	500ml/dk



Şekil 2.10 Deneysel çalışmalara ait akım şeması

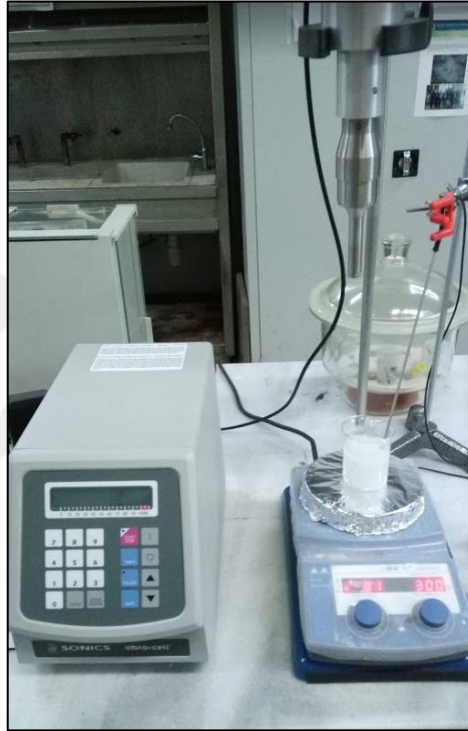
2.3 Yüzey Modifikasyonu ile Bor Karbür Partiküllerin Fonksiyonelleştirilmesi

Bor karbür tozların 3-(Trietoksisilil)-propilamin ile yüzey modifikasyonu için üç farklı rota izlenmiştir. Bu rotalar aşağıdaki gibidir;

Birinci rotada (I), 15 ml 3-(Trietoksisilil)-propilamin, 200 ml saf suya damla damla ilave edilmiştir. Çözelti sürekli olarak manyetik karıştırıcıda 70 °C'de 1 saat karıştırılmıştır. Daha sonra çözeltiye 1.5 gr bor karbür tozu ilave edilmiş ve manyetik karıştırma işlemine 24 saat devam edilmiştir. Ardından tozlar süzülüş, saf su ve etanol kullanılarak yıkanmıştır. Son olarak 60 °C'de etüv içerisinde kurutulmuştur. İlk rotaya göre yüzeyi modifiye edilmiş GT25 ve B25GT25 tozları sırasıyla GI ve BI olarak kodlanmıştır.

İkinci rotada (II), 50 ml saf suya 1 gr bor karbür tozu ilave edilmiş ve karışıma, 20 dakika süreyle ultrasonik karıştırma uygulanmıştır. Çalışmada kullanılan ultrasonik probun fotoğrafı Şekil 2.11'de yer almaktadır. Daha sonra karışıma 50 ml etanol

ilave edilmiş ve 40 °C'de 24 saat süresince manyetik olarak karıştırılmıştır. Bu işlemden sonra 10 dakika süreyle tekrar ultrasonik karıştırma uygulanmıştır, ardından karışım 40 °C'de karıştırılırken damla damla 15 ml 3-(Triethoxysilyl)-propylamine ilave edilmiştir. Bu karışım 5 saat süre ile manyetik olarak karıştırılmıştır. İşlemden sonra partiküller saf su ve etanol ile birkaç kez yıkanmıştır. Son olarak, parçacıklar 5 saat 60 °C'de etüv içerisinde kurutulmuştur. Yol II ile yüzey modifikasyonu uygulanmış GT25 ve B25GT25 tozları sırasıyla GII ve BII olarak adlandırılmıştır.



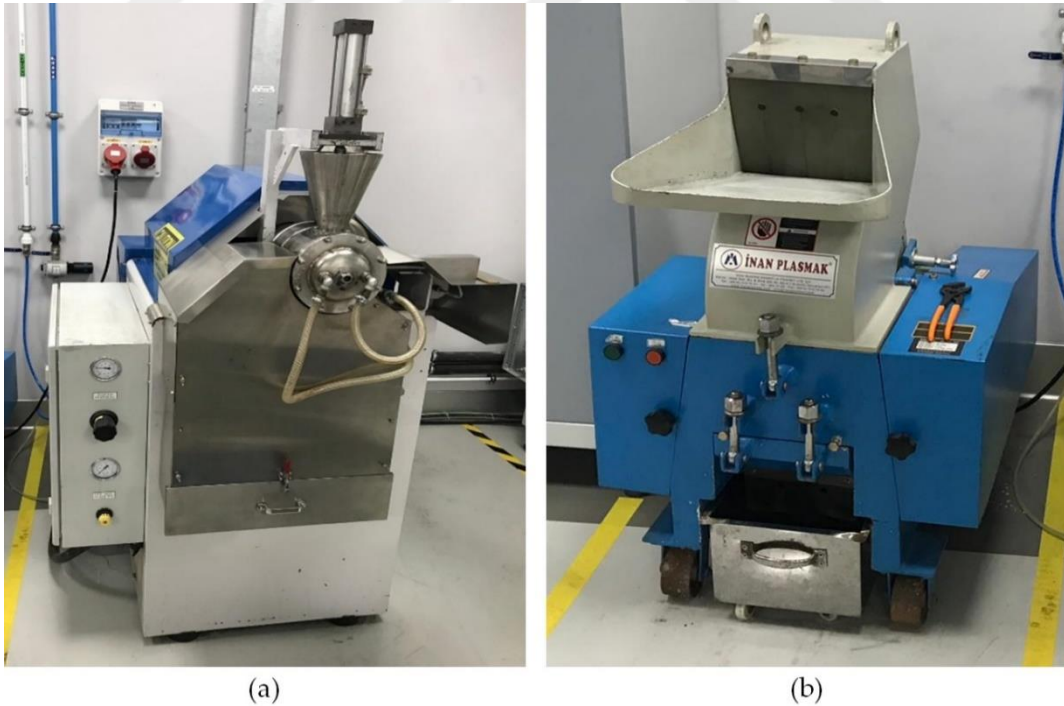
Şekil 2.11 Bor karbür tozların yüzey modifikasyonu işleminde kullanılan ultrasonik prob

Son rotada (III) ilk olarak 5M NaOH çözeltisi, 40 g NaOH granülünün 200 ml saf su içinde çözülmesi ile hazırlanmıştır. Daha sonra çözeltiye 1.5 g bor karbür tozu ilave edilmiş ve oda sıcaklığında 24 saat manyetik karıştırma uygulanmıştır. Ardından karışım süzölmüş ve partiküller saf suyla yıkanmış son olarak 80 °C'de etüv içerisinde kurutulmuştur. 200 ml saf suya 10 ml 3-(Triethoxysilyl)-propylamine ve kurutulmuş tozlar ilave edilmiş, çözelti manyetik olarak 70 ° C'de 1 saat karıştırılmıştır. Bu işlemin sonunda tozlar süzölmüş, saf su ve etanol kullanılarak yıkanmış ve 60 °C'de etüv içerisinde kurutulmuştur. Yol III ile yüzeyi

fonksiyonelleştirilmiş GT25 ve B25GT25 tozları sırasıyla GIII ve BIII olarak adlandırılmıştır.

2.4 Bor Karbür Partikül Takviyeli Polimer (LDPE) Matris Kompozitlerin Üretimi

Tez çalışması kapsamında bor karbür takviyeli polimer kompozit plaka ve filmlerin üretimi için öncelikle düşük yoğunluklu polietilen (LDPE-Petkim Petrokimya A.Ş., Turkey) toz ile sentezlenen bor karbür partiküller uygun oranda mekanik olarak karıştırılmıştır. Toz karışım Sabancı Üniversitesi Kompozit Teknolojileri Mükemmeliyet Merkezi (SU-KTMM) laboratuvarında yer alan Gelimat marka termokinetik mikserde (Şekil 2.12) 190-200°C'de 4200-4300 rpm hızla eriyik formda karıştırma işlemi yapılmıştır, homojen hale gelen karışım kalıba dökülerek oda sıcaklığına soğutulmuştur. Ardından, Şekil 2.12-b'de görülen kırma cihazı yardımı ile yarı ürün kompozit granüller elde edilmiştir. Saf LDPE granül ve farklı oranda bor karbür içeren yarı ürün granüllerin fotoğrafları Şekil 2.13'te yer almaktadır.

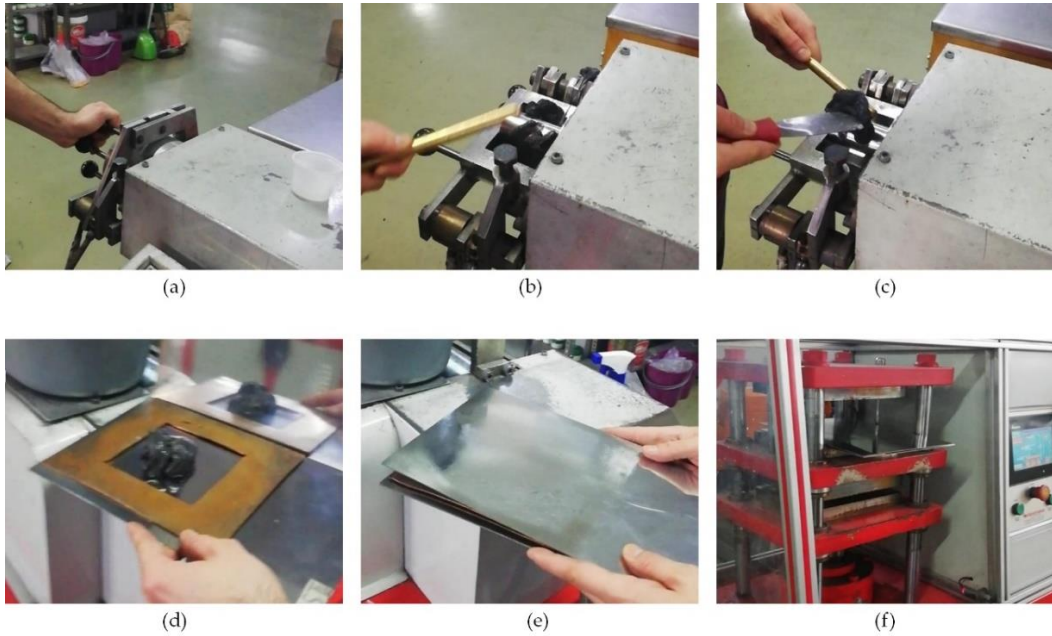


Şekil 2.12 Gelimat termokinetik mikser (a) ve polimer kırma cihazı (b)



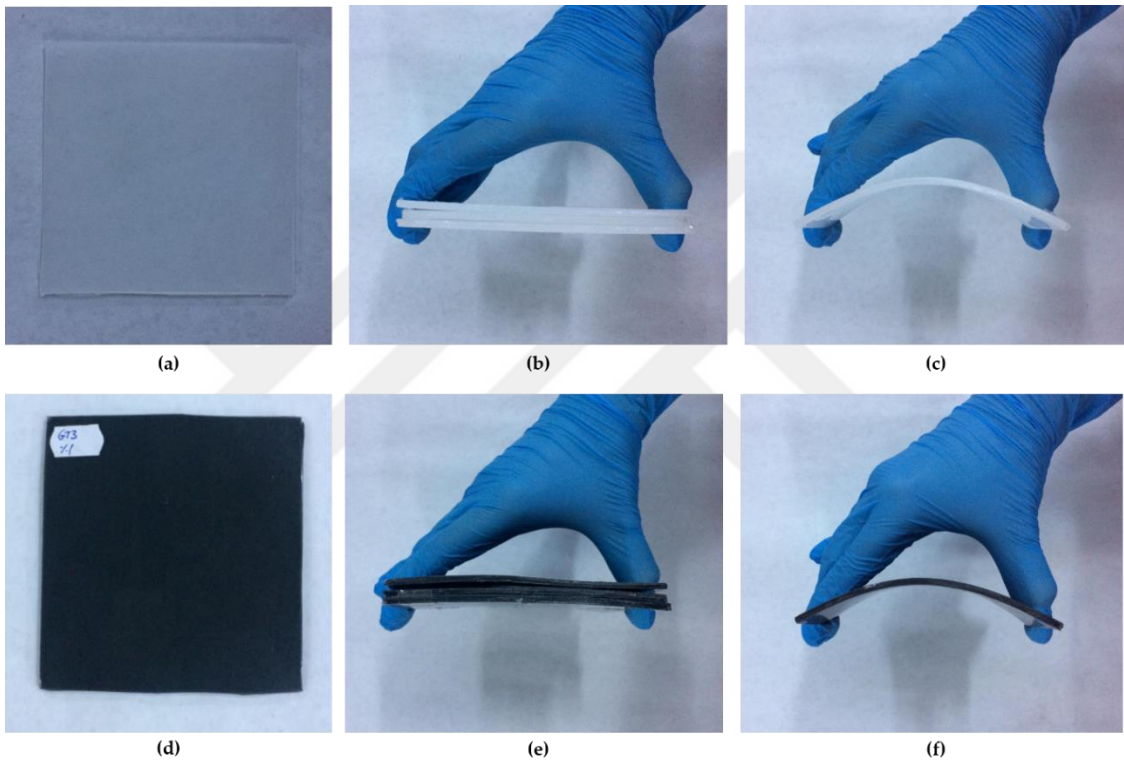
Şekil 2.13 LDPE-saf ve LDPE-B₄C kompozit granüller

Nötron absorbsiyon testleri için 10cm X 10 cm boyutlarında kare kompozit plakaların üretimi sıcak presleme yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Sıcak presleme işleminden önce kompozit granüller 140°C sıcaklıkta ön ergitme işlemine tabi tutulmuştur (Şekil 2.14 a-c). Kompozit eriyikler uygun ölçüdeki metal kalıba aktarılmış 150°C sıcaklıkta 3 dakika süre ile preslenmiştir (Şekil 2.14 d-f). Süreç sonunda elde edilen plakaların fotoğrafları şekil 15'te yer almaktadır.



Şekil 2.14 Kompozit plakaların sıcak pres ile üretim aşamaları

Kompozitlerin mekanik analizleri için, öncelikle farklı kompozisyonlardaki kompozit numuneler yukarıda açıklanan karıştırma (melt compounding) süreci ile hazırlanmış, ardından elde edilen karışımlar Xplore IM12 mikro enjeksiyon cihazına beslenerek 5'er adet 1x8x0,4 cm ölçülerde kemik (dog-bone) şeklinde çekme test numuneleri ve 5'er adet aynı ölçülerde Charpy darbe testi için çubuk test numuneleri üretilmiştir. Çalışmada kullanılan mini enjeksiyon kalıplama cihazı, kalıplar ve mekanik analizler için üretilen numunelerin fotoğrafları Şekil 2.16'da yer almaktadır.



Şekil 2.15 LDPE-saf (a-c) ve LDPE-B₄C (d-f) kompozit plakaların fotoğrafları

Tez çalışmasında kompozit plakaların yanı sıra yaklaşık kalınlığı 0.5-0.7 mm olan film numuneler üfleli film ekstrüzyon yöntemi ile üretilmiştir. Yukarıda bahsedilen yöntem ile hazırlanan kompozit granüller üfleli film ekstrüzyon cihazına beslenerek 180°C'de 150 rpm hızla işleme tabi tutularak ince filmlerin üretimi sağlanmıştır. Şekil 2.17'de LDPE-B₄C kompozit filmin üfleli film ekstrüzyon yöntemi ile üretimi esnasında çekilmiş bir fotoğraf görülmektedir.



(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 2.16 Enjeksiyon kalıplama cihazı (a), kalıplar (b, c), ve mekanik analizler için üretilen LDPE-B₄C kompozit numuneler (d)



Şekil 2.17 B₄C takviyeli polimer kompozitlerin üflemleri mini film cihazı kullanılarak üretimi.

2.5 Karakterizasyon Çalışmaları

Tez çalışmasında, üretim sürecinin ilk basamağından sonra elde edilen polimerik jellerin polimerik ağ yapısı FT-IR ve C-NMR analizleri ile tayin edilmeye çalışılmıştır. Ayrıca jellerin ısı bozunma davranışı, kütle kaybı, yakma ve son ısı işlem esnasında gerçekleşen dönüşüm reaksiyonları DTA/TG ve DSC analizleri ile incelenmiştir.

Jellerin yakma işlemi sonrası elde edilen öncü maddelerin faz içerikleri XRD analizi, morfolojileri SEM ve optik mikroskopi yöntemleri ile incelenmiştir. Öncü madde homojenizasyonu, karbon ve borun dağılımı SEM-EDX analizleri ile araştırılmıştır. Farklı kompozisyonlara ve tane boyutuna sahip öncülerin ısı işlemi esnasında bor karbür dönüşüm sıcaklığı ve entalpisi DTA/TG analizleri ile incelenmiştir. Öncü madde partikül boyutu lazer diffraction yöntemi ile ölçülmüştür. Seçilen kompozisyonların yakma sonrası C/B₂O₃ oranları öncü maddelerin yaş kimyasal analiz ile tayin edilmiştir.

Argon atmosferinde tüp fırın içerisinde gerçekleştirilen ısı işlem ardından elde edilen son ürünlerin faz analizleri XRD, morfolojik analizleri SEM ve HR-SEM teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Son ürün tozların birincil tane boyutunun ve morfolojisinin belirlenmesi için TEM ve STEM kullanılmıştır. Tozların yüzey alanı BET analizi ile belirlenmiştir. Tozların elementel içeriklerinin ve dağılımının belirlenmesi için SEM-EDX ve STEM-EDX yöntemleri ile elementel nokta ve haritalama analizleri gerçekleştirilmiştir. Tozların tane boyutu dağılımı lazer kırınım yöntemi ile ölçülmüştür. Toplam bor, toplam karbon ve sitokiyometrik inceleme için NaOH titrasyonu ve Rietveld analizleri uygulanmıştır.

LDPE saf ve LDPE-B₄C kompozitlerin çekme testleri ISO 527-2 ve charpy çentikli darbe testleri ISO 179 standartlarına göre, her bir test seti için 5'er adet numune kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kompozit plakaların nötron kalkanlama performanslarının ölçümü için 2 Ci aktiviteye sahip Am-Be nötron kaynağı kullanılmış, plakalardan geçen miktar Thermo Scientific RadEye markalı dedektör ile tespit edilmiştir. Nötron kalkanlama performanslarının ölçümü için kullanılan düzeneğin bir fotoğrafı Şekil 2.18'de verilmiştir.



Şekil 2.18 Nötron kalkanlama performansı ölçüm düzeneği

BAŞLANGIÇ KOMPOZİSYONU VE ÜRETİM KOŞULLARININ BOR KARBÜR TOZUN ÜRETİMİ VE ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİLERİ

Tez çalışmasının ilk bölümünde sol-jel tekniği ile düşük sıcaklıkta B_4C tozun üretimi için başlangıç kompozisyonu ve üretimin süreç parametrelerinin optimizasyonu üzerine yoğunlaşmıştır. 26 farklı başlangıç kompozisyonu tasarlanmış, bu kompozisyonların hepsi ile B_4C üretimi gerçekleştirilmiştir. Sol-Jel tekniği ile hazırlanan jelin üretiminde kullanılan süreç parametreleri (sentez süresi, sıcaklığı, vb....) optimize edilmiştir. Üretilen jellerin moleküler yapısı FT-IR ve NMR analizleri ile ısı davranışları DTA/TG analizleri ile karakterize edilmiştir. Jel homojenizasyonunun, başlangıç kompozisyonunun ve elementel bor katkısının son ürün B_4C tozun özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. Üretimin bir sonraki aşaması olan yakma basamağında kullanılan ısı rejimin ve başlangıç kompozisyonunun elde edilen öncü madde içeriğine, yapısına ve yüksek saflıkta (safsızlık olarak artık karbon ve/veya bor oksit içermeyen) B_4C tozun üretimi için önemli bir parametre olan C/B_2O_3 oranına etkileri araştırılmıştır. Öncü maddelerin mikroyapısı optik mikroskopi ve faz analizleri XRD teknikleri ile karakterize edilmiştir. Yakma sonrası toz haline getirilen öncü maddelerin 1300-1500 °C sıcaklıkta argon atmosferinde ısı işlemi ile son ürün toz numuneler elde edilmiştir. Toz numunelerin faz analizleri XRD, morfolojileri SEM, HR-SEM ve TEM, kimyasal kompozisyonları SEM-EDX ve yüzey özellikleri BET teknikleri ile karakterize edilmiştir. Elde edilen veriler ışığında sol-jel tekniği ile üretilen B_4C tozun faz içeriğine, morfolojisine ve tane boyutuna; başlangıç kompozisyonunun, elementel nano bor katkısının ve süreç parametrelerinin etkileri tartışılmıştır. Sonuçlara göre, tezin ilk bölümünde yüksek saflıkta ve kristaliniteye sahip nano boyutta B_4C tozun üretimi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.

3.1 B₄C Üretiminde Polimerik Jel ve Öncü Madde Özelliklerinin İncelenmesi

3.1.1 Başlangıç kompozisyonu ve reaksiyon süresinin jel özellikleri üzerine etkileri

Sol-jel yöntemi ile bor karbür üretiminde sentez basamağından sonra elde edilen ilk ara ürünün özellikleri, ilerleyen süreç basamakları sonrasında elde edilecek son ürünün kimyasal ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesinde çok büyük öneme sahiptir. Literatürde yapılan çalışmalarda kullanılan başlangıç ham maddelerinin cinsine ve oranlarına göre yoğunlaşmış ara ürünlerin yapısında (toz ya da jel) ve renginde farklılık gerçekleştiği tespit edilmiştir. PVA kullanılarak üretilen öncü maddeler beyaz renkli ve toz formunda iken gliserin, sitrik asit ve tartarik asit kullanılması durumunda yoğunlaşmış jel formunda şeffaf ya da sarı renkli ara ürünler elde edilmektedir [22,19,23].

Jelin polimerik ağ yapısında borat ester (B-O-C) bağlarının sentez işlemi esnasında elde edilmesi düşük sıcaklıkta bor karbür üretiminin gerçekleştirilebilmesi için yüksek derecede önem taşıdığı birçok kaynakta vurgulanmaktadır [19,22,40]. Bu nedenle; tez çalışmasının ilk bölümünde yüksek saflıkta ve kristalin bor karbür tozun düşük sıcaklıkta üretilebilmesi için ilk olarak jel üretim sürecinin optimizasyonu üzerine yoğunlaşmıştır. Kompozisyon içeriğindeki elementel nano bor katkısının, karboksilik asit türü ve miktarının çözeltinin jelleşme kabiliyeti ve jelin ısı davranışı üzerine etkileri araştırılmıştır. Ayrıca sentez süresi, sıcaklığı ve karıştırma yöntemi gibi süreç parametrelerinin jel özellikleri, dolayısı ile son bor karbür tozun özellikleri üzerine etkileri incelenmiş elde edilen sonuçlar bu bağlamda tartışılmıştır.

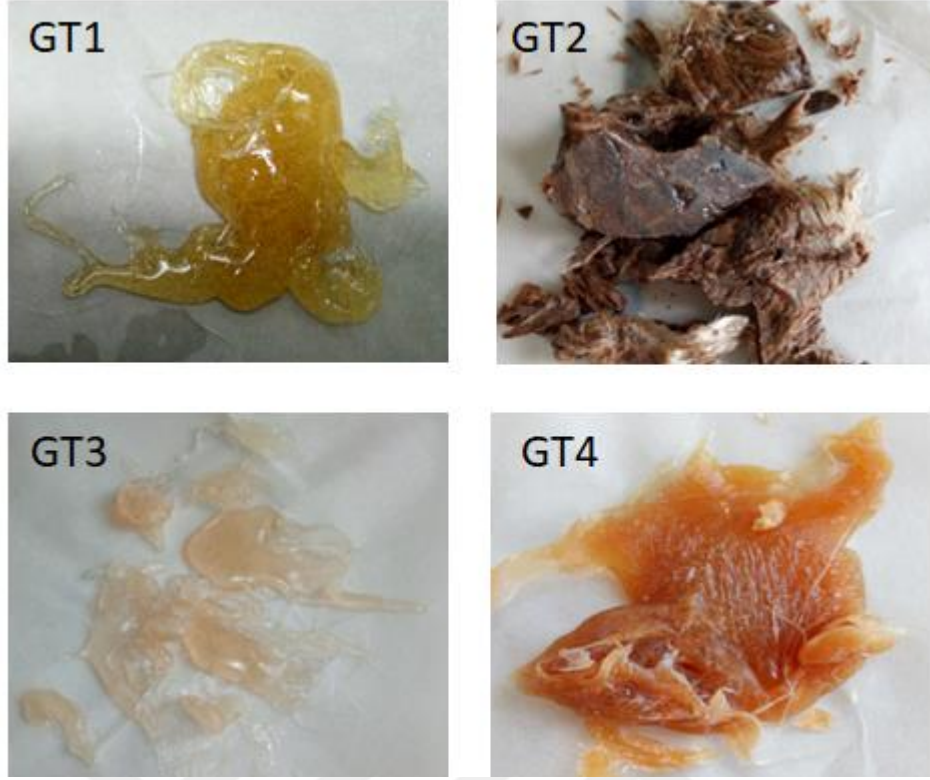
Tablo 3.1’de gliserin, borik asit, tartarik asit ve sitrik asit kullanılarak üretilen jellerin kodları, kompozisyonları ve üretim koşulları yer almaktadır. Molce %25-50 tartarik asit ve sitrik asit içeren kompozisyonlar 30 dakika ile 3 saat arasında değişen farklı sentez sürelerinde üretilmiştir.

Tablo 3.1 Üretilen numunelerin kodları, kompozisyonları ve üretim koşulları

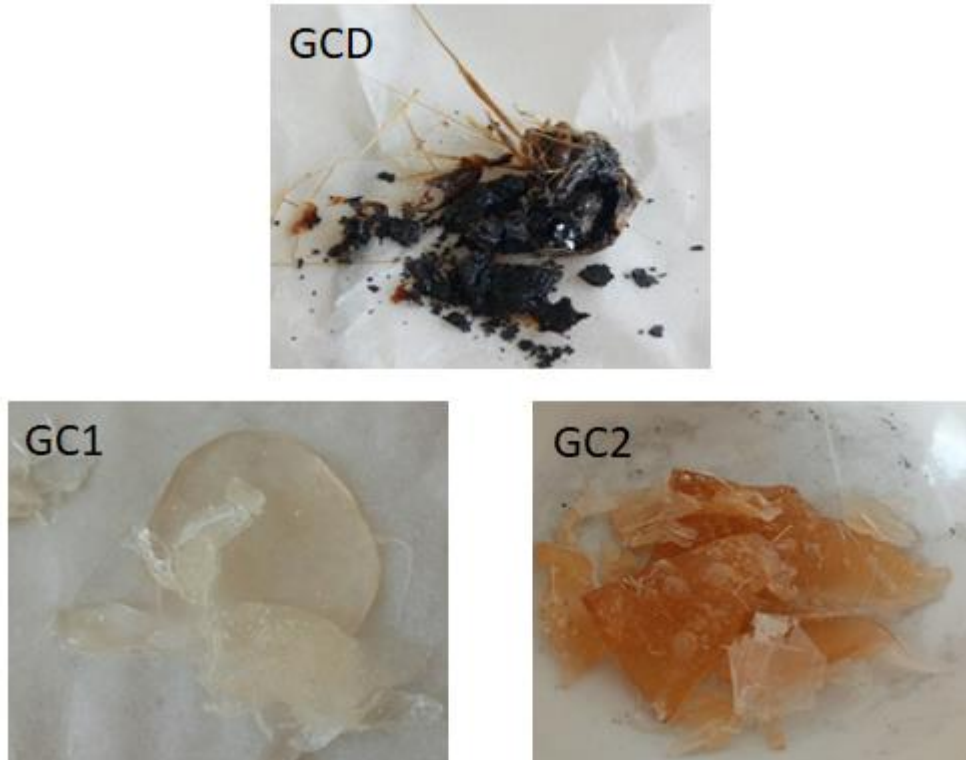
Numune Kodu	Kompozisyon Kodu	İçeriği	Reaksiyon Süresi
GT1	GT25	Gliserin/Tartarik Asit/Borik Asit 7,3ml/3,75gr/6,1gr	3 s.
GT2	GT50	Gliserin/Tartarik Asit/Borik Asit 7,3ml/7,5gr/6,1gr	1,5 s.
GT3	GT25	Gliserin/Tartarik Asit/Borik Asit 7,3ml/3,75gr/6,1gr	30 dk.
GT4	GT50	Gliserin/Tartarik Asit/Borik Asit 7,3ml/7,5gr/6,1gr	30 dk.
GC-D	-	Gliserin/Sitrik Asit/Borik Asit 7,3ml/3,75gr/6,1gr	3 s.
GC1	GC25	Gliserin/Sitrik Asit/Borik Asit 7,3ml/4.8gr/6,1gr	30dk.
GC2	GC50	Gliserin/Sitrik Asit/Borik Asit 7,3ml/9,6gr/6,1gr	30dk.

Farklı sentez süreleri ile üretilmiş tartarik ve sitrik asit katkılı jel numunelerin fotoğrafları sırası ile Şekil 3.1 ve 3.2’de sunulmuştur. Fotoğraflarda açıkça görüldüğü üzere, sentezlenen jelin rengi ve kıvamı, hem başlangıç kompozisyonundaki karboksilik asidin miktarına hem de sentez süresine göre değişiklik göstermektedir.

Numunelerin üretimi esnasında kompozisyondaki karboksilik asit miktarının molce %25’ten %50’ye çıkarılması ile birlikte jel oluşumunun hızlandığı, jelin renginin koyulaştığı ve viskozitesinin daha hızlı arttığı gözlemlenmiştir. Bu davranışın nedeninin, artan karboksilik asit miktarı ile birlikte polimer zincirlerinde meydana gelen çapraz bağlanma miktarındaki artış olduğu düşünülmektedir. Karboksilik asit miktarı sabit tutularak, jelleşme süresinin uzatılmasıyla birlikte yine numune renginin koyulaştığı ve viskozitesinin arttığı dikkat çekmiştir. Molce %25 tartarik asit içeren GT1 ve GT3 numunesi karşılaştırıldığında, sentez süresinin 30 dakikadan 3 saate çıkarılması ile birlikte jel renginin açık sarıdan koyu kehribara döndüğü gözlenmiştir. Daha yüksek miktarda (molce %50) tartarik asit içeren GT4 kodlu numunenin 30 dakikalık sentez süresi sonunda GT1 kodlu numuneye kıyasla çok daha koyu renge ulaşması dikkat çekicidir.



Şekil 3.1 Farklı reaksiyon süreleri ile üretilen tartarik asit katkılı jeller



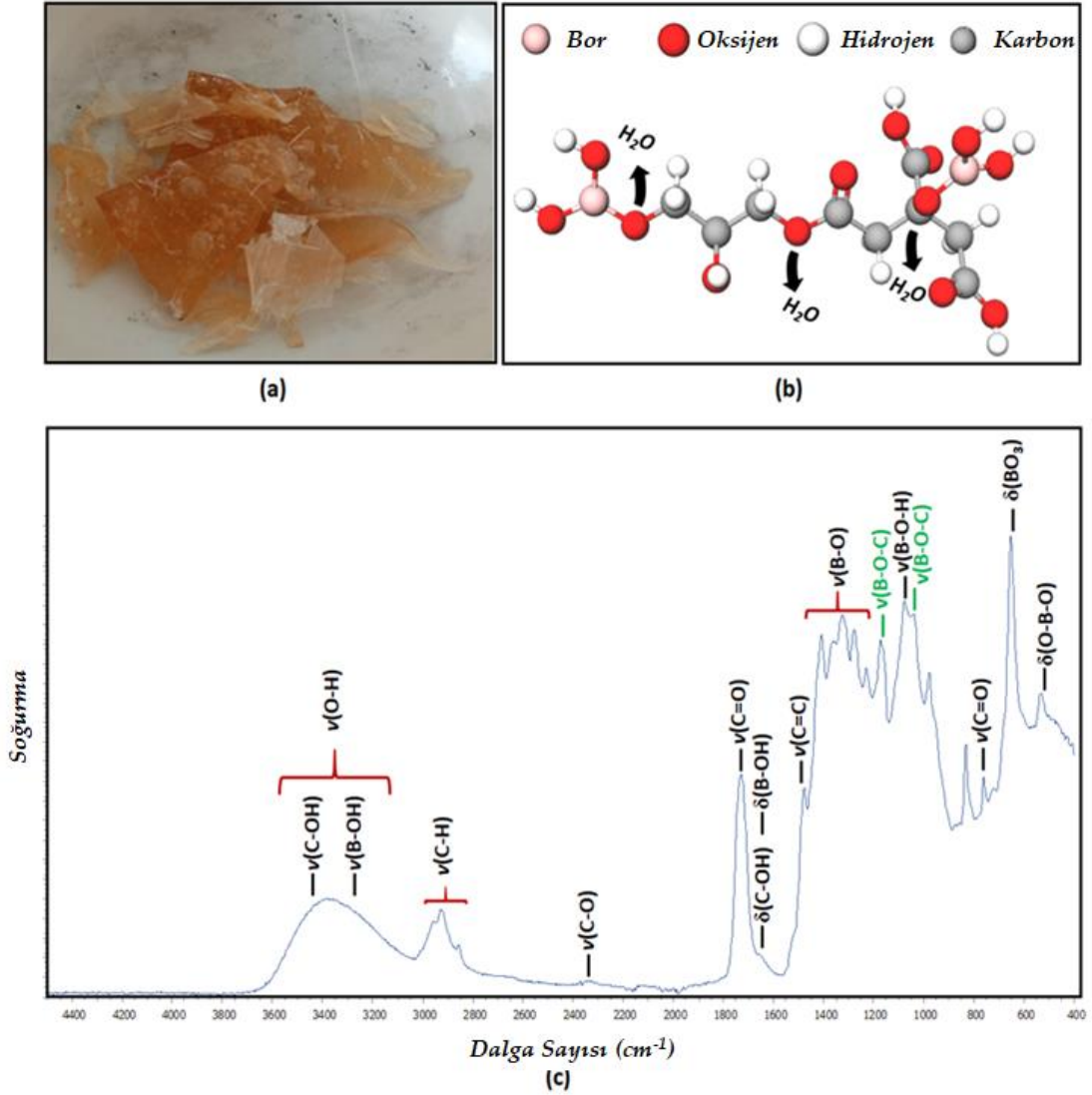
Şekil 3.2 Farklı reaksiyon süreleri ile üretilen sitrik asit katkılı jeller

Molce %50 tartarik asit içeren GT2 kodlu numune 1,5 saat sonunda bozunmaya başlamıştır. Numune renginin koyu kahverengiye dönmesi jel içeriğindeki karbonun yanarak uzaklaşmaya başlamasının bir göstergesi olabilir. Bu nedenle GT2 numunesinin sentezi 1,5 saat sonunda durdurulmuştur. Sitrik asit katkılı GC-D, GC1 ve GC2 kodlu numuneler ile de benzer sonuçlar elde edilmiştir. Sitrik asit içeren GC-D kodlu numunenin sentez süreci 3 saat boyunca devam ettirilmiştir. Süreç sonunda polimerik jel yapısının bozulduğu ve karbonun yanarak sistemden uzaklaştığı numune fotoğrafında görülmektedir.

Sentez süresinin ve kompozisyondaki karboksilik asit miktarının yanı sıra sentez sıcaklığının da jel oluşumunda oldukça önemli olduğu, su kaybı ve yoğunlaşma reaksiyonu hızının (jelleşme hızı), sıcaklık artışı ile desteklendiği deneysel çalışmalar esnasında gözlemlenmiştir. Çözelti sıcaklığının 100°C'den 150°C'ye arttırılması sırasında, çözelti viskozitesinde dramatik bir artış meydana gelmiştir.

Başlangıç ham maddelerinin hepsi -OH grubu içerdiğinden, sentez süreci sonunda gliserin, karboksilik asit ve borik asit arasında çapraz bağlanmaların olduğu polimerik bir ağ yapısının elde edileceği öngörülmüştür. Başlangıç maddelerinin su kaybı-yoğunlaşma reaksiyonları ile meydana gelen jellerin, kimyasal bağ yapıları FT-IR analizi ile incelenmiştir. GC2 kodlu numuneye ait FT-IR sonucu Şekil 3.3'te yer almaktadır. Sitrik asit içeren bir jelin ağ yapısı şematik olarak çizilmiş Şekil 3.3'te sunulmuştur. Elde edilen FT-IR grafiği literatürde yer alan veriler ile kıyaslandığında, rapor edilen sonuçlar ile uyumlu olduğu gözlemlenmiştir. 3600 ile 3100 cm^{-1} arasında gözlemlenen geniş absorpsiyon bandı, C-OH ve B-OH gerinim modlarının bir sonucudur. Bu bant ayrıca örnekte bir miktar nemin varlığına da işaret edebilir. C-OH ve B-OH eğilme modları yaklaşık 1630 cm^{-1} 'de görülmektedir. 2800-3000 cm^{-1} aralığında yer alan bant C-H geriniminden kaynaklanmaktadır [41,42]. Jelde güçlü karboksil gruplarının mevcut olduğunu gösteren karakteristik C=O gerilim bandından kaynaklı soğurma pikleri 1730 ve 1680 cm^{-1} arasında yer almaktadır [43]. 1300-1500 cm^{-1} arasında ve 1195 cm^{-1} 'de mevcut olan absorpsiyon pikleri sırasıyla B-O ve B-OH ile ilişkilendirilmiştir. O-B-O bağlarına ait olan bant da 540 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir [44]. En dikkat çekici pikler ise, sentez aşamasının başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğinin göstergesi olan borat ester bağlarına (B-O-

C) ait absorpsiyon pikleridir ve 1080 ile 1020 cm^{-1} 'de tespit edilmiştir [40,45]. Elde edilen sonuca göre üretilen jelde borik asit, sitrik asit ve gliserinin su kaybı-yoğunlaşma reaksiyonu ile borat ester bağlarını oluşturduğu ve bor karbür üretimi için uygun öncül maddelerin elde edildiği söylenebilir.

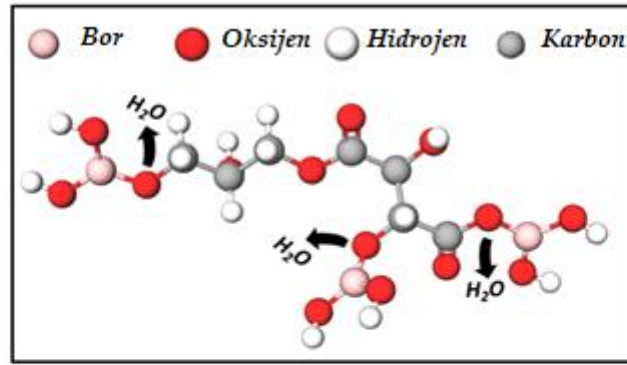


Şekil 3.3 Molce %50 sitrik asit içeren GC2 kodlu jel numunenin (a) fotoğrafı, (b) şematik olarak çizilmiş olan molekül yapısı ve (c) FT-IR analizi sonucu.

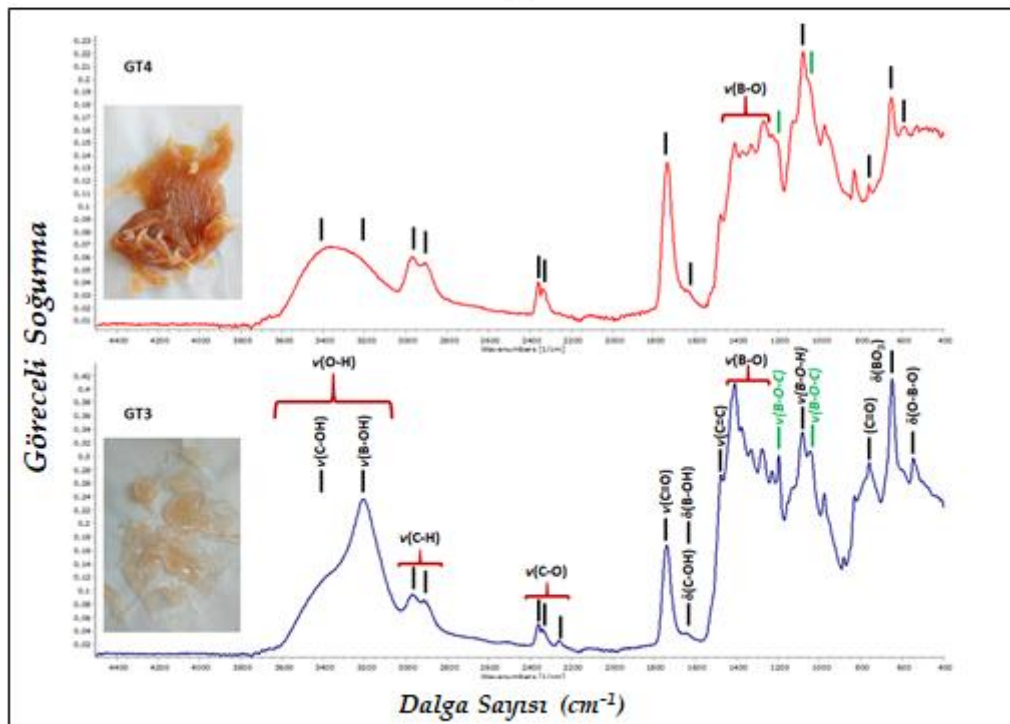
Tartarik asit katkılı jelin su kaybı-yoğunlaşma reaksiyonu sonrası elde edilmesi beklenen moleküler yapısının şematik çizimi Şekil 3.4-a'da, molce %25 (GT3) ve %50 (GT4) tartarik asit içeren jellerin FT-IR sonuçları Şekil 3.4-b'de yer almaktadır. Sitrik asit katkılı numunelerde olduğu gibi benzer bağ yapılarına ait pikler (O-H, C=O, B-O, C-O, B-O-C ve O-B-O bağları) tartarik asit katkılı numunelere ait

sonuçlarda da görülmektedir. Grafikler numunelerin içerdiği tartarik asit miktarı göz önüne alınarak kıyaslanırsa, tartarik asit miktarının molce %25'ten %50'ye artışı ile birlikte;

- B-OH titreşim ve eğilme bantları, ayrıca BO_3 ve BO_2 titreşimlerine ait piklerin şiddetinde azalma,
- Borat ester (B-O-C) bağlarına ait pikin şiddetinde artış gözlemlenmiştir.



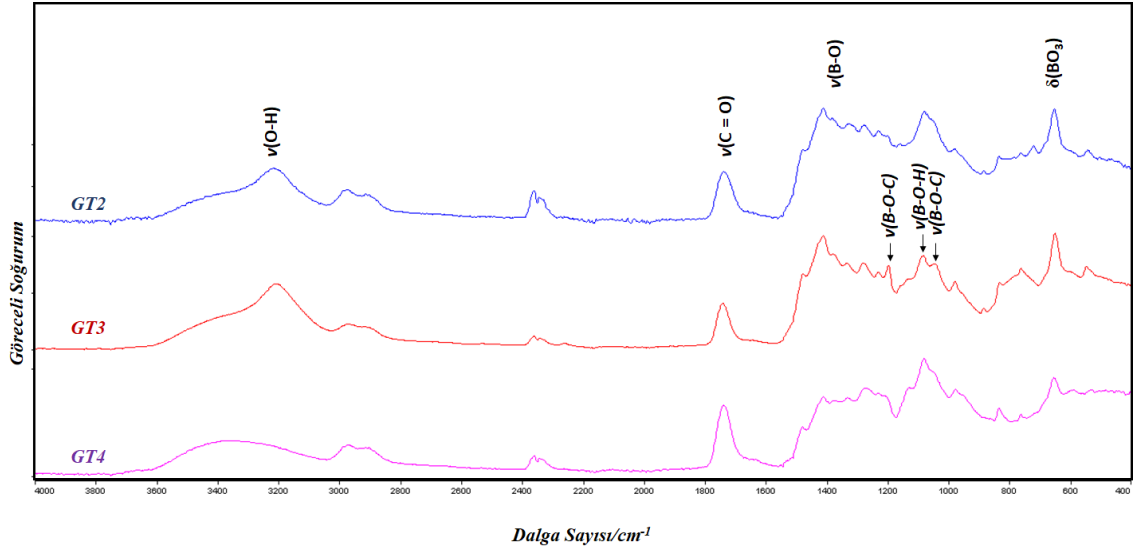
(a)



(b)

Şekil 3.4 (a) Tartarik asit içeren jelin şematik olarak çizilmiş molekül yapısı, (b) Molce %25 (GT3) ve %50 (GT4) Tartarik asit içeren jellerin FT-IR sonuçları.

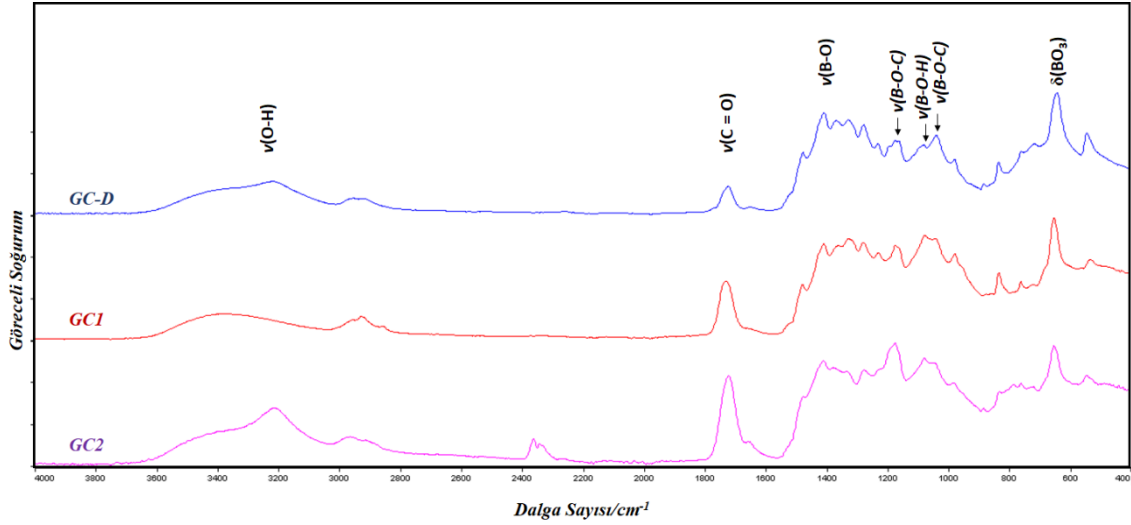
Özetle, elde edilen FT-IR sonuçlarına göre karboksilik asit katkısı borik asit ve gliserin arasında gerçekleşmesi beklenen su kaybı ve yoğunlaşma reaksiyonunu desteklemiştir. Fakat aynı zamanda kompozisyondaki karboksilik asit miktarının artışı ile birlikte C=O bağına ait pikin şiddetinde de dramatik bir artış meydana geldiği tespit edilmiştir. Dolayısı ile artık karbon içermeyen B₄C üretimi için kompozisyona eklenecek karboksilik asit miktarı mutlaka dikkate alınmalıdır.



Şekil 3.5 Tartarik asit içeren ve farklı sentez sürelerinde üretilen jel numunelerin karşılaştırmalı FT-IR sonuçları

Tartarik ve sitrik asit katkılı jellerin üretiminde sentez süresinin jel özellikleri üzerine etkilerinin araştırılması amacı ile farklı sentez sürelerinde üretilen numunelerin karşılaştırmalı çizilen FT-IR grafikleri, sırası ile Şekil 3.5 ve 3.6'da yer almaktadır. Sırası ile 1,5 saat ve 3 saat süresince su kaybı ve yoğunlaşma reaksiyonu devam ettirilmiş olan tartarik asit (GT2, Şekil 3.5) ve sitrik asit (GC-D, Şekil 3.6) katkılı numunelerin FT-IR analizi sonuçları reaksiyon süresi sadece 30 dakika olan numunelere kıyasla çok farklı değildir. Bu numunelerin FT-IR sonuçlarında C=O bağlarına ait piklerin şiddetinde azalma gerçekleştiği tespit edilmiştir. Bu sonuç, jel fotoğraflarında da görüleceği üzere (Şekil 3.1 ve 3.2), 150°C sıcaklıkta, uzun süre devam eden sentez işlemi sırasında jellerde meydana gelen renk değişiminin öngörüldüğü üzere yapıda meydana gelen bozunmaya işaret etmektedir. Yine 150°C sıcaklıkta 30 dakikadan daha fazla gerçekleştirilen sentez işlemi sonunda yapıdaki borat ester (B-O-C) bağlarına ait soğurma piklerinin şiddetinde herhangi bir artış

gözlenmemiş, sitrik asit katkılı numunede ise pik şiddetinde azalmaya sebep olmuştur.



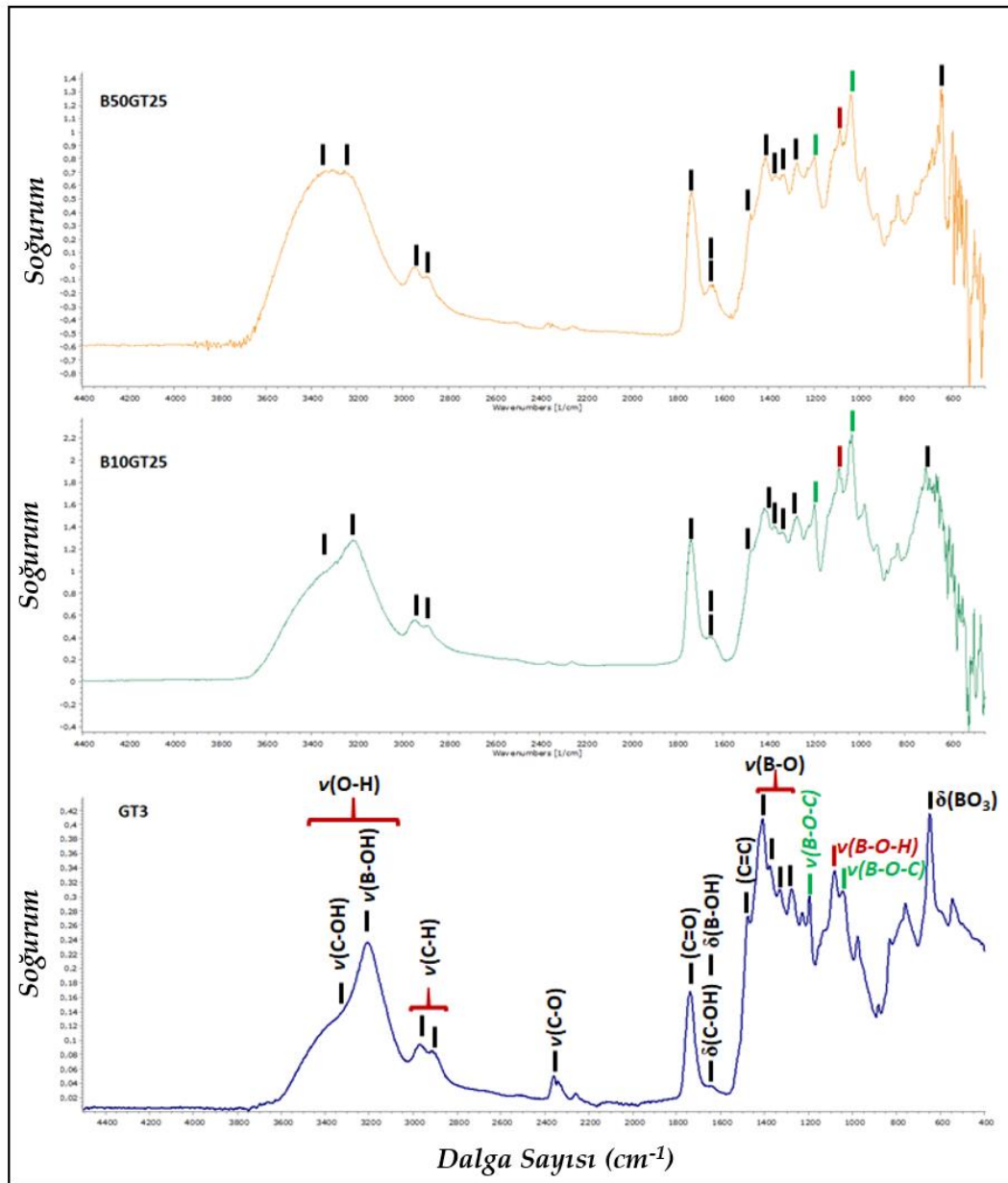
Şekil 3.6 Sitrik asit içeren ve farklı sentez sürelerinde üretilen numunelerin karşılaştırmalı FT-IR sonuçları

Elementel nano bor katkılı jel numunelerin üretiminde en yüksek borat ester bağı (B-O-C) oluşum veriminin sağlandığı süreç parametrelerinin kullanılması tercih edilmiştir. Dolayısı ile molce %25 karboksilik asit katkısı ile kompozisyonlar tasarlanmış ve su kaybı-yoğunlaşma reaksiyonun gerçekleşmesi için 30 dk tanınmıştır.

Şekil 3.7’de elementel nano bor içermeyen %25 tartarik asit katkılı GT3 numunesi ile molce %10 (B10GT25) ve %50 (B50GT25) elementel nano bor içeren jel numunelerin FT-IR grafikleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Sonuçlara göre, elementel nano bor katkısı;

- $\nu(\text{C-H})$ ve $\nu(\text{C-O})$ titreşimi nedeniyle meydana gelen absorpsiyon piklerinin şiddetinde azalmaya,
- $\nu(\text{B-OH})$ eğilme bandının şiddetinde artışa,
- $\nu(\text{B-O-C})$ borat ester titreşimi kaynaklı piklerin şiddetinde artışa,
- $\nu(\text{B-O-H})$ titreşim bandında azalmaya neden olmuştur.

Kompozisyona katılan amorf borun borat ester bağlarının oluşmasını destekleyerek su kaybı ve yoğunlaşma reaksiyonunun verimini arttırdığı söylenebilir.



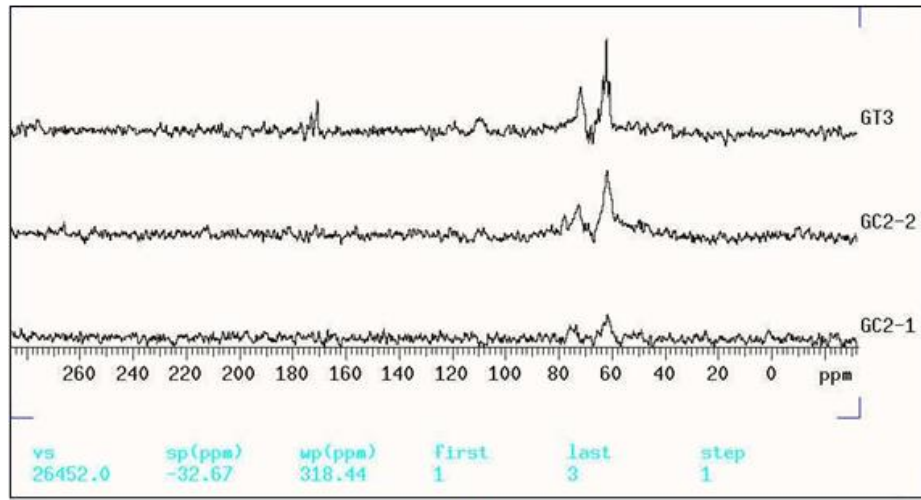
Şekil 3.7 Elementel nano bor katkılı jel numunelerin FT-IR sonuçlarının karşılaştırması

Tez çalışmasının birinci bölümünde ayrıca jel numunelerdeki kimyasal bağların detaylı analizini gerçekleştirmek, su kaybı-yoğunlaşma reaksiyonu sonucunda oluşan polimerik ağ yapısının Şekil 3.3 ve 3.4'te şematik olarak sunulan moleküler yapısını teyit etmek ve ayrıca elde edilmiş olan FT-IR analiz sonuçlarını desteklemek amacıyla jeller C13-NMR tekniği ile karakterize edilmiştir. NMR analizleri, sıvı ya da viskozitesi düşük jel numunelere, nano(jel) probu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Polimerik ağ yapısına zarar vermemek ve yapıdaki borun borik asite dönüşmesini

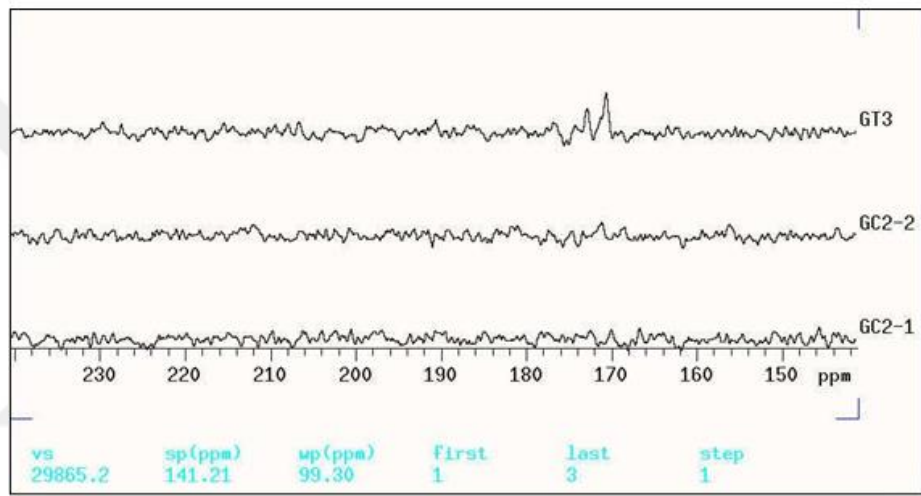
engellemek için jeller herhangi bir çözücü ile seyreltilmemiştir. C13-NMR nano(jel) probun, katı jel numuneler için kullanımı verimli olmadığından analiz sonuçlarında yüksek miktarda gürültü gözlemlenmektedir. Bununla birlikte, sonuçlar jellere ait ön veriler sunmaktadır. C13-NMR nano(jel) probu ile gerçekleştirilmiş analiz sonuçları Şekil 3.8 ve Şekil 3.9'da verilmiştir. Sonuçların literatürde rapor edilmiş veriler ile uyumlu olduğu görülmektedir. Yaklaşık 62 ppm civarında gözlemlenen pik yapıda hidroksil gruplarında yer alan karbonun varlığına işaret etmektedir. Literatürde yer alan verilere göre gliserine ait hidroksil gruplarında yer alan karbon atomları yaklaşık 64ppm'de pik vermektedir. Bu tip bir kaymanın jel yapısında borat ester bağlarının (B-O-C) oluştuğuna işaret ettiği literatürde rapor edilmiştir [19]. Dolayısı ile hem sitrik asit hem de tartarik asit katkılı jel numunelerde borat ester bağlarının elde edilmiş olduğu, su kaybı-yoğunlaşma reaksiyonu sonucunda B-O-C bağlarının borik asit, gliserin ve kompozisyona katılan karboksilik asitlerin hidroksil grupları arasında oluşmuş olduğu söylenebilir. Veriler hem öngörülen ve şematik olarak çizilen polimerik ağ yapılarını hem de elde edilen FT-IR analiz sonuçlarını destekler niteliktedir.

Literatürde 173ppm bölgesinde etiketlenen tartarik aside ait karboksilik asit grubu karbon pikinde de kayma gerçekleştiği gözlemlenmiştir [19]. Şekil 3.8-a'da yer alan GT3 numunesine ait C13-NMR spektrumunda, yaklaşık 168ppm de gözlemlenen pik tartarik asidin karboksil grubu ile gliserinin hidroksil grubu arasında esterifikasyonun gerçekleşmiş olduğuna işaret etmektedir. Molce %50 elementel nano bor katkılı B50GT25 kodlu numunenin C13-NMR spektrumları Şekil 3.9'da yer almaktadır. Katkisız numunelerin sonuçlarında gözlemlenen düşük bölgede B-O-C bağının oluştuğuna işaret eden ve yüksek ppm bölgelerinde tartarik asit ile gliserin arasında esterifikasyon oluştuğunu destekleyen benzer kaymalar bu numunenin sonuçlarında da tespit edilmiştir.

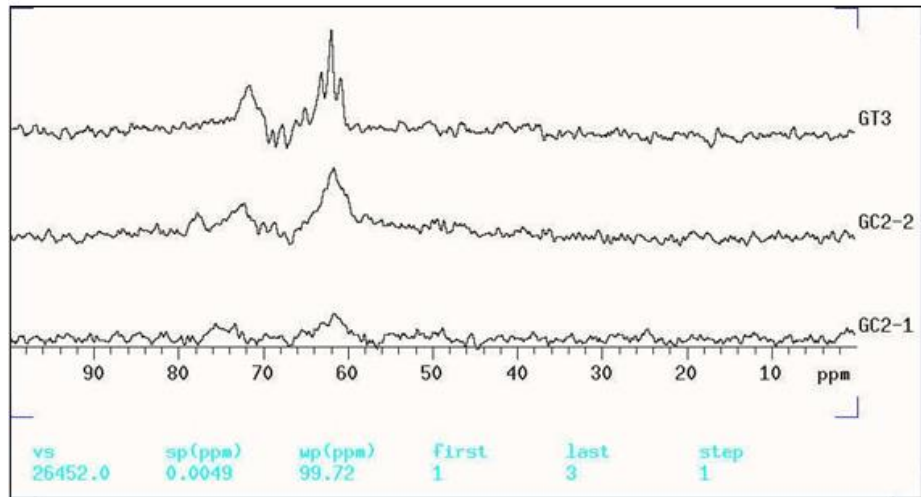
Tez çalışmasının bu bölümünde tek tip karboksilik asit içeren kompozisyonların yanı sıra, birden fazla asit içeren kompleks kompozisyonlar ile de jel hazırlanmış ve jellerin de C13-NMR analizleri gerçekleştirilmiştir. Farklı moleküler yapılara sahip başlangıç ham maddelerinin kombinasyonları ile hazırlanan jellerde B-O-C bağının oluşumu incelenmiştir.



(a)

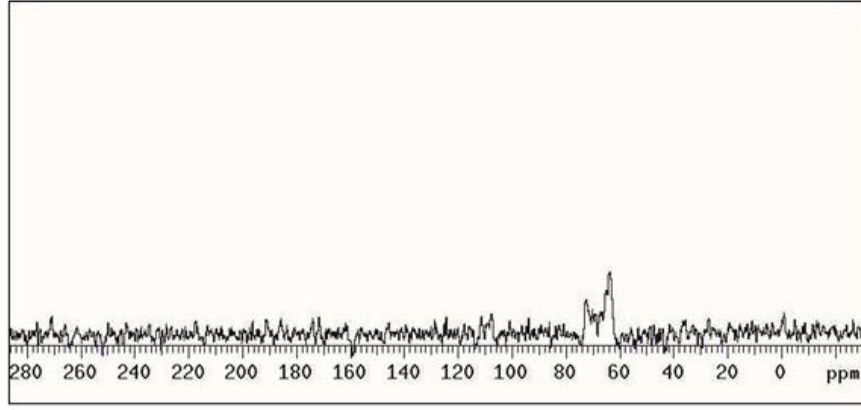


(b)

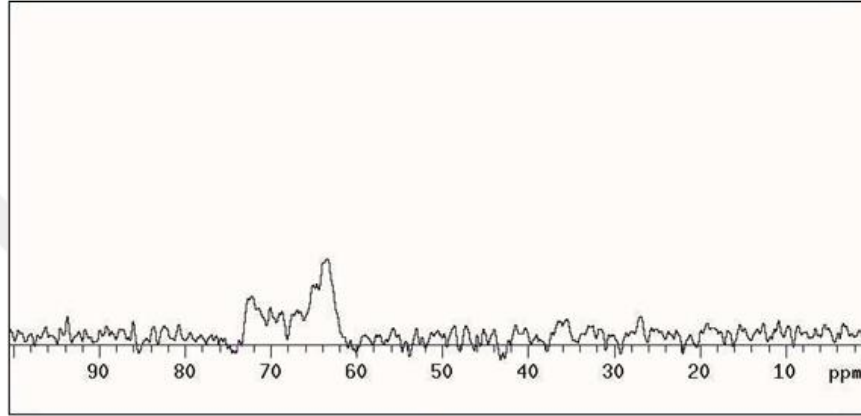


(c)

Şekil 3.8 GT3 ve GC2 kodlu numunelerin C13-NMR analizi sonuçları



(a)



(b)

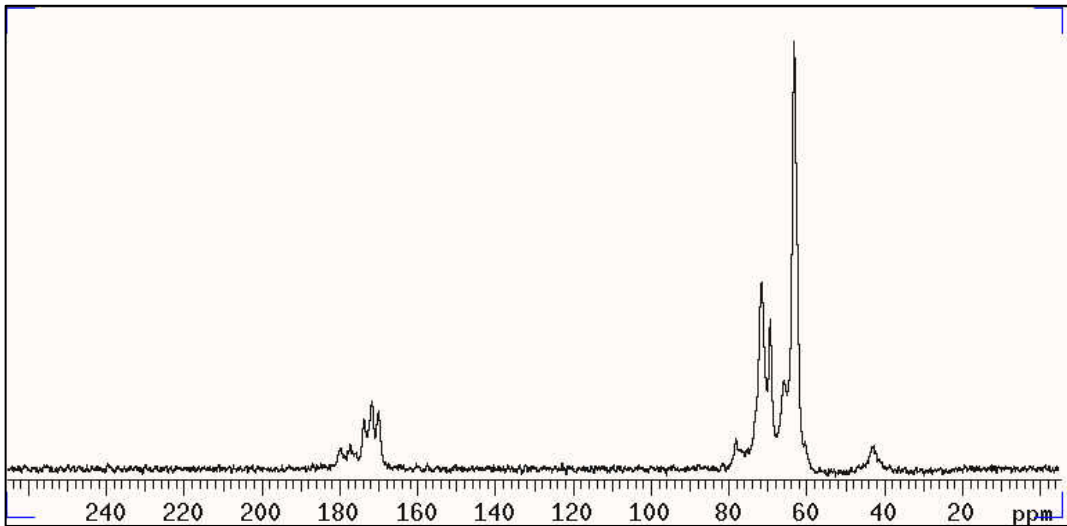
Şekil 3.9 B50GT25 kodlu, elementel nano bor katkılı jel numunenin C13-NMR sonuçları

Birden fazla asit katkısı içeren jellerin C13-NMR nano(jel) probu ile gerçekleştirilmiş analiz sonuçları Şekil 3.10-3.16'da verilmiştir. Tek tip asit içeren jel numunelerin sonuçlarda olduğu gibi verilerin literatürde rapor edilmiş çıktılar ile uyumlu olduğu görülmektedir. Bu numunelerin jel ağ yapısında da hidroksil gruplarında yer alan karbonun varlığına işaret eden pikin daha yüksek ppm değerlerine doğru kayma eğilimi gösterdiği tespit edilmiştir. Dolayısı ile çift karboksilik asit içeren tüm jel numunelerde de borat ester bağlarının elde edilmiş olduğu, su kaybı-yoğunlaşma reaksiyonu sonucunda B-O-C bağlarının borik asit, gliserin ve kompozisyona katılan karboksilik asitlerin hidroksil grupları arasında oluşmuş olduğu sonucuna varılabilir.

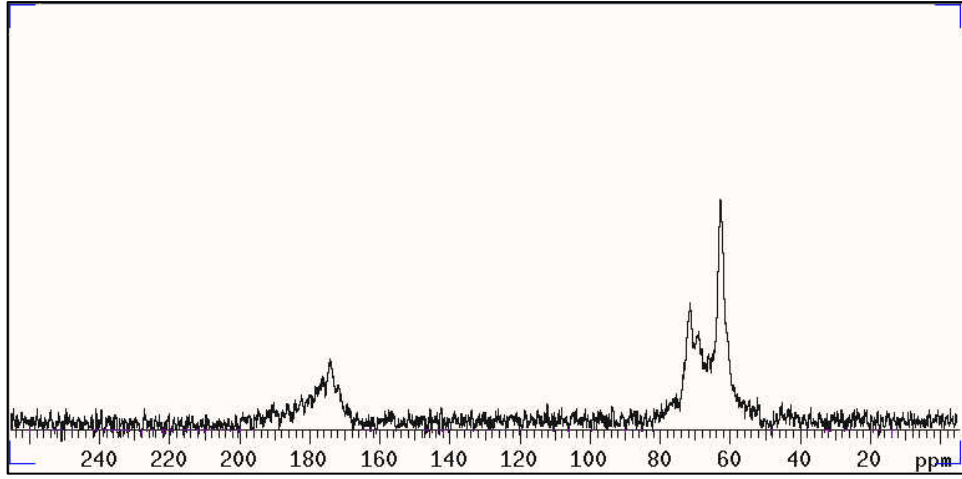
Kompleks kompozisyonlar ile elde edilen jellerin sonuçlarında genel olarak pik şiddetlerindeki artışın sebebinin başlangıç kompozisyonunda tartarik ve sitrik

asidin beraber kullanılması olduğu düşünülmektedir. Literatürde 170-180 ppm bölgesinde olduğu rapor edilen karboksilik asit grubuna ait karakteristik piklerin hem literatürdeki sonuçlara hem de tek asit katkılı numunelerin sonuçlarına kıyasla daha güçlü olduğu görülmektedir. 170-180 ppm bölgesinde gözlemlenen pik karboksilik asitlerin karboksil grubu ile gliserinin hidroksil grubu arasında esterifikasyonun gerçekleşmiş olduğuna işaret etmektedir. Dolayısı ile kompozisyonda sitrik ve tartarik asidin birlikte bulunması esterifikasyonu güçlendirmiştir.

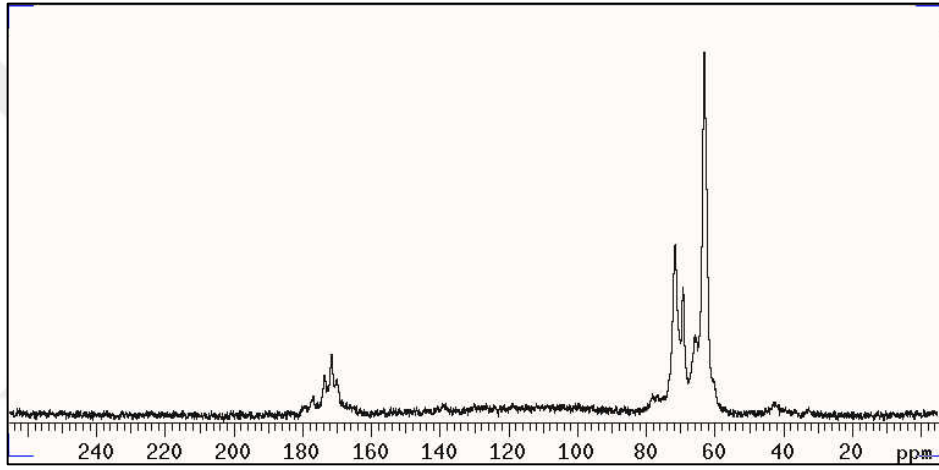
Elementel nano bor katkılı numunelerin C13-NMR sonuçlarının kompozisyondaki asit cinsine göre karşılaştırmalı sunumları Şekil 3.17-19'da verilmiştir. Sonuçlar genel olarak değerlendirildiğinde kompozisyondaki borik asidin molce %5-25'inin azaltılması ve eksik bor oranında elementel nano bor'dan karşılanması sonucu C13-NMR sonuçlarındaki piklerin şiddetlerinde düşüş meydana geldiği görülmektedir. Başlangıç ham maddelerinden karboksilik asitlerin yanı sıra borik asit de sentez süresince su kaybı ve yoğunlaşma reaksiyonuna katılarak polimerik ağ yapısının oluşmasına, esterifikasyona katkı sağlamaktadır. Borik asit miktarının azaltılması ile birlikte esterifikasyonda azalma tespit edilmiş olması beklenen bir sonuçtur. Elementel nano bor katkısının bor karbür üretimindeki etkileri daha detaylı olarak bölüm 4'te tartışılmıştır.



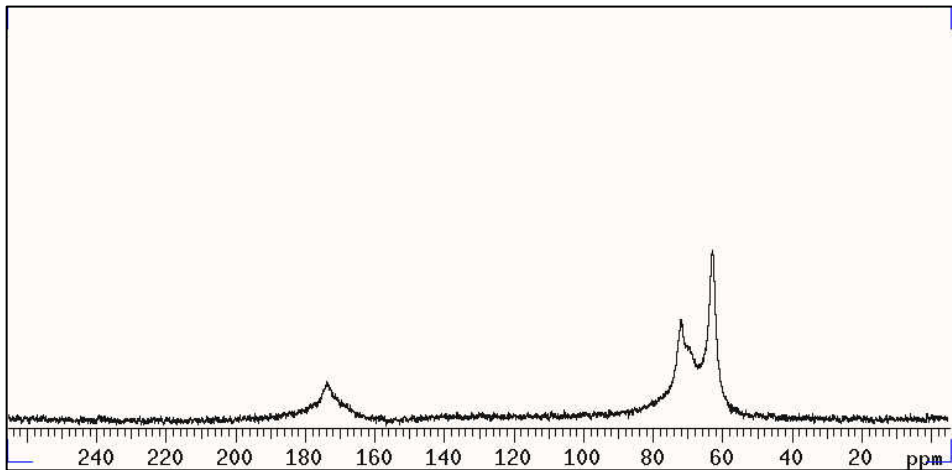
Şekil 3.10 GT12,5C12,5 kodlu jel numunenin C13-NMR sonucu



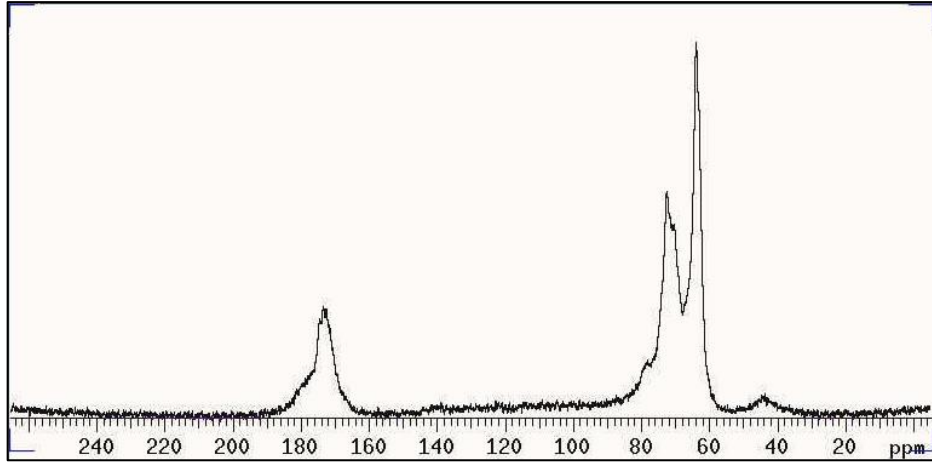
Şekil 3.11 GT25C25 kodlu jel numunenin C13-NMR sonucu



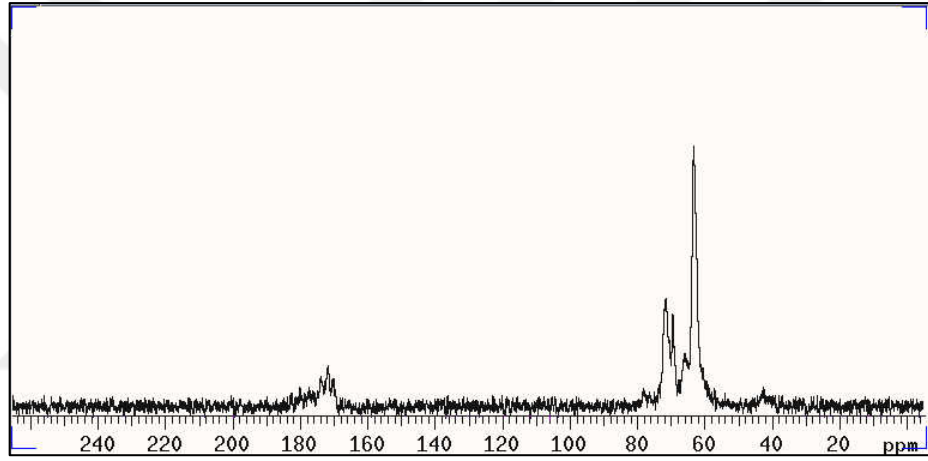
Şekil 3.12 B5GT12,5C12,5 kodlu, elementel nano bor katkılı jel numunenin C13-NMR sonucu



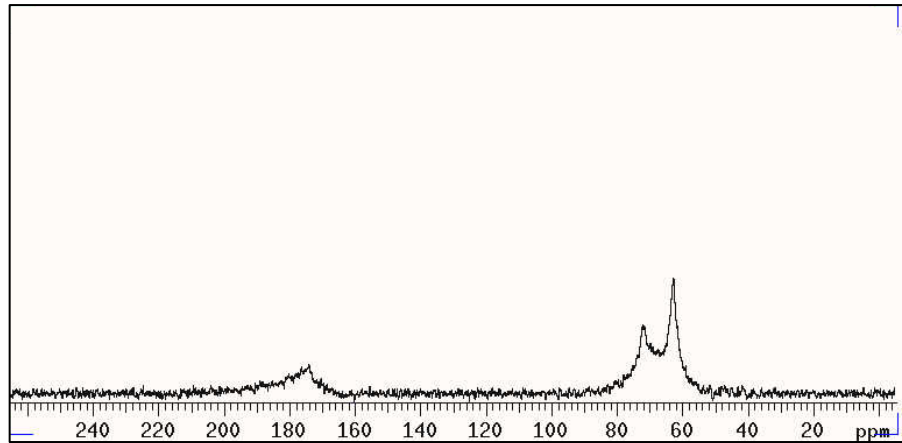
Şekil 3.13 B5GT25C25 kodlu, elementel nano bor katkılı jel numunenin C13-NMR sonucu



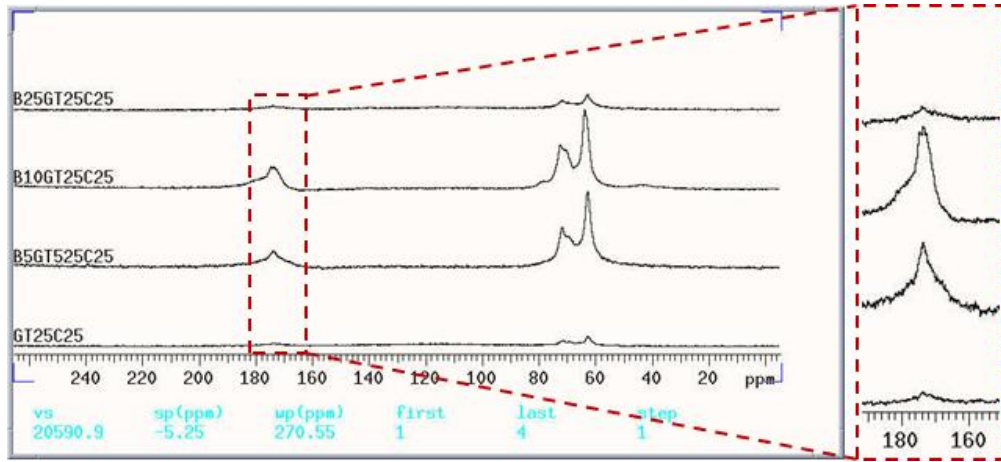
Şekil 3.14 B10GT25C25 kodlu, elementel nano bor katkılı jel numunenin C13-NMR sonucu



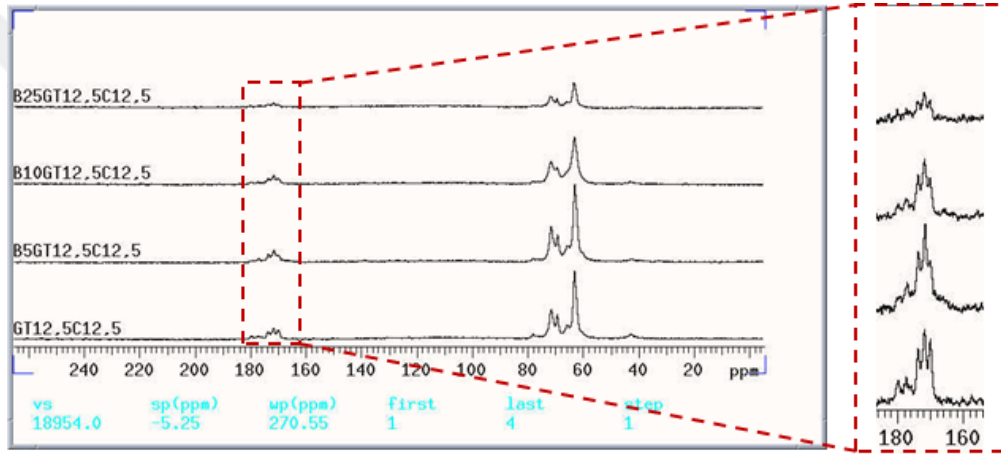
Şekil 3.15 B25GT12,5C12,5 kodlu, elementel nano bor katkılı jel numunenin C13-NMR sonuçları



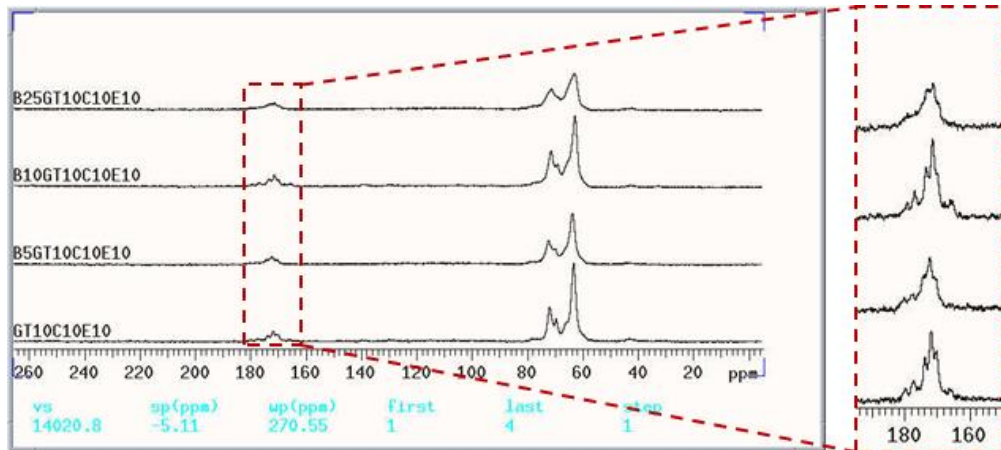
Şekil 3.16 B25GT25C25 kodlu, elementel nano bor katkılı jel numunenin C13-NMR sonucu



Şekil 3.17 Yüzde 25 tartarik asit ve sitrik asit içeren elementel bor katkılı ve katkısız numunelerin karşılaştırmalı C13-NMR analiz sonuçları



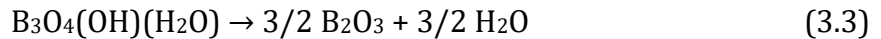
Şekil 3.18 Yüzde 12,5 tartarik asit ve sitrik asit içeren elementel bor katkılı ve katkısız numunelerin karşılaştırmalı C13-NMR analiz sonuçları



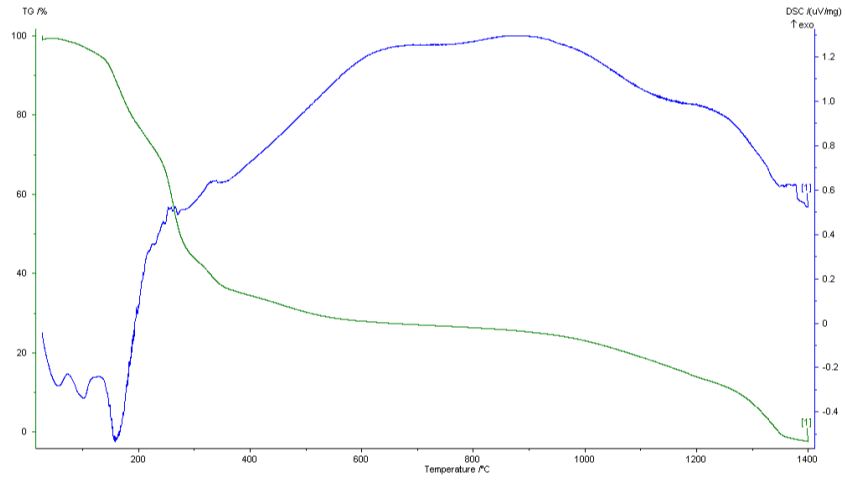
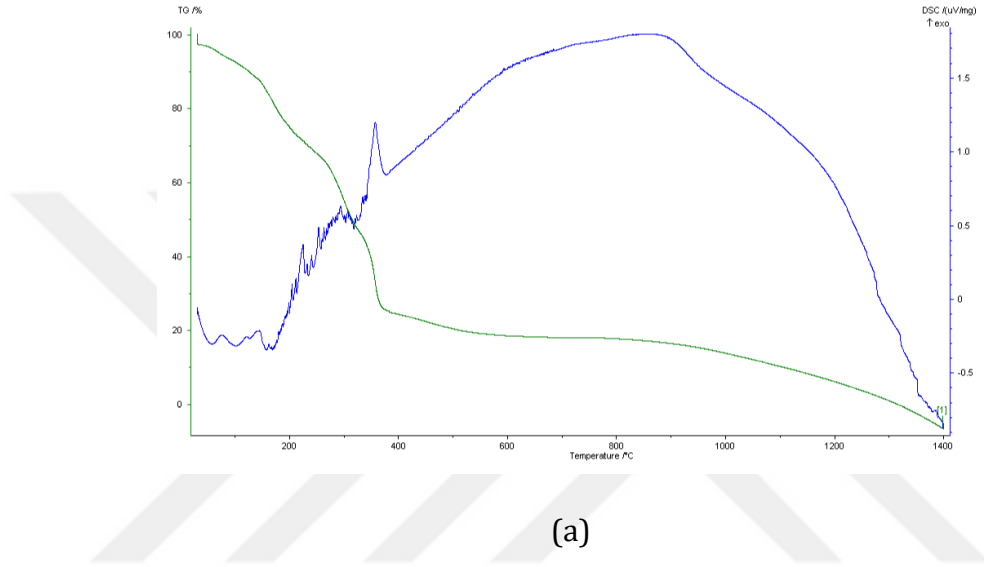
Şekil 3.19 Yüzde 10 tartarik asit, sitrik asit, etilen glikol içeren elementel bor katkılı ve katkısız numunelerin karşılaştırmalı C13-NMR analiz sonuçları

Sentezlenen jellerin ısı özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), diferansiyel termal analiz (DTA) ve termogravimetrik (TG) analiz yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Analizler 25-1400°C sıcaklık aralığında, 5°C/dk ısıtma hızı ile argon atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar numunenin içerdiği elementel nano bor katkısının, karboksilik asit türü ve miktarının jelin bozunma sıcaklığına, kütle kaybına ve gerçekleşen faz dönüşümlerine etkileri açısından değerlendirilmiştir. Numunelere ait DSC/TG ve DTA/TG grafikleri sırası ile Şekil 3.20-22 ve 3.23'te verilmiştir.

TG/DSC ısı analizlerin sonuçları genel olarak incelendiğinde, tüm numunelerde 200°C altındaki sıcaklıklarda fiziksel ve kimyasal suyun yapıdan uzaklaştırılması kaynaklı kütle kaybına ait endotermik piklerin varlığı görülmektedir. Bu piklerin borik asidin su kaybetmesi ile gerçekleşen faz dönüşümlerine ait olduğu düşünülmektedir. Sıcaklığın artışı ile birlikte ortoboric asit (H_3BO_3) su açığa çıkararak ortorombik metaborik aside (HBO_2) dönüşmektedir (Reaksiyon 3.1) Sıcaklığın arttısının devamı ile birlikte, yaklaşık 130-140°C aralığında, ortorombik metaborik asit monoklinik forma ($B_3O_4(OH)(H_2O)$) geçmektedir, (Reaksiyon 3.2). Borik asidin tamamen su kaybetmesinin ardından B_2O_3 oluşmaktadır (Reaksiyon 3.3). Borik asidin bor okside toplam dönüşüm reaksiyonu Reaksiyon 3.4'te sunulmuştur [46–48]. 200-400°C sıcaklığı arasında ekzotermik reaksiyon ile gerçekleşen ani kütle kaybı, polimer matrisin bozunması sonucu sistemde mevcut olan serbest karbonun CO_2 formunda uzaklaştığının göstergesidir.



Yaklaşık 700 ile 1100 °C sıcaklık aralığında görülen geniş ekzotermik pik bor oksidin bor-alt oksitlere indirgenmesi ile ilgilidir. Tüm numunelerin sonuç grafiklerinde bu dönüşüme ait pik tespit edilmiştir. B_2O_3 ve bor-alt oksitler 1250-1400°C sıcaklık aralığında karbon tarafından indirgenerek gözlemlenen son endotermik reaksiyon ile B_4C partiküllerinin oluşturur. Elementel nano bor katkısının bor oksitlerin indirgenme davranışına ve bor karbür dönüşümüne etkileri bölüm 4'te ayrıntılı olarak tartışılmıştır.



Şekil 3.20 (a) GT3 ve (b) GT4 kodlu numunelerin DSC/TG analiz sonuçları

Molce %25 ve %50 karboksilik asit içeren numuneler kendi aralarında kıyaslandığında;

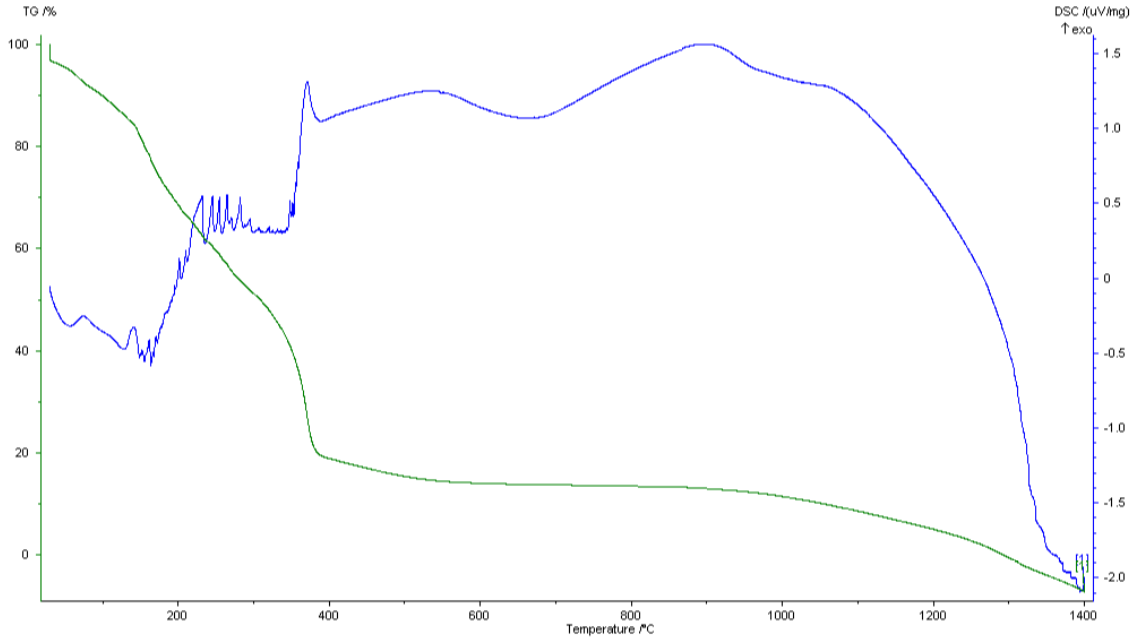
Kompozisyona katılan tartarik asit miktarının artışı ile beraber jelin bozunma sıcaklığının yükseldiği gözlemlenmiştir. Bunun nedeni artan tartarik asit miktarı ile jel yapısında çapraz bağlanmaların arttırmış olmasıdır. Analiz 400 °C sıcaklıkta iken %50 tartarik asit katkılı numune (GT4) %25 tartarik asit katkılı numuneye (GT3) kıyasla %10 daha az kütle kaybetmiştir (Şekil 3.20).

Sitrik asit katkılı GC1 ve GC2 kodlu numunelerde tartarik asit katkılı numunelerde olduğu kadar yüksek bir kütle kaybı farkı tespit edilmemiştir (Şekil 3.21).

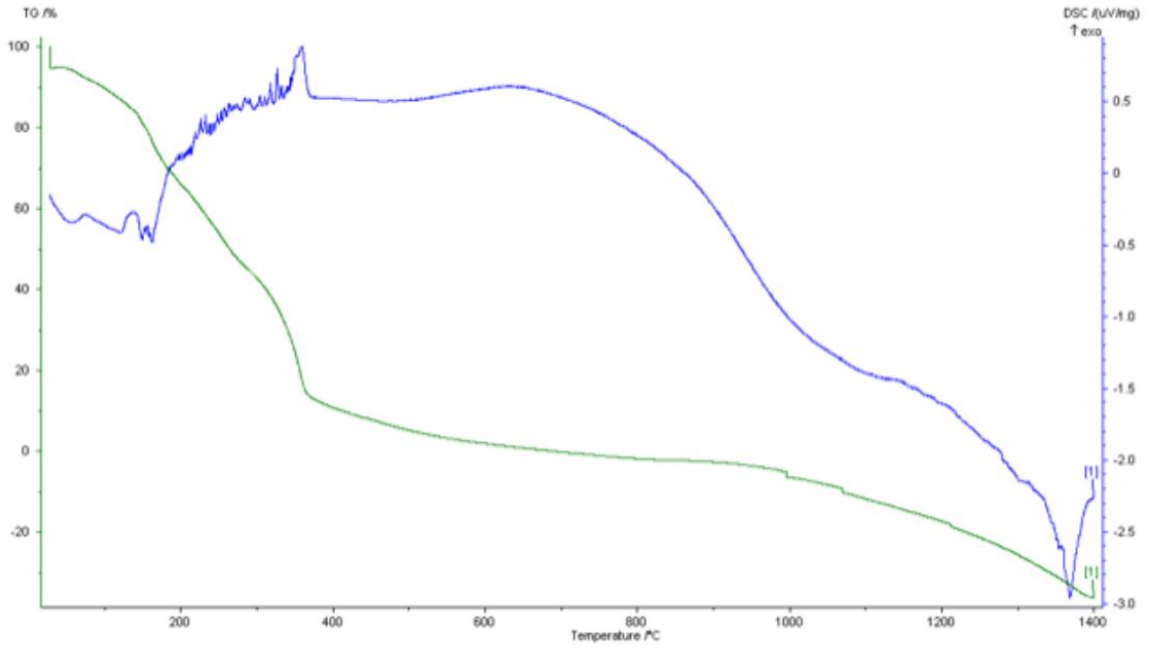
Şekil 3.22’de molce %10 elementel nano bor katkılı B10GT25 kodlu numunenin DSC/TG analiz sonucu yer almaktadır. Grafikte, bor oksidin (B_2O_3) bor sub-okside (B_2O_2) indirgenmesi nedeniyle 1100 °C’de oluşan endotermik pikin şiddeti nano bor katkısız numunelere kıyasla çok daha yüksektir. Elementel nano bor katkısının reaksiyon bor oksidin indirgenmesine katkı sağladığı söylenebilir.

DSC/TG analizlerinde, 1250-1400°C sıcaklığı aralığında B_4C dönüşüm reaksiyonunu işaret etmesi beklenen endotermik pikler, jel numuneler kullanılarak gerçekleştirilen analizde kümülatif toplamda meydana gelen kütle kaybına oranla bağıl olarak çok düşük olduğundan kaydedilen sonuç grafiklerinde net bir şekilde gözlenememiştir. Bunun sebebi şöyle açıklanmıştır; jel numunede 200-400 °C sıcaklık aralığında artık karbonun uzaklaşması CO_2 oluşumu ile sağlanmaktadır. CO_2 oluşumu sonucunda oluşan hacimsel genleşme, jel numunenin ilk hacminin 3-4 katıdır. DTA cihazında gerçekleşen genleşme ve taşma sebebiyle jel numune miktarları düşük tutulmuştur. Bu sebeple analiz sıcaklığı 1250-1400°C’ye ulaştığında numune tutucuda bor karbür dönüşümüne ait kütle kaybının net bir şekilde gözlemlenebileceği miktarda numune kalmamıştır.

Sentezlenen numunelerde, bor karbürün dönüşüm sıcaklığının daha net gözlemlenebilmesi için jel numunelerin ayrıca DTA/TG analizleri de yine argon atmosferde ve 5 °C/dakika ısıtma hızı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. DTA/TG analiz sonuçları **Şekil 3.23**’te verilmiştir. DSC analiz sonuçları ile kıyaslandığında DTA analiz sonuçlarında B_4C oluşumu daha net bir şekilde gözlemlenebilmiştir.



(a)



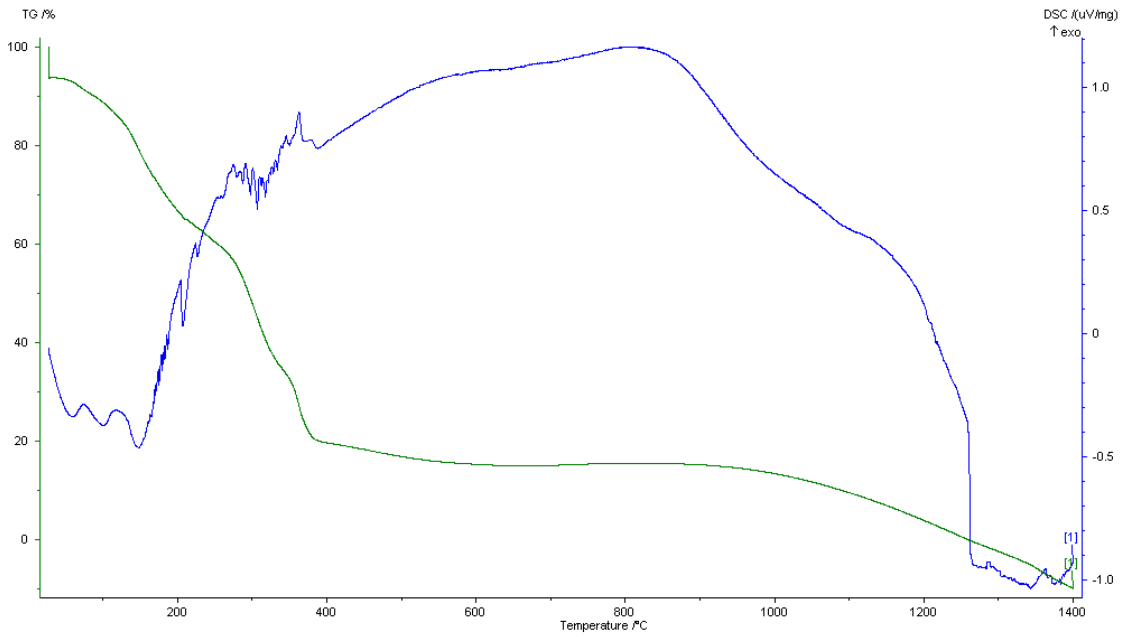
(b)

Şekil 3.21 (a) GC1 ve (b) GC2 kodlu numunelerin DSC/TG analiz sonuçları

DTA/TG sonuçlarına göre tartarik asit, sitrik asit ve elementel nano bor içeren üç kompozisyonda da bor karbür dönüşümü yaklaşık olarak 1300°C sıcaklıkta başlamıştır.

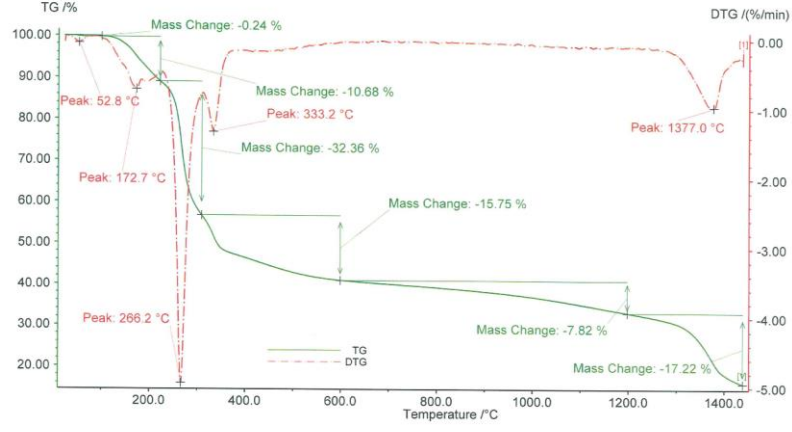
Tartarik asit içeren numunede bor karbür çekirdek oluşumunun en hızlı gerçekleştiği sıcaklık 1377°C'dir. Sitrik asit içeren numunelerde ise bu sıcaklığın 1370°C'ye düştüğü gözlenmiştir. %25 elementel bor içeren numunelerde tartarik asit katkılı numunede olduğu gibi en yüksek hızla bor karbür çekirdeklerinin oluştuğu sıcaklık 1377 °C'dir.

Tez çalışmasının 4. bölümünde sunulan DTA/TG ve DSC grafikleri bor karbür dönüşümünü açıkça göstermektedir. Bor karbür dönüşümü ve dönüşüme elementel nano bor katkısının etkileri bölüm 4'te detaylı olarak tartışılmıştır.

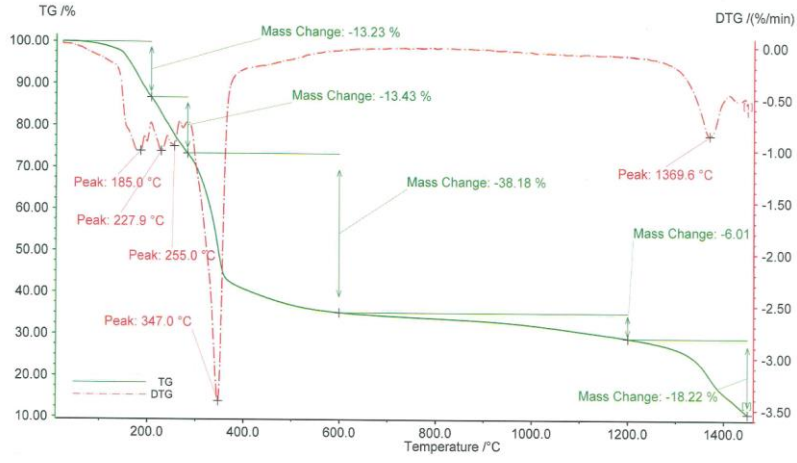


Şekil 3.22 Elementel nano bor katkılı (Molce %10 elementel bor-%25 tartarik asit) B10GT25 kodlu numunenin DSC/TG analiz sonucu

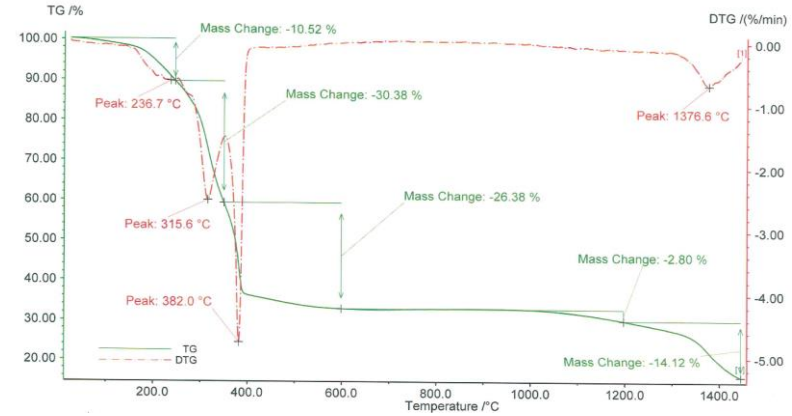
Sol-jel yöntemi ile hazırlanan farklı oranlarda tartarik ve sitrik asit içeren jel numunelerin yakma sıcaklığının ve yakma sonrası elde edilen polimerik öncü maddelerin C/B₂O₃ oranının optimizasyonu için jel numunelerin TGA analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.24 karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Sitrik asit ve tartarik asit katkılı numunelerin karşılaştırmalı TGA grafiklerine göre, kompozisyondaki karboksilik asit miktarının %25'ten %50'ye artışı ile birlikte daha fazla ağırlık kaybı meydana geldiği görülmektedir.



(a)



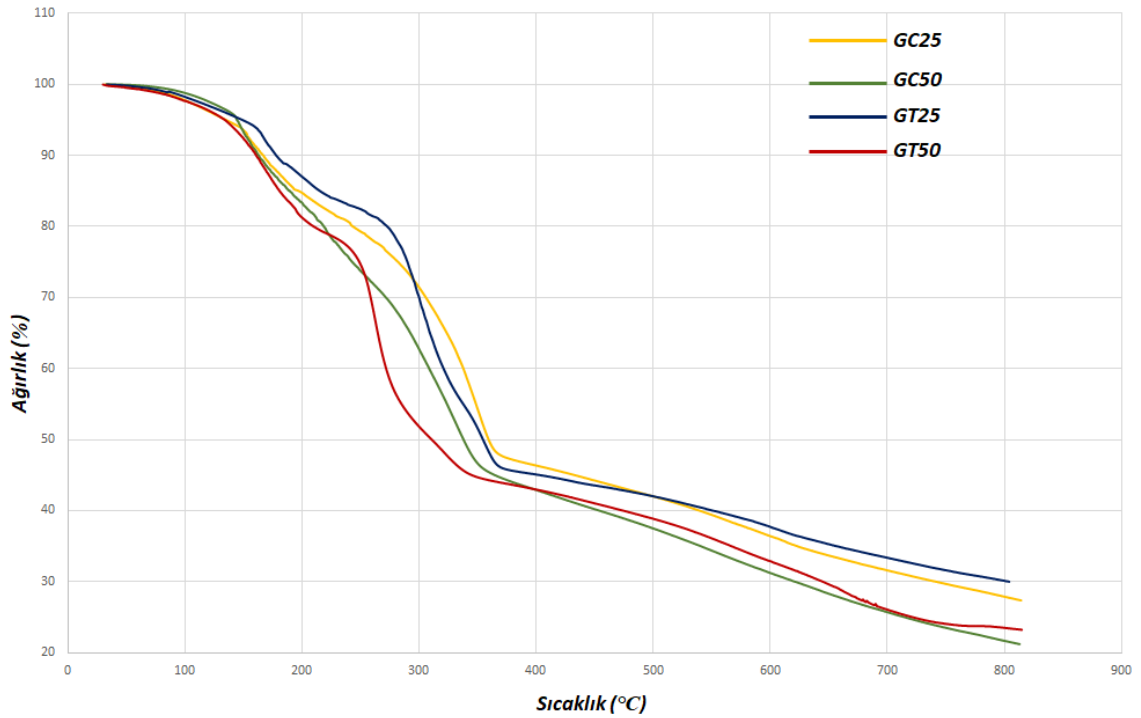
(b)



(c)

Şekil 3.23 (a) GT4, (b) GC2 ve (c) B25GT25 kodlu numunelerin DTA/TG analiz sonuçları

Sitrik asit katkılı numunelerin her iki oran için de (hem %25 hem de %50) tartarik asit katkılı numunelere kıyasla çok dramatik bir fark ile olmasa da daha fazla ağırlık kaybı sergilediği görülmektedir. 300-400°C sıcaklık aralığında jel numunelerde mevcut serbest karbonun uzaklaşmış olduğu görülmektedir. Yakma basamağının gerçekleştirildiği sıcaklıkta (675°C) yaklaşık olarak tüm numunelerde %65 ağırlık kaybının olduğu ve bu değerin literatürde yer alan çalışmalar ile uyumlu olduğu görülmüştür [22,19].



Şekil 3.24 Sitrik asit ve tartarik asit katkılı numunelerin TGA analiz sonuçları

3.1.2 B₄C Üretiminde Başlangıç Kompozisyonunun Öncü Madde Özellikleri Üzerine Etkileri

Bor karbürün düşük üretim sıcaklığı kullanılarak yüksek saflıkta ve nano partikül boyutuna sahip üretimi için öncü madde özellikleri oldukça önemlidir. Sol-jel tekniğinin ticari bor karbür üretimi için yaygın olarak kullanılan karbotermal indirgemeye kıyasla en önemli avantajı, üretimin ilk aşamasında hazırlanan jel içerisinde B-O-C bağlarının oluşması ile birlikte bor ve karbon kaynağı ham maddelerin moleküler seviyede homojen karışımına imkân sağlamasıdır. Böylece, sol-jel tekniği ile karbotermal indirgemeye kıyasla çok daha düşük sıcaklıkta bor

karbür üretimi gerçekleştirilebilir. Ancak, kompozisyonda kullanılması planlanan borik asidin tüm hidroksil grupları ile reaksiyona girecek yeterli miktarda karbon kaynağı ham madde kullanılması sonucu son üründe yüksek miktarda artık karbon oluşmasına neden olmaktadır. Bu durum organik çözücüler yardımı ile bor karbür sentezinde karşılaşılan en önemli mühendislik problemlerinden biridir. Son ürün toz bor karbürde gözlemlenen artık karbon genellikle grafit formundadır. Grafit (600-1500°C) ve bor karbürün (60µm partikül boyutunda toz için 700-800 °C, 2µm partikül boyutunda toz için 550-700 °C) oksidasyon sıcaklıklarının birbirine çok yakın olması ek bir ısı işlem ile artık karbonun bor karbürden yakılarak uzaklaştırılmasına engel olmaktadır [49,50].

Literatürde yer alan yayınlar bu kapsamda incelendiğinde; organik çözücüler yardımı ile sol-jel tekniği kullanılarak bor karbür üretiminde bahsedilen soruna sunulan en yaygın çözümün başlangıç kompozisyonundaki karbon ve bor kaynağı ham maddelerin miktarının karbotermal indirgeme reaksiyonuna (Reaksiyon 3.5) göre belirlenmesi ve yakma işleminin inert atmosfer altında gerçekleştirilerek jelden öncü maddeye geçilmesi olduğu görülmüştür. Bu yaklaşım teoride her ne kadar çalışır gözükse de pratikte yakma ve ısı işlem aşamalarında bor kaynağı ham maddelerin hayli uçucu bor oksit formunda sistemden uzaklaşması ya da jel sentezi esnasında borat ester bağlarının başarılı bir şekilde sağlanamaması nedeni ile son üründe yüksek miktarda artık karbonun mevcudiyetine neden olmaktadır [40]. Aynı bağlamda karbon kaynağı ham maddelerin yüksek miktarda kaybı sonucu son üründe safsızlık olarak bor oksit ya da bor sub-oksitler görülebilmektedir.



Literatürde rapor edilmiş bir diğer yaklaşım ise jelin sentezi esnasında bor kaynağı olan borik asidin tüm hidroksil gruplarının reaksiyona girebileceği miktarda organik çözücü kullanılması ve yakma işleminin atmosferik koşullarda gerçekleştirilerek reaksiyona girmeyen karbonun yakılarak sistemden uzaklaştırılmasıdır. Bu yaklaşımda kompozisyon tasarımı gerçekleştirilirken göz önüne alınmalıdır. Atmosferik koşullarda gerçekleştirilen yakma işlem sonrası elde

edilen öncü maddenin C/B₂O₃ oranı son üründe artık karbon eldesinin önlemek adına karbotermal indirgeme reaksiyonuna göre 3.5'in altında olmalıdır [40,19].

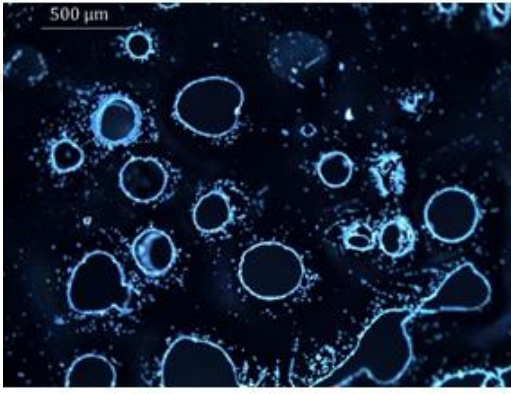
Ayrıca öncü madde homojenitesinin sol-jel tekniği ile yüksek saflıkta bor karbür üretimi için gerekli ısı işlem sıcaklığı üzerinde yüksek öneme sahip olduğu yine N. Tahara v.d. (2013) tarafından vurgulanmıştır [19].

Yukarıda sözü edilen sebeplerden dolayı, tez çalışmasının bu bölümünde kullanılan başlangıç ham maddelerin bozunma sıcaklıkları dikkate alınarak tasarlanmış olan yakma koşulları sabit tutularak başlangıç kompozisyonun (karboksilik asit miktarı, karboksilik asit türü ve elementel nano bor katkısı) öncü madde C/B₂O₃ oranına, morfolojisine ve homojenitesine etkileri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar tezin bu bölümünde tartışılmıştır.

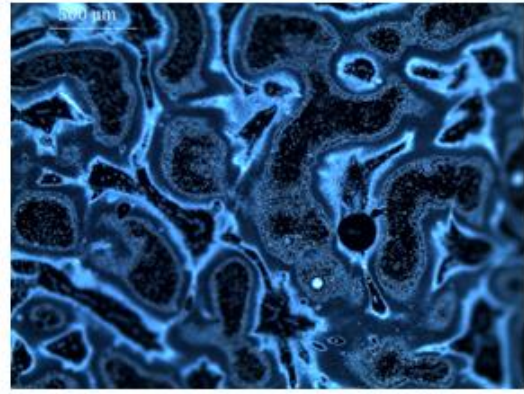
Gerçekleştirilen deneysel çalışmalar esnasında yakma sonrası, üretilen öncü maddelerde renk farkı gözlemlenen bölgelerin olduğu tespit edilmiştir (**Şekil 3.25**). Bu oluşumun nedenini araştırmak için optik mikroskop incelemeleri gerçekleştirilmiştir. Öncü madde herhangi bir ön işlem yapılmaksızın cam lamel üzerine sabitlenmiş ve polarize ışık filtresi ile 10X büyütmede hem siyah hem de kıyasla daha beyaz bölgesinden görüntüler elde edilmiştir. Bu görüntüler Şekil 3.25-b ve c'de yer almaktadır. Her iki görüntüde de numune üzerinde beyaz kristallerin olduğu gözlemlenmiştir. Numunenin 2 ile işaretlenen bölgesinin optik mikroskop görüntüsünde (Şekil 3.25-c) beyaz renkli fazın 1 ile işaretlenmiş bölgeye (**Şekil 3.25-b**) kıyasla çok daha yoğun olduğu açıkça görülmektedir. Kristallerin karbon matrisin yüksek yüzey enerjili bölgelerinde (porozite çevresinde) oluşmaya başlaması dikkat çekicidir. Numunenin 2 ile işaretlenen bölgesinin polarize ışık filtresi olmadan alınan optik mikroskop görüntüleri Şekil 3.25-d ve e'de yer almaktadır. Görüntülerde öncü madde yüzeyine homojen olmayan dağılımı ile çökelmiş beyaz kristaller açıkça görülmektedir.



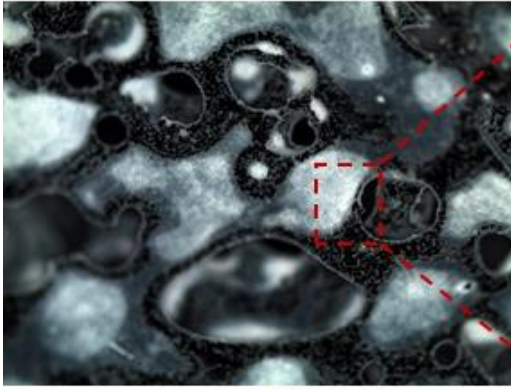
(a)



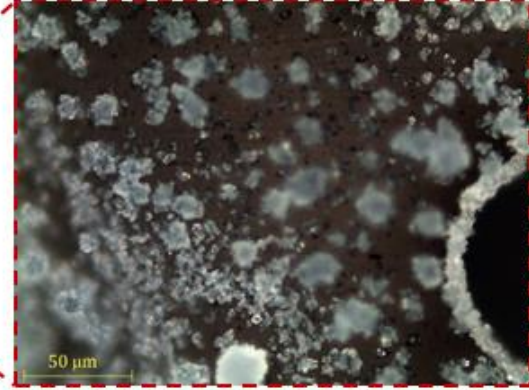
(b)



(c)

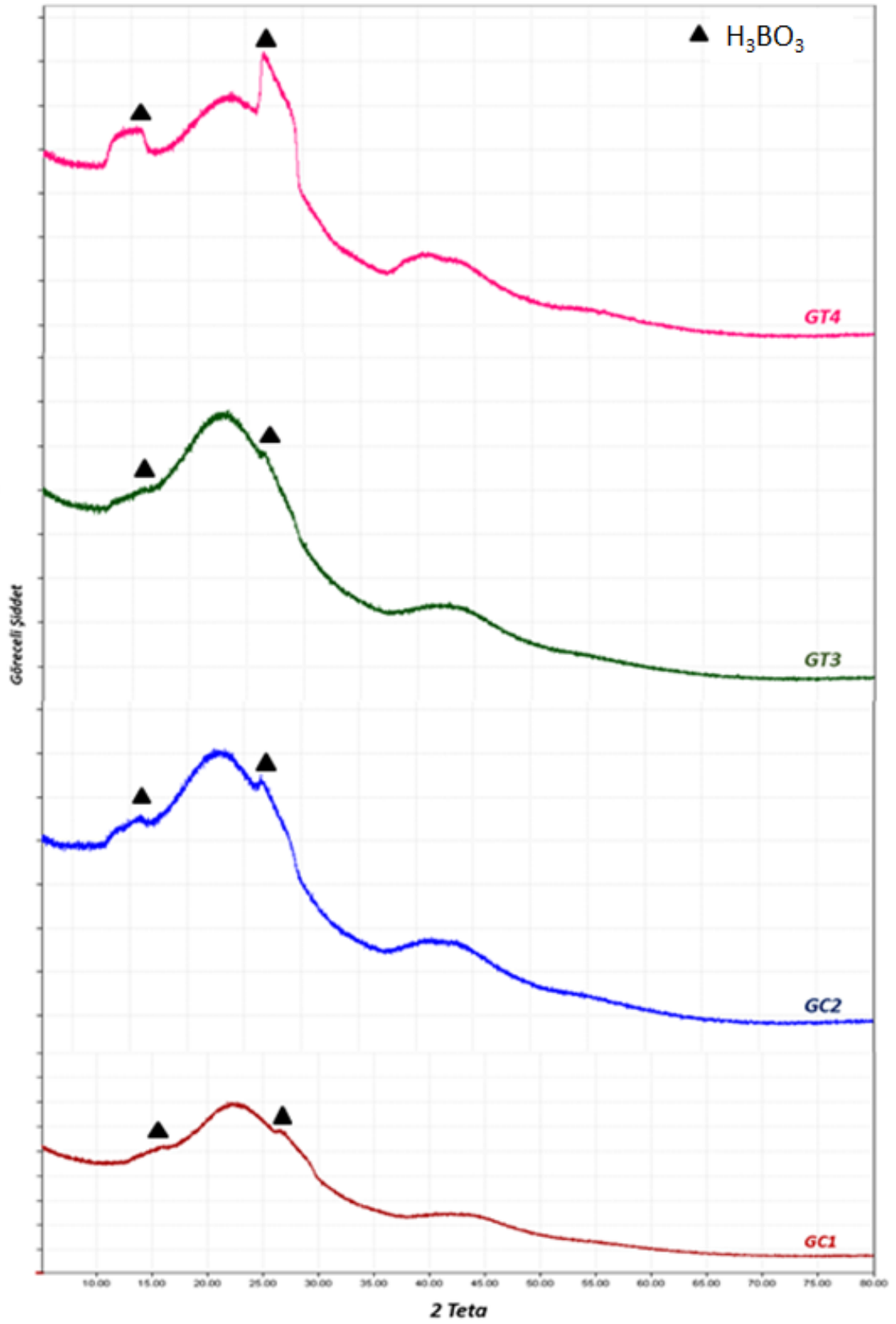


(d)



(e)

Şekil 3.25 (a) Yakma sonrası öncü madde fotoğrafı, (b) 1 ile işaretlenmiş bölgeden 10X büyütmede polarize ışık filtresi ile çekilen optik mikroskop görüntüsü, (c) 2 ile işaretlenmiş bölgeden 10X büyütmede polarize ışık filtresi ile çekilen optik mikroskop görüntüsü, 2 ile işaretlenmiş bölgeden 10X (d) ve 50X (e) büyütmede polarize ışık filtresi kullanılmadan alınan görüntüler.



Şekil 3.26 Sitrik asit ve tartarik asit katkılı kompozisyonlar ile üretilmiş öncü madde numunelerin XRD analiz sonuçları

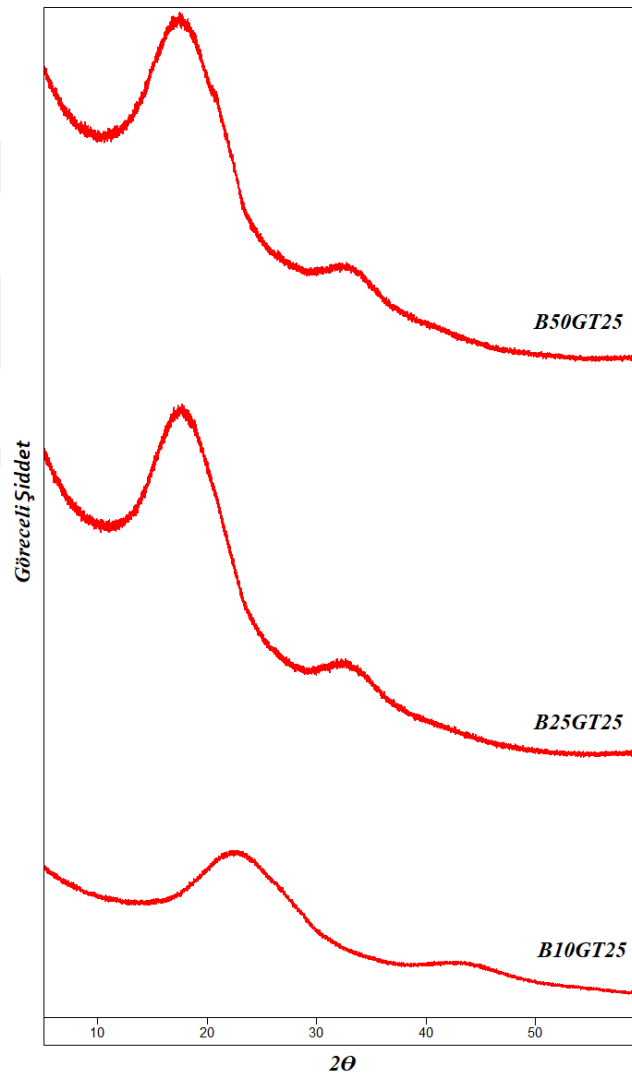
Tartarik asit (GT3 ve GT4) ve sitrik asit (GC1 ve GC2) katkılı öncü madde numunelerin faz analizleri x-ışını kırınım tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Şekil 3.26'da yer almaktadır. Tüm numunelerin amorf yapıda karbon piklerini ve borik aside ait karakteristik pikleri içerdiği görülmektedir. Kompozisyondaki karboksilik asit miktarının artışı ile beraber gözlemlenen borik asit fazına ait piklerin şiddetinde artış olması dikkat çekicidir.

N. Tahara v.d. (2013) bor karbür sentezinde üretilen öncü maddenin morfolojisine karboksil gruplarına sahip ham maddelerin etkisini tartışırken, yüksek miktarda karboksil grubuna sahip ham maddelerin kullanımı durumunda organik çözücü ile karboksilik asit arasında gerçekleşen esterifikasyon reaksiyonu sonucunda oluşan polimer ağ yapısı içerisinde borik asit moleküllerinin bölgesel olarak borat ester bağlarını oluşturmamadan (hidroksil grupları ile etkileşime geçemeyerek) hapsolabileceğini rapor etmiştir [19]. Elde edilen XRD grafikleri incelendiğinde bor okside ait karakteristik piklerin şiddetinin molce %50 sitrik asit (GC2) ve tartarik asit (GT4) katkılı numunelerde molce %25 karboksilik asit içeren alternatif numunelere (GC1 ve GT3) kıyasla daha yüksek çıkmasının sebebi karboksilik asit ile gliserinin esterifikasyonu sonucu oluşan karbon zincirli ağ yapıda yeterince homojen karışamaması olabilir.

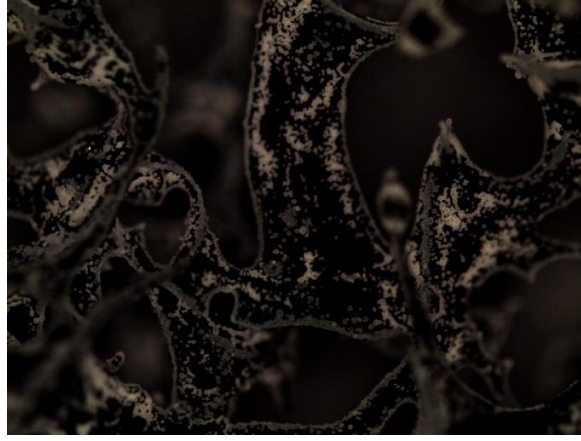
Diğer taraftan elementel nano bor katkılı öncü madde numunelerine ait XRD analiz sonuçları incelendiğinde sadece amorf karbona ait pikler tespit edilmiş olması ve borik asidin karakteristik piklerine rastlanmaması dikkat çekicidir (Şekil 3.27). Elementel nano bor katkısının kompozisyonda belirli oranda borik asit yerine bor kaynağı olarak kullanımı jel homojenizasyonunu, dolayısı ile yakma sonrası elde edilen öncü maddede, bor atomlarının polimer matriste daha homojen dağılımına yardımcı olduğu, yakma sonrası borun oksitlenmeden polimer yapıda kalmasını desteklediği söylenebilir.

Elementel nano bor katkısı ile hazırlanan öncü maddelerin optik mikroskop görüntüleri Şekil 3.28'te yer almaktadır. Her üç numuneye ait görüntüde de bor oksit partiküllerinin var olduğu görülmektedir. Fakat elementel nano bor katkısının kullanılmadığı numunelerin görüntüleri ile kıyaslandığında, katkılı numunelerde yakma esnasında borik asit oluşumunun daha az gerçekleşmiş olduğu söylenebilir.

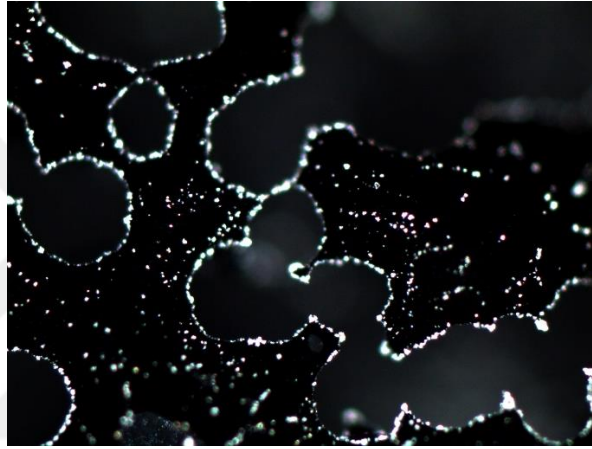
Ayrıca görüntülere göre, elementel nano bor katkısının kullanımı sayesinde bor oksit fazının polimer matriste daha homojen dağılımı sağlanmıştır. Oluşan bor oksit partiküllerinin miktarının kompozisyondaki elementel nano bor katkısı miktarının artışı ile birlikte azalması, elementel bor katkısının yakma sonrası borun bor okside dönüşmeden polimer matriste muhafazasına yardımcı olduğunu göstermektedir. Elementel bor katkılı öncü maddelere ait XRD desenlerinde bor oksit fazının tespit edilememesi bu bulguları desteklemektedir. Tüm bunların yanı sıra, elementel nano bor katkısı sayesinde yakma esnasında öncü maddede oluşan borik asit partiküllerin boyutunun kıyasla daha düşük eldesi sağlanmıştır.



Şekil 3.27 Elementel nano bor katkılı kompozisyonlar ile hazırlanan öncü maddelerin XRD sonuçları



(a)



(b)



(c)

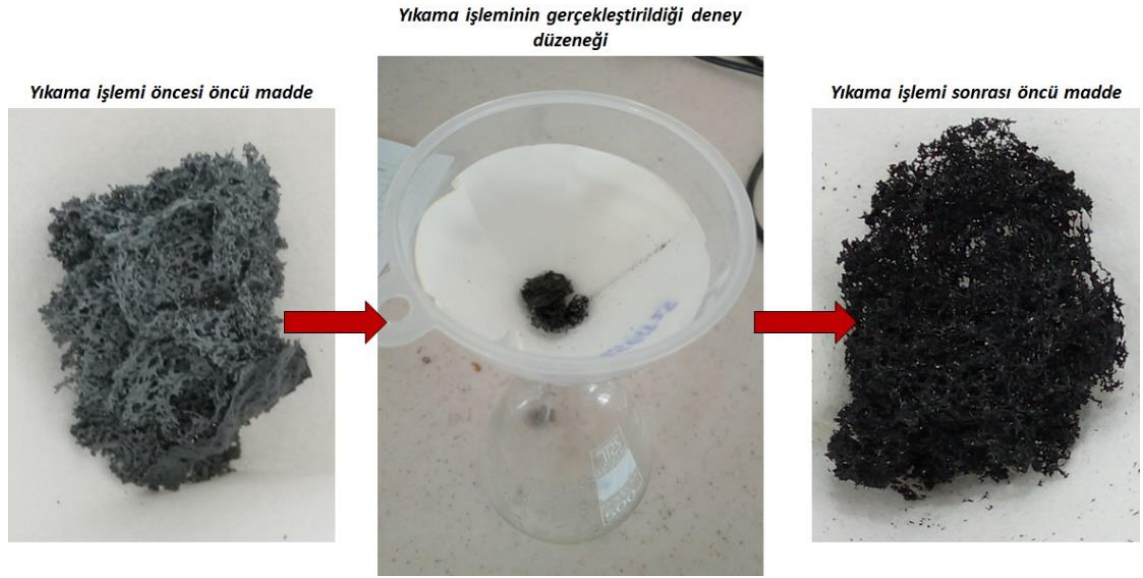
Şekil 3.28 Elementel nano bor katkılı öncü maddelerin 10X büyütmede çekilen optik mikroskop görüntüleri (a) B10GT25, (b) B25GT25 ve (c) B50GT25

Üretilen molce %5, 10, 25 ve 50 oranında elementel nano bor katkısı içeren öncü maddelerin ve eşdeğer oranda tartarik asit içermesine rağmen elementel nano bor katkısı içermeyen (GT25) referans numunenin C/B₂O₃ oranları literatürde tarif edilen yöntem kullanılarak tespit edilmiştir [40]. Yöntem yakma edilmiş öncü maddenin sıcak su ile yıkanması sureti ile bor oksit ile karbonun ayrılması esasına dayanmaktadır. C/B₂O₃ oranı hesabı için kullanılan formül aşağıdaki gibidir;

$$C/B_2O_3 = (5.8 \times m_2) / (m_1 - m_2)$$

m_1 ; yakma işlemi uygulanmış öncü maddenin toplam ağırlığı

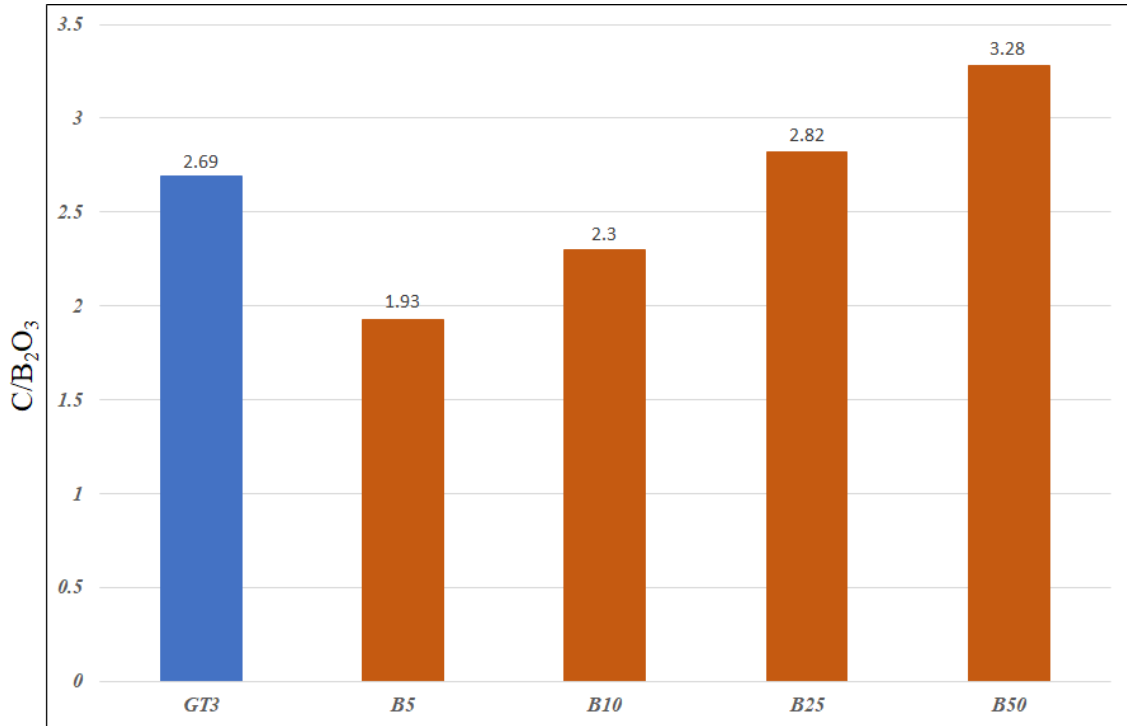
m_2 ; yakma işlemi uygulanmış öncü maddenin içerdiği karbon miktarı



Şekil 3.29 C/B₂O₃ oranı tayini için kullanılan basit deney düzeneği, yakma işlemi uygulanmış numunenin yıkama öncesi ve sonrası fotoğrafları

C/B₂O₃ oranının tayini için öncelikle yakma işlemi uygulanmış bir miktar öncü madde tartılmıştır (m_1). Her bir numunenin analizi için yaklaşık olarak 1.5 gr öncü madde kullanılmıştır. Ardından sıcak su ile yıkama işlemi esnasında toz kaybını önlemek adına cam beher üzerine sabitlenen huni içerisine filtre kağıdı yerleştirilmiş ve ağırlığı bilinen numune içine konmuştur. Numune üzerine kaynatılmış saf su dökülmesi sureti ile birden fazla defa yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Ardından 80°C sıcaklığa ayarlanmış etüv içerisinde 24 saat süre ile kurumaya bırakılmıştır. Tamamen kuruyan numune tekrar tartılarak (m_2) yakma işlemi uygulanmış öncü maddenin içerdiği karbon miktarı tespit edilmiş ardından

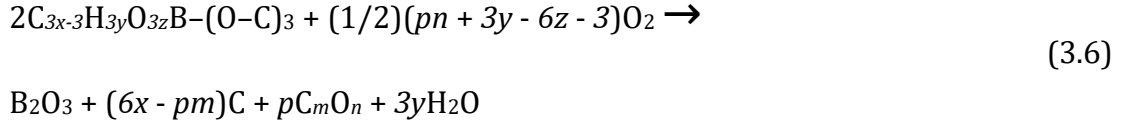
bulunan değerler ilgili formülde yerine konarak C/B₂O₃ oranı hesaplanmıştır. Şekil 3.29'da C/B₂O₃ oranı tayini için kullanılan basit deney düzeneği, yakma işlemi uygulanmış numunenin analiz öncesi ve sonrası fotoğrafları yer almaktadır. Numune fotoğrafları incelendiğinde işlem öncesi ve sonrası numunenin renginde meydana gelen değişim dikkat çekicidir.



Şekil 3.30 Analizi gerçekleştirilen numunelerin C/B₂O₃ oranları

Yukarıda bahsedildiği gibi birçok çalışmada sol-jel sentezi ile bor karbür üretiminde karbotermal indirgeme reaksiyonuna göre bor ve karbonun stokiometrik oranı sonucu hesaplanan C/B₂O₃=3.5'e ulaşılmaya çalışılmıştır. Ancak yakma işlemi uygulanmış öncü maddede bu oranı yakalamış olan yayınlarda bile son ürün bor karbürde yüksek miktarda artık karbonun görüldüğü tespit edilmiştir [16,15,40]. Farklı bir yaklaşım kullanarak, yüksek saflıkta bor karbür üretimi için kompozisyon tasarlanırken ve yakma sıcaklığı belirlenirken Reaksiyon 3.6'nın dikkate alınması gerektiğini rapor etmişlerdir. Bu reaksiyona göre yakma işlemi uygulanmış öncü maddenin C/B₂O₃ oranı karbotermal indirgemeye kıyasla daha düşüktür. Aynı

araştırmacılar $C/B_2O_3 = 2.5$ 'e eşit olan öncü madde ile bor karbür sentezi gerçekleştirmiş, elde ettikleri son üründe mevcut olan serbest karbonun ağırlıkça %5 olduğunu rapor etmişlerdir [40].



Şekil 3.30'da analiz sonucunda elde edilen değerlerin grafiksel gösterimi mevcuttur. Tüm numunelerin C/B_2O_3 oranı 3.5 değerinin altındadır. Kompozisyondaki elementel nano bor miktarının artışı ile birlikte C/B_2O_3 oranının yükseldiği görülmektedir.

3.2 Sol-Jel Yöntemi ile Üretilen B_4C Tozların Karakterizasyon Sonuçları

Tez çalışmasının bu bölümünde, Tablo 2.1'de verilen kompozisyonların 1300-1500°C ısıtma işlemi gerçekleştirilmiş olup son ürün tozların faz içeriği X-ışını kırınım tekniği (XRD) ile, morfolojik analizi geleneksel ve yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskopu yöntemleri (SEM, HR-SEM) ile, elementel analizi enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi (SEM-EDX) ile karakterize edilmiş, birincil partikül oluşumu ve morfolojisi geçirimli elektron mikroskopu (TEM) ve yüzey alanları Brunauer-Emmett-Teller (BET) ile karakterize edilmiştir.



Şekil 3.31 Numune kodlama metodolojisi

Isıl işlem uygulanan numunelerin kodlamaları Şekil 3.31’da şematik olarak gösterilen metodoloji kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numunene kodunun birinci kısmı, numunenin sentezinde kullanılan kompozisyonu, ikinci kısmı ise numunenin ısı işlem sıcaklığını belirtmektedir.

3.2.1 Faz Analizi Sonuçları

3.2.1.1 Bor karbür tozun 1500°C ısı işlem sıcaklığında üretimi

Çalışmada ilk olarak tartarik asit, sitrik asit ve elementel nano bor katkılı kompozisyonların ısı işlemi tüp fırın kullanılarak 1500°C sıcaklıkta, 5 saat bekleme süresi ve 200ml/dk gaz akış hızı ile argon atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Bu numunelerin x-ışını kırınım tekniği (XRD) ile gerçekleştirilen faz analiz sonuçları Şekil 3.32’de yer almaktadır.

Sonuçlar incelendiğinde, GT1-1500 ve GT4-1500 kodlu iki numunede de 26.5° ve 44°’de grafitik karbona ait karakteristik piklerin varlığı tespit edilmiştir. Bu iki numune dışında diğer numunelerde artık karbon içeriğinin bulunmadığı görülmektedir.

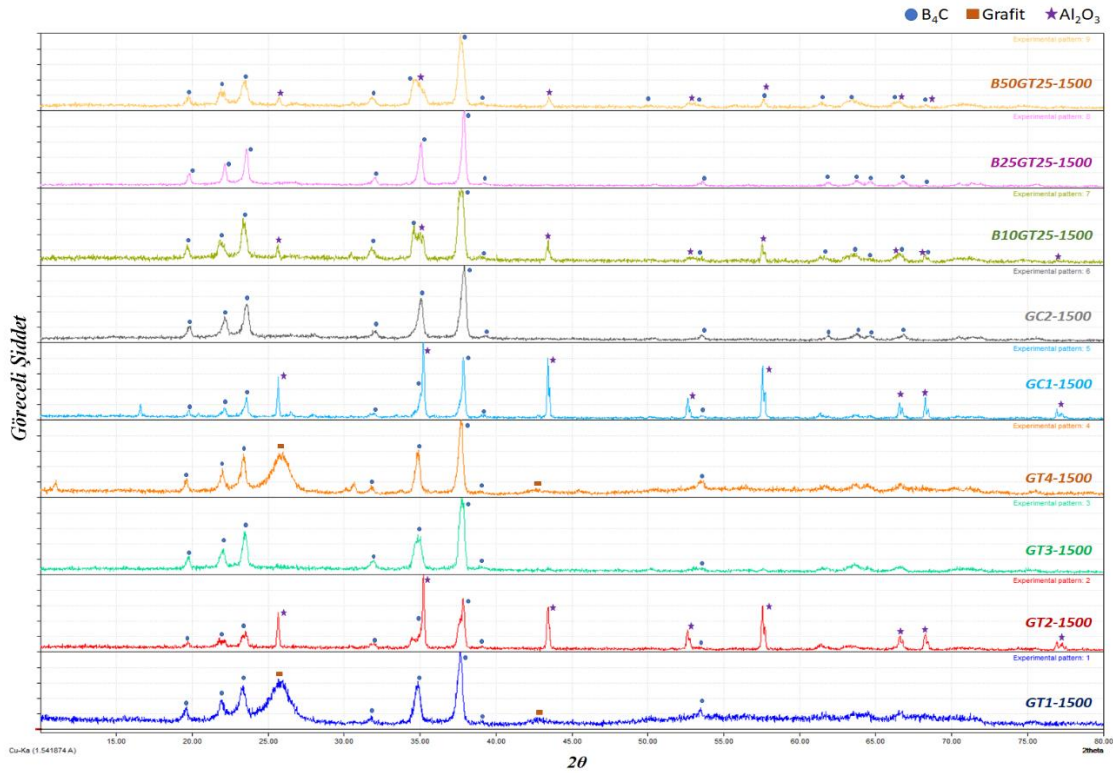
Aynı başlangıç kompozisyonunda sahip numuneler XRD sonuçlarındaki farklılıklara göre karşılaştırıldığında, molce %25 tartarik asit içeren GT3-1500 kompozisyonda artık karbona rastlanmazken, aynı oranda karbon kaynağı girdisine sahip GT1-1500 kodlu numunede yüksek miktarda artık karbon gözlenmesinin temel nedeni bu numunelerin jel hazırlama sürecinde 150°C sıcaklıkta farklı süreler kullanılarak sentezlenmesidir. Jel sentez sürecinin yüksek sıcaklıkta (150°C) uzun sürdürülmesi borat ester bağlarının (B-O-C) oluşum verimini düşürdüğü jel numuneler üzerinde gerçekleştirilen FT-IR analizleri ile de teyit edilmiştir. Sonuçlar, yüksek oranda çapraz bağlanma içeren, bor ve karbon atomlarının homojen dağıldığı jel yapısının elde edilememesinin son üründe yüksek miktarda artık karbona sebep olduğunu göstermektedir. Bu iki numunenin analiz sonuçları arasında artık karbon miktarı açısından göz ardı edilemez farkın bulunması; polimerik sistemlerde B₄C’nin üretiminde jel hazırlama parametrelerinin son ürün özellikleri üzerinde çok etkin olduğunu açıkça göstermektedir.

XRD sonuçları; başlangıç kompozisyonundaki karboksilik asit miktarının etkilerine göre değerlendirildiğinde; GT3-1500 kodlu numune molce %25 tartarik asit içermektedir ve son üründe artık karbonun varlığı tespit edilmemiştir. Diğer taraftan GT4-1500 kodlu numunenin kompozisyonunda molce %50 tartarik asit mevcuttur ve son üründe yüksek miktarda artık karbon gözlemlenmiştir. Her iki numune de aynı koşullarda yakma işlemi uygulandığından GT4-1500 kodlu numuneden yakma işlemi esnasında karbonun yeterince uzaklaştırılamadığı bu nedenle son üründe yüksek miktarda artık karbon kaldığı düşünülmektedir. Çünkü, yine molce %50 tartarik asit içeren GT2-1500 kodlu numunede artık karbon mevcut değildir. Bu numunenin jel sentezi aşamasında uzun süren sentez işlemi nedeniyle bozunmaya başladığı bir miktar karbonun sistemden yanarak uzaklaştığı tespit edilmiştir.

Karboksilik asit olarak sitrik asit içeren numunelerin ikisinin de XRD sonuçlarında artık karbon oluşmadığı görülmektedir. GC2-1500 kodlu numunede molce %50 sitrik asit içermesine rağmen artık karbonun gözlenmemesinin temel sebebi, sitrik asidin bozunma sıcaklığının tartarik asitten daha düşük olması nedeni ile öncü maddedeki serbest karbonun tasarlanan yakma koşullarında daha başarılı şekilde uzaklaştırılmış olmasıdır.

Elde edilen sonuçlar; başlangıç kompozisyonunda yüksek miktarda karboksilik asit kullanımının son üründe artık karbona neden olabileceğini göstermektedir. Yüksek miktarda karboksilik asit kullanılmasına rağmen artık karbon içermeyen B4C sentezi için öncü maddedeki serbest karbonun tamamen uzaklaşmasına olanak verecek sentez ve yakma koşullarının belirlenmesi oldukça önemlidir.

Elementel nano bor katkılı numunelerin (B10GT25-1500, B25GT25-1500 ve B50GT25-1500) XRD sonuçları incelendiğinde üç numunenin de artık karbon içermediği, elementel borun sentezleme aşamalarında oksitlenmesine işaret edecek bor oksit ya da bor sub-oksit oluşumunun gerçekleşmediği görülmektedir.

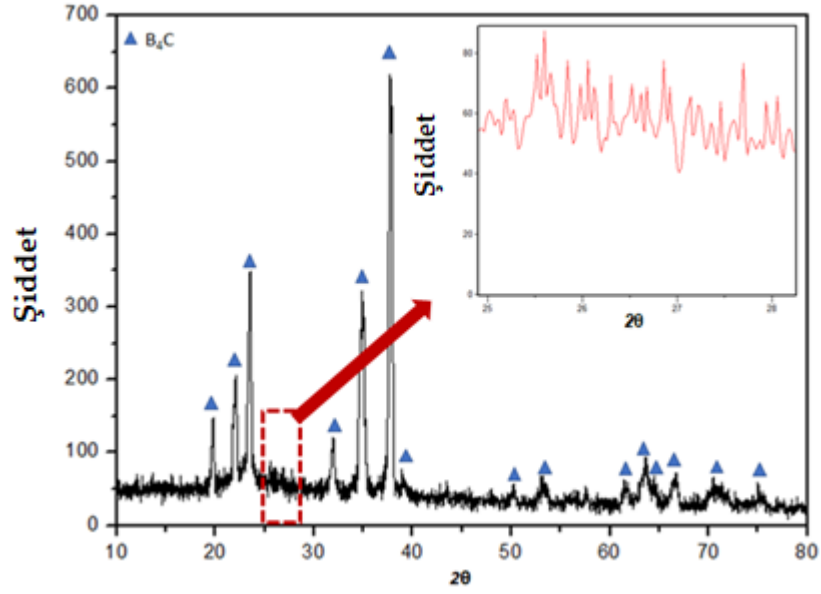


Şekil 3.32 1500°C sıcaklıkta ısıtıl işlem uygulanan numunelerin XRD analiz sonuçları

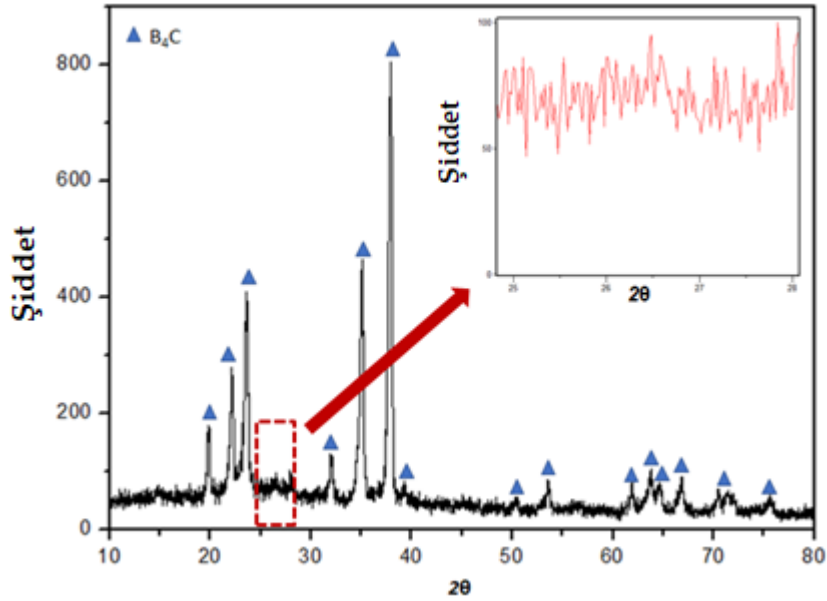
GT3-1500 ve GC2-1500 kodlu numunelerin artık karbon içermediğini daha belirgin göstermek amacıyla grafit fazının en şiddetli piki olan ve XRD sonuçlarında 26.5° 'i içerecek şekilde 25°-28° arası bölge büyütülmüştür. Sonuçlar Şekil 3.33'te yer almaktadır. Buna göre, söz konusu numunelerde serbest karbon oluşumunu destekleyecek karakteristik bir pik kaydedilmemiştir.

Bazı numunelerde bor karbürün karakteristik piklerinin yanı sıra alüminyum oksit fazına ait pikler gözlenmiştir. Söz konusu kontaminasyon, ısıtıl işlem çalışmalarında kullanılan alumina krozedan kaynaklanmaktadır. Deneysel çalışmalarda 1300 ve 1400°C'lerde alumina kroze kullanılarak gerçekleştirilen ısıtıl işlem sırasında krozelerin sıklıkla kırıldığı ve ısıtıl işlem uygulanan tozun kroze yapıştığı gözlenmiştir. Kompozisyonlarda oldukça reaktif elementel nano borun varlığının yanı sıra bor oksit ile alüminyum oksidin ötektik oluşturma eğilimi, ısıtıl işlem çalışmalarında alumina kroze kullanımını güçleştirmektedir. Bu nedenle çalışmaların ilerleyen bölümlerinde grafit esaslı kroze ve folyo kullanılarak yapışma ve kontaminasyon problemleri giderilmiştir. Şekil 3.24'te alumina kroze ile ısıtıl işlem

uygulanmış tozların ve çalışmada alumina krozeyle alternatif olarak kullanılan içi grafit folyo ile kaplanmış grafit krozelerin fotoğrafları yer almaktadır.



(a)



(b)

Şekil 3.33 (a) GT3-1500 ve (b) GT2-1500 kodlu numunelerin XRD analiz sonuçları



(a)



(b)

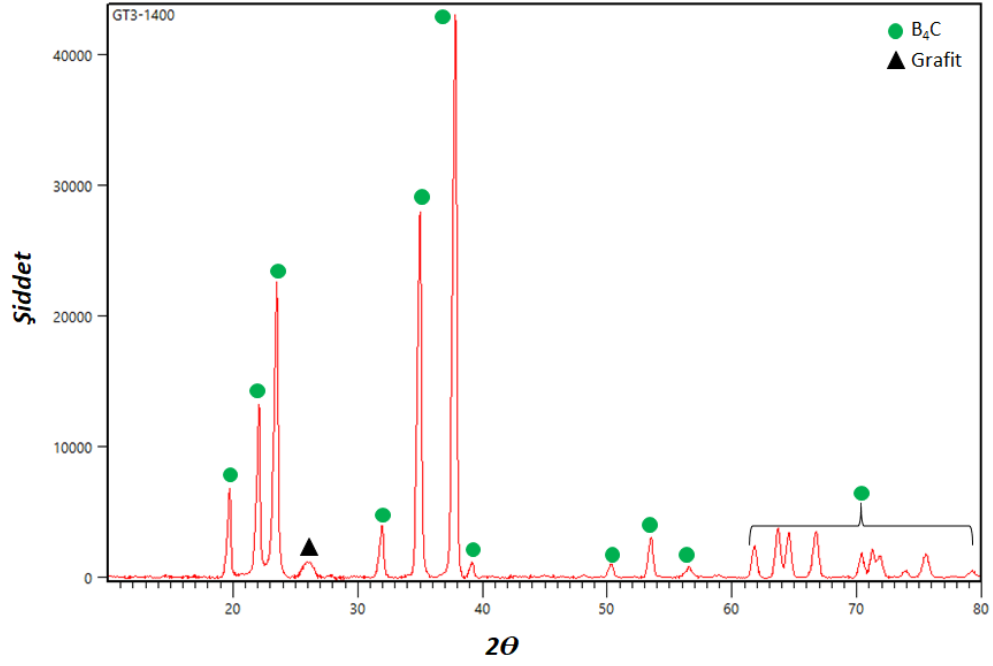
Şekil 3.34 Çalışmada kullanılan krozeler. (a) 1400°C sıcaklıkta gerçekleştirilen ısıtım işlem süreci sonunda krozeyle yapışan tozun fotoğrafı, (b) alumina kroze yerine kullanılan içi grafit kağıt ile kaplanan grafit krozeler.

3.2.1.2 Bor karbür tozun 1400°C ısıtma işlem sıcaklığında üretimi

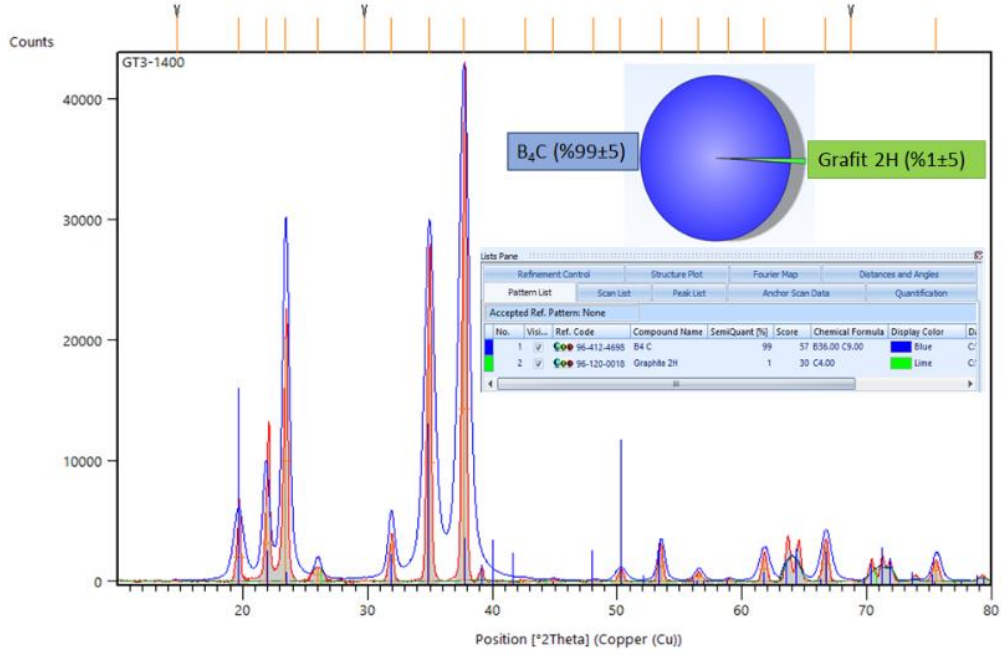
Bu bölümde bor karbür tozun 1400°C ısıtma işlem sıcaklığında üretilebilirliği incelenmiştir. Sentezlenen tozların faz analizleri XRD tekniği ile karakterize edilmiş, elde edilen sonuçlar HighScore plus programı ile analiz edilmiştir.

Şekil 3.35 ve 3.36'da sırasıyla %25 ve 50 tartarik asit katkı GT25-1400 ve GT50-1400 kodlu örneklerin faz analizi sonuçları yer almaktadır. Sonuçlar incelendiğinde, XRD grafiklerinde bor oksit/bor alt-oksit varlığına işaret eden piklerin mevcut olmaması, bor karbür dönüşümünün tamamlanmış olduğuna işaret etmektedir. 1400°C'de 5 saat süre ile ısıtma işlem uygulanarak üretilen tozların XRD analiz sonuçları, 1500°C sıcaklıkta 5 saat süre ile ısıtma işlem uygulanarak üretilen numunelerin grafikleri ile kıyaslandığında arada bir fark olmadığı tespit edilmiştir. Yine XRD analiz sonuçlarında tozda az miktarda grafit kalmış olduğuna işaret eden 26-30° aralığında karakteristik pikin varlığı görülmektedir. HighScore plus programı ile gerçekleştirilen kantitatif analiz sonucunda her iki numunede de grafit miktarının 1 ± 5 olduğu bulunmuştur. Şekil 3.35 (b) ve 3.36 (b)'de bu analizlerin sonuç grafikleri yer almaktadır.

Şekil 3.37 ve 3.38'de sırasıyla %25 ve 50 sitrik asit katkı GC25-1400 ve GC50-1400 kodlu örneklerin faz analizi sonuçları yer almaktadır. Grafikler incelendiğinde tartarik asit katkı numunelerin aksine, sitrik asit katkı numunelerde bor karbür oluşumunun tamamlanması için 1400°C sıcaklıkta 5 saat süresince uygulanan ısıtma işlemin yeterli gelmediği görülmektedir. XRD grafiklerine göre, yapıda yüksek miktarda grafit ve bor oksidin kaldığı söylenebilir. Ayrıca %25 sitrik asit katkı numunenin XRD sonucunda kristalin fazların yanı sıra yapıda amorf karbonun da mevcut olduğu tespit edilmiştir.

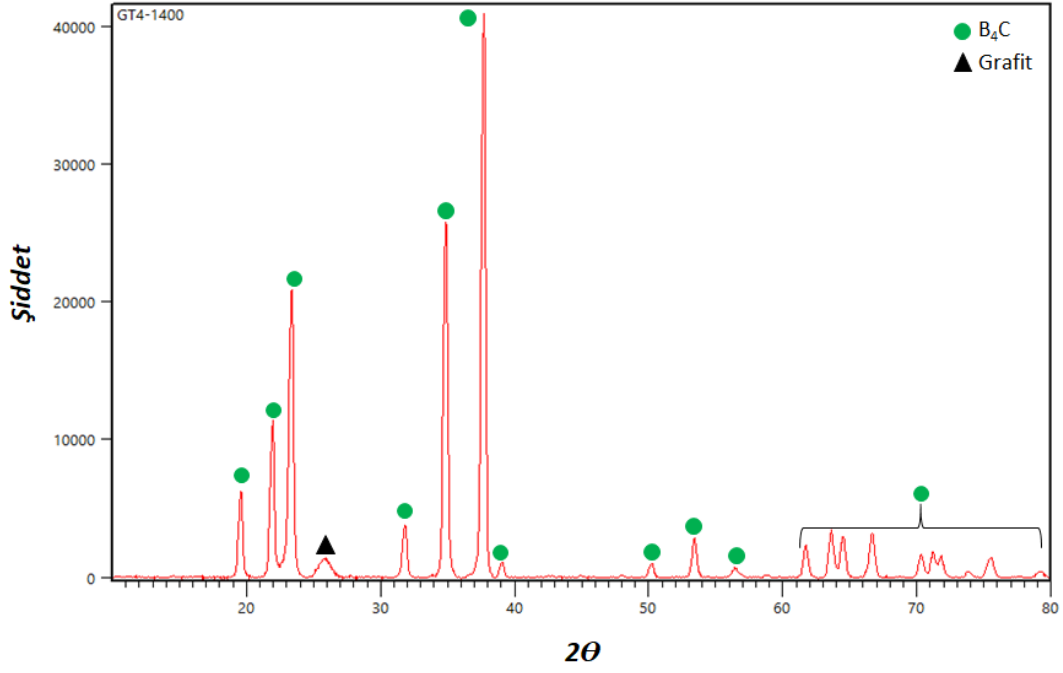


(a)

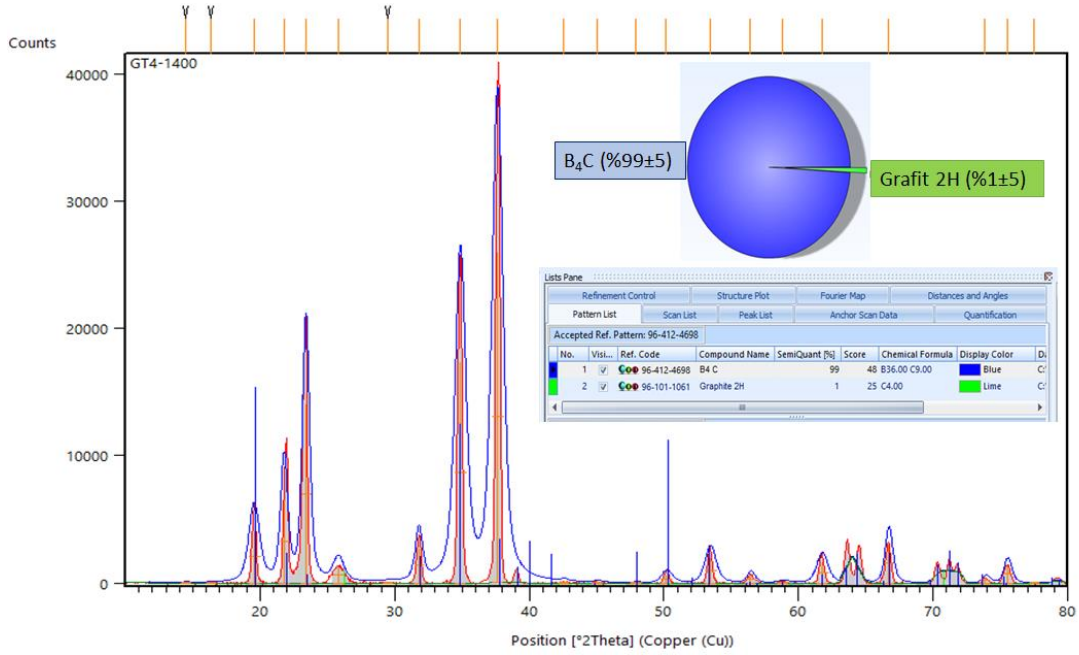


(b)

Şekil 3.35 1400°C ısıtım işlem sıcaklığı kullanılarak üretilen GT25-1400 kodlu numunenin (a) XRD analiz sonucu ve (b) verinin HighScore plus programı ile kantitatif analizi



(a)

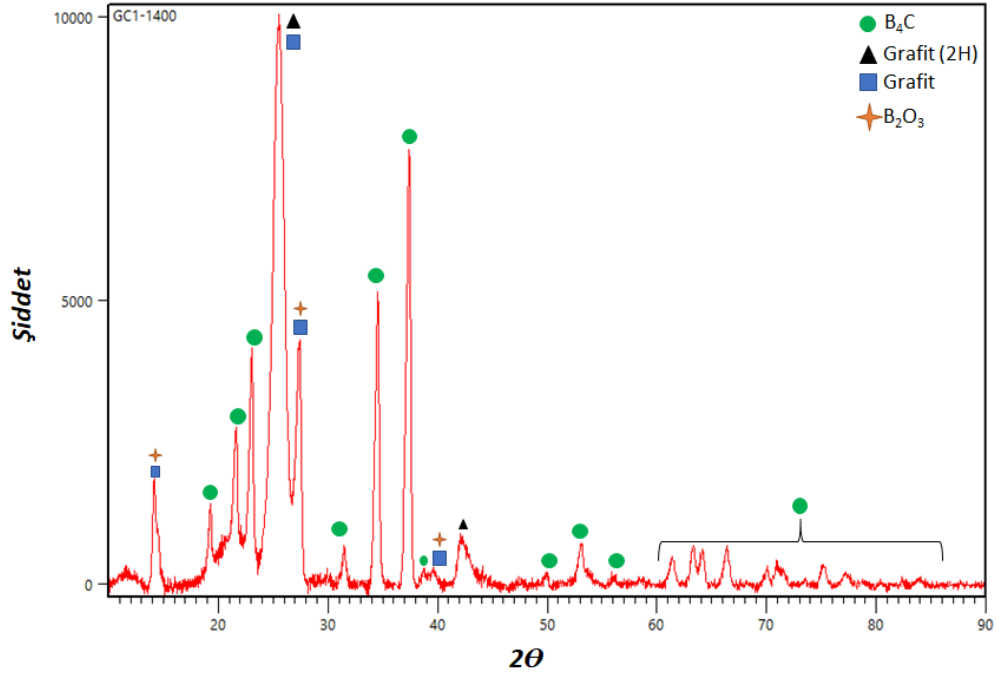


(b)

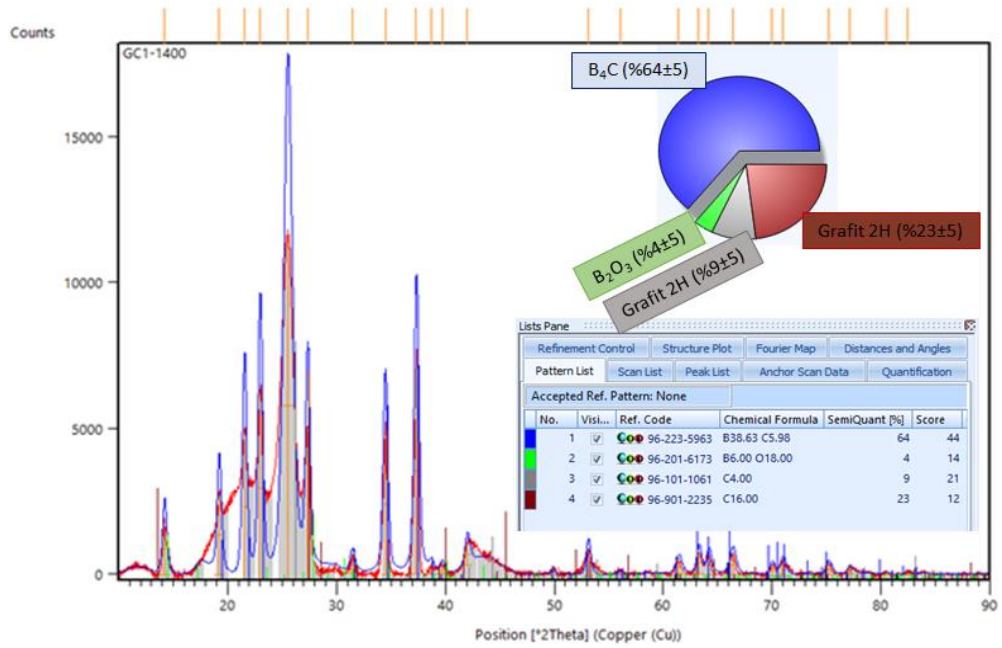
Şekil 3.36 1400°C ısıtım sıcaklığı kullanılarak üretilen GT50-1400 kodlu numunenin (a) XRD analiz sonucu ve (b) verinin HighScore plus programı ile kantitatif analizi

Sitrik asit miktarının başlangıç kompozisyonundaki artışı ile birlikte (%50 sitrik asit içeren GC50-1400 kodlu numunenin XRD analiz sonucu ile GC25-1400 kodlu numunenin XRD analiz sonucu kıyaslandığında) 1400°C sıcaklıkta bor karbür dönüşümünde artış olduğu, yapıda amorf karbon kalmadığı görülmektedir. Bir önceki bölümde elde edilen sonuçlar, karboksilik asit katkısının gliserin-borik asit esaslı öncü maddede B-O-C bağlanmalarını artırarak bor karbür dönüşümünü destekleyici yönde etki ettiğini göstermektedir. Üretilen GC50-1400 kodlu numunede GC25-1400 kodlu numuneye kıyasla daha yüksek miktarda bor karbür oluşumunun tespiti bulguları desteklemektedir. Ayrıca karboksilik asit katkısının bor karbür oluşumuna etkisini gözlemlemek adına, hiç karboksilik asit içermeyen, sadece gliserin ve borik asit kullanılarak tasarlanmış başlangıç kompozisyonu ile bir numune hazırlanmış ve 1400°C sıcaklıkta ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. G1 olarak isimlendirilen bu numunenin XRD analizi sonuçları Şekil 3.39'da yer almaktadır. Grafik incelendiğinde sitrik asit katkılı her iki numuneye de kıyasla daha az bor karbür dönüşümü gerçekleştiği, daha yüksek miktarda bor oksit ve grafit içermesinin yanı sıra daha yüksek miktarda kalıntı amorf karbonun numunede mevcut olduğu açıkça görülmektedir. Sonuç olarak, sol-jel tekniği ile bor karbür üretiminde başlangıç kompozisyonunda uygun miktarda karboksilik asit kullanımı, polimerik öncü maddede B-O-C bağlanmasını destekleyerek düşük sıcaklıkta bor karbür oluşumunu artırıcı yönde etki etmektedir. Karboksilik asidin cinsi (moleküler yapısı) öncü maddenin polimerik ağ yapısını belirleyici yönde etki ettiğinden, başlangıç kompozisyonunda kullanılan farklı karboksilik asitler ile sentezlenen bor karbür tozların faz içeriği direk olarak ilişkilidir. 1400°C sıcaklıkta tartarik asit içerikli numunelerde bor karbür dönüşümü tamamlanmış iken, sitrik asit katkılı numunelerde artık grafit, bor oksit ve amorf karbon tespit edilmiştir.

Numunelerin HighScore plus programı ile gerçekleştirilen kantitatif analizler sadece kristalin fazların miktarını tayin edebildiğinden, elde edilen sonuçları bu bakış açısı ile, kristalin fazların yüzdeleri olarak değerlendirilmiştir. Numunelerin yüzde safiyet, toplam karbon, toplam bor ve bor oksit miktarının tayini tezin ilerleyen bölümlerinde ayrıntılı olarak tartışılmıştır.

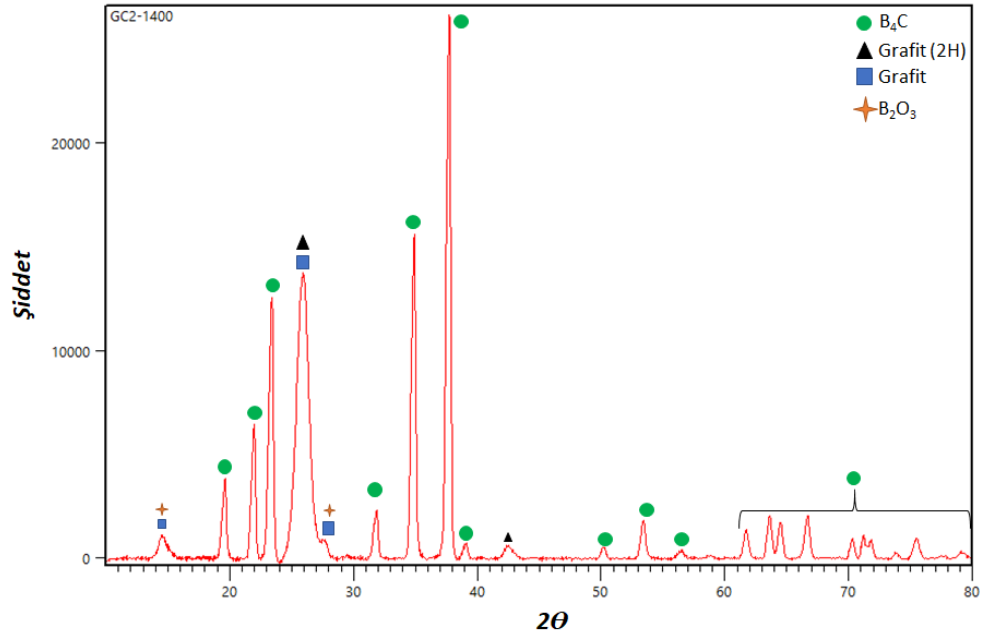


(a)

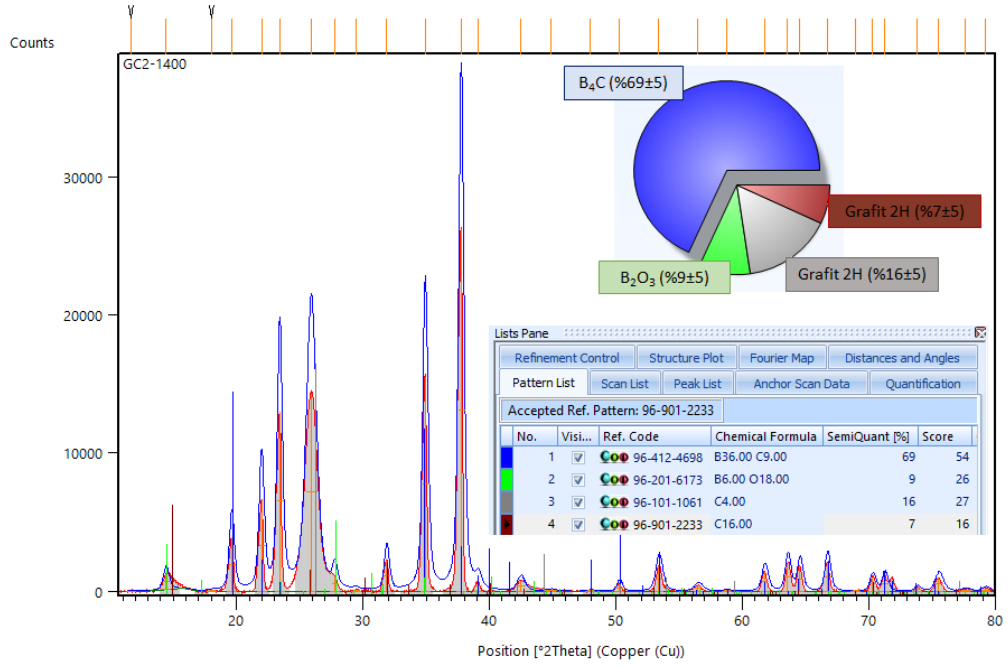


(b)

Şekil 3.37 1400°C ısıtım sıcaklığı kullanılarak üretilen GC25-1400 kodlu numunenin (a) XRD analiz sonucu ve (b) verinin HighScore plus programı ile kantitatif analizi

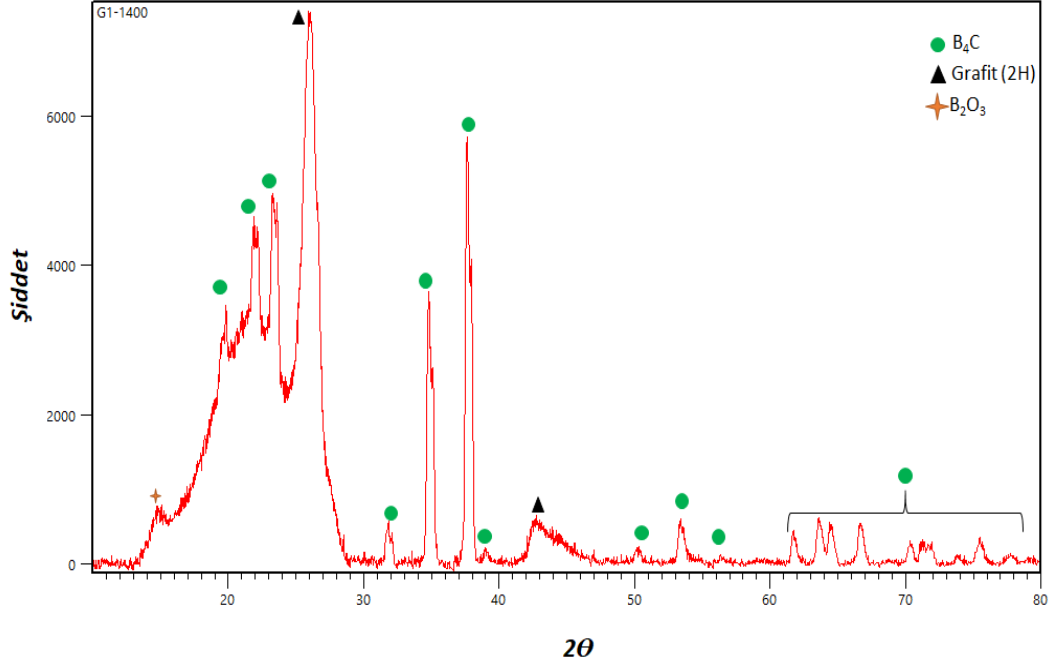


(a)

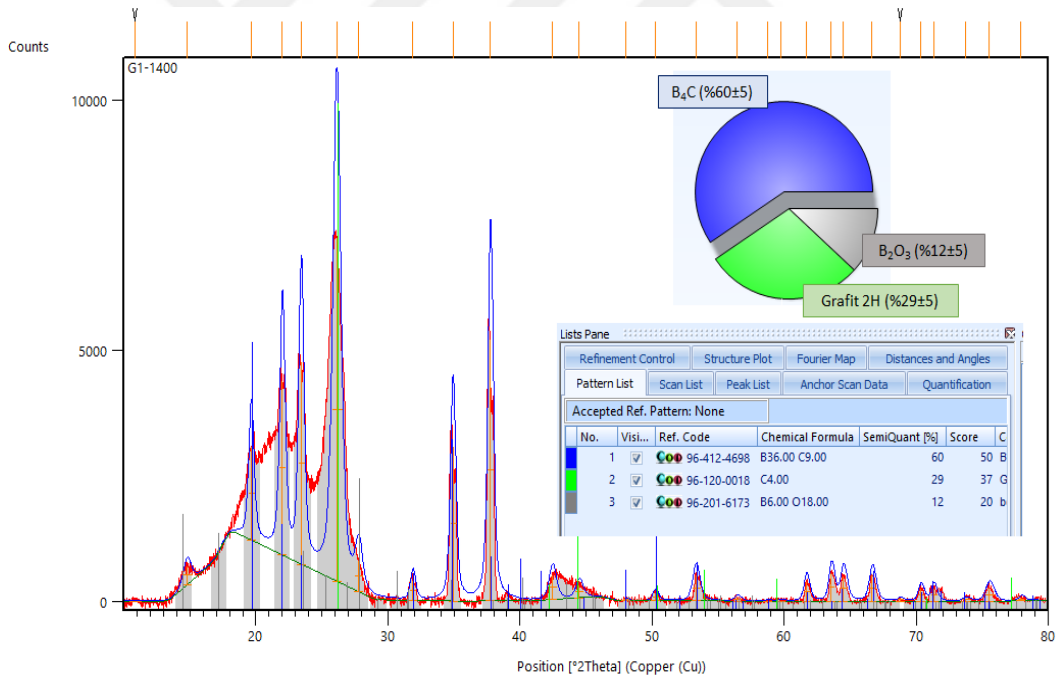


(b)

Şekil 3.38 1400°C ısıtıl işlem sıcaklığı kullanılarak üretilen GC50-1400 kodlu numunenin (a) XRD analiz sonucu ve (b) verinin HighScore plus programı ile kantitatif analizi

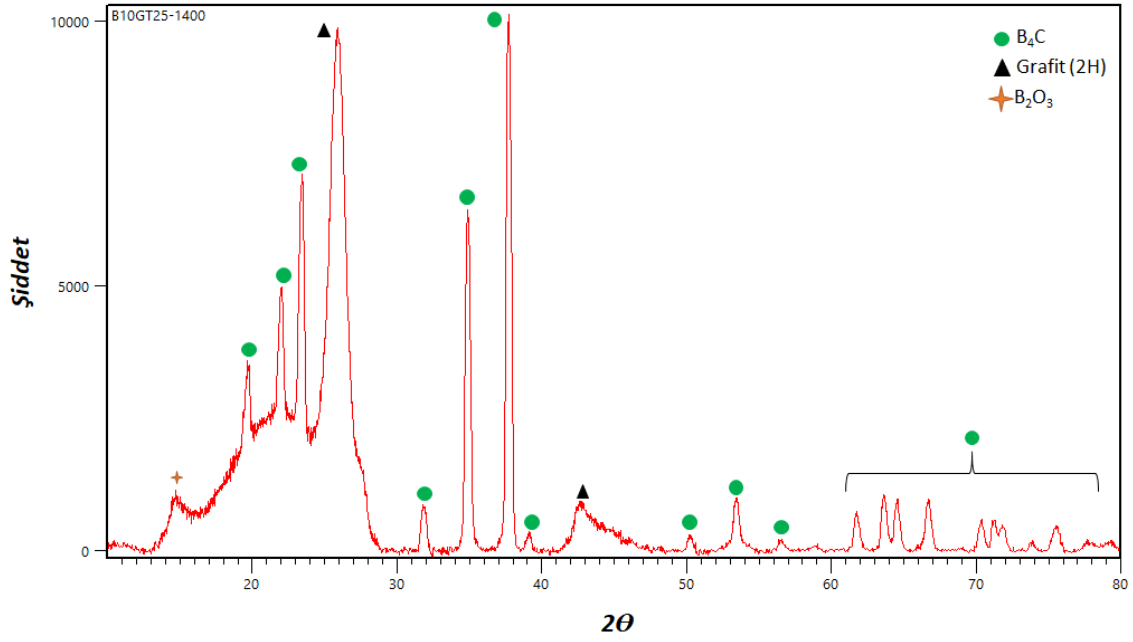


(a)

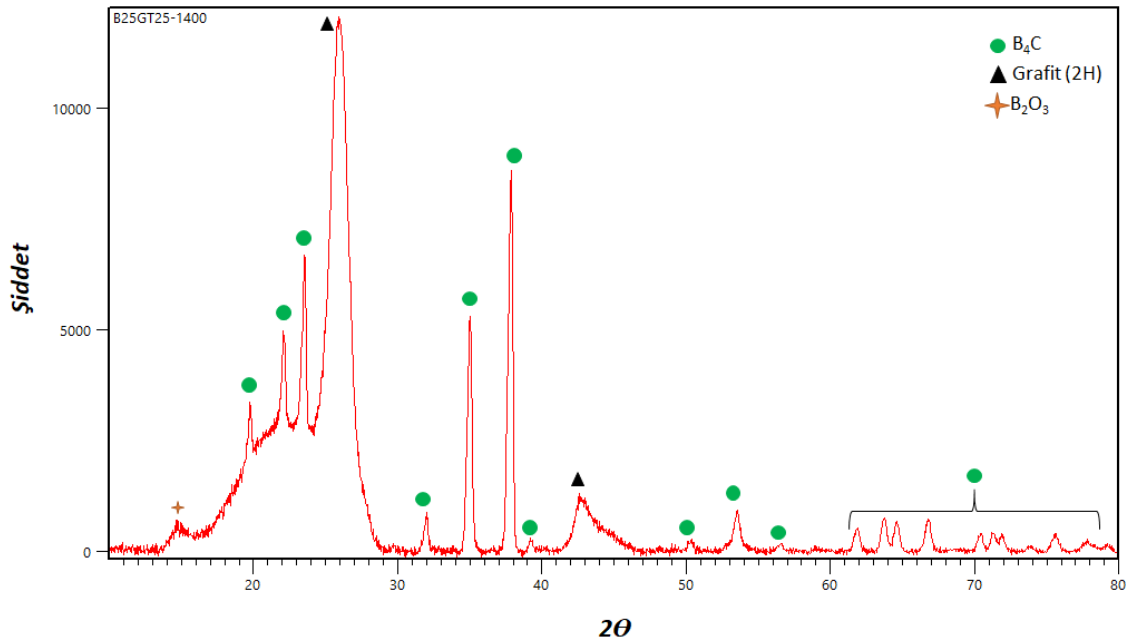


(b)

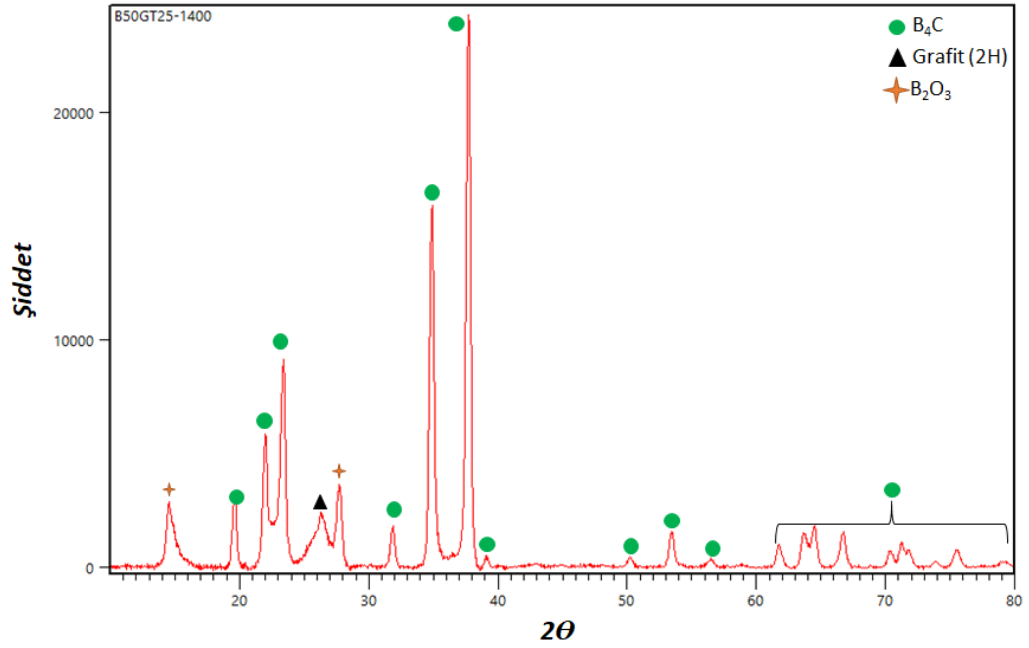
Şekil 3.39 1400°C ısıt işlemleri sıcaklığı kullanılarak üretilen G1-1400 kodlu numunenin (a) XRD analiz sonucu ve (b) verinin HighScore plus programı ile kantitatif analizi



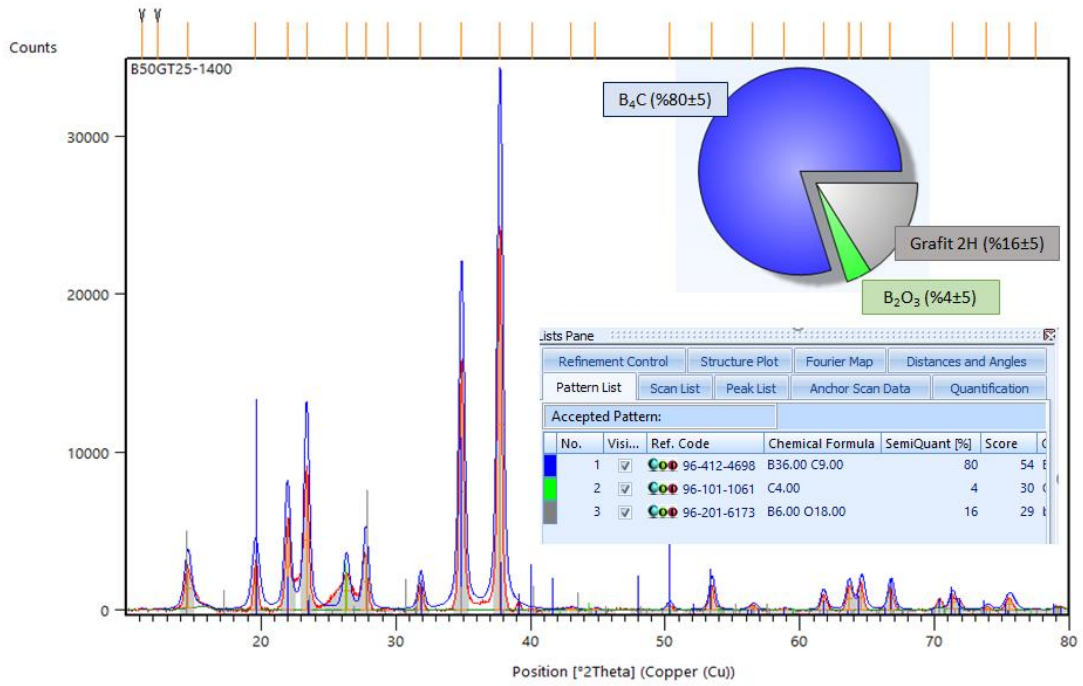
Şekil 3.40 1400°C ısıtıl işlem sıcaklığı kullanılarak üretilen B10GT25-1400 kodlu elementel nano bor katkı numunenin XRD analiz sonucu



Şekil 3.41 1400°C ısıtıl işlem sıcaklığı kullanılarak üretilen B25GT25-1400 kodlu elementel nano bor katkı numunenin XRD analiz sonucu



(a)



(b)

Şekil 3.42 1400°C ısıt işlemleri sıcaklığı kullanılarak üretilen B50GT25-1400 kodlu numunenin (a) XRD analiz sonucu ve (b) verinin HighScore plus programı ile kantitatif analizi

Elementel nano bor katkılı 1400°C sıcaklıkta üretilmiş numunelerin XRD analiz sonuçları Şekil 3.40-42'de yer almaktadır. XRD desenlerine göre başlangıç kompozisyonundaki elementel nano bor katkısının %10'dan %50'ye artışı ile birlikte bor karbür dönüşümünde artış olduğu görülmektedir. %50 elementel nano bor katkısı içeren B50GT25 kodlu numunede amorf bor kalmamışken, %10 ve 25 elementel nano bor katkısı içeren numunelerde yüksek miktarda amorf karbon mevcuttur. Artık amorf karbonun yanı sıra her üç numunede de grafit ve bor oksit kaldığı görülmektedir. B50GT25-1400 kodlu numunenin kantitatif analiz sonucuna göre (Şekil 3.42-b), numunede mevcut kristalin fazların $80 \pm 5\%$ 'nini bor karbür oluşturmaktadır. Elementel bor katkısı içermeyen GT25-1400 kodlu numuneye kıyasla daha düşük miktarda bor karbür oluştuğu görülmektedir. Elementel nano bor katkısının bor karbür oluşumu üzerine etkileri daha detaylı olarak bölüm 4'te değerlendirilmiştir.

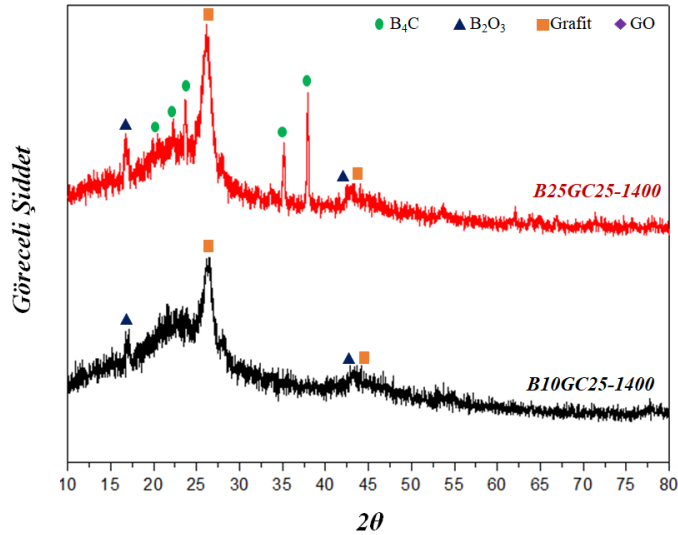
Şekil 3.43'te sitrik asit ve molce %10-25 elementel nano bor katkılı numunelerin XRD analiz sonuçları yer almaktadır. Tartarik asit katkılı numunelere kıyasla daha az B₄C dönüşümünün gerçekleşmiş olması dikkat çekicidir. Elementel nano bor katkısı B10GC25-1400 kodlu numuneye kıyasla daha yüksek olan B25GC25-1400 kodlu numunede daha yüksek miktarda B₄C dönüşümünün gerçekleşmiş olması elementel nano bor katkısının B₄C dönüşümünü desteklediğini göstermektedir.

Tek asit katkılı kompozisyonların yanı sıra iki ve daha fazla karboksilik asit içeren kompozisyonlar kullanılarak üretilen numunelerin ısıtma işlemleri düşük sıcaklıkta B₄C dönüşümünü gözleyebilmek amacıyla 1400°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Numunelerin XRD analiz sonuçları Şekil 3.44-46'da verilmiştir. Elde edilen sonuçlar genel olarak değerlendirildiğinde 1400°C sıcaklıkta gerçekleştirilen ısıtma işlem sonucunda B₄C dönüşümünün tamamlanmadığı, numunelerin tümünde artık karbonun ve bor oksidin mevcut olduğu görülmüştür.

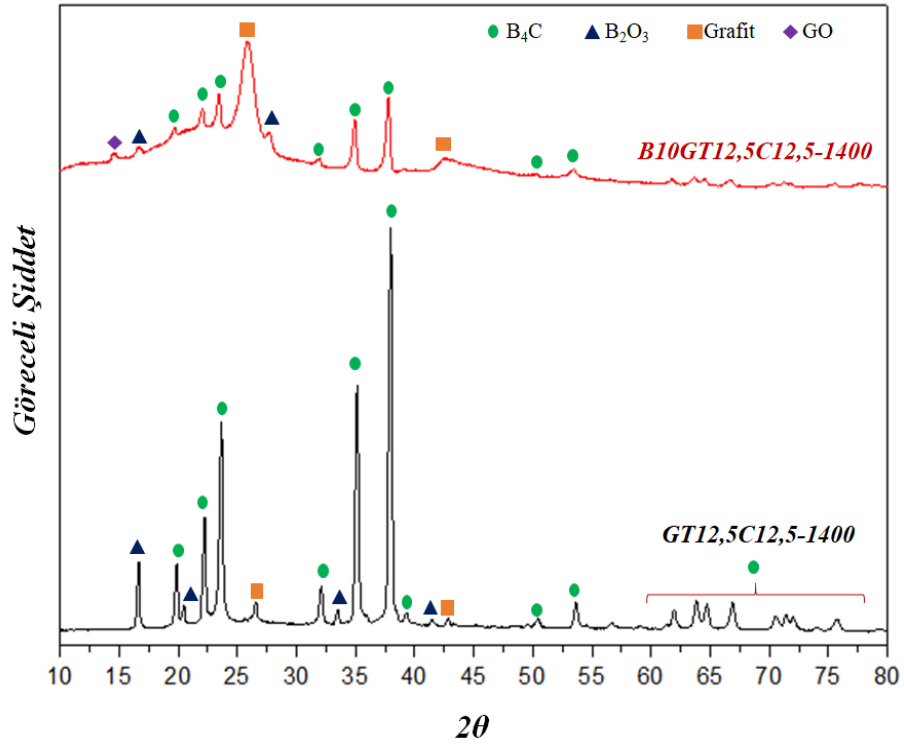
Tartarik asit ve sitrik asit katkılarının kompozisyonda toplam miktarı molce %25 karboksilik aside denk gelecek şekilde beraber kullanıldığı kompozisyonlar ile hazırlanan numunelerin XRD sonuçları Şekil 3.44'te yer almaktadır. GT12,5C12,5-1400 kodlu numunede ısıtma işlemi 1400 °C gerçekleştirilen numuneler arasında en yüksek miktarda B₄C dönüşümünün gerçekleştiği numunedir. Isıtma işlem sonrası

çok az miktarda artık karbonun sistemde kaldığı fakat dönüşümü tamamlanmamış olan B_2O_3 fazının var olduğu görülmektedir. Ancak beklenmedik bir şekilde aynı kompozisyonun molce %10 elementel bor katkılı türevi olan B10GT12,5C12,5-1400 kodlu numunede yüksek miktarda artık karbonun varlığı tespit edilmiştir. Bunun nedeni numunelerin hazırlanış basamaklarında B10GT12,5C12,5-1400 kodlu numune için jel ya da öncü madde homojenizasyonunun tam olarak gerçekleştirilememesi olabilir.

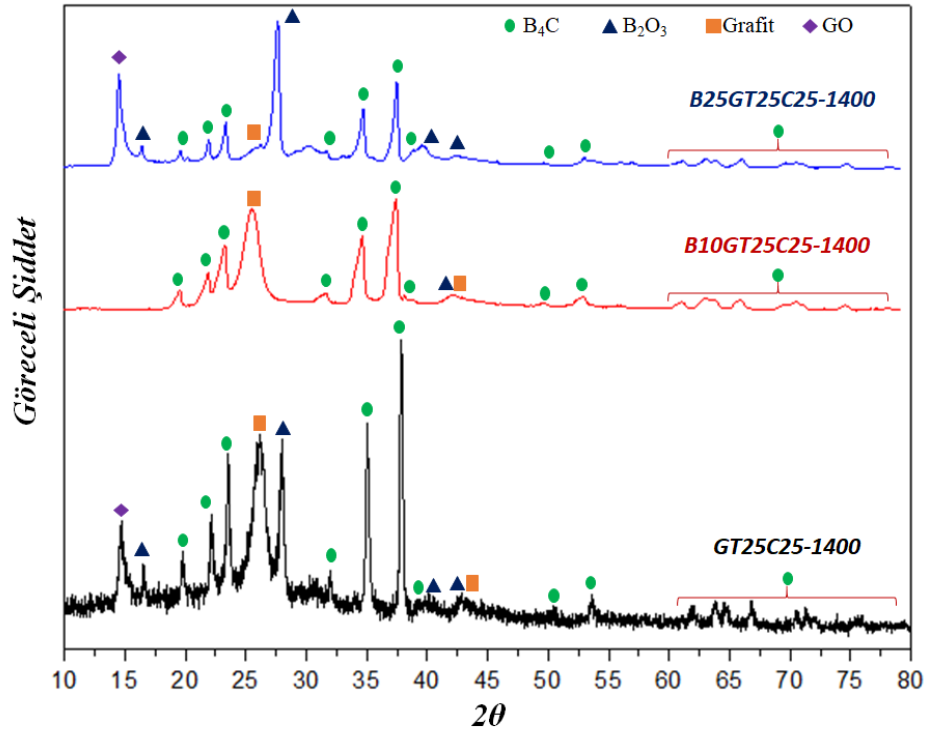
Tartarik asit ve sitrik asit katkılarının kompozisyonda toplam miktarı molce %50 olacak şekilde tasarlanan kompozisyonlar ile hazırlanan numunelerin XRD sonuçları Şekil 3.45'te yer almaktadır. Faz analizi sonuçlarına göre bu numuneler de genel olarak diğer numuneler ile benzer faz içeriğine sahiptir. Ancak diğer numunelerden farklı olarak bu numunelerde grafit oksit fazının oluştuğu tespit edilmiştir. Bunun nedeni başlangıç kompozisyonunda kullanılan yüksek miktarda karboksilik asidin varlığı olabilir. Kompozisyona molce %10 elementel nano bor katkısı eklenerek hazırlanmış olan B10GT25C25-1400 kodlu numunede B_4C fazına ait piklerin şiddetinde artış ve grafit fazına ait piklerin şiddetinde azalma gerçekleştiği tespit edilirken, elementel nano bor katkısının molce %25'e çıkarılması sonucu son üründe yüksek miktarda bor oksit oluştuğu tespit edilmiştir.



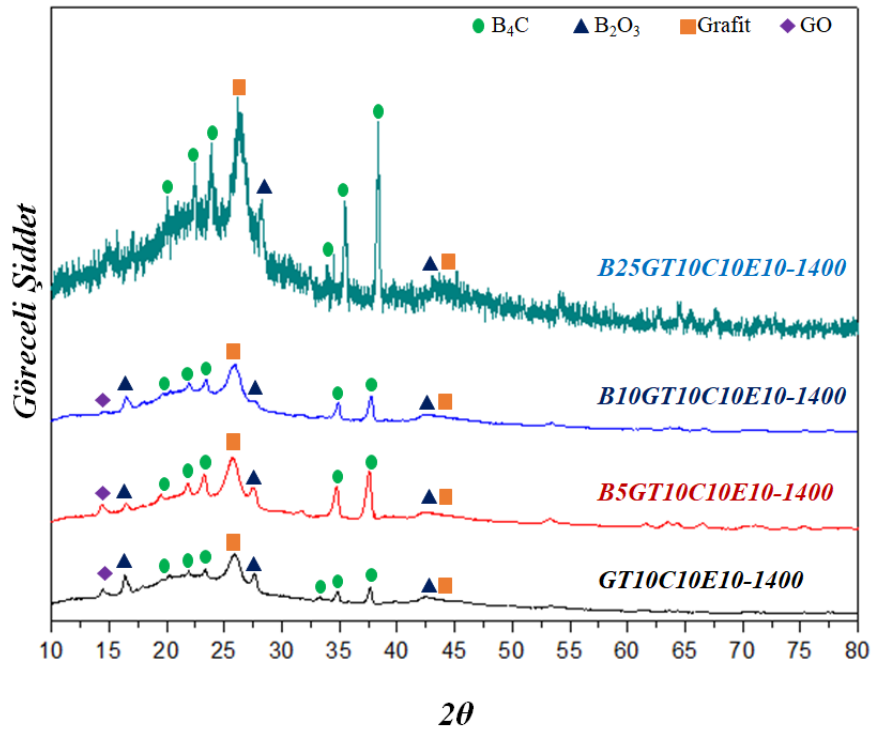
Şekil 3.43 B25GC25-1400 ve B10GC25-1400 kodlu numunelerin XRD analiz sonuçları



Şekil 3.44 B10GT12,5C12,5-1400 ve GT12,5C12,5-1400 kodlu numunelerin XRD analiz sonuçları



Şekil 3.45 B25GT25C25-1400, B10GT25C25 ve GT25C25-1400 kodlu numunelerin XRD analiz sonuçları.



Şekil 3.46 B25GT10C10E10-1400, B10GT10C10E10-1400, B5GT10C10E10-1400 ve GT10C10E10-1400 kodlu numunelerin XRD analiz sonuçları

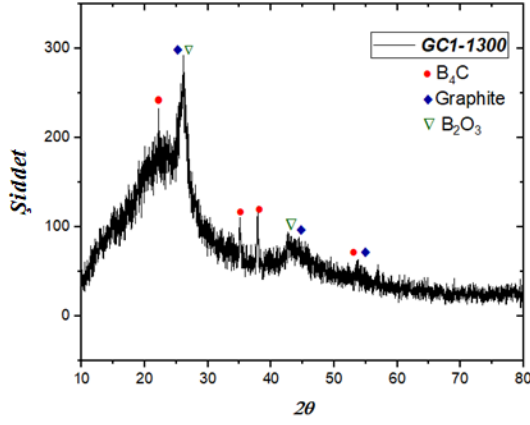
Karboksilik asitlerin yanı sıra hem tartarik aside benzer moleküler yapısı hem de iki hidroksil grubu olması nedeni ile jelleşme reaksiyonunu destekleyeceği öngörülen etilen glikolün kullanıldığı kompozisyonlar da tasarlanmıştır. Bu numunelerde, kompozisyona molce %10 etilen glikol ilave edilerek kompleks kompozisyonlar oluşturulmuştur. Söz konusu numunelerin XRD sonuçları Şekil 3.46'da verilmiştir. Diğer numunelere kıyasla, karbon kaynağı oluşturacak başlangıç malzemelerinin, molce %30 olması nedeniyle, 1400 °C'de gerçekleştirilen ısıt işlem sonucunda elde edilen toz üründe yüksek miktarda artık grafitte rastlanmıştır. Ayrıca yine molce %50 karboksilik asit içeren numunelere benzer bir davranışla yapıda grafit oksidin varlığı tespit edilmiştir. Etilen glikol içeren kompozisyonlarda da elementel nano bor katkısının B₄C dönüşümünü dramatik bir şekilde arttırdığı, pik şiddetlerinde meydana gelen artıştan ve piklerin daralmasından gözlenmiştir. Sonuç olarak kompozisyonda birden fazla asit kullanılmasının bor karbür dönüşümünü arttırıcı bir etkisi tespit edilememiştir. Aksine birden fazla asit içeren kompozisyonların yüksek karbon miktarı ürünlerde amorf karbon ve grafit oluşmasına yol açmıştır.

3.2.1.3 Bor karbür tozun 1300°C ısıtma sıcaklığında üretimi

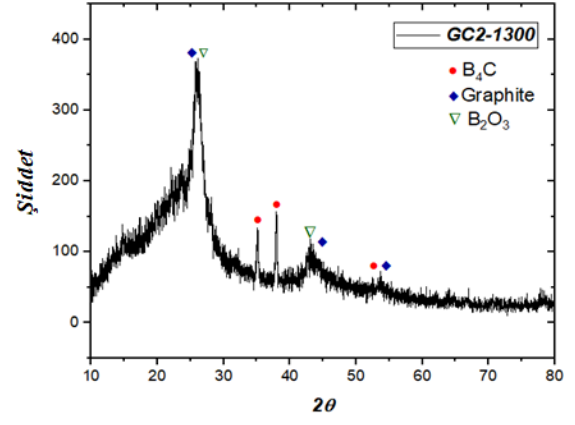
1300°C sıcaklıkta bor karbür üretimi için 1400 °C sıcaklıkta iyi performans gösteren tek asit katkı kompozisyonlar ile çalışılmıştır. Şekil 3.47’de sitrik asit katkı ve 1300°C sıcaklıkta ısıtma işlem uygulanan GC1-1300 ve GC2-1300 kodlu numunelerin XRD sonuçları yer almaktadır. Sonuçlarda 1300°C sıcaklıkta B₄C dönüşümünün başladığı fakat tamamlanamadığı görülmektedir. Son üründe yüksek miktarda amorf karbonun yanı sıra grafit ve bor oksit sistemde mevcuttur. Kompozisyondaki sitrik asit miktarının artışı ile birlikte B₄C’e ait karakteristik piklerin şiddetinde meydana gelen artış, karboksilik asit katkısının düşük sıcaklıkta B₄C oluşumunu desteklediğini ifade etmektedir.

1300°C sıcaklıkta ısıtma işlem uygulanan tartarik asit katkı numunelerin XRD sonuçları incelendiğinde sitrik asit katkı numunelerdeki benzer faz dönüşümlerinin bu numunelerde de meydana geldiği görülmektedir. GT3-1300 ve GT4-1300 kodlu numunelerin XRD grafikleri Şekil 3.48’de verilmiştir. Her iki numunede de bir miktar B₄C dönüşümü gerçekleşmiş olup grafit, amorf karbon ve bor oksit yapıda mevcuttur. GT4-1300 kodlu numunenin sonuç grafiğinde B₄C’e ait karakteristik piklerin şiddeti GT3-1300 kodlu numuneye kıyasla daha yüksektir. Sitrik asit katkı numunelerde olduğu gibi tartarik asit katkı numunelerde de başlangıç kompozisyonundaki karboksilik asit miktarının artışı ile birlikte düşük sıcaklıkta B₄C dönüşümü desteklenmiştir.

Elementel nano bor katkı kompozisyonlar ile hazırlanan numunelere 1300°C sıcaklıkta ısıtma işlem uygulanması sonucu elde edilen son ürünlerin XRD analizi sonuçları Şekil 3.49’da yer almaktadır. XRD analizleri incelendiğinde elementel nano bor katkısının düşük sıcaklıkta B₄C dönüşümünü desteklediği açıkça görülmektedir. Molce %50 elementel nano bor katkısı içeren B50GT25-1300 kodlu numunenin XRD analizi sonucunda 1300°C sıcaklıkta ısıtma işlem uygulanmış diğer tüm numunelere kıyasla çok daha fazla B₄C oluştuğu, B₄C’e ait karakteristik piklerin şiddetinin çok daha yüksek olduğu dikkat çekicidir.

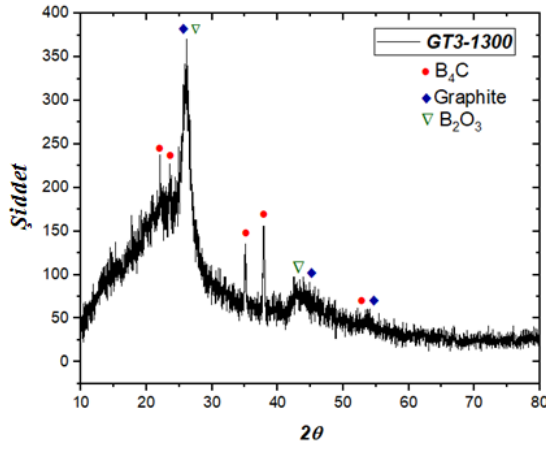


(a)

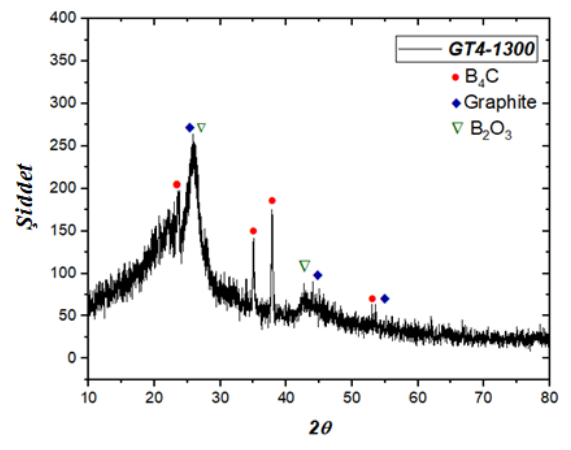


(b)

Şekil 3.47 Sitrik asit katkılı (a) GC1-1300 ve (b) GC2-1300 kodlu numunelerin XRD analiz sonuçları

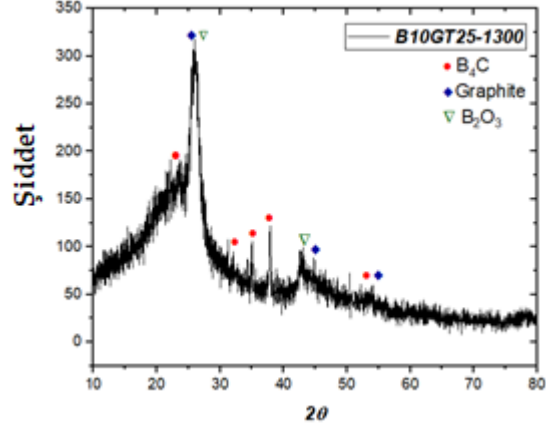


(a)

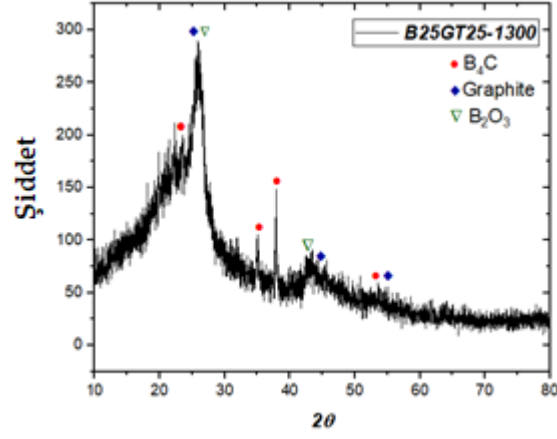


(b)

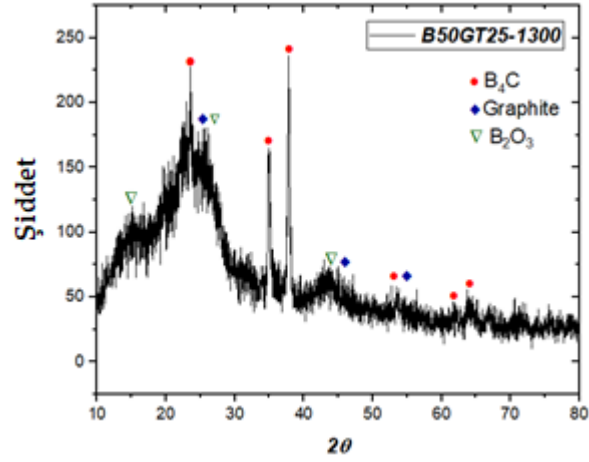
Şekil 3.48 Tartarik asit katkılı (a) GT3-1300 ve (b) GT4-1300 kodlu numunelerin XRD analiz sonuçları



(a)



(b)



Şekil 3.49 Elementel nano bor katkılı (a)B10GT25-1300, (b) B25GT25-1300 ve (c) B50GT25-1300 numunelerin XRD analiz sonuçları

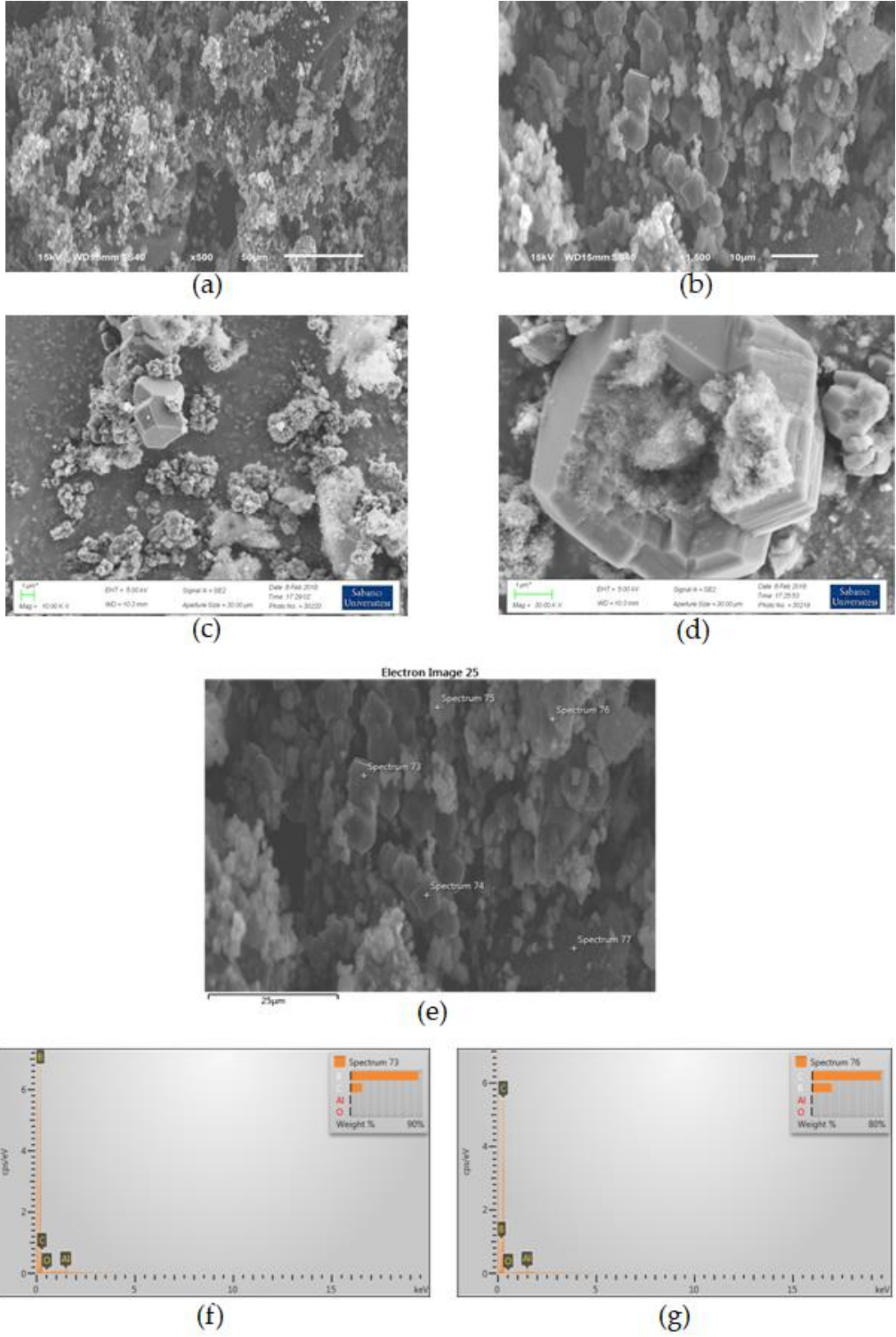
3.2.2 Morfoloji Analizi Sonuçları

Tez çalışmasının üçüncü bölümünde ısıtma işlem aşaması başarı ile tamamlanan numunelerin mikroyapı analizi sonuçları bu bölümde verilmiş, sonuçlar karboksilik asit türü ve miktarı, üretim koşulları ve elementel nano bor katkısının B₄C tozun morfolojisi üzerine etkileri değerlendirilerek tartışılmıştır.

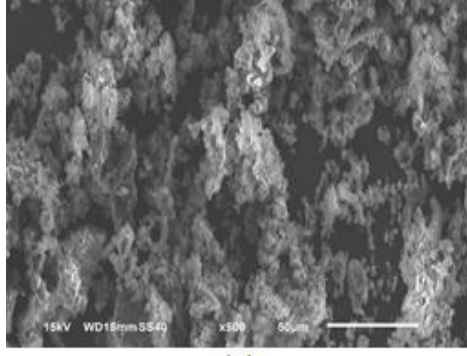
3.2.2.1 1500°C sıcaklıkta ısıtma işlem uygulanan numunelerin morfoloji analizi

GT1-1500 kodlu numunenin SEM, HR-SEM ve EDX analizleri sonucu elde edilen veriler Şekil 3.50'de yer almaktadır. Numunede B₄C partiküllerinin çokyüzlü ve eş-eksenli morfolojiye sahiptir. B₄C partiküllerinin boyutu yaklaşık 5µm'den daha düşüktür. XRD sonuçlarında tespit edilmiş olan grafit taneleri Şekil 3.50-a'da açıkça görülmektedir. Numunede 50µm'den daha büyük plakamsı grafit taneleri mevcuttur. Şekil 3.50-c ve d'de yer alan HR-SEM görüntülerinde çok yüzlü B₄C partiküllerin yanı sıra çok yüzlülere kıyasla daha küçük boyutta eş eksenli partiküller görülmektedir. Şekil 3.50-f'de bir bor karbür partikülü ve Şekil 3.50-g'de grafit tanesi üzerinde gerçekleştirilmiş EDX nokta analizi sonuçları verilmiştir. Sonuçlarda bor ve karbonun yanı sıra ısıtma işlem esnasında krozedan karışmış alüminyum oksit safsızlığına ait alüminyum ve oksijen pikleri de tespit edilmiştir.

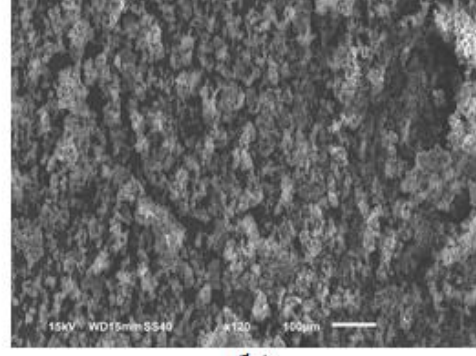
Şekil 3.51'de GT2-1500 kodlu numuneye ait SEM, HR-SEM ve EDX analizi sonuçları yer almaktadır. SEM görüntüleri incelendiğinde B₄C partikül morfolojisinin GT1-1500 kodlu numune ile benzer yapıda olduğu ancak bu numunede çokyüzlü partikül morfolojisinin daha baskın olduğu dikkat çekmektedir. Mikroyapılarda GT2-1500 kodlu numunenin XRD sonuçlarını destekler şekilde grafit taneleri tespit edilmemiştir ancak yüksek miktarda alüminyum oksit kirliliğinin varlığı görüntülerde açıkça görülmektedir. Şekil 3.51-f'de verilmiş olan spectrum 1 noktasına ait EDX analiz sonucunda yüksek miktarda alüminyuma ait karakteristik pikin yanı sıra demir de görülmektedir. Şekil 3.51-g'de bir alüminyum oksit tanesi üzerinden gerçekleştirilmiş EDX nokta analizi sonuç grafiği yer almaktadır.



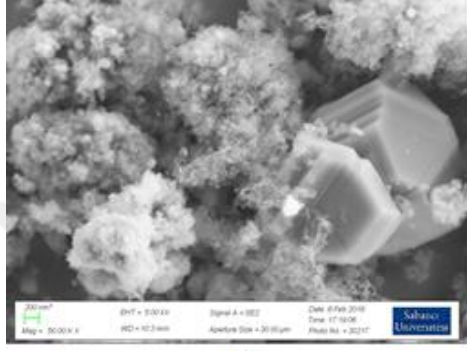
Şekil 3.50 GT1-1500 kodlu numunenin farklı noktalardan ve farklı büyütmelemlerde çekilmiş (a, b) SEM görüntüleri, (c, d) HR-SEM görüntüleri, (e-g) EDX analizi sonuçları



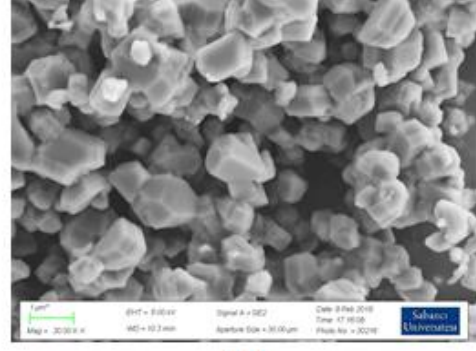
(a)



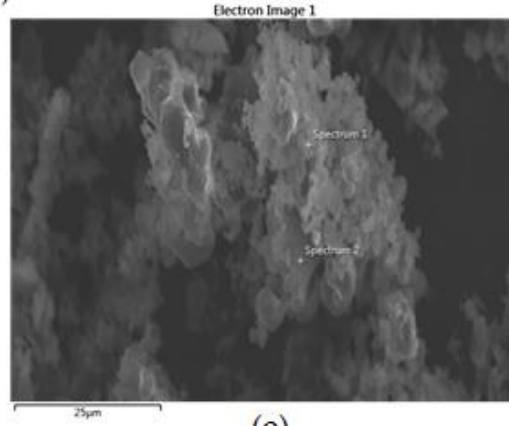
(b)



(c)



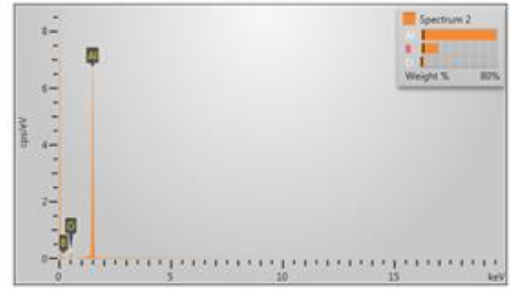
(d)



(e)



(f)

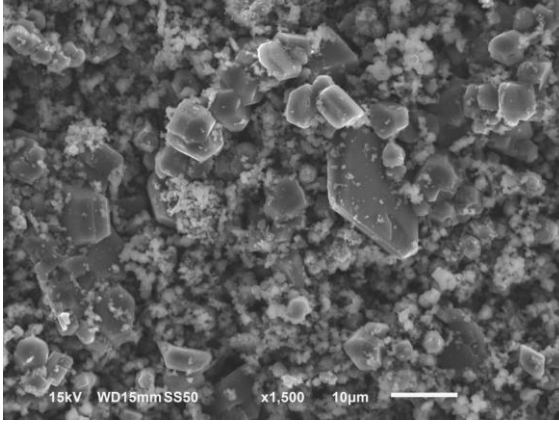


(g)

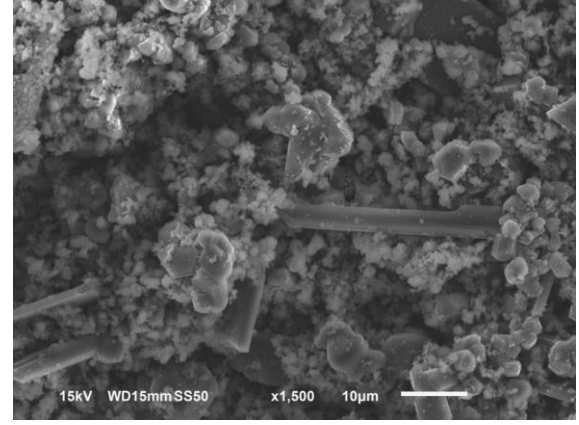
Şekil 3.51 GT2-1500 kodlu numunenin farklı noktalardan ve farklı büyütmelelerde çekilmiş (a, b) SEM görüntüleri, (c, d) HR-SEM görüntüleri, (e-g) EDX analizi sonuçları

Şekil 3.52’da molce %25 tartarik asit katkısı içeren kompozisyonun 1500°C sıcaklıkta ısıtılması sonucu elde edilen GT3-1500 kodlu numunenin SEM görüntüleri verilmiştir. Mikroyapılar incelendiğinde GT1-1500 ve GT2-1500 kodlu numunelere kıyasla daha ilgi uyandırıcı sonuçlar elde edildiği görülmüştür. Bu numunede çokyüzlü ve eş-eksenli partiküllerin yanı sıra çubuksu ve paralel kenar şeklinde plakamsı partiküller olduğu tespit edilmiştir. Çubuksu partikülleri boyu 20µm’den daha uzun iken, plakamsı partiküllerin eni ve boyu yaklaşık 15µm’dir. Şekil 3.53 ve 3.54’te çeşitli morfolojilerdeki partiküller üzerinde gerçekleştirilmiş EDX nokta analizi sonuçları yer almaktadır. Sonuçlara göre çokyüzlü, eş-eksenli, çubuksu, plakamsı partiküllerin hepsi B₄C’e aittir.

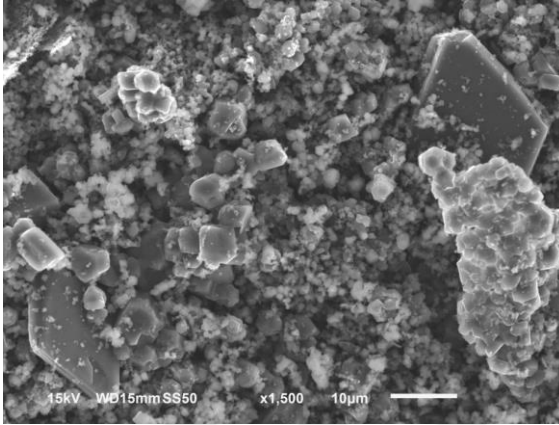
Molce %50 tartarik asit katkısı içeren GT4-1500 kodlu numuneye ait farklı noktalardan farklı büyütme ile çekilmiş SEM ve HR-SEM mikrografları Şekil 3.55’te verilmiştir. Mikroyapılar incelendiğinde, XRD sonuçlarını doğrular nitelikte, GT1-1500 kodlu numunede tespit edildiği gibi büyük boyutlu grafit tanelerinin varlığı tespit edilmiştir. B₄C partiküllerinin büyük grafit taneleri üzerinde çekirdeklenerek oluştuğu Şekil 3.55-c’de görülmektedir. Şekil 3.55 a ve b’de numunede oldukça büyük (10-30 µm) B₄C kübik ve plakamsı morfolojiye sahip partiküllerinin var oluşu dikkat çekicidir. GT3-1500 kodlu numuneye kıyasla iri partiküllerin yoğunluğu bu numunede daha fazladır. Şekil 3.56’da numuneye ait EDX nokta analizi sonuçları yer almaktadır. Sonuçlar grafit tanesi üzerinde bor karbür partiküllerinin büyüdüğünü göstermektedir. Şekil 3.57’de GT4-1500 kodlu numunenin HR-SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntülerde B₄C partiküllerin yüzeyinde görsel olarak nano boyutta elektrik devrelerine benzetilen çizgiler mevcuttur. Bu çizgilerin B₄C partiküllerin çok yüzlü büyüme karakteristiğini belirleyen tercihli büyüme yönlerini gösterdiği düşünülmektedir. Farklı morfolojilere sahip bor karbür partiküllerin büyüme davranışı bölüm 5’te detaylı olarak tartışılmıştır.



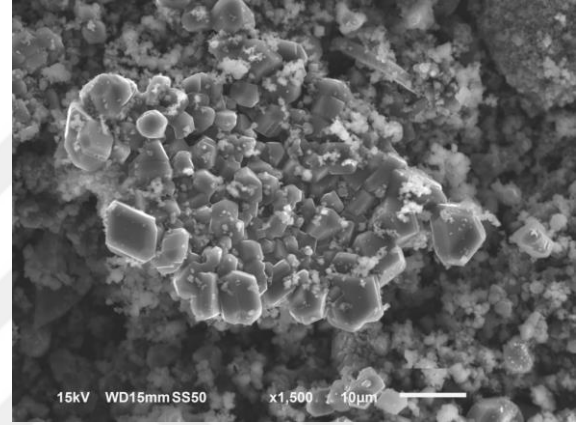
(a)



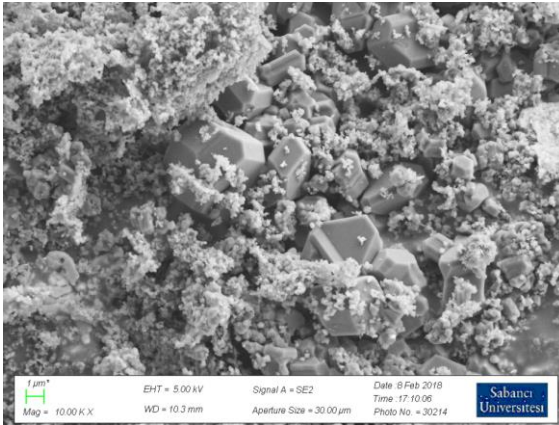
(b)



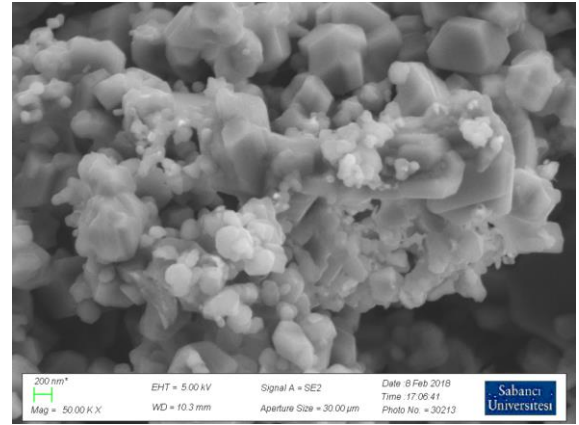
(c)



(d)



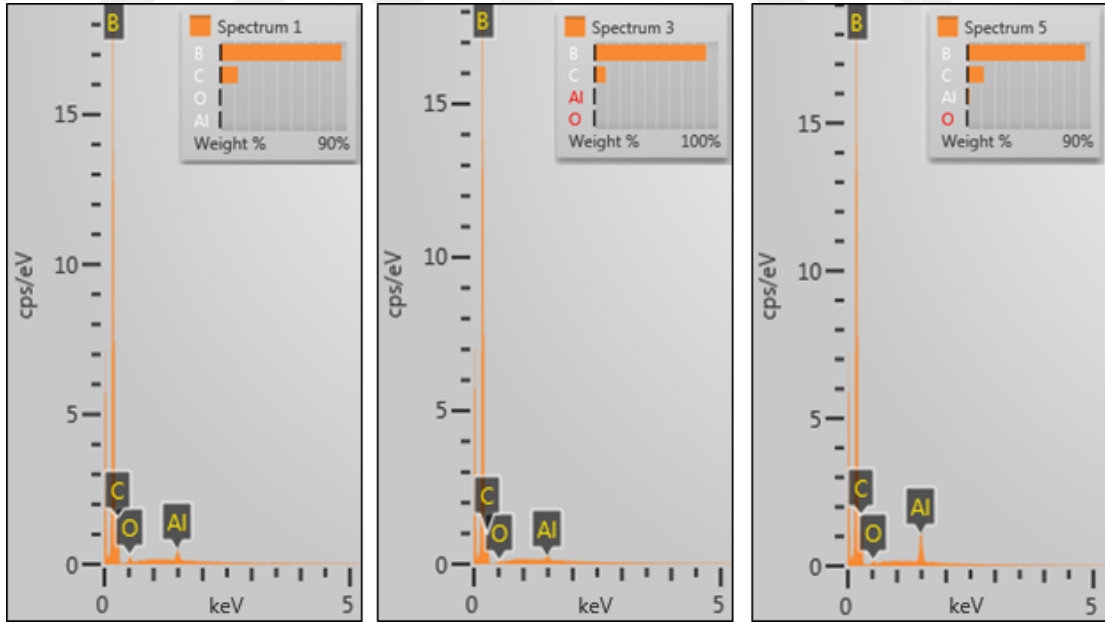
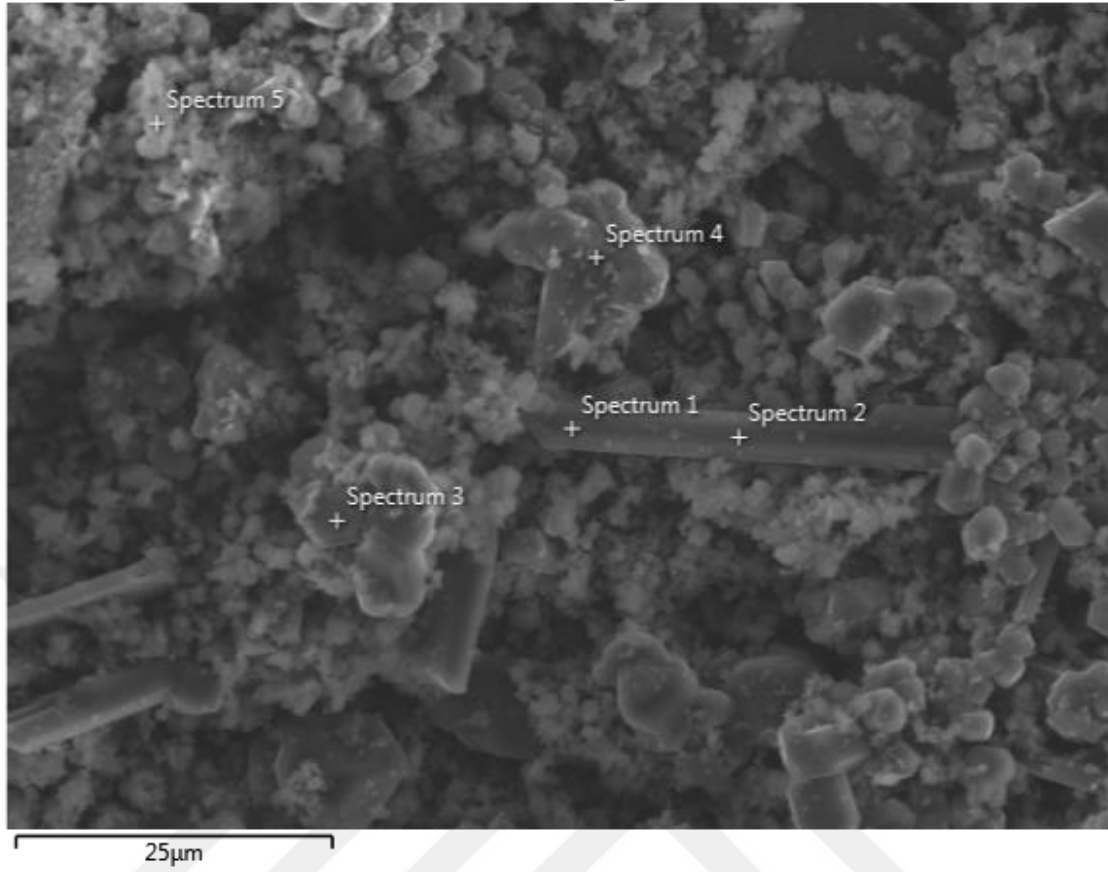
(e)



(f)

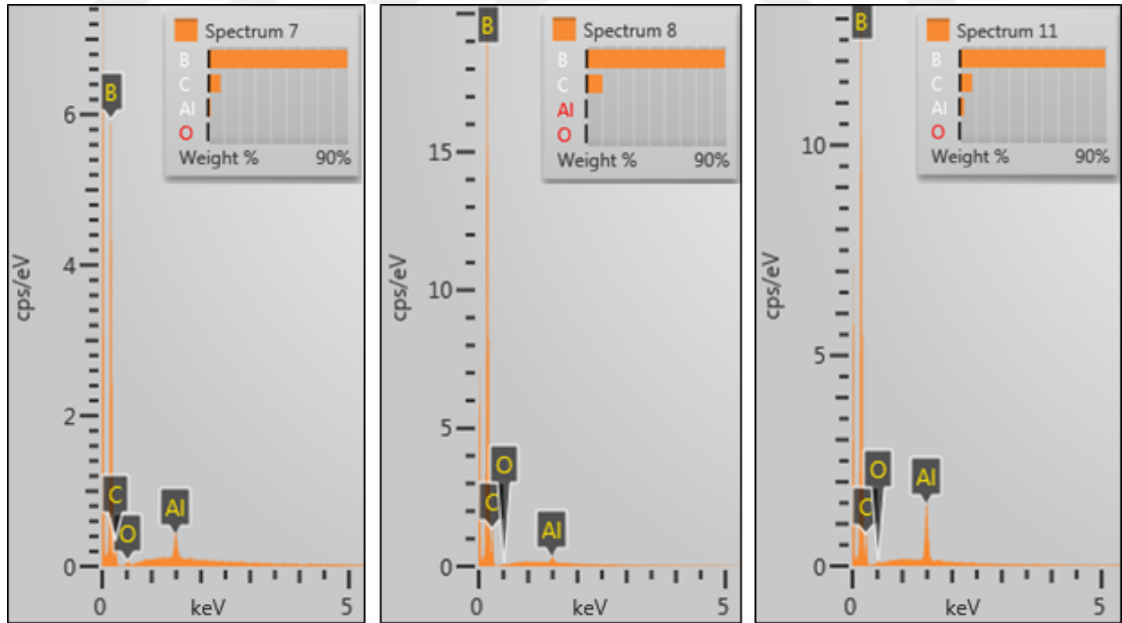
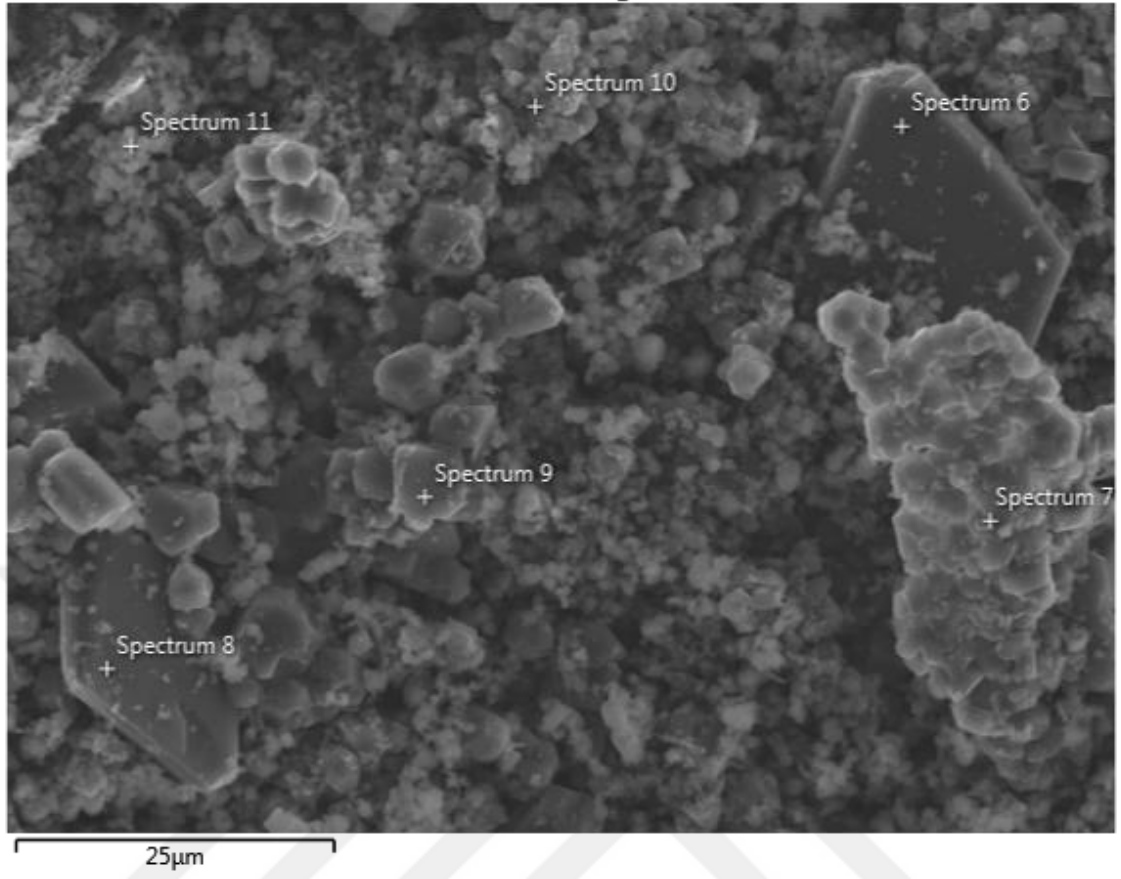
Şekil 3.52 GT3-1500 kodlu numunenin farklı noktalardan ve farklı büyütmelelerde çekilmiş (a, d) SEM görüntüleri, (e, f) HR-SEM görüntüleri.

Electron Image 1

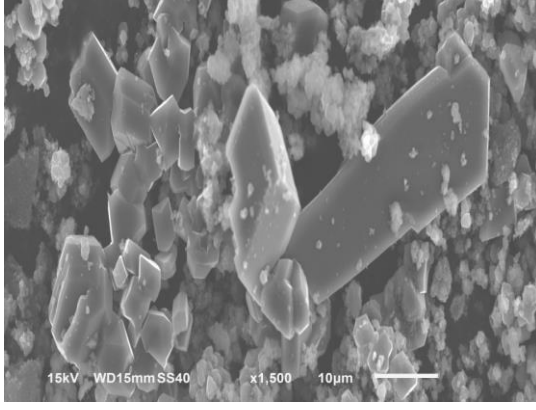


Şekil 3.53 GT3-1500 kodlu numunenin EDX nokta analizi sonuçları

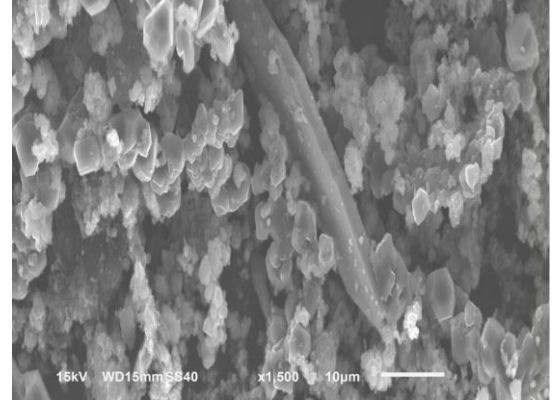
Electron Image 2



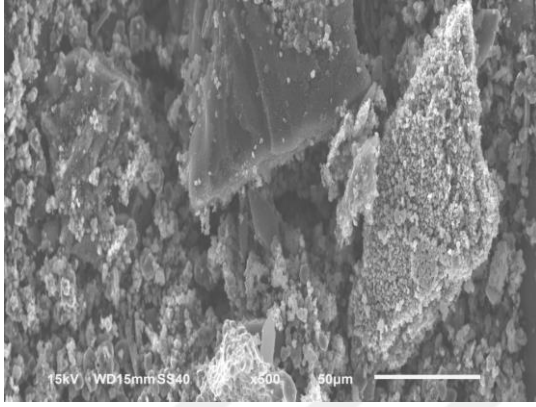
Şekil 3.54 GT3-1500 kodlu numunenin EDX nokta analizi sonuçları



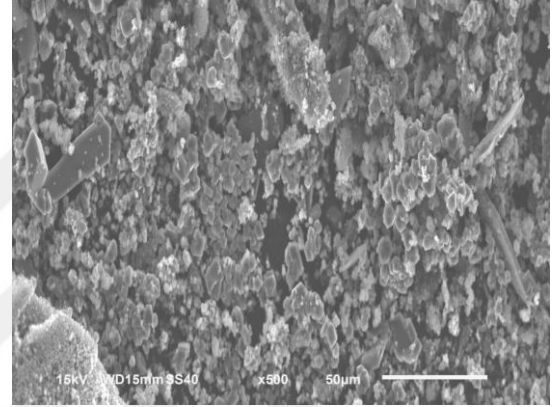
(a)



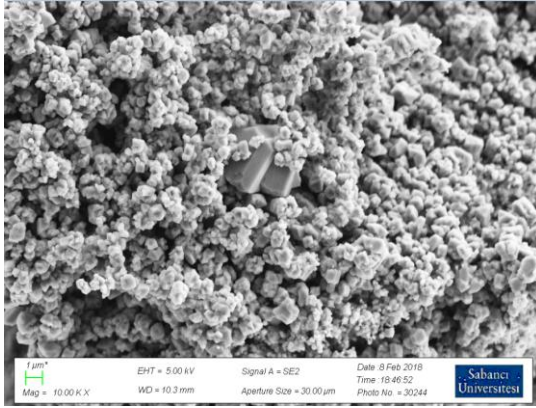
(b)



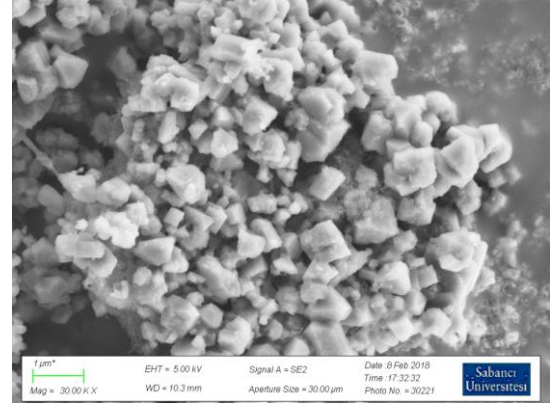
(c)



(d)



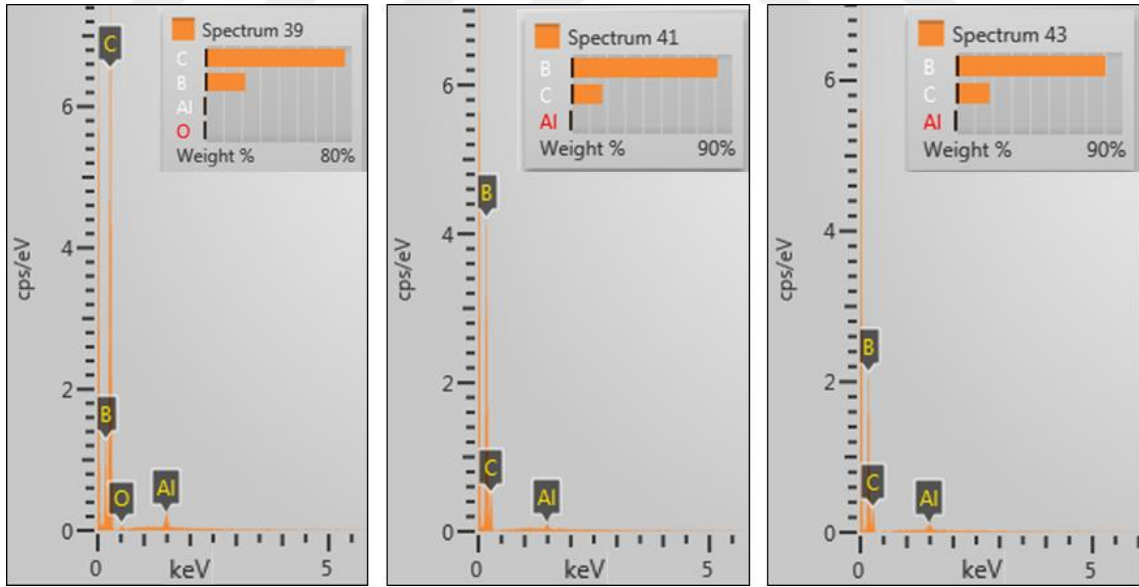
(e)



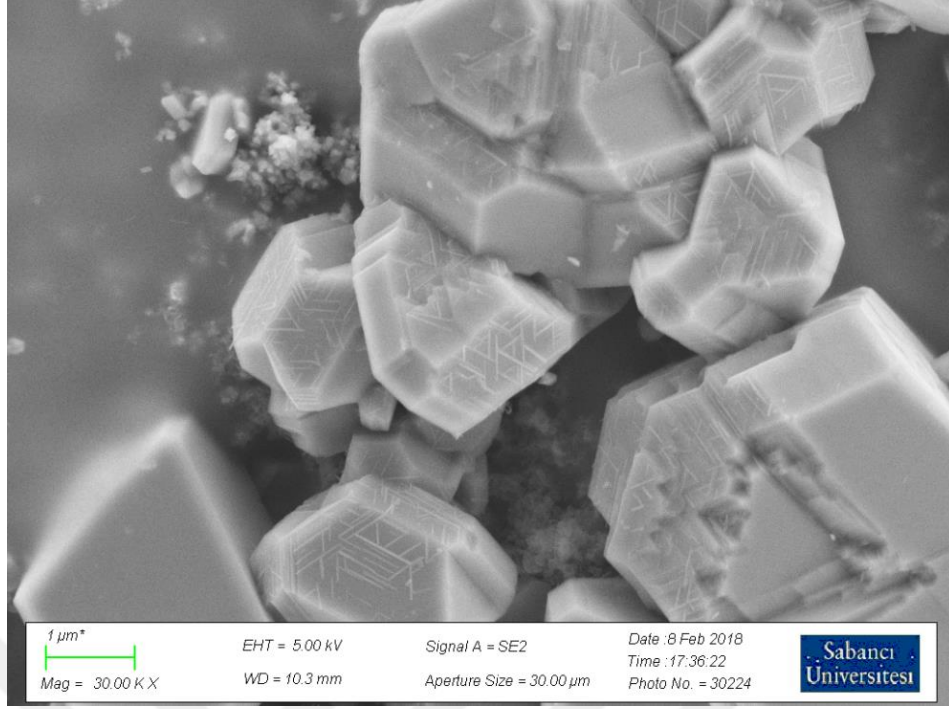
(f)

Şekil 3.55 GT4-1500 kodlu numunenin farklı noktalardan farklı büyütmelerde çekilmiş (a-d) SEM ve (e, f) HR-SEM görüntüleri

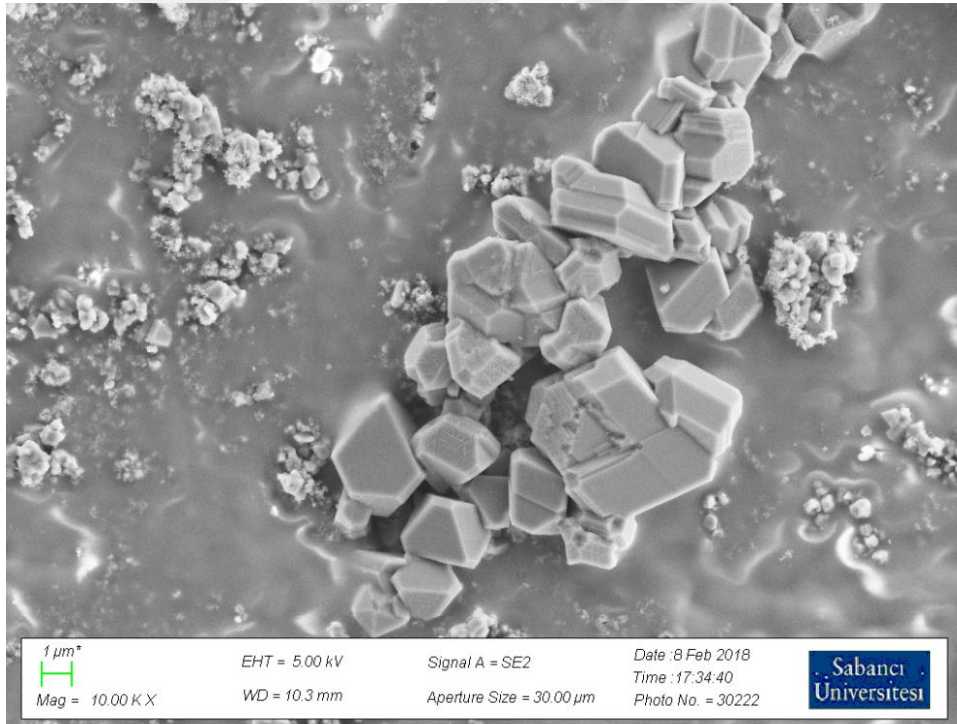
Electron Image 17



Şekil 3.56 GT4-1500 kodlu numunenin EDX nokta analizi sonuçları



(a)



(b)

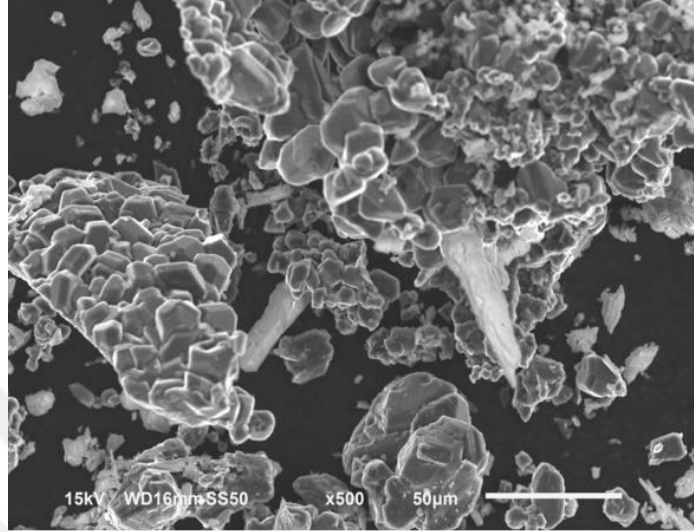
Şekil 3.57 GT4-1500 kodlu numunenin farklı noktalardan farklı büyütmelerde çekilmiş HR-SEM görüntüleri (a) 30.00K X, (b) 10.00K X

Şekil 3.58’de GC1-1500 kodlu numunenin SEM ve HR-SEM ile elde edilmiş görüntüleri, Şekil 3.59’da ise EDX nokta analizi sonuçları yer almaktadır. Görüntüler incelendiğinde tartarik asit katkılı numunelere kıyasla dikkat çeken en önemli fark iğnemi, fiber ve nano-kablo morfolojide partiküllerin numunedeki mevcudiyetidir. Bunun dışında toz karakteristikleri tartarik asit katkılı numuneler ile hemen hemen aynıdır, yapıda eş-eksenli ve çok yüzlü partiküller yoğunluktadır. Numunenin EDX analizi sonucunda, XRD sonucunda tespit edilen alüminyum oksitinin varlığını destekleyen alüminyum’a ait karakteristik pikler mevcuttur. Alüminyumun dışında XRD sonuçlarında yüksek ihtimalle numunedeki mevcudiyeti ağırlıkça çok düşük miktarda olduğundan gözlemlenememiş olan silisyum içerikli fazdan kaynaklanan silisyuma ait karakteristik pikler de tespit edilmiştir.

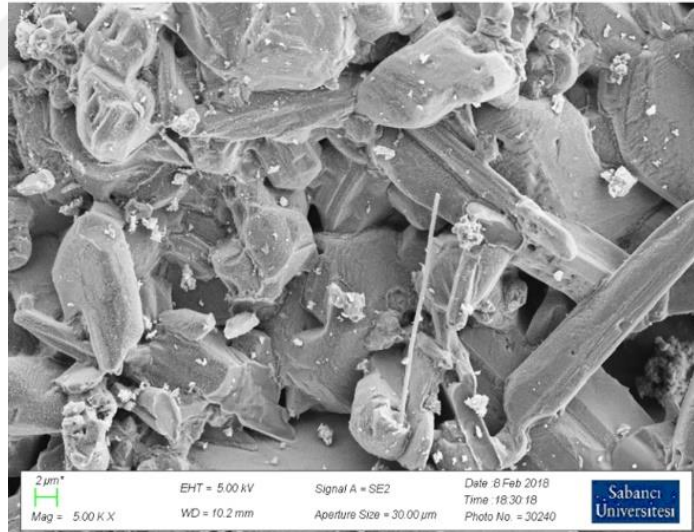
Morfolojik yapı olarak 1500 °C sıcaklıkta ısıtıl işlem uygulanmış numuneler arasında en ilgi çekici yapıya sahip olan GC2-1500 kodlu molce %50 sitrik asit içerikli numunedir. Numunenin farklı noktalardan farklı büyütme ölçeklerinde çekilmiş SEM ve HR-SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 3.60 ve 3.61’de yer almaktadır. Numunede çok yüzlü ve eş-eksenli partiküllerin yanı sıra yüksek miktarda nano plakala, iğnemi ve çubuksu partiküllerin mevcudiyeti tespit edilmiştir. Gözlemlenen tüm farklı morfolojideki partiküller için EDX nokta analizi çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar farklı morfolojilere sahip tüm partiküllerin B₄C olduğunu göstermektedir (Şekil 3.62). Tartarik asit katkılı numunelerde bu tip bir büyüme davranışının tespit edilmemesi ve %25 sitrik asit katkılı numunede iğnemi partiküllerinin oluşumunun gözlenmesi karboksilik asit türünün ve miktarının B₄C morfolojisine yüksek derecede etkili olduğunu işaret etmektedir.

Elementel nano bor katkılı 1500 °C sıcaklıkta ısıtıl işlem uygulanan numunelerin yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskobu (HR-SEM) ile farklı noktalardan ve farklı büyütme ölçeklerinde çekilmiş mikrografları Şekil 3.63’te verilmiştir. Üç numunede de yüksek kristaliniteye sahip çok yüzlü partiküllerin oluşmuş olması dikkat çekicidir. Sonuçlar incelendiğinde molce %10 ve %25 elementel nano bor katkılı numunelerde de bir miktar iri B₄C tanesinin mevcut olduğu tespit edilmiş, elementel borun %10’dan %25’e arttırılması ile iri tanelerin miktarında azalma gözlenmiştir. Elementel nano bor katkısının molce %50 olduğu B50GT25-1500 numunesinde ise

tane boyutu dağılımının diğer numunelere kıyasla daraldığı ve düştüğü görülmüştür. Bunun nedeni kompozisyona yüksek miktarda elementel nano bor katkısı katılması sonucu, elementel nano bor partiküllerinin ilk B₄C çekirdeklerinin oluşması için yüksek yüzey alanına sahip reaktif bölgeler oluşturmaları olabilir.



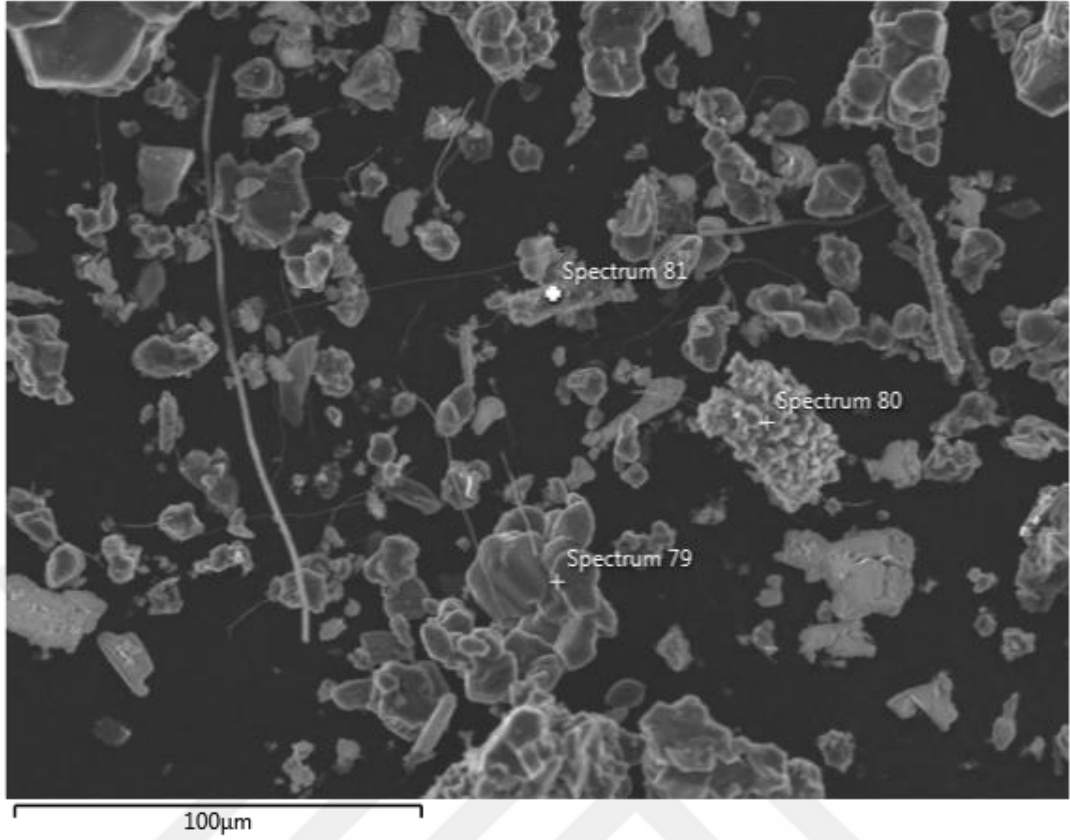
(a)



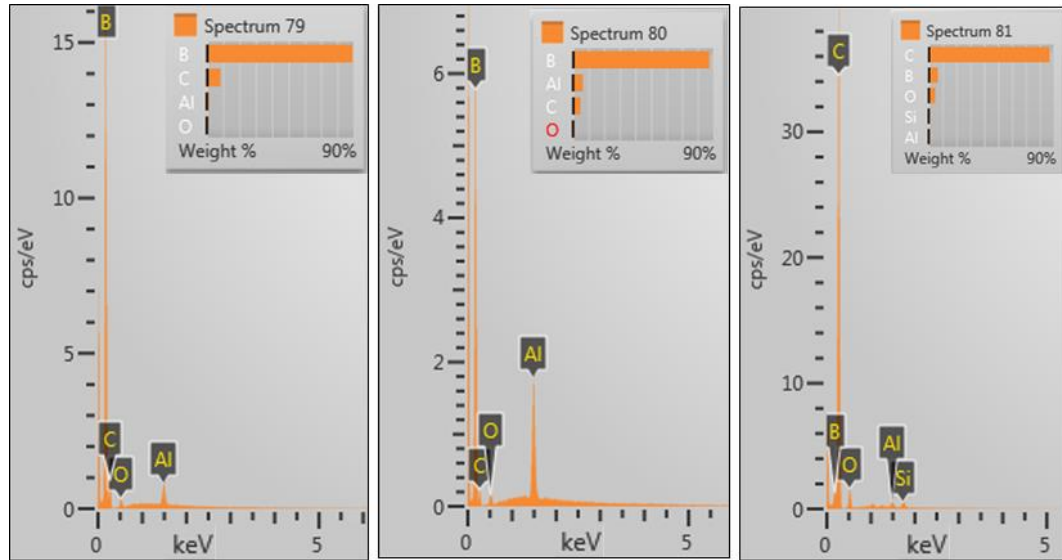
(b)

Şekil 3.58 GC1-1500 (a) 500X büyütmede çekilmiş SEM görüntüsü, (b) 5.00KX büyütmede çekilmiş HR-SEM görüntüsü

Electron Image 23

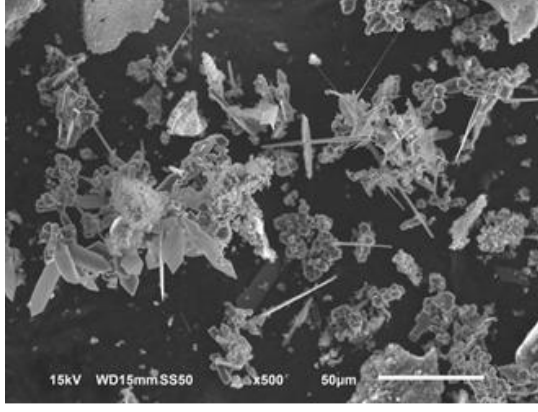


(a)

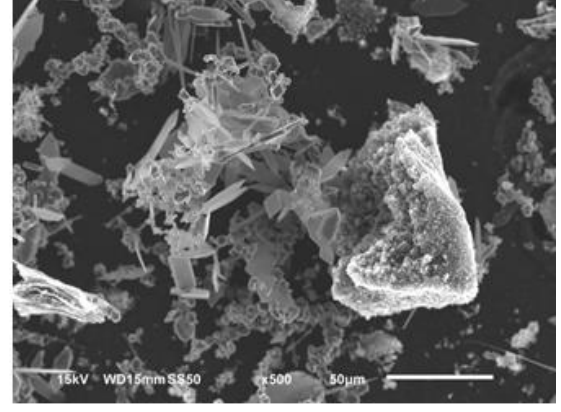


(b)

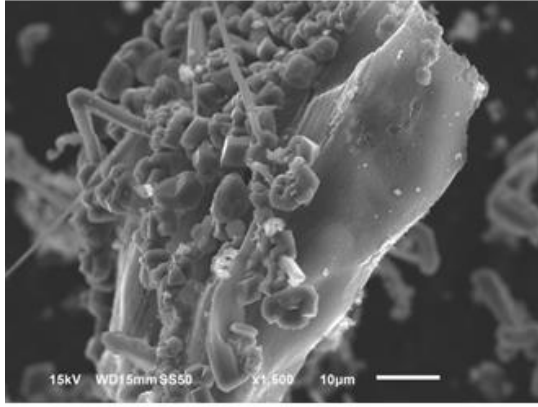
Şekil 3.59 GC1-1500 SEM görüntüsü (a) ve EDX analizi sonuçları (b)



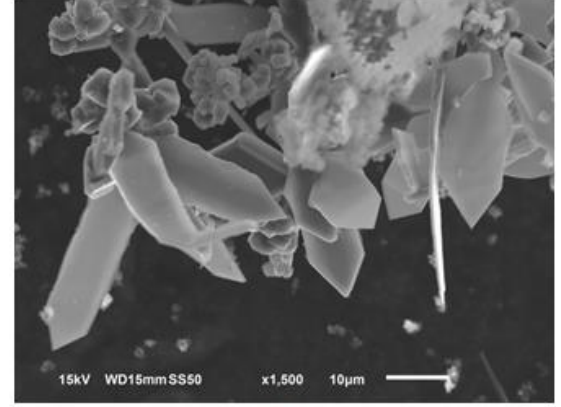
(a)



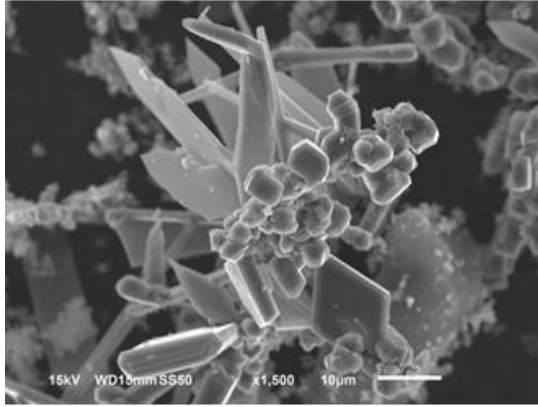
(b)



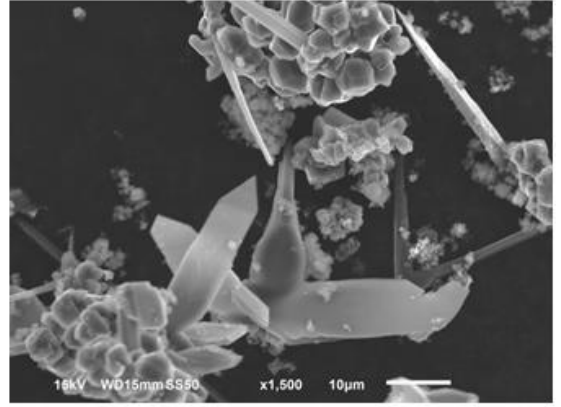
(c)



(d)

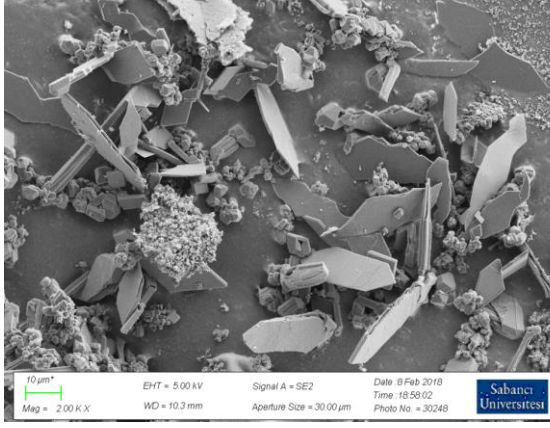


(e)

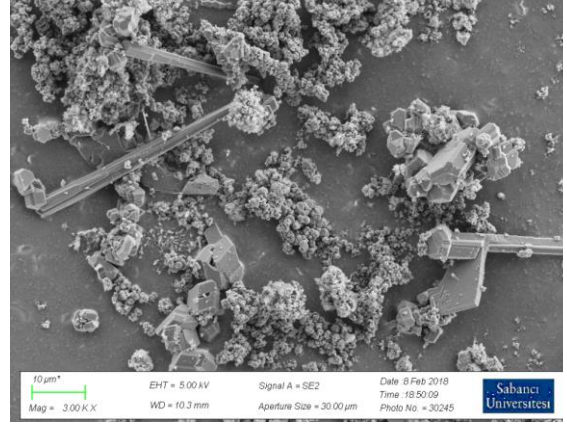


(f)

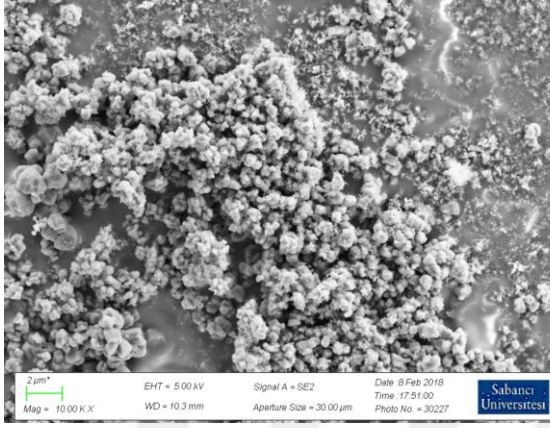
Şekil 3.60 GC2-1500 kodlu numunenin farklı noktalardan ve farklı büyütmelelerde çekilmiş SEM görüntüleri



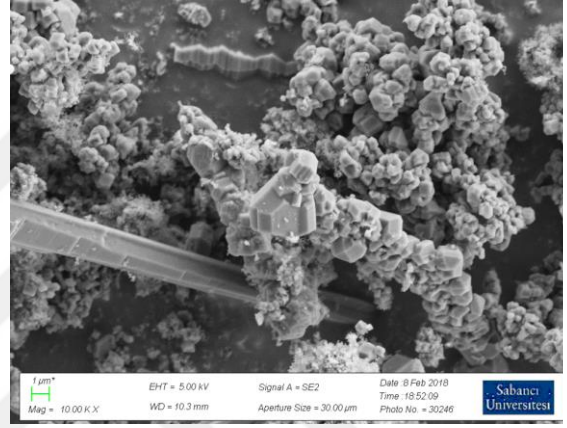
(a)



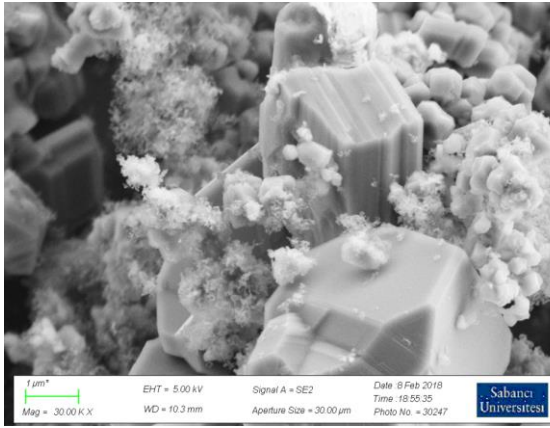
(b)



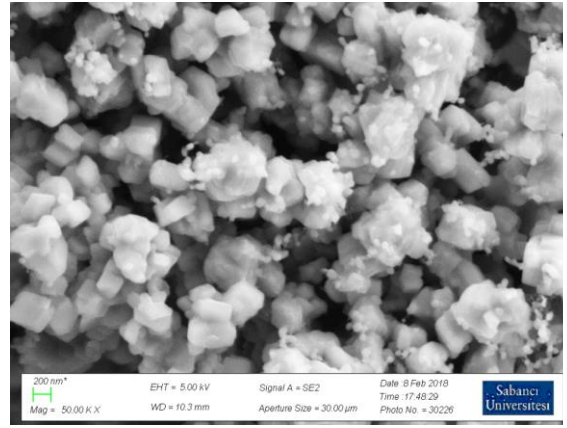
(c)



(d)

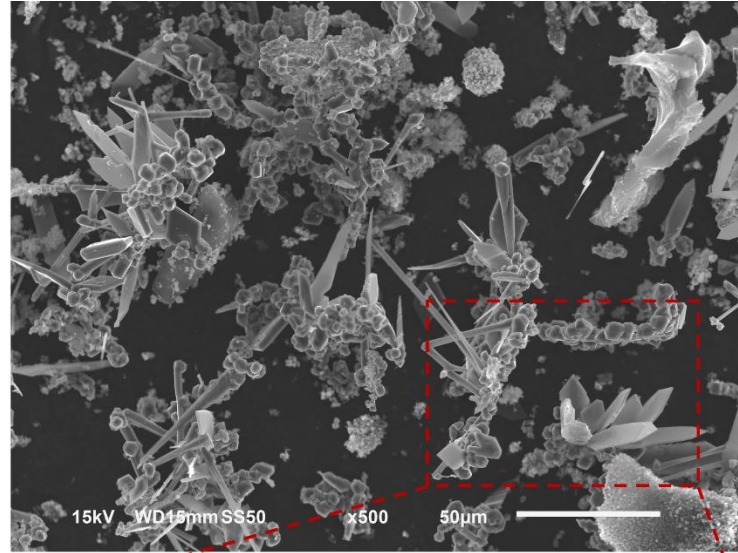


(e)

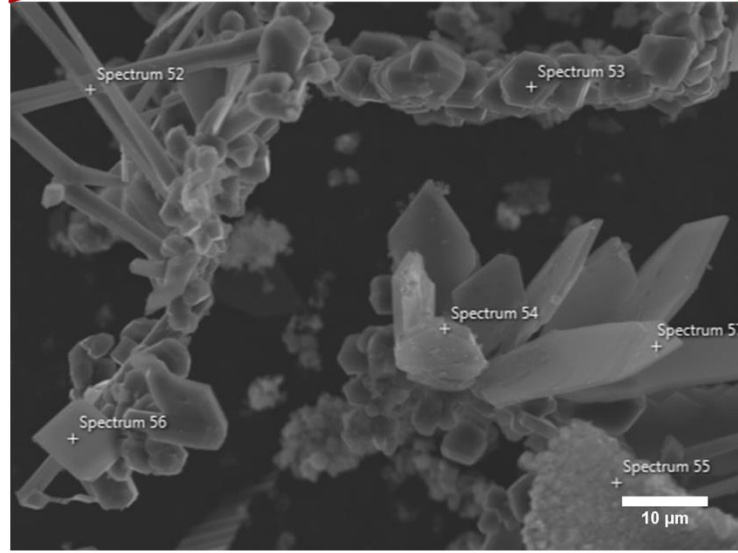


(f)

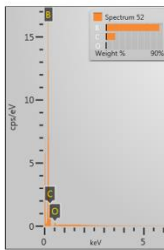
Şekil 3.61 GC2-1500 kodlu numunenin farklı noktalardan ve farklı büyütmelelerde çekilmiş HR-SEM görüntüleri



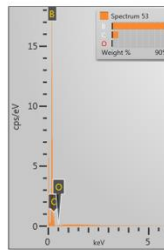
(a)



(b)



(c)



(d)



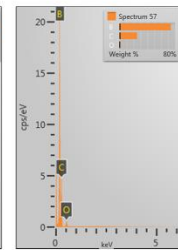
(e)



(f)

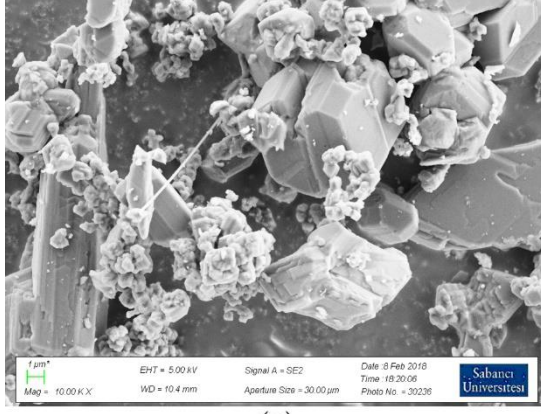


(g)

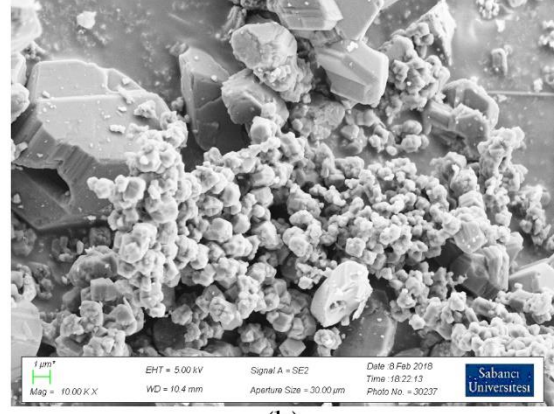


(h)

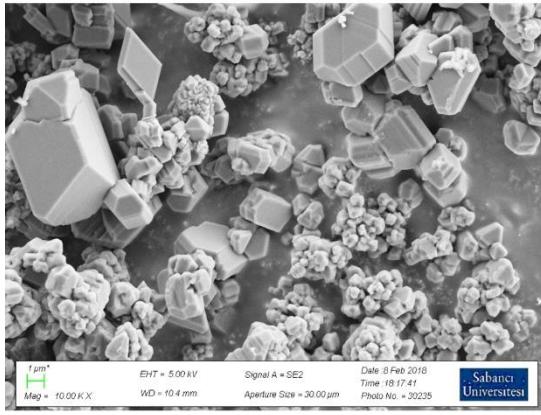
Şekil 3.62 GC2-1500 kodlu numunenin EDX nokta analizi sonuçları



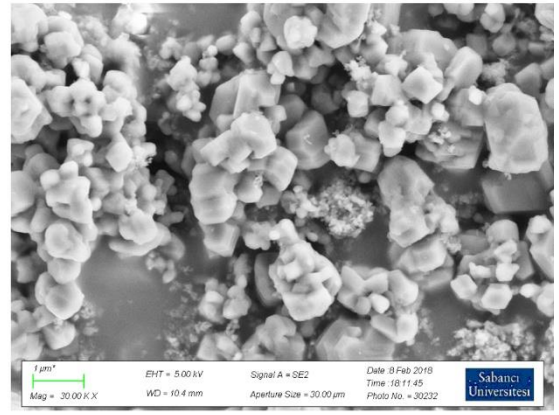
(a)



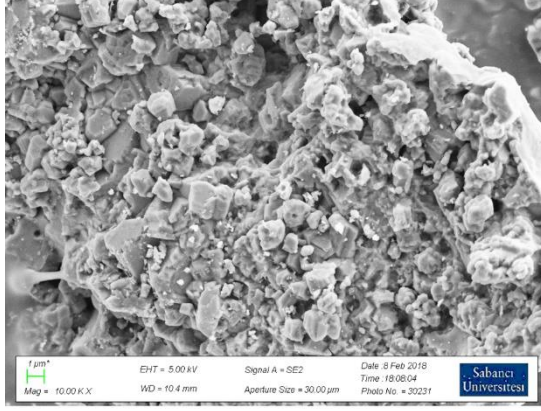
(b)



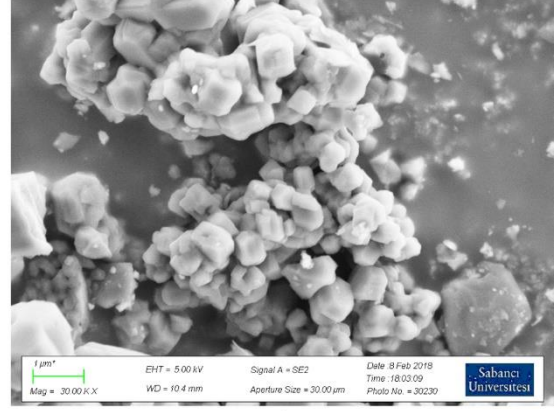
(c)



(d)



(e)

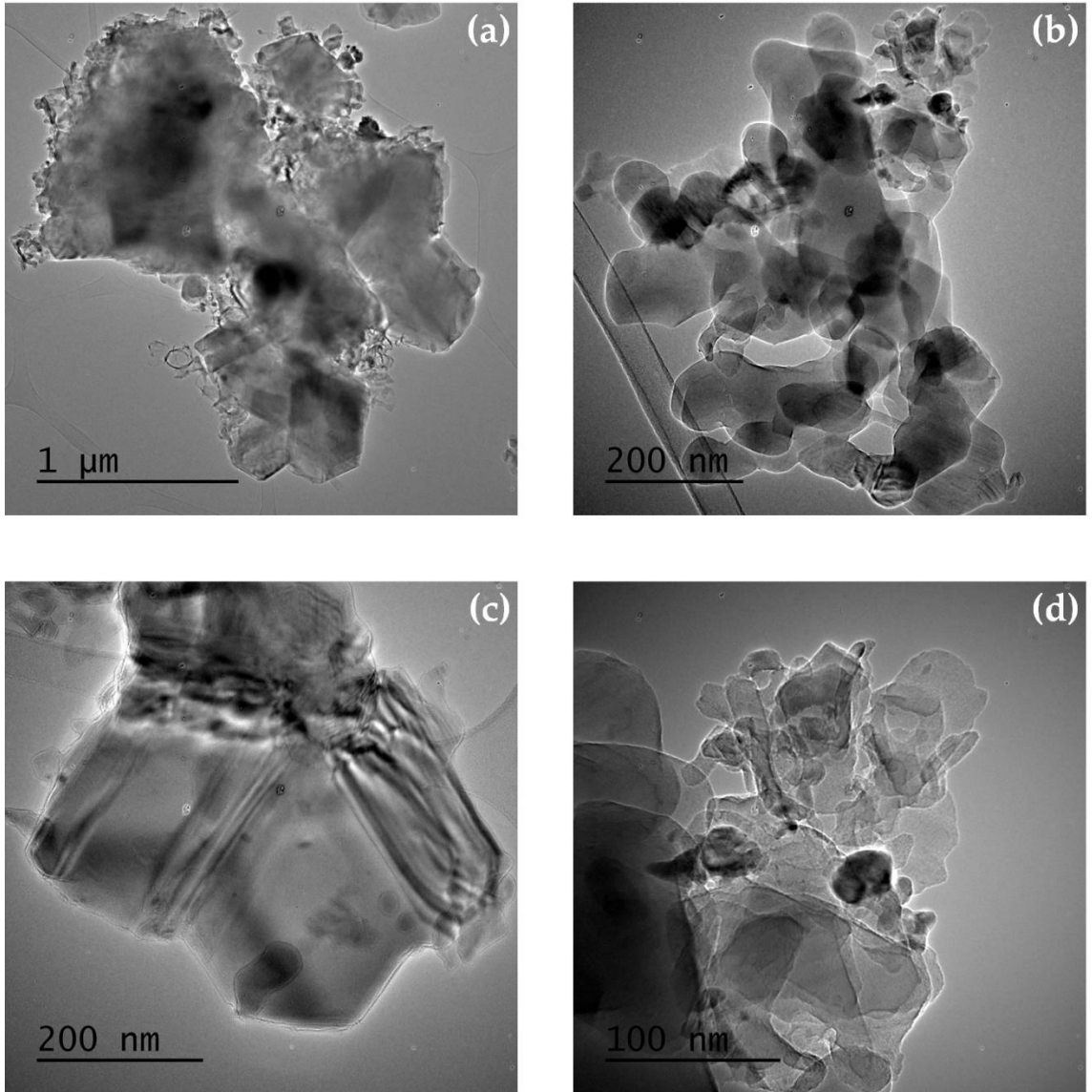


(f)

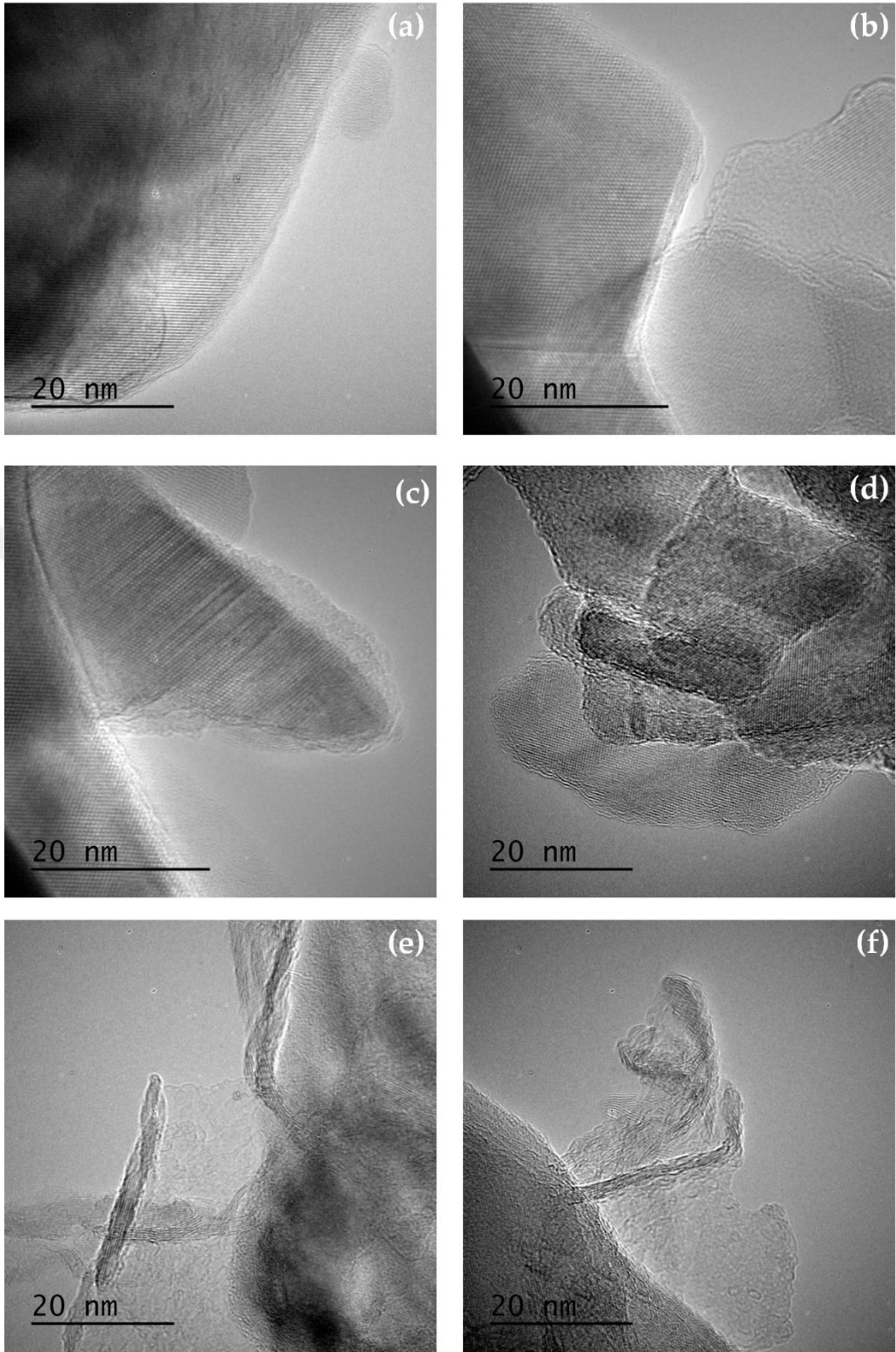
Şekil 3.63 Elementel nano bor katkılı numunelerin SEM görüntüleri (a, b) B10GT25-1500, (c, d) B25GT25-1500, (e, f) B50GT25-1500

Üretilen numunelerin birincil partikül boyutu, morfolojisi ve kristalinitesi geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile karakterize edilmiştir. Isıl işlemi 1500 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiş olan numunelerden GC2-1500, B25GT25-1500 ve B50GT25-1500 kodlu numunelerin TEM analizi için seçilmiştir.

GC2-1500 kodlu numunenin TEM analizi sonuçları sırasıyla Şekil 3.64 ve Şekil 3.65'te yer almaktadır. Görüntüler numunede boyutu yaklaşık 1µm olan çok yüzlü partiküllerin yanı sıra eş-eksenli nano boyutta birincil partiküller bulunduğunu göstermektedir.

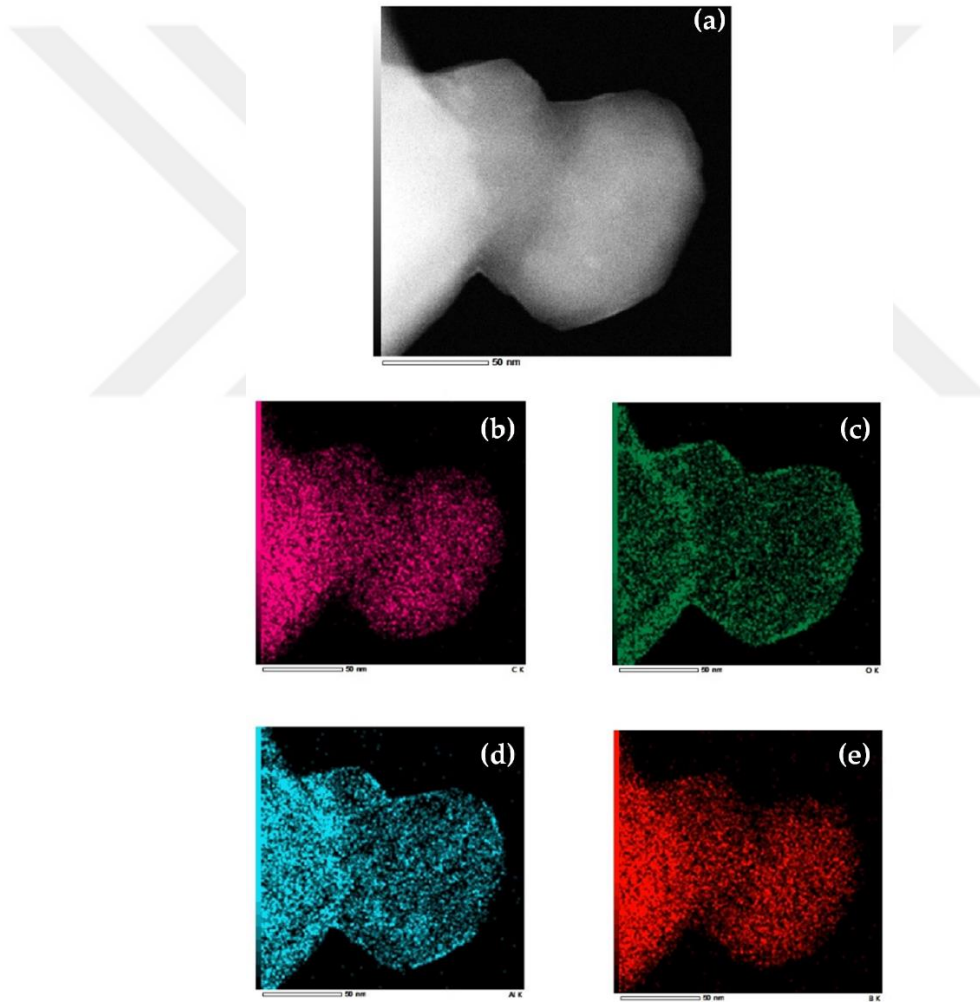


Şekil 3.64 GC2-1500 kodlu numunenin TEM görüntüleri



Şekil 3.65 GC2-1500 kodlu numunenin yüksek çözünürlükte TEM görüntüleri

Numunenin Şekil 3.65'te yer alan yüksek çözünürlükte çekilmiş TEM görüntüleri gözlemlenen bütün partiküllerin yüksek kristaliniteye sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Şekil 3.65-b de görülen çok yüzlü partiküllerde ikizlenmenin mevcut olduğu tespit edilmiştir. Şekil 3.65-c ve d'de yer alan partiküllerde yığın hataları ve dislokasyonlar görülmüştür. Ayrıca partiküllerin yüzeyinde kristalin olmasına rağmen hata yoğunluğunun oldukça yüksek olduğu kalınlığı yaklaşık 5nm'den daha düşük olan bir yüzey tabakası tespit edilmiştir. Bu tabaka bor oksit yüzey tabakası olabilir. Şekil 3.65-e ve f'de tespit edilen tek kristalin çubuksu yapıların, GC2-1500 kodlu numunenin SEM görüntülerinde de görülmüş olan bor karbür nano-kablolar olabileceği düşünülmektedir.

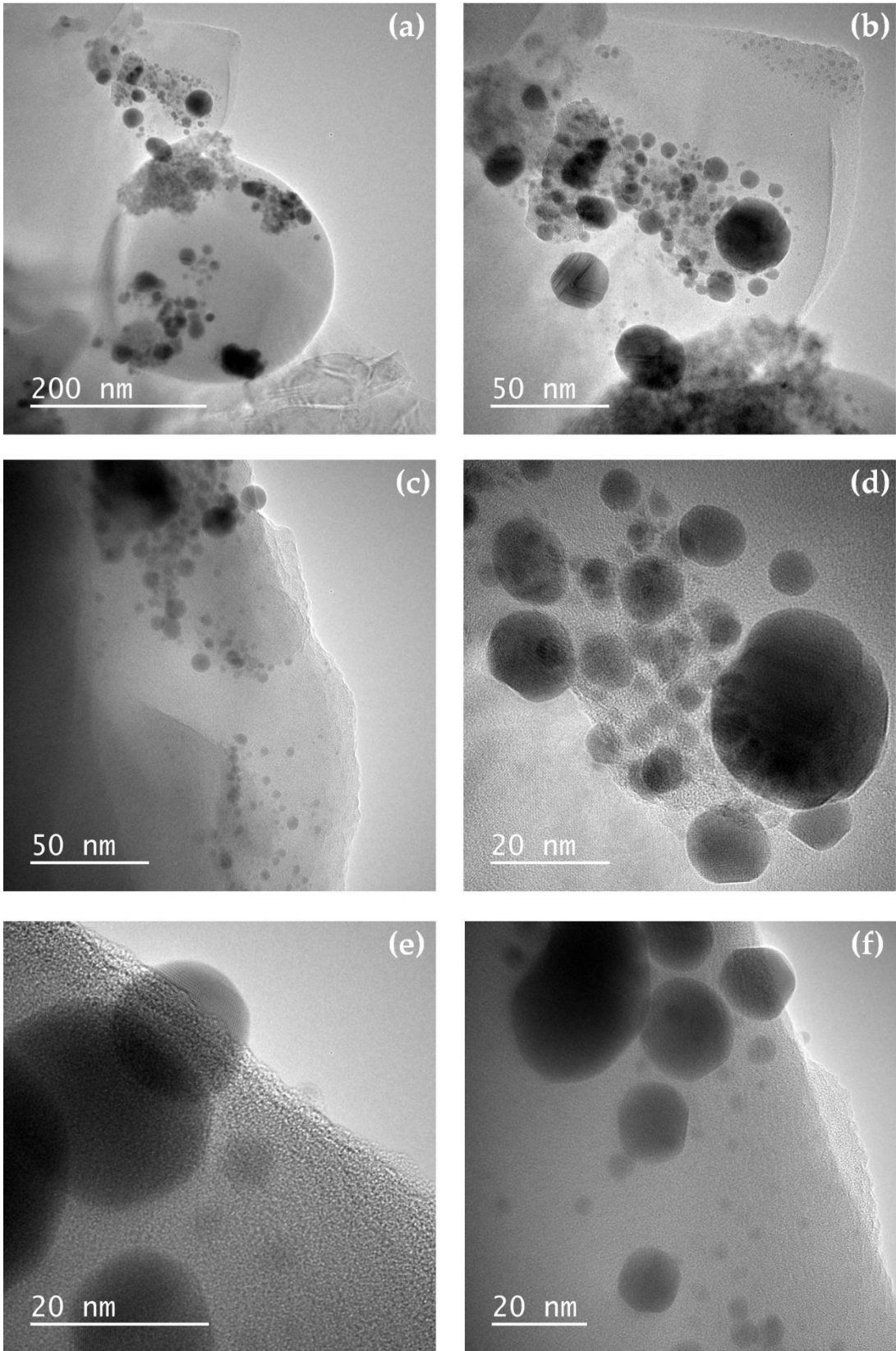


Şekil 3.66 GC2-1500 kodlu numunenin STEM görüntüsü (a) ve STEM-EDX analizi sonuçları karbon (b), oksijen (c), alüminyum (d) ve bor (e)

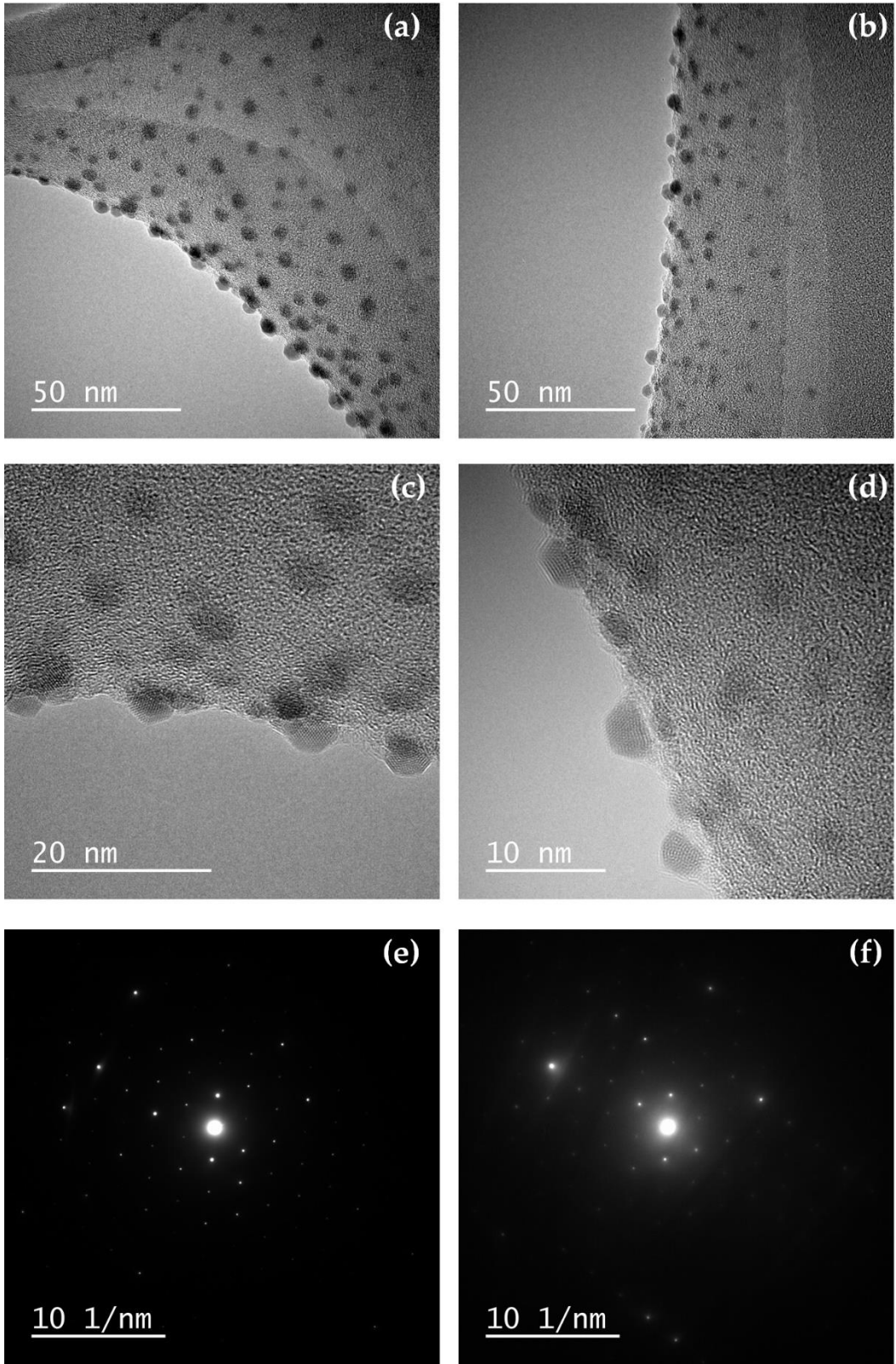
Şekil 3.66'da GC2-1500 kodlu numunenin STEM-EDX analiz sonuçları yer almaktadır. Sonuçlar görüntüdeki partikülün bor karbür olduğunu doğrulamaktadır. STEM-EDX analiz sonuçlarında bor ve karbonun yanı sıra partikül yüzeyinde bor oksit yüzey tabakasının mevcut olduğunu gösteren oksijen de gözlemlenmiştir. İlk üretim tozlara krozedan karışmış olan alüminyum da oldukça belirgin bir şekilde görülmektedir.

B25GT25-1500 kodlu molce %25 elementel nano bor katkılı numunenin TEM görüntüleri Şekil 3.67 ve 3.68'de sunulmuştur. Görüntülerde oldukça çok miktarda küresel morfolojide bor karbür partikül tespit edilmiştir. Bu partiküllerin yarıçapı 200nm ile birkaç nano metre arasında değişim göstermektedir. Şekil 3.67 d-f'de yer alan görüntülerde partiküllerin tamamının kristalin olduğu açıkça görülmektedir. Ortalama çapı yaklaşık 3nm olan partiküllerin yüksek çözünürlükte TEM görüntüleri (Şekil 3.68) partiküllerin yüksek kristaliniteye sahip olduğunu desteklemektedir. Şekil 3.68-e ve f'de yer alan birincil partiküllerin saad desenleri, partiküllerin tek kristal olduğunun göstermektedir.

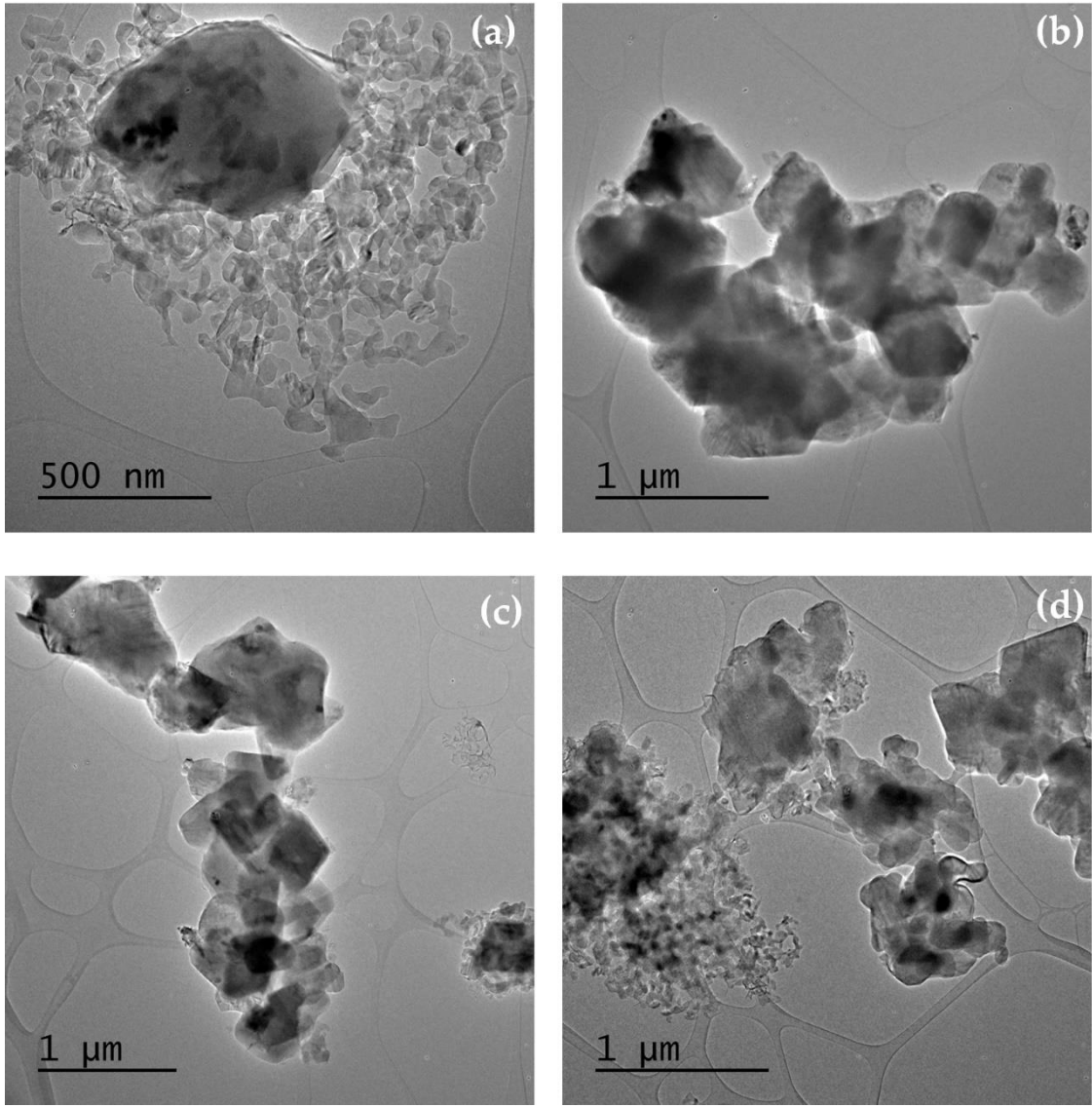
Molce %50 elementel nano bor katkılı B50GT25-1500 kodlu numunenin TEM görüntüleri Şekil 3.69-70'te sunulmuştur. Görüntüler, sentezlenmiş bor karbür tozunun 100 nm'den daha düşük boyuta sahip birincil partikülleri içerdiğini göstermektedir. Tozun hem eş eksenli ve hem de çok yüzlü morfolojide partikülleri içerdiği TEM görüntülerinden tespit edilmiştir. Şekil 3.69 ve 3.70'te görüldüğü gibi çok yüzlü eş-eksenli partiküllerin boyutu küresel olanlara kıyasla daha büyüktür. Birincil partiküller arasındaki boyun oluşumu Şekil 3.70'te yer alan görüntülerden tespit edilmiş ve oklarla işaretlenmiştir. Gözlemlenen boyun oluşumu bu kompozisyon için 1500 °C 5 saat süresi ile uygulanan ısıtıl işlemin sıcaklığının yüksek olduğuna işaret etmektedir. Bu, gözlem XRD analizi sonuçlarıyla da tutarlıdır. Şekil 3.71'de bu numunenin daha yüksek çözünürlüklü TEM görüntüleri yer almaktadır. Bu görüntüler bor karbür partiküllerin yüksek kristaliniteye sahip olduğunu açıkça ortaya koymaktadır. Ayrıca bu görüntüde yüzey hataları, istiflenme kusurları ve dislokasyonların varlığı da tespit edilmiş numaralar ile işaretlenmiştir.



Şekil 3.67 B25GT25-1500 kodlu numunenin TEM görüntüleri

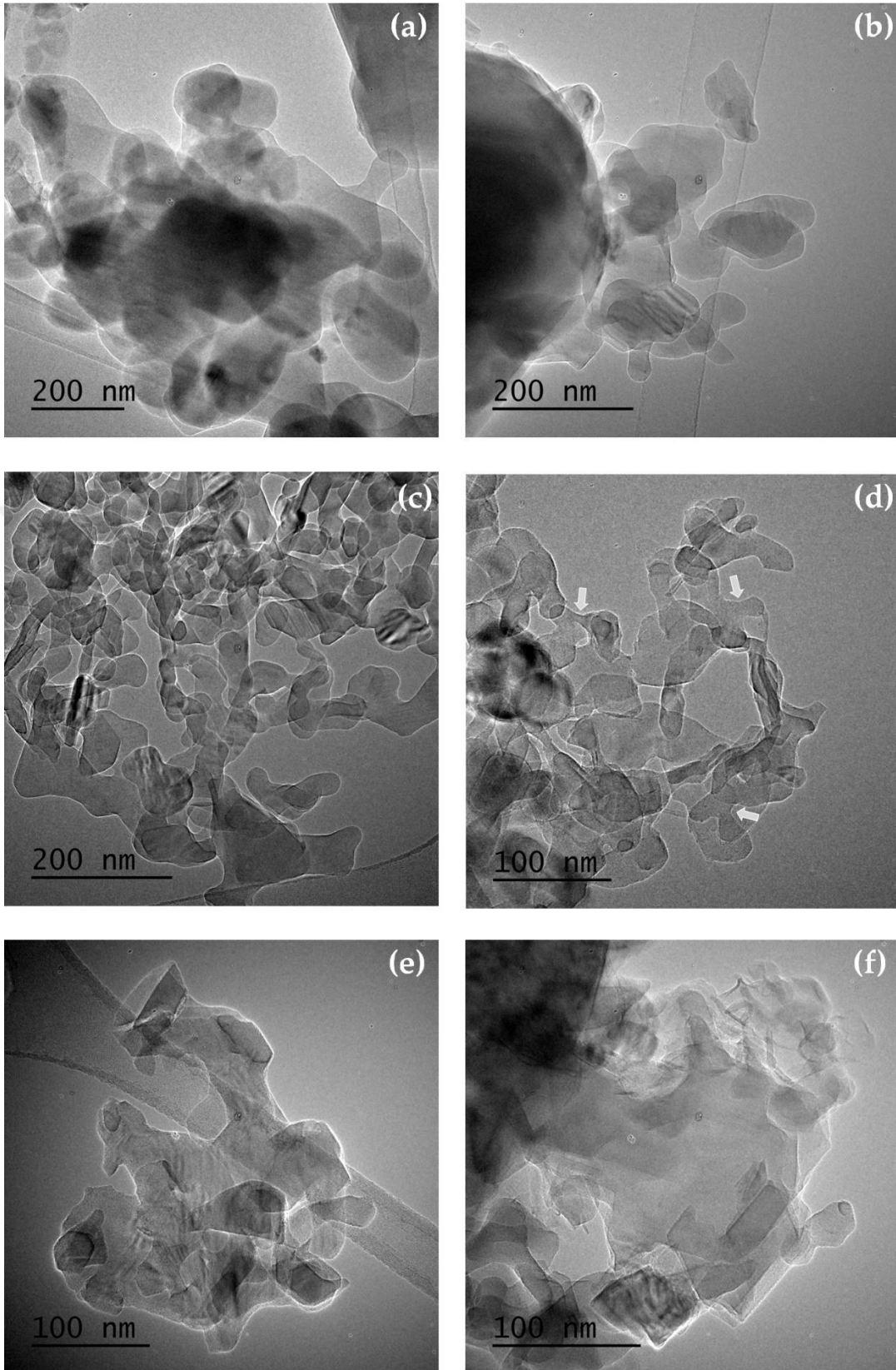


Şekil 3.68 B25GT25-1500 kodlu numunenin yüksek çözünürlükte çekilmiş TEM görüntüleri (a-d) ve saed kırınım desenleri

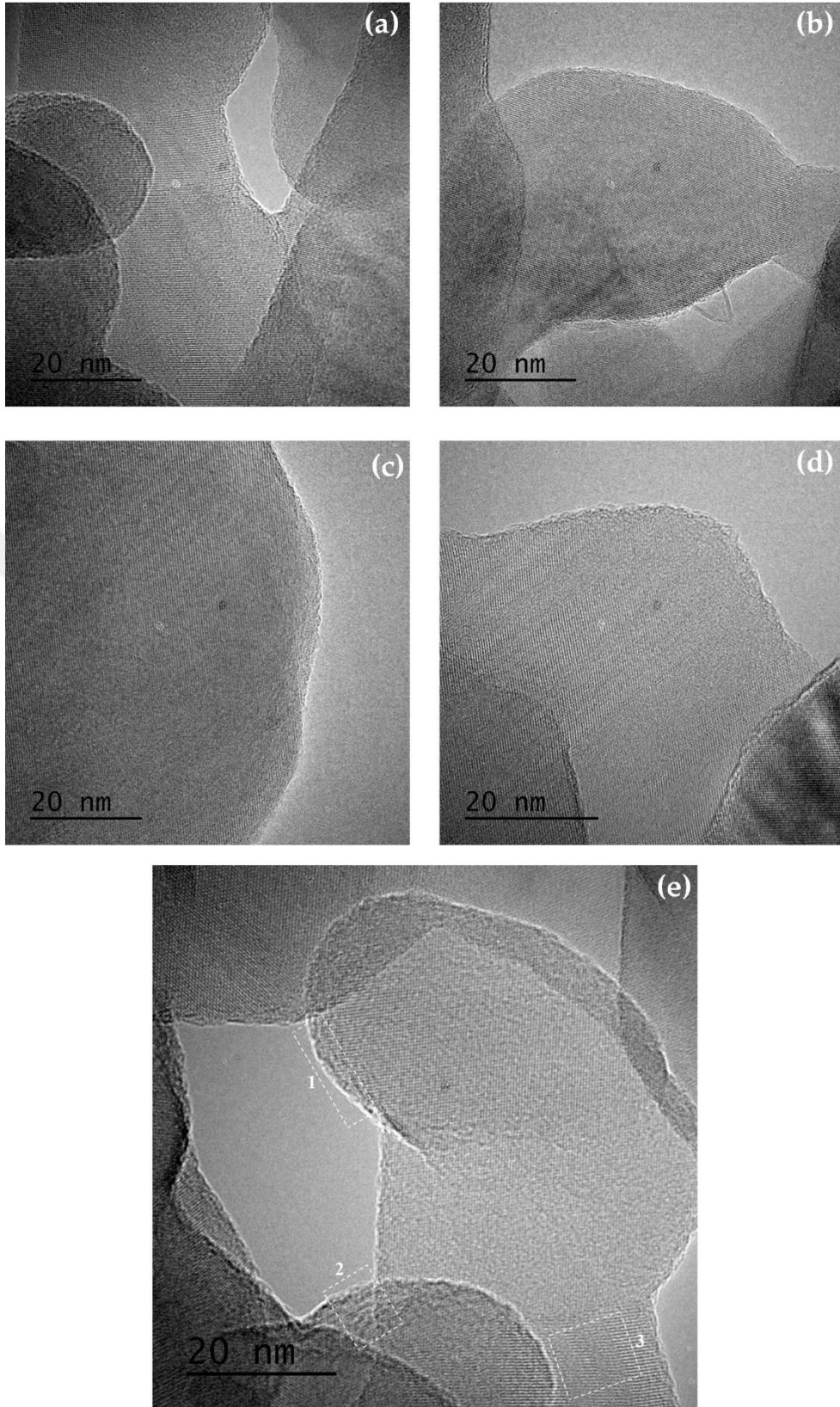


Şekil 3.69 B50GT25-1500 kodlu numunenin TEM görüntüleri

Sonuç olarak 1500°C ısıtma işlem sıcaklığı kullanılarak üretilen numunelerin TEM görüntüleri bor karbür tozların yüksek kristaliniteye sahip olduğunu ve nano boyutta birincil partiküllerin mevcut olduğunu göstermektedir. Birincil partiküllerin hem çok yüzlü-eş eksenli hem de küresel morfolojide oluştuğu görülmüştür. Küresel partiküllerin boyutunun çok yüzlü-eş eksenli olanlara kıyasla daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca numunelerin TEM görüntülerinde de ısıtma işlem esnasında birincil partiküller arası boyun oluşumunun gerçekleşmiş olduğu tespit edilmiştir. Bu bulgu, GC2, B25GT25 ve B50GT25 kodlu kompozisyonlar ile 1500°C sıcaklıktan daha düşük ısıtma işlem sıcaklığı kullanılarak B₄C sentezinin gerçekleştirilebileceğini işaret etmektedir.



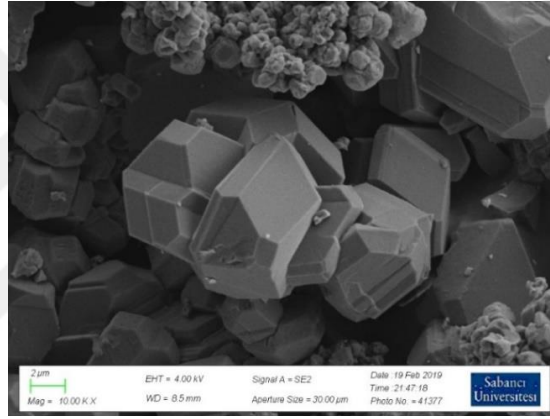
Şekil 3.70 B50GT25-1500 kodlu numunenin TEM görüntüleri



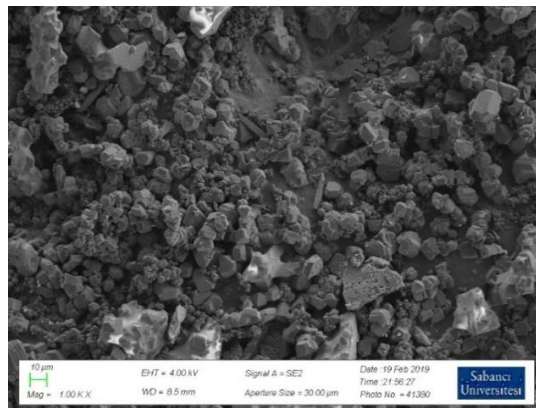
Şekil 3.71 B50GT25-1500 kodlu numunenin yüksek çözünürlükte TEM görüntüleri

3.2.2.2 1400°C sıcaklıkta ısıl işlem uygulanan numunelerin morfoloji analizi

Şekil 3.72 ve 3.73'te sırasıyla GT25-1400 ve GT50-1400 kodlu örneklerin HR-SEM ile elde edilmiş farklı büyütmelerde görüntüleri yer almaktadır. Partikül morfolojileri benzer olmakla beraber GT50-1400 kodlu örnekte plakamsı partiküllerin varlığı tespit edilmiştir. 1500°C sıcaklıkta sentezlenen ürünlerin karakterizasyon çalışmaları sonucunda kompozisyonundaki karboksilik asit miktarındaki artışın plakamsı yapıda B₄C partiküllerinin oluşumunu desteklediği, kıyasla daha yüksek miktarda karboksilik asit içeren kompozisyonlar ile üretilen B₄C tozlarında daha fazla miktarda plakamsı yapıda B₄C partiküllerinin oluştuğu raporlanmıştı. Şekil 3.72 ve 3.73'te yer alan görüntüler de bahsedilen bulguyu destekleyici niteliktedir.

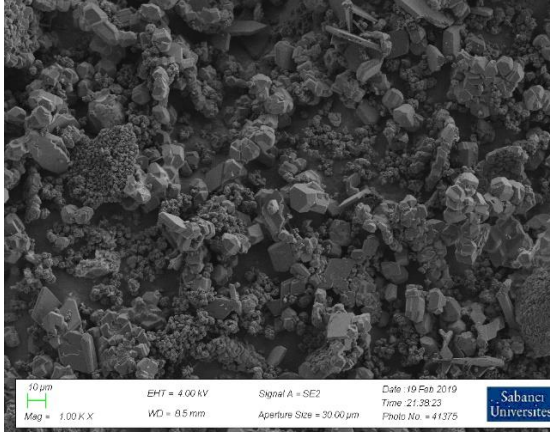


(a)

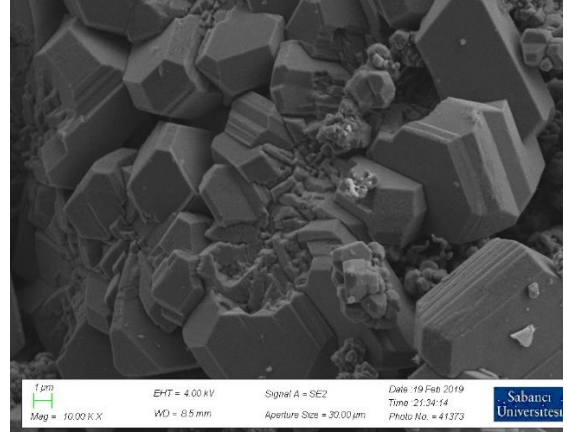


(b)

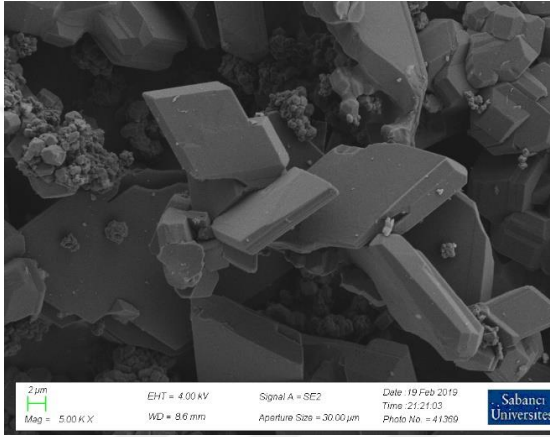
Şekil 3.72 GT25-1400 kodlu numunelerin HR-SEM görüntüleri



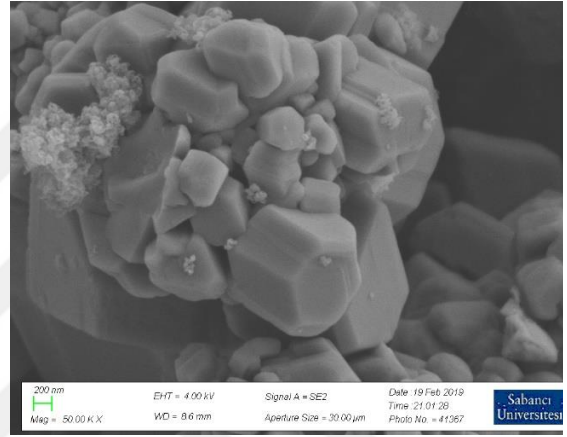
(a)



(b)



(c)

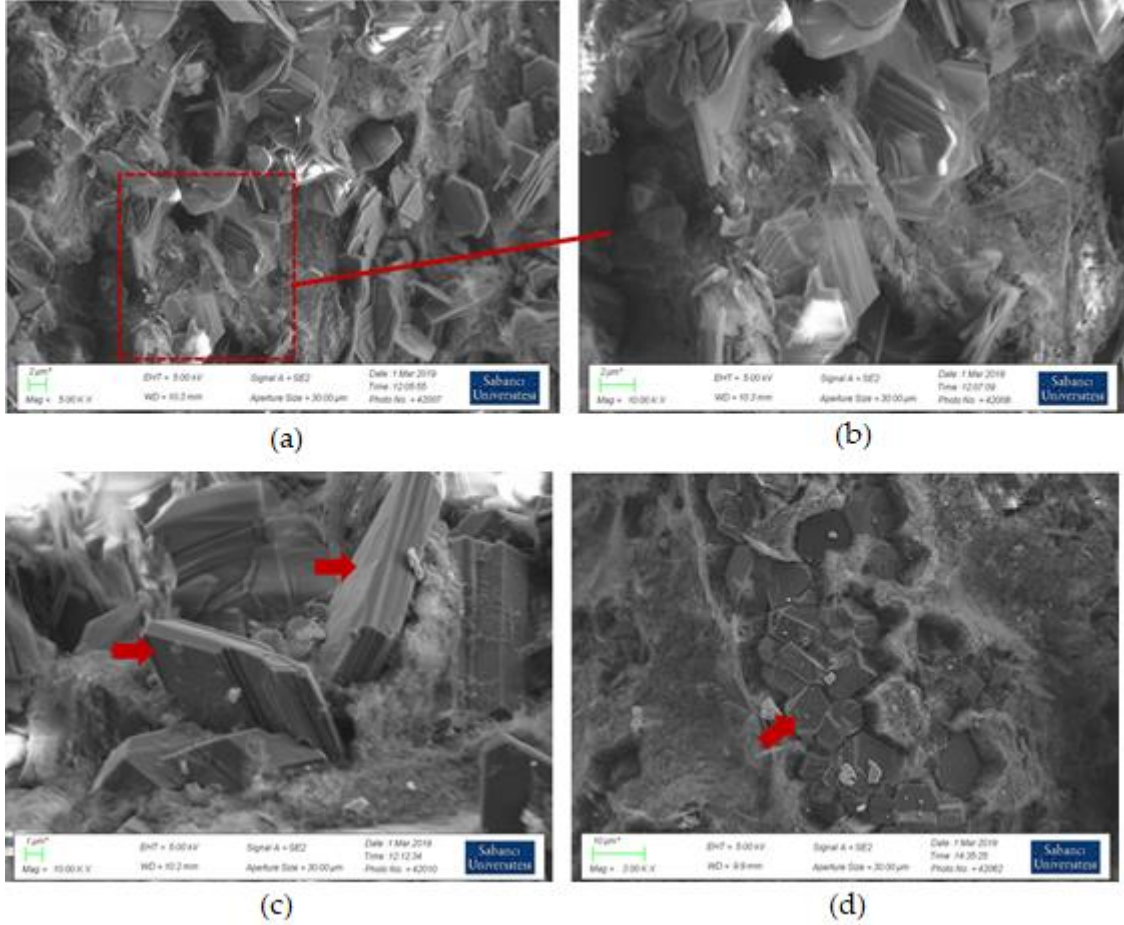


(d)

Şekil 3.73 . GT50-1400 kodlu numunenin HR-SEM görüntüleri

Şekil 3.74'te sitrik asit katkılı GC25-1400 kodlu numunenin farklı büyütme ölçeklerinde çekilmiş HR-SEM görüntüleri yer almaktadır. Görüntüler bor karbür dönüşümünün tamamlanmadığını göstermekte olup bir önceki bölümde rapor edilen XRD analizi sonuçları ile tutarlıdır. Bu numuneden elde edilen görüntüler, sol-jel yöntemi ile sentezlenen öncü maddeden bor karbür oluşumu ve bor karbür partiküllerin morfolojik gelişimi hakkında oldukça önemli ip uçları vermektedir. Görüntülerde ısıtma işlemi esnasında öncü maddenin genel olarak iki farklı morfolojide geliştiği görülmektedir. Süngerimsi poroz yapı ve nano-fiberlerden oluşan lifli yapı. Şekil 3.74-a ve b'de yer alan görüntüler nano fiberlerin çerçeve görevi görerek bor karbür nano plakaların büyümesini desteklediği düşünülmektedir. Nano-plakaların tercihli büyümesi sonucunda bor karbür çubuksu ve plakamsı yapılar oluşmaktadır. Literatürde bor karbür plaka ve nano kayış yapılarının $\{1,-1,-1\}$ düzlemlerinin yanal

büyümesi sonucu oluştuğu bilgisi yer almaktadır [51,52]. Şekil 3.74-c ve d'de öncü madde matrisi içinde gelişen bor karbür plakalar ve eş eksenli polihedral partiküller vurgulanmıştır. Tezin beşinci bölümünde bor karbür partiküllerin büyüme davranışı daha detaylı olarak tartışılmıştır.

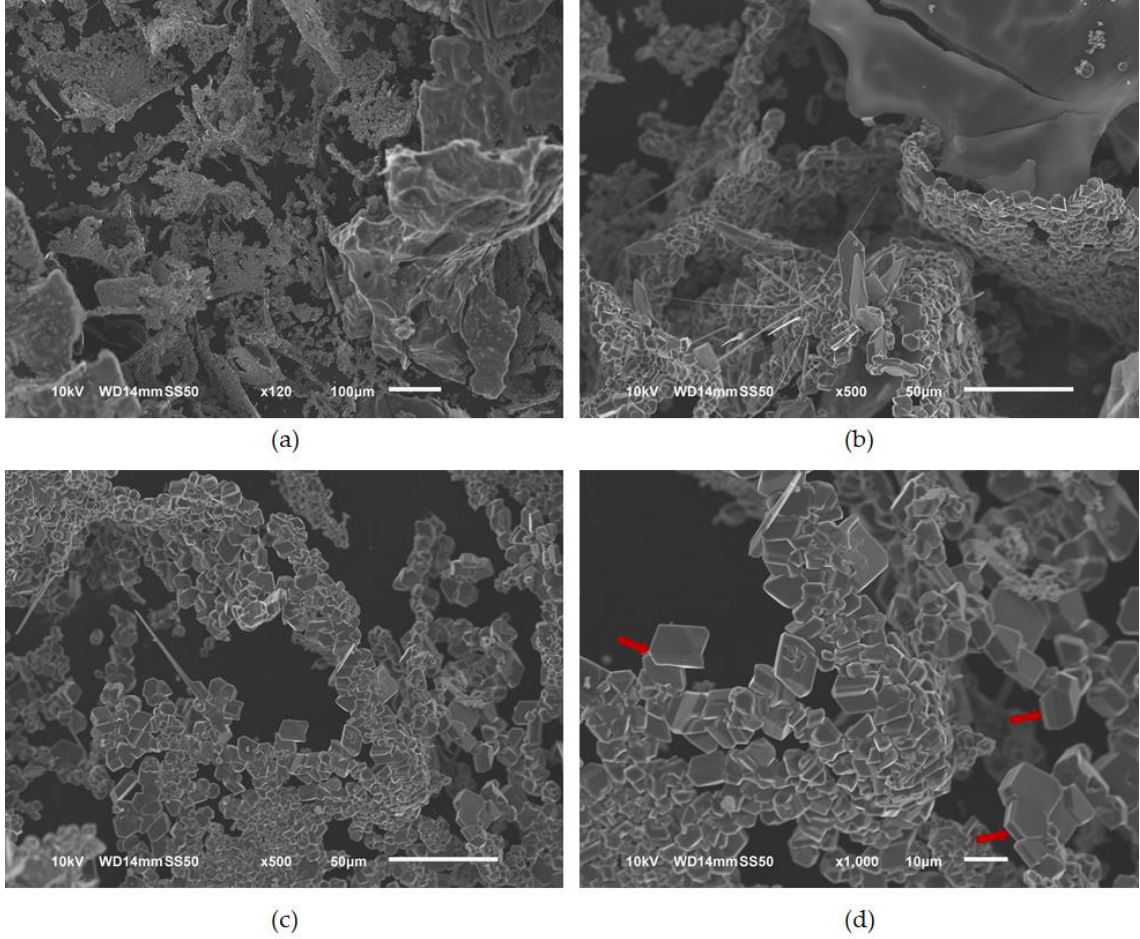


Şekil 3.74 GC25-1400 kodlu numunenin farklı büyütme ölçeklerinde çekilmiş HR-SEM görüntüleri

Birden fazla karboksilik asit içeren kompleks kompozisyonlar ile 1400°C ısıtma işlemi sıcaklığında üretilen tozların morfolojik yapıları SEM ve EDX analizleri ile incelenmiştir.

GT12.5C12.5-1400 kodlu numunenin SEM görüntüleri Şekil 3.75'te yer almaktadır. Görüntülerde öncü maddenin büyük kısmının 1400°C sıcaklıkta gerçekleştirilen ısıtma işlemi sonucunda bor karbürü döndüğü, fakat dönüşümün tamamlanmadığı bir miktar öncü maddenin yapıda ısıtma işlemi sonrasında mevcut olduğu görülmektedir (Şekil 3.75-a ve b). Görüntülerde bor karbür partiküllerin yoğunluğunun çok yüz-

eş eksenli morfolojide büyüdüğü, fakat numunede kemer ve fiber yapıda bor karbür partiküllerinin de mevcut olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca **Şekil 3.75-d'**de yer alan görüntüde çok yüzlü-eş eksenli partiküllerin büyümesi esnasında sıklıkla görülebilen ikizlenme gözlemlenmiş ve görüntü üzerinde oklar ile vurgulanmıştır.



Şekil 3.75 GT12.5C12.5-1400 kodlu numunenin SEM görüntüleri

Birden fazla karboksilik asidin yanı sıra elementel bor katkısı da içeren kompozisyonların 1400°C ısıtma işlemi sonucu bor karbür dönüşümünün yüksek gerçekleştiği tespit edilen numunelerin SEM ve SEM-EDX analizleri gerçekleştirilmiş, sonuçları Şekil 3.76-3.82'de sunulmuştur.

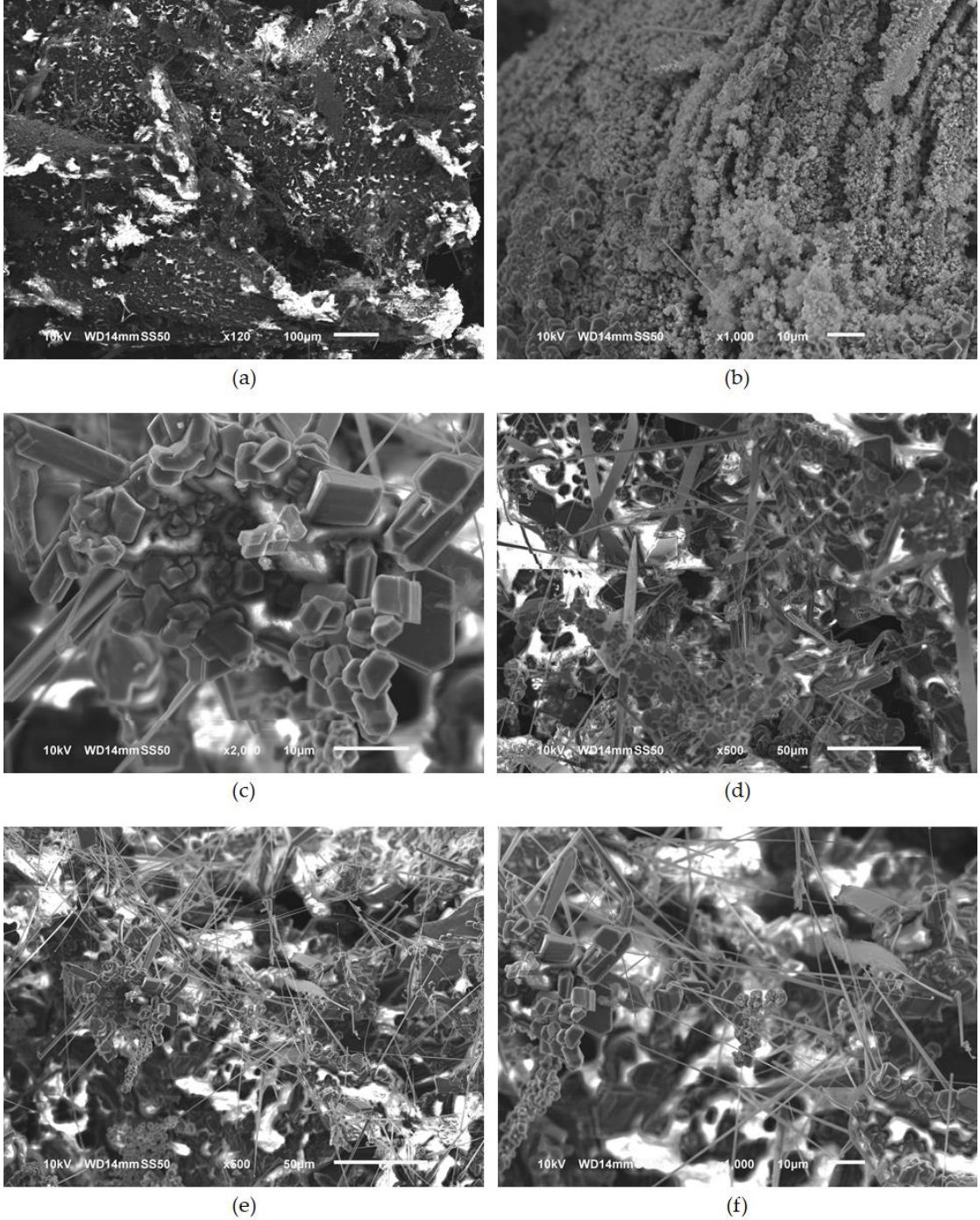
Sonuçlar genel olarak değerlendirildiğinde, kompleks kompozisyonlar ile sentezlenen bor karbür tozların yüksek morfolojik çeşitliliğe sahip olduğu tespit edilmiştir. Numunelerin farklı bölgelerinden alınan görüntüler morfolojik çeşitliliği açıkça ortaya koymaktadır.

Morfolojik çeşitliliğin en dramatik gerçekleştiği numunelerden biri olan B5GT12.5C12.5-1400 kodlu numunenin SEM görüntüleri Şekil 3.76'da yer almaktadır. Görüntülerde bu kompozisyonun 1400°C sıcaklıkta ısıtılması sonucu bor karbür dönüşümünün tamamlanmadığı görülmektedir. Koyu siyah renkli boyutları 100µm'den daha büyük olan taneler dönüşümü tamamlanmamış öncü madde partikülleridir (Şekil 3.76-a). Görüntülerdeki parlak beyaz renkli bölgeler en yüksek atomik ağırlığa sahip bor oksitçe zengin bölgelerdir. Numunede mevcut bor karbür partiküllerin morfolojileri incelendiğinde; boyutu mikron altı olan eş-eksenli/küresel bor karbür partiküllerin (Şekil 3.76-b), çok yüzlü-eş eksenli (Şekil 3.76-c), çubuksu (Şekil 3.76-c-f), plakamsı (Şekil 3.76-c ve d), kemer-benzeri (Şekil 3.76-d-f) ve fiber (Şekil 3.76-e ve f) yapıların tek bir numunede tespit edilmiş olması oldukça ilgi uyandırıcıdır. Gözlemlenen bu morfolojik çeşitliliğin nedenleri ve bor karbür partiküllerin morfolojik gelişim mekanizmaları tezin beşinci bölümünde detaylı olarak tartışılmıştır. Şekil 3.77'de B5GT12.5C12.5-1400 kodlu numunenin SEM-EDX nokta analizi sonuçları yer almaktadır. Sonuçlar farklı morfolojilere sahip tüm partiküllerin bor karbür olduğunu göstermektedir.

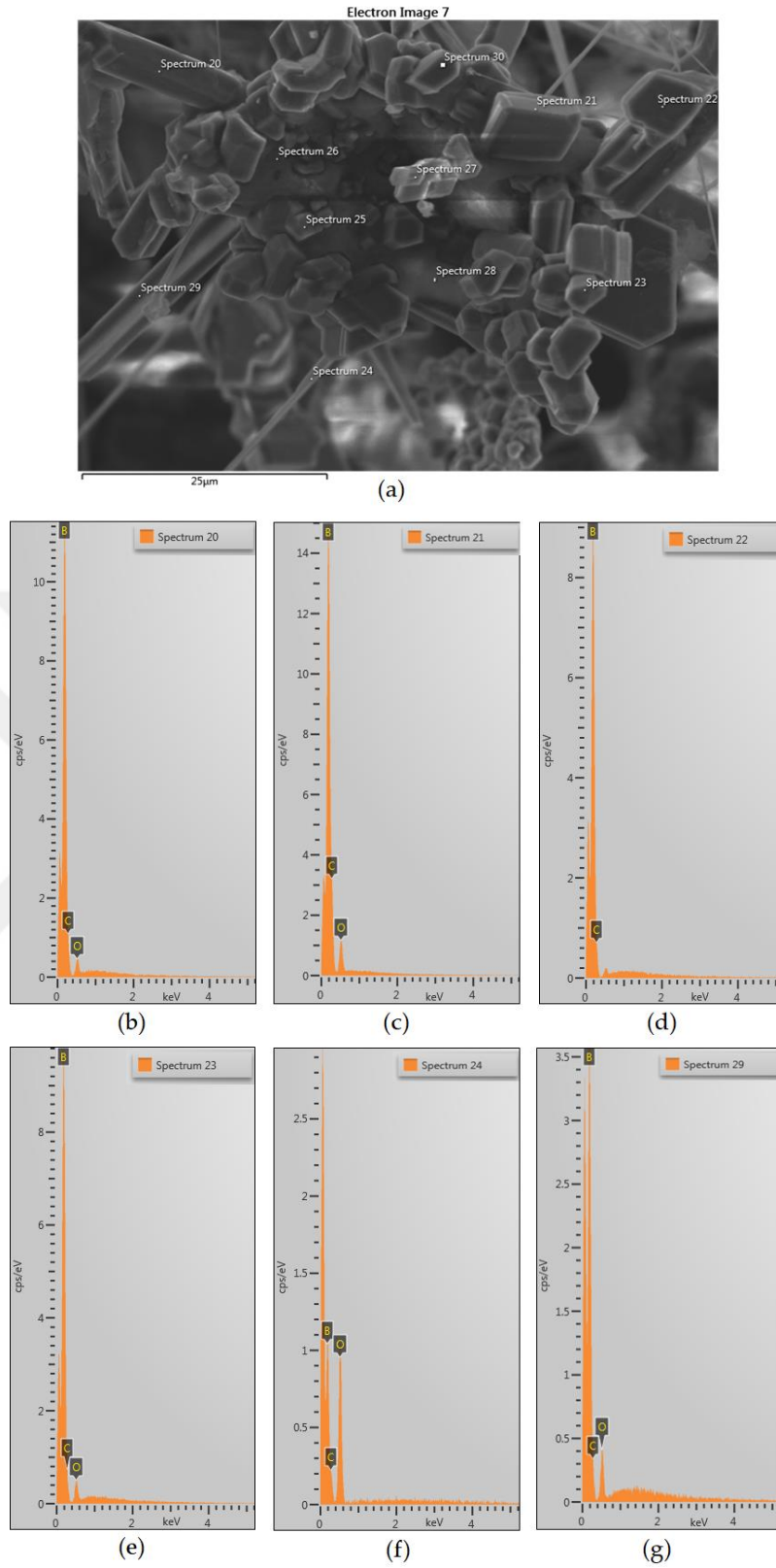
B5GT25C25-1400 kodlu numunede bor karbür partiküllerin çoğunlukla çok yüzlü-eş eksenli morfolojiye sahip olduğu Şekil 3.78'de yer alan SEM görüntülerinde görülmektedir. Numunede bir önceki örnekte olduğu gibi mikron altı/nano boyutlu partiküllerin yanı sıra birkaç mikron çapında daha büyük partiküllerin oluşmuş olduğu görülmüştür (Şekil 3.78-a ve b). Çok yüzlü-eş eksenli bor karbür partiküllerinin öncü madde matrisi içinde oluştuğunu ve öncü maddeyi tüketerek büyüdüğünü açıkça gösteren görüntüler Şekil 3.78-c ve d'de yer almaktadır. Öncü maddenin tamamen tüketilmesi sonucu ortaya çıkan öncü madde partikül boyutuna yakın büyüklükteki bor karbür birincil partiküllerinden oluşmuş topaklar Şekil 3.78-e ve f'de görülmektedir.

Şekil 3.79'da B5GT25C25-1400 kodlu numunenin Şekil 3.78-d'de yer alan görüntüsünün SEM-EDX analiz sonuçları sunulmuştur. Görüntüde 1 ile işaretlenen bölge yüksek miktarda karbon içeren (spectrum 44, Şekil 3.79-d) ısıtılma sonucunda dönüşümü tamamlanmamış olan öncü maddeye aittir. 1400 °C sıcaklıkla gerçekleştirilen ısıtılma esnasında öncü maddenin tüketilerek bor karbür

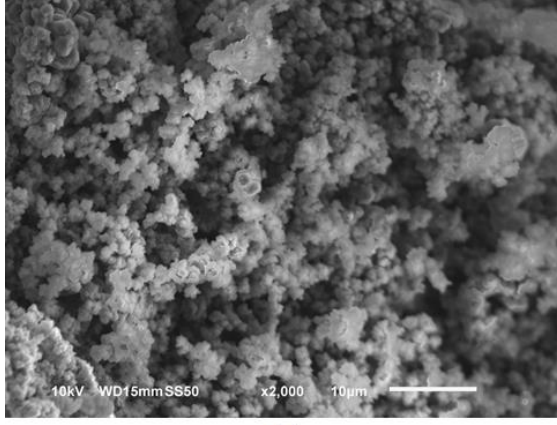
dönüşümünün gerçekleştiği, bor karbür çekirdeklerinin oluşmaya başladığı bölgeler 2 ile işaretlenmiştir. 3 ile işaretlenen bölgede ise öncü maddenin tamamen tükenmiş olduğu ve bor karbür dönüşümünün tamamlandığı görülmektedir (spectrum 42- Şekil 3.79-b).



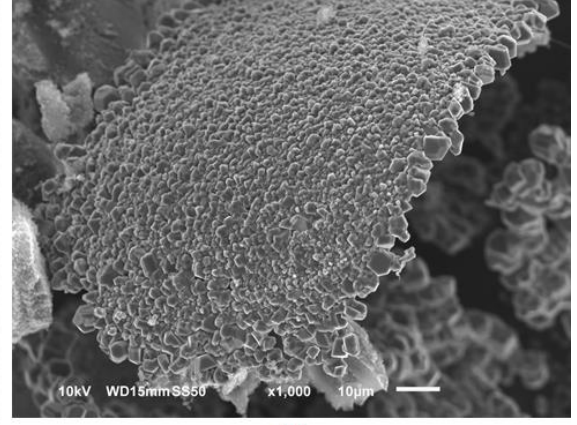
Şekil 3.76 B5GT12.5C12.5-1400 kodlu numunenin SEM görüntüleri



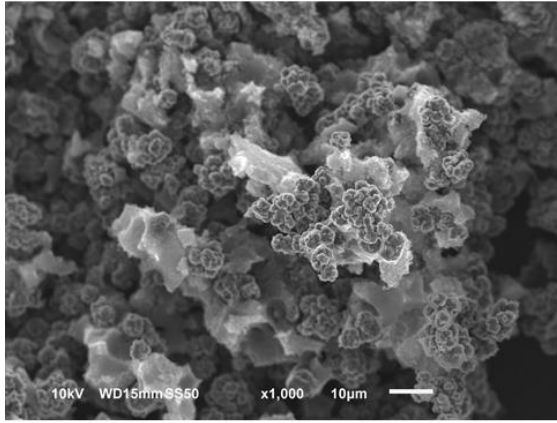
Şekil 3.77 B5GT12.5C12.5-1400 kodlu numunenin SEM görüntüsü ve EDX analiz sonuçları: SEM görüntüsü (a), Spektrum 20 (b), Spektrum 21 (c), Spektrum 22 (d), Spektrum 23 (e), Spektrum 24 (f), Spektrum 29 (g)



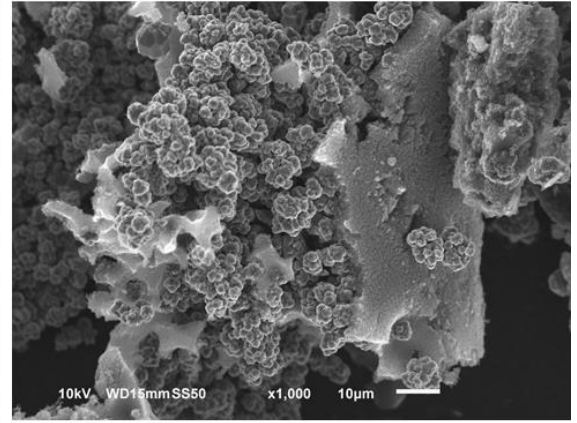
(a)



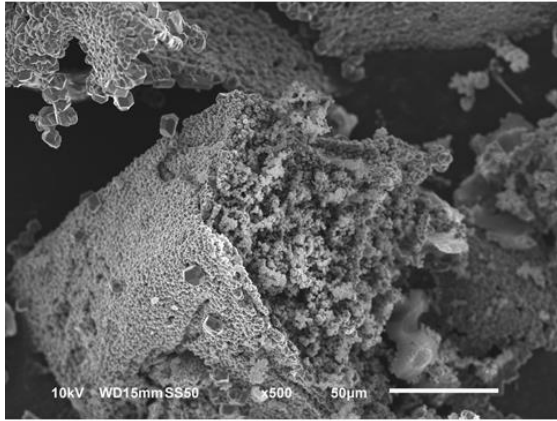
(b)



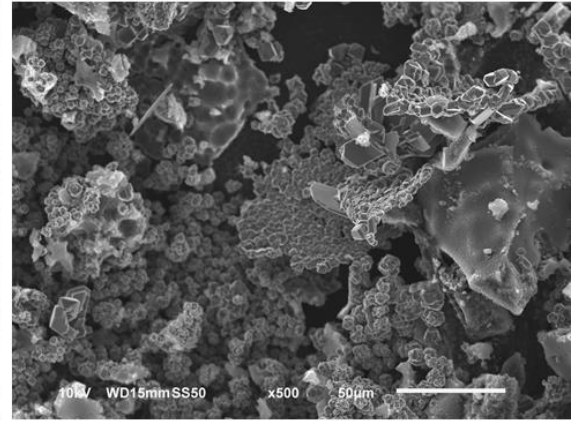
(c)



(d)

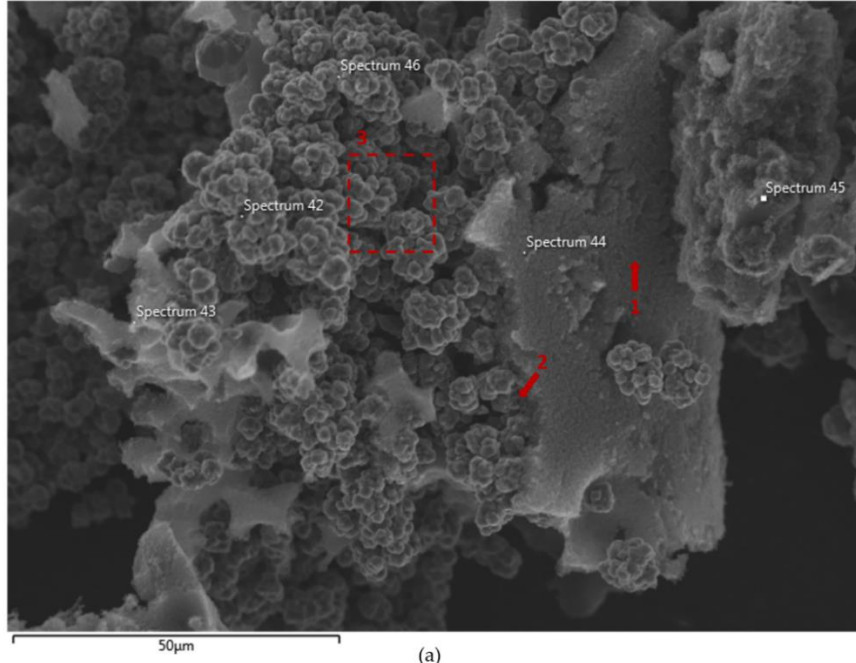


(e)

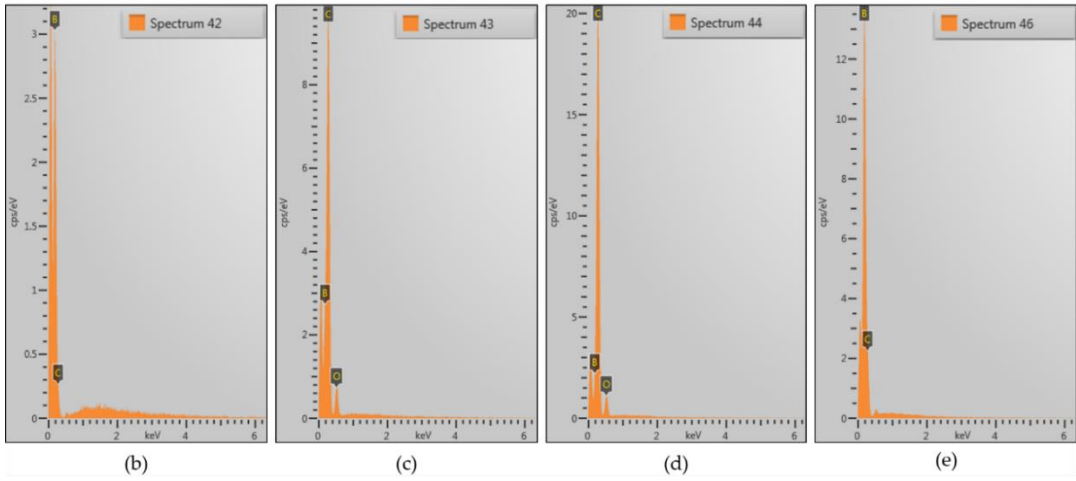


(f)

Şekil 3.78 B5GT25C25-1400 kodlu numunenin SEM görüntüleri

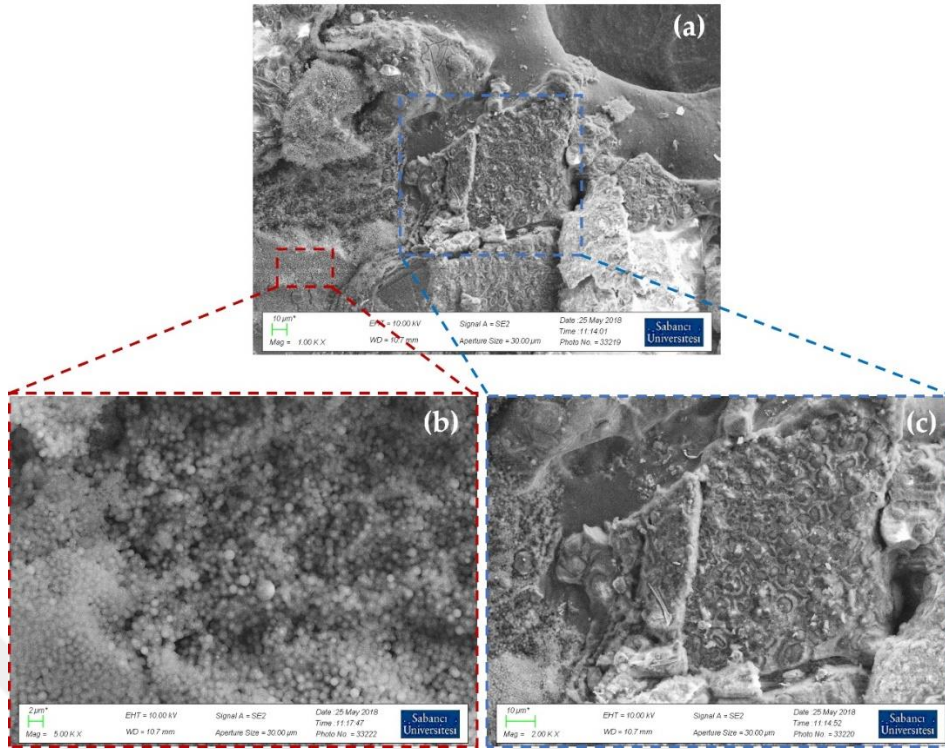


(a)

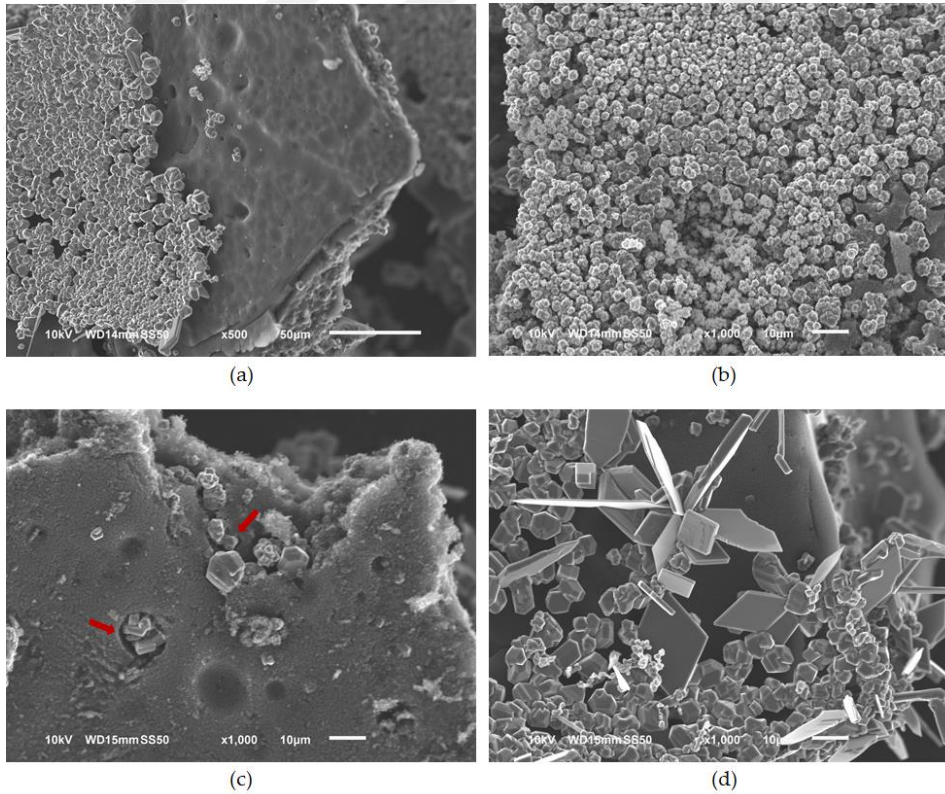


Şekil 3.79 B5GT25C25-1400 kodlu numunenin SEM görüntüsü ve EDX analiz sonuçları: SEM görüntüsü (a), Spektrum 42 (b), Spektrum 43 (c), Spektrum 44 (d) ve Spektrum 45 (e)

Çözücü olarak gliserinin yanı sıra kompozisyona etilen glikol eklenerek hazırlanan GT10C10E10-1400 kodlu numunenin SEM görüntüleri Şekil 3.80’de yer almaktadır. Görüntülerde çok yüzlü-eş eksenli partiküllerin öncü madde matrisi içerisinde geliştiği bölge mavi kare ile vurgulanmıştır. Bu bölgenin daha yüksek büyütmedeki SEM görüntüsü Şekil 3.80-c’de sunulmuştur. Diğer numunelere kıyasla daha yüksek miktarda dönüşümü tamamlanmamış öncü maddenin görüntüde tespit edilmiş olması XRD sonuçları ile tutarlıdır.



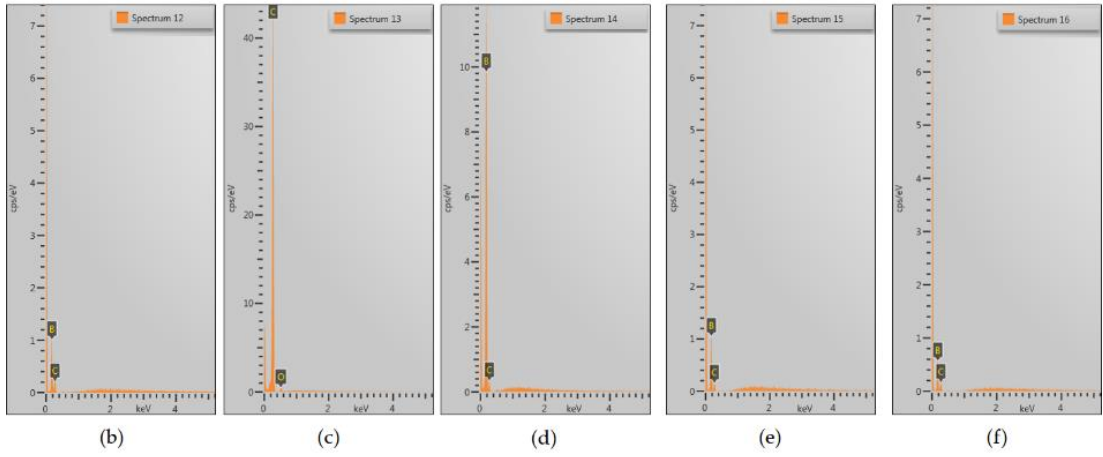
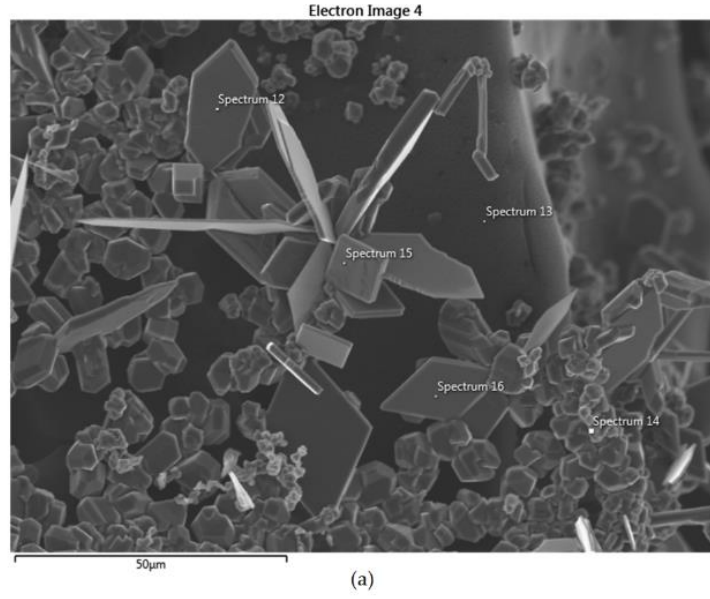
Şekil 3.80 GT10C10E10-1400 kodlu numunenin SEM görüntüleri



Şekil 3.81 B10GT25C25-1400 kodlu numunenin SEM görüntüleri

Kompozisyon karbon içeriği bakımından oldukça zengin olduğu için 1400 °C sıcaklıkta ısıtılmanın tam dönüşüme yetmemiş olması beklenen bir sonuçtur. Ayrıca, görüntülerde diğer numunelerden farklı olarak, oldukça çok miktarda mikron altı boyutta küresel partiküllerin olduğu tespit edilmiş ve kırmızı kare ile işaretlenmiştir. Bu bölgenin daha yüksek büyütmedeki SEM görüntüsü Şekil 3.80-b'de sunulmuştur. Diğer tüm numunelerin TEM görüntülerinde nano boyutlu küresel bor karbür partiküllerin varlığı gözlemlenmiş olsa da diğer numunelerin hiçbirinde bu kadar muntazam küresel yapıya sahip partiküllerin oluşumunun görülmemiş olması kompozisyonda ek çözücü olarak kullanılan etilen glikol 'ün etkisi ile bu partiküllerin oluştuğuna işaret etmektedir.

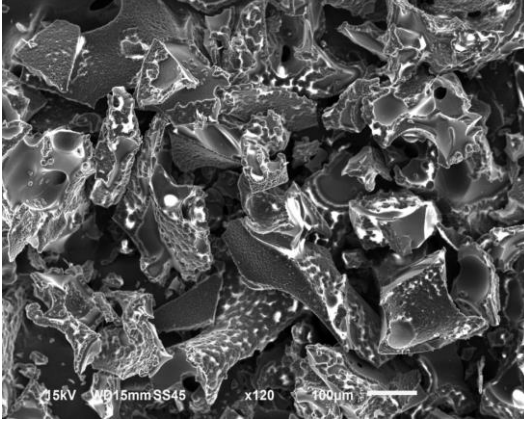
B10GT25C25-1400 kodlu numunenin Şekil 3.81'de yer alan farklı bölgelerinden çekilmiş SEM görüntüleri 1400 °C sıcaklıkta ısıtılma işlemi görmüş diğer numunelerin görüntüleri ile benzer özellikler içermektedir. Numunedeki partiküllerin genel morfolojisi çok yüzlü-eş eksenlidir. Bu partiküllerin yine öncü madde matrisi içerisinde öncü maddeyi tüketerek geliştiğini destekleyen görüntüler elde edilmiştir. Öncü madde içerisinde büyüdüğü açıkça görülen bor karbür partikülleri Şekil 3.81-c'de oklar ile vurgulanmıştır. Şekil 3.81-d'de yer alan görüntüde bor karbür rombohedral plakaların oluşumu dikkat çekicidir. Bor karbür plakaların ve çok-yüzlü eş eksenli partiküllerin SEM-EDX nokta analizi sonuçları Şekil 3.82'de yer almaktadır. Sonuçlar tüm partiküllerin bor karbür olduğunu göstermektedir. Bor karbon ve oksijen haricinde başka bir elemente ait EDX sinyali tespit edilmemiştir. Alüminyum oksit krozede gerçekleştirilen ilk seri numuneler hariç diğer tüm numunelerin SEM-EDX ve STEM-EDX sonuçlarında numunelerde başka bir elementin varlığını gösteren EDX sinyali tespit edilmemiştir. Dolayısı ile bor karbür tozların yüksek saflıkta üretilmediğinin bir göstergesidir. Bu deneysel verilerin işaret etmekte olduğu çok daha ilgi uyandırıcı nokta ise rombohedral plaka, kemerbenzeri, çubuk ve fiber yapılar gibi tercihli yönelim ile büyümüş partiküllerin sol-jel sentezi ile katalizör kullanılmadan polimerik öncülerden elde edilebileceğidir. Tezin 5. bölümünde bor karbür partiküllerin kontrollü morfoloji ile sentezi ve farklı morfolojilerdeki bor karbür partiküllerin olası büyüme mekanizmaları ayrıntılı olarak tartışılmıştır.



Şekil 3.82 B10GT25C25-1400 kodlu numunenin SEM görüntüsü ve EDX analiz sonuçları: SEM görüntüsü (a), Spektrum 12 (b), Spektrum 13 (c), Spektrum 14 (d), Spektrum 15 (e), Spektrum 16 (f)

3.2.2.3 1300°C sıcaklıkta ısıtıl işlem uygulanan numunelerin morfoloji analizi

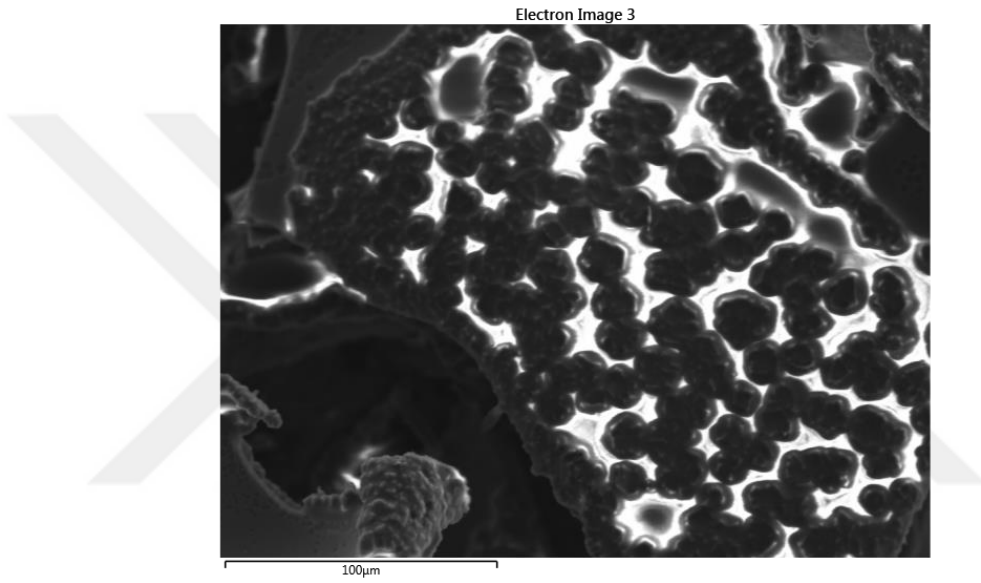
Şekil 3.83'te ısıtıl işlemi 1300 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiş olan, molce %25 tartarik asit katkı, GT3-1300 kodlu numunenin SEM, HR-SEM ve EDX analizi sonuçları yer almaktadır. Görüntüler incelendiğinde aynı numunenin XRD analizi sonucunu destekler nitelikte bulgular ile karşılaşılmaktadır. 1300 °C sıcaklıkta 5 saat süre boyunca uygulanan ısıtıl işlem B₄C dönüşümünün tamamlanması için yeterli olmamıştır.



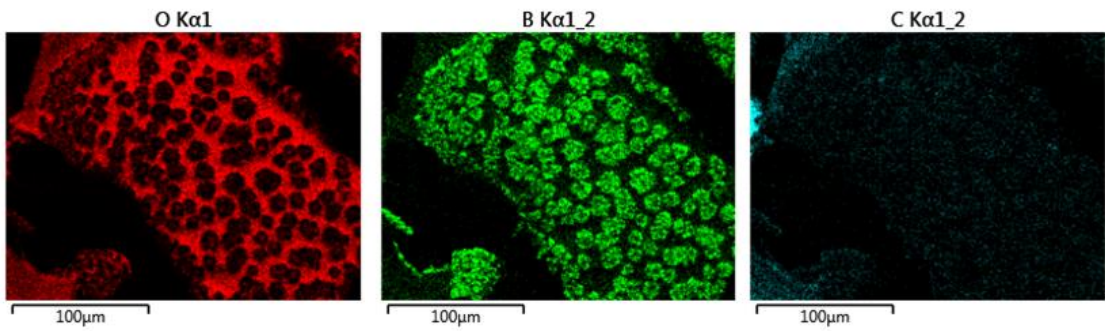
(a)



(b)



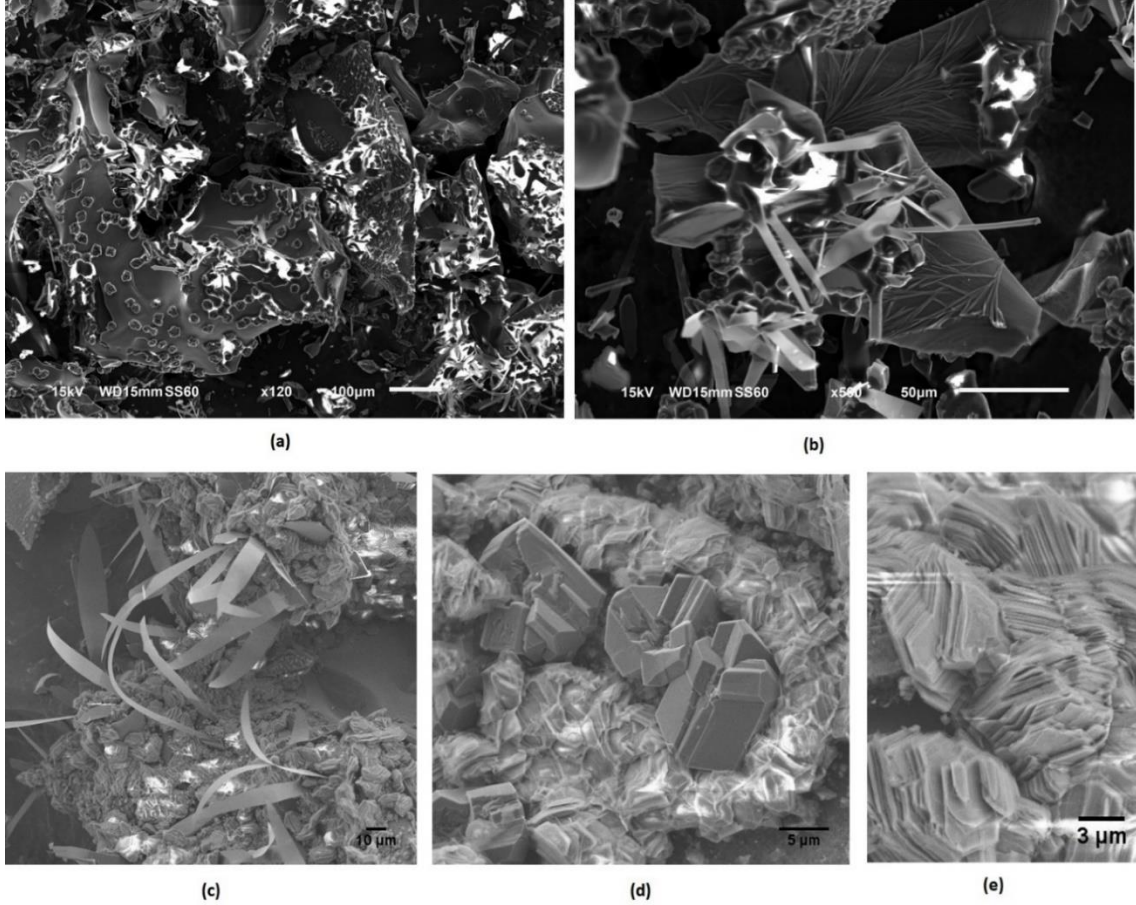
(c)



(d)

Şekil 3.83 GT3-1300 kodlu numunenin (a) x120 büyütmede çekilen SEM, (b) 5.00KX büyütmede çekilen HR-SEM görüntüleri ve (c) EDX haritalama analizinin gerçekleştirildiği bölge ve (d) EDX haritalama sonuçları

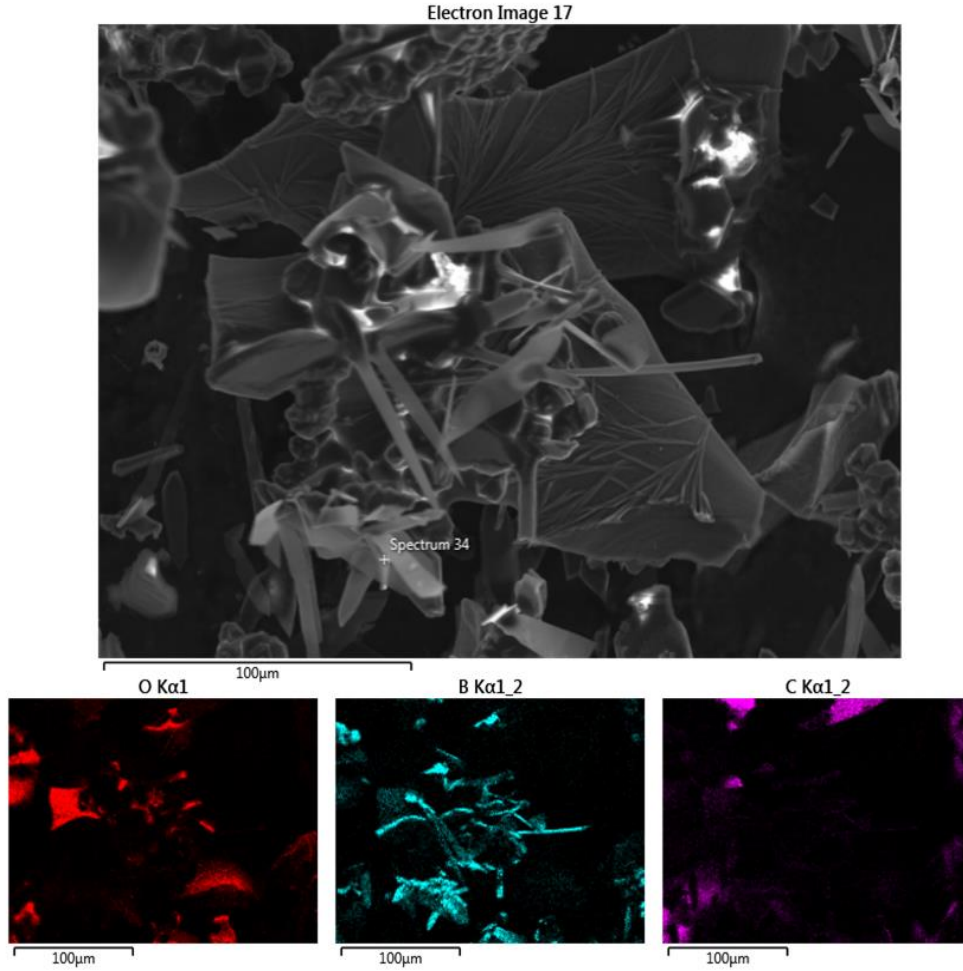
Numunede boyutları yaklaşık 50-300 μ m arasında değişen iri grafit taneleri ve amorf karbon blokları mevcuttur. Bu tanelerin üzerinde konumlanan beyaz ve parlak renkli görünen bor oksit fazı içerisinde B₄C çekirdeklenmiştir. Şekil 3.83-b ve c'de bor oksit matris içerisinde kristallen B₄C partikülleri oldukça belirgindir.



Şekil 3.84 GC2-1300 kodlu numunenin farklı büyütme ölçeklerinde çekilen (a, b) SEM ve (c-d) HR-SEM görüntüleri

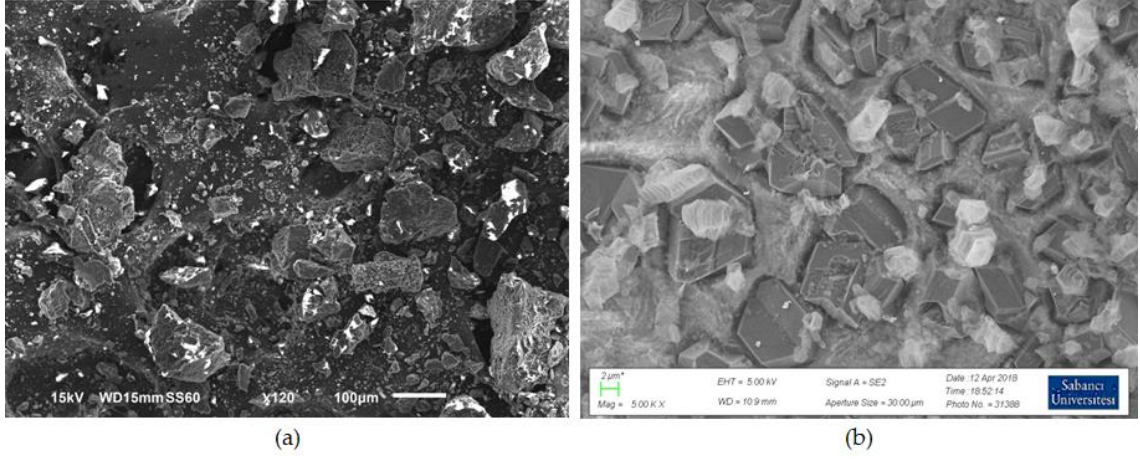
Şekil 3.84'te GC2-1300 kodlu numunenin SEM ve HR-SEM görüntüleri verilmiştir. Aynı numunenin EDX haritalama analiz sonuçları da Şekil 3.85'te yer almaktadır. Tartarik asit katkı GT3-1300 kodlu numunenin sonuçlarında saptanan benzer bulgular bu numunenin sonuçlarında da mevcuttur. Numunede B₄C dönüşümü tamamlanmamış olup yüksek miktarda artık karbon ve borik asidin varlığı tespit edilmiştir. B₄C çekirdeklerinin yine tartarik asit katkı numunede olduğu gibi bor oksit matris üzerinde oluşmaya başladığı görülmektedir. GC2-1300 kodlu numuneyi tartarik asit katkı alternatifinden ayıran en büyük fark, numunede yüksek miktarda nano plaka ve kemer yapıların oluşmuş olmasıdır. Çok yüzlü B₄C

partikülleri gibi nano plakaların yine bor oksit matris üzerinde çekirdeklenerek büyüdüğü Şekil 3.84-c’de görülmektedir. Ayrıca grafit taneleri üzerinde tane yüzeyine (bir yaprağın damarları gibi) yüzeye paralel büyüyen bor karbür partiküllerin plaka ve çubuksu yapıların oluşum karakteristiğini belirlediği düşünülmektedir.



Şekil 3.85 GC2-1300 kodlu numunenin EDX analiz sonuçları

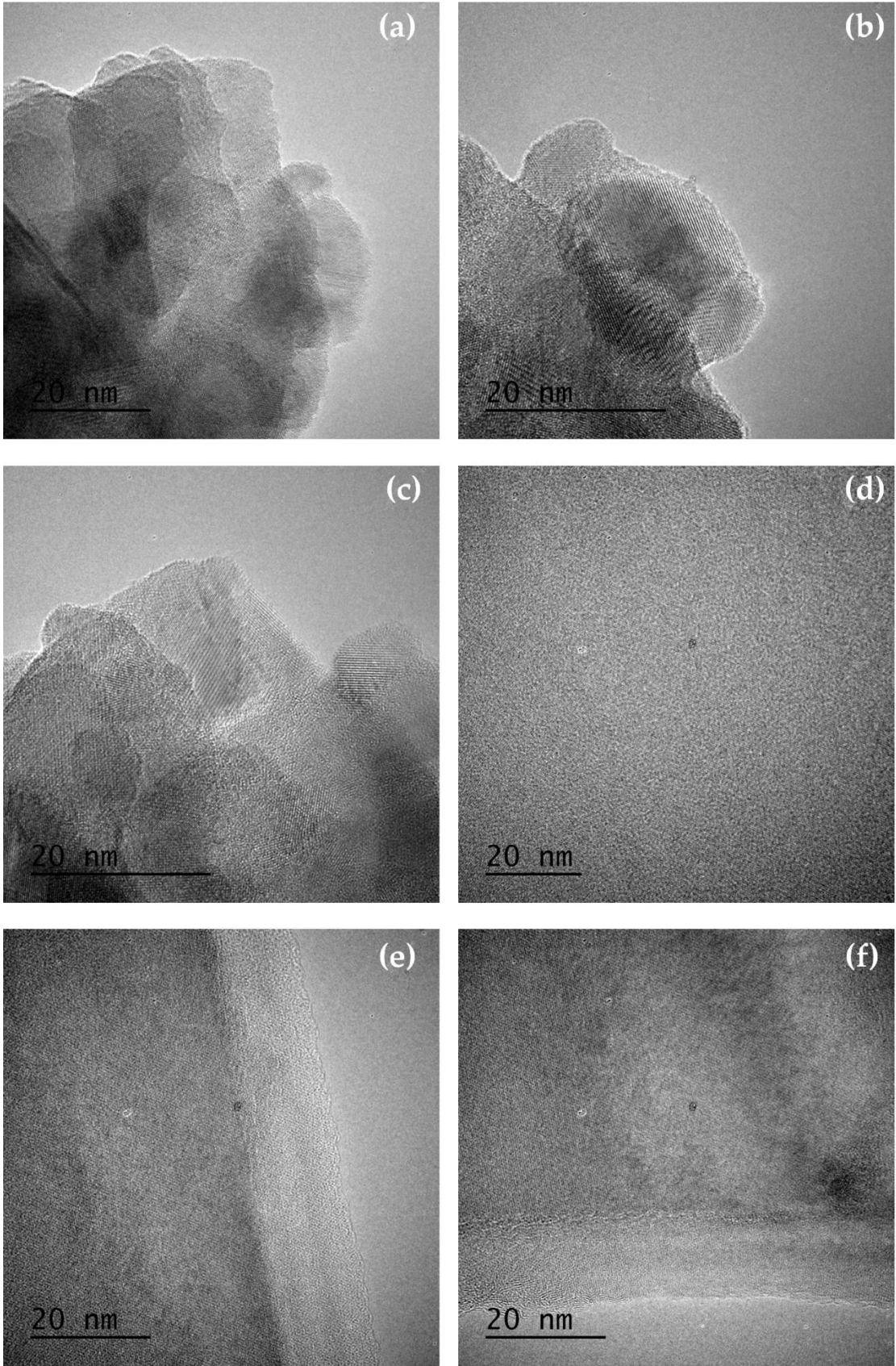
Şekil 3.86’da B50GT25-1300 kodlu numunenin SEM ve HR-SEM teknikleri ile çekilmiş görüntüleri yer almaktadır. Görüntüler GT3-1300 kodlu numunenin görüntülerine benzemekte olup kıyasla bu numunede daha fazla B₄C dönüşümünün gerçekleşmiş olduğunu göstermektedir. Numunenin HR-SEM görüntüsünde bor oksit matris içerisinde büyüyen çok yüzlü- eş eksenli B₄C partikülleri dikkat çekicidir.



Şekil 3.86 B50GT25-1300 kodlu numunenin (a) SEM ve (b) HR-SEM görüntüleri

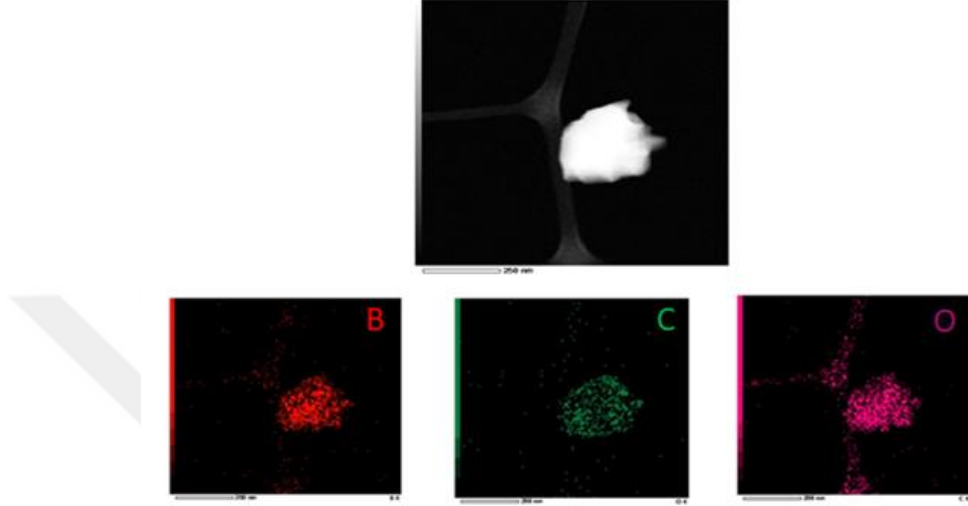
Sonuç olarak 1500 °C sıcaklıkta ısıtma işlemi uygulanarak sentezlenen ürünlerin çeşitli morfolojilerde (çokyüzlü eş-eksenli, çubuksu, plakamsı, vb.) B₄C partiküllerini içerdiği ve (B50GT25-1500 kodlu numune hariç) geniş bir partikül boyut dağılımına sahip olduğu görülmektedir. GT1-1500 ve GT2-1500 kodlu numuneler esas olarak çokyüzlü eş-eksenli partikül morfolojisine sahipken, GT3 ve GT4 çokyüzlü eş-eksenli parçacıkların yanı sıra çubuksu ve plakamsı partiküllere de sahiptir. GC1 ve GC2 kompozisyonlarının hem 1500 °C hem de 1300 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen ısıtma işlemleri sonucu üretilen numunelerin SEM görüntüleri tartarik asit katkılı olanların SEM görüntüleri ile kıyaslandığında, sitrik asit katkısının plakamsı ve iğnemsiz partiküllerin oluşumuna destek verdiği görülmektedir. Dolayısıyla başlangıç kompozisyonundaki karboksilik asit cinsi ve miktarının partikül morfolojisi üzerinde etkili olduğu, sitrik asit katkısının yönlendirilmiş büyümeyi desteklediği ve miktarının yönlendirilmiş partikül yoğunluğunu arttırdığı söylenebilir.

1300 °C ısıtma işlemi sıcaklığında sentezlenen bor karbür tozların birincil partikül boyutunun ve morfolojisinin incelenmesi için TEM analizi, birincil partiküllerdeki elementel dağılımı gözlemlemek için ise STEM-EDX haritalama analizleri gerçekleştirilmiştir. GC2-1300 kodlu numunenin yüksek çözünürlüklü TEM görüntüleri Şekil 3.87’de sunulmuştur. Görüntülerde yer alan tüm partiküllerin kristalin olduğu, açıkça görülmektedir. Numunenin boyutu 20 nm’den daha düşük olan oldukça fazla sayıda birincil partikül içerdiği tespit edilmiştir.

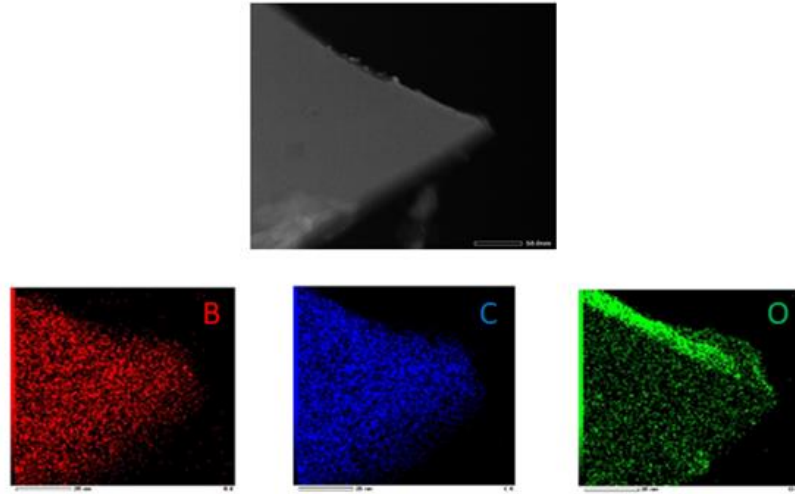


Şekil 3.87 GC2-1300 kodlu numunenin TEM görüntüleri

Şekil 3.87-e ve f’de kıyasla daha büyük partiküllerin yüzeyinde yaklaşık 10nm kalınlığında kristalin bir tabaka gözlemlenmiştir. Bu tabaka bor oksit yüzey tabakası olabilir. GC2-1300 kodlu numunende farklı morfolojilerde partiküllerin tespit edilmesi nedeniyle, bu partiküllerden eş eksenli ve nano plaka yapıda olanlar için STEM-EDX analiz gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Şekil 3.88 ve 3.89’de verilmiştir.



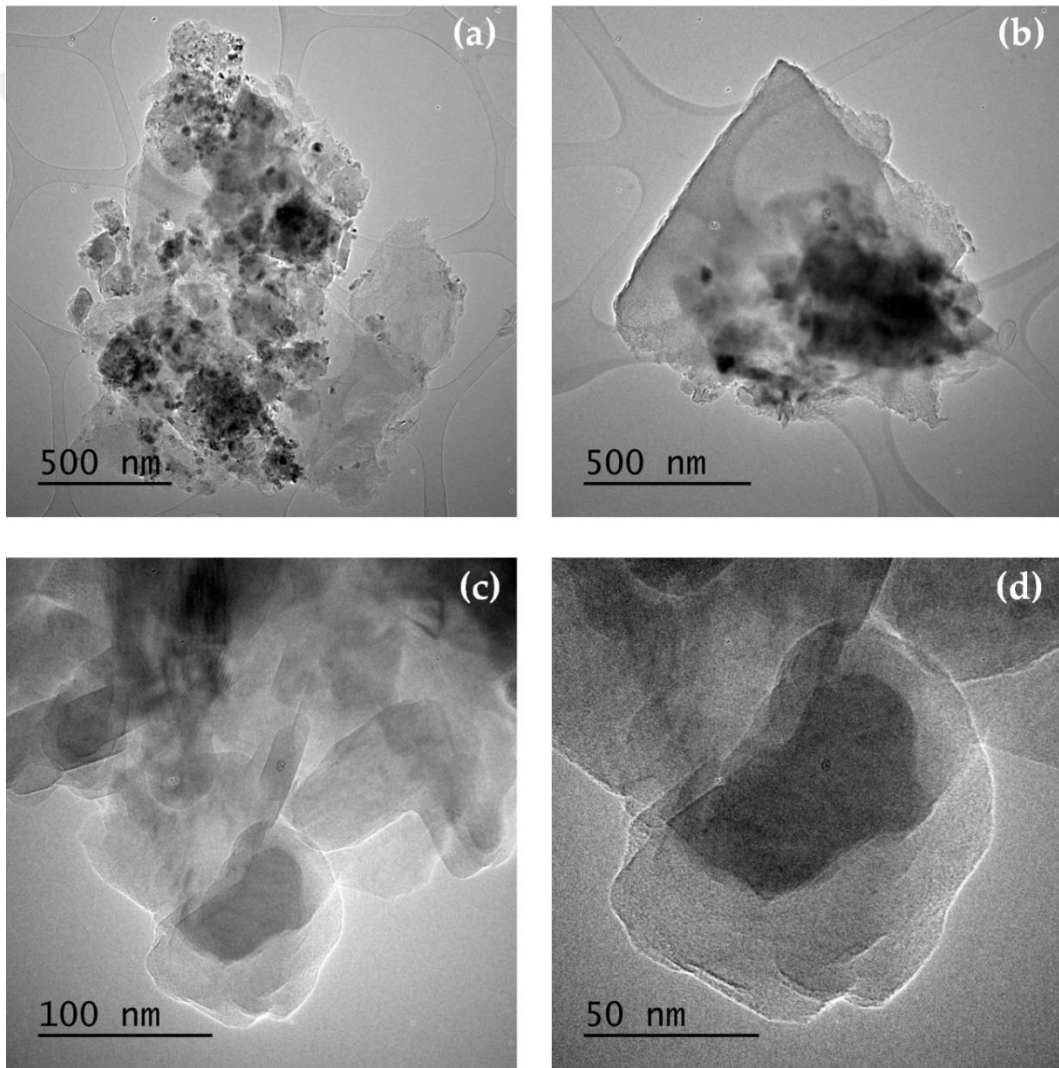
Şekil 3.88 GC2-1300 kodlu numunede eş-eksenli bir partikülün STEM-EDX analiz sonuçları



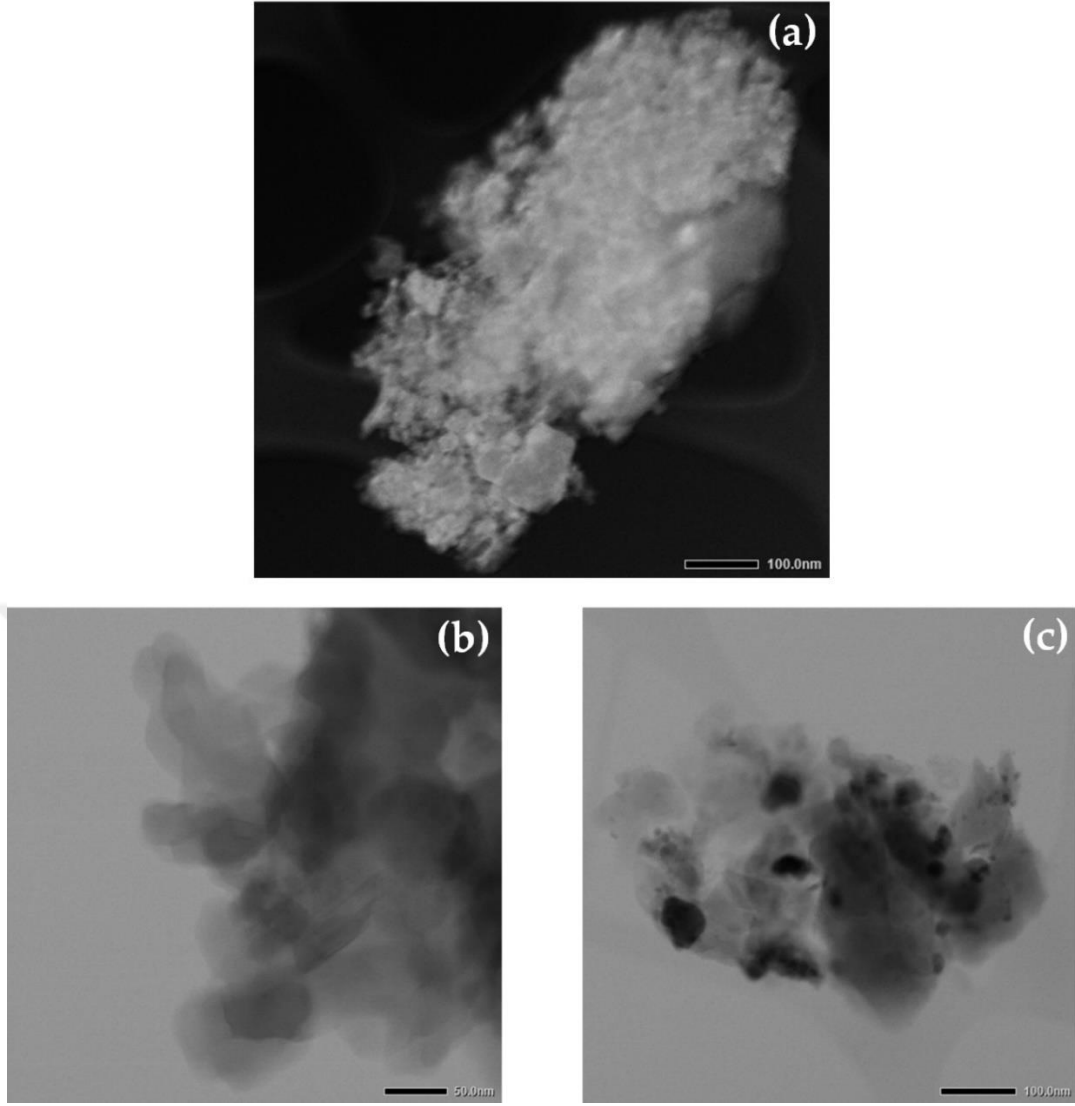
Şekil 3.89 GC2-1300 kodlu numunede plakamsı bir partikülün STEM-EDX analiz sonuçları

Sonuçlar farklı morfolojilere sahip her iki partikülün de bor karbür olduğunu doğrulamıştır. EDX haritalama sonuçlarında bor ve karbonun yanı sıra oksijenin de tespit edilmiş olması ve oksijenin partiküllerin yüzeyinde daha yoğun olarak bulunması bor oksit yüzey tabakasının mevcut olduğunu doğrulamaktadır.

Molce %50 elementel nano bor içeren B50GT25 kompozisyonun 1300°C sıcaklıkta ısıtılma sonucu elde edilen tozların TEM görüntüleri Şekil 3.90'da sunulmuştur. Görüntüler diğer numunelerden elde edilen TEM görüntüleri ile benzerdir. Son ürün tozun boyutu 100nm'den daha küçük olan birincil partikülleri içerdiği, partikül morfolojisinin eş-eksenli ve kristalinitenin oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir.

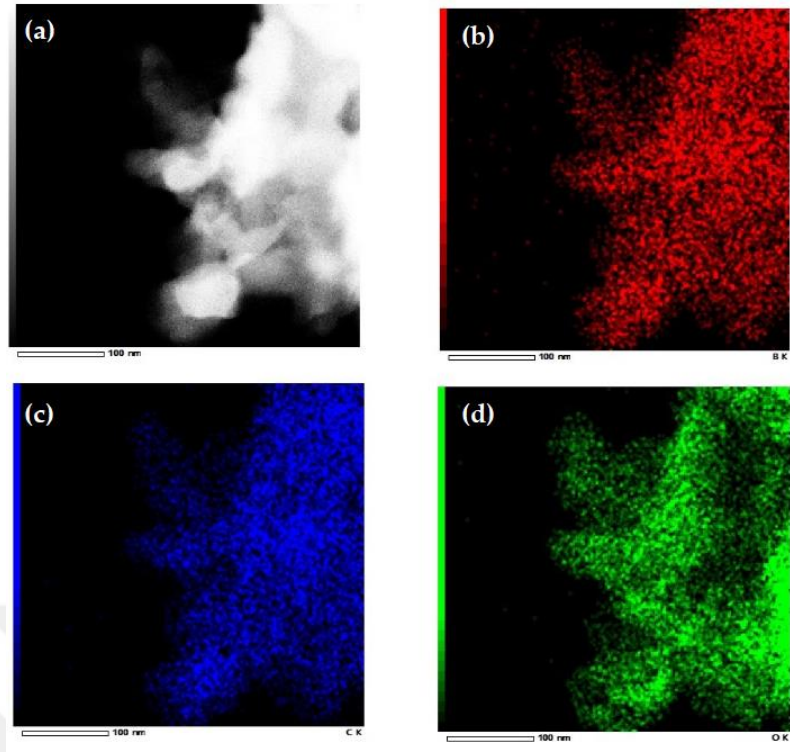


Şekil 3.90 B50GT2-1300 kodlu numunenin TEM görüntüleri

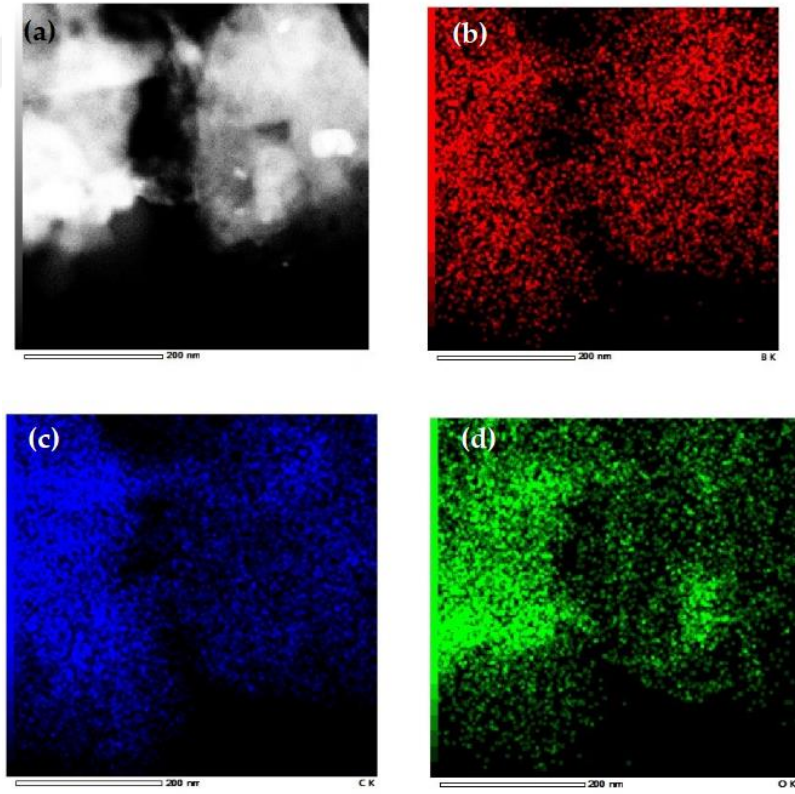


Şekil 3.91 B50GT2-1300 kodlu numunenin STEM görüntüleri

B50GT2-1300 kodlu numunenin birincil partikül seviyesinde elementel dağılımının tespiti için STEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Numunenin STEM görüntüleri Şekil 3.91’de yer almaktadır. Elde edilen STEM görüntüleri partiküllerin tane boyutu ve şekli açısından TEM görüntülerini destekler niteliktedir. Farklı noktalardan STEM analizi ile elde edilmiş elementel haritalama sonuçları Şekil 3.92 ve 3.93’te yer almaktadır. Sonuçlar sentezlenmiş olan tozların sadece bor karbon ve oksijen içermekte olduğunu göstermektedir. Başka bir elementin varlığına işaret eden herhangi bir sinyal analiz esnasında tespit edilememiştir. Alumina kroze yerine grafit kroze kullanılması ile toza karışan alüminyum oksit safsızlığı giderilmiştir. Dolayısı ile üretilen bor karbür tozun yüksek saflığa sahip olduğu söylenebilir.



Şekil 3.92 B50GT2-1300 kodlu numunenin STEM elementel haritalama sonuçları



Şekil 3.93 B50GT2-1300 kodlu numunenin STEM elementel haritalama sonuçları

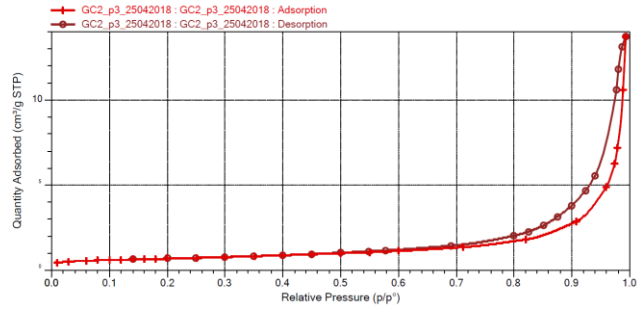
3.2.3 Yüzey Alanı Karakterizasyonu

Seçilen bazı kompozisyonlar ile üretilen B₄C tozlarından yüzey alanı BET analizi ile karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.2’de özetlenmiştir. Numunelerin tespit edilen yüzey alanı değerleri karşılaştırıldığında en yüksek yüzey alanına GC2-1500 kodlu numunenin sahip olduğu görülmektedir. Bu numunenin diğer tüm numunelere kıyasla çok yüksek miktarda plakamsı ve iğnemsı yapıda partikül içerdiği SEM ve HR-SEM analizleri sonucunda belirlenmiştir. Dolayısı ile, numunenin elde edilen BET yüzey alanı değeri beklendiği gibi oldukça yüksektir. Elementel nano bor katkılı numunelerin morfolojik analizleri sonucunda elde edilen görüntüler kıyaslandığında elementel nano bor katkısının sentezlenen B₄C tozun tane boyutunun azalmasına, tane boyut dağılımının daralmasına neden olduğu kanısına varılmıştır. Tablo3.2’de yer alan B10GT25-1500 ve B50GT25-1500 kodlu numunelerin BET sonuçları bu yaklaşımın doğruluğunu desteklemektedir.

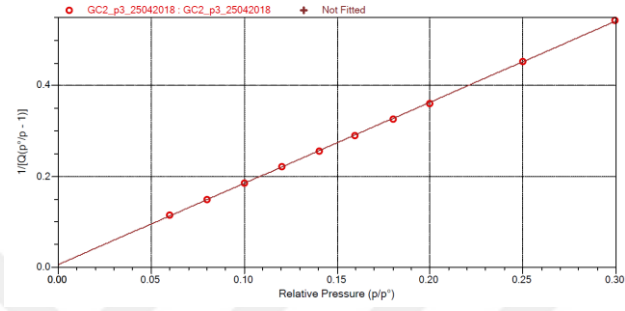
Tablo 3.2 Farklı Kompozisyonlardaki Tozların BET analizi sonuçları

Numune Kodu	Degaz Sıcaklığı (°C)	Degaz Süresi (s)	Ortalama Por Çapı (emilim) (nm)	Ortalama Por Çapı (salınım) (nm)	BET yüzey alanı (m ² /g)
GT3-1500	300	24	-	-	0,42
GC2-1500	350	24	11,1864	16,1746	2,4263
B10GT25-1500	350	24	4,4711	15,7580	0,084
B50GT25-1500	350	24	8,7439	12,1923	0,0987
B10GT12.5C12.5-1400	150	3	0,7456	1,1313	0,1675
B25GT25					0,0987

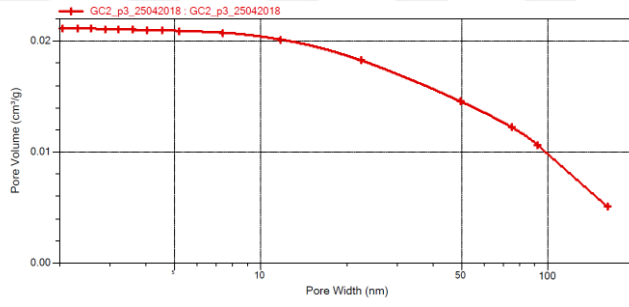
Şekil 3.94-3.97’de numunelere ait isotermler, BET yüzey alanı, emilim kümülatif por hacmi ve salınım kümülatif por hacmi grafikleri yer almaktadır. Numunelerin isotermleri incelendiğinde yüksek p/p^0 aralığında herhangi bir sınırlayıcı absorpsiyon sergilemiyor oluşları nedeni ile H₃ histeresisine sahip oldukları kanısına varılmıştır. Literatürde H₃ tipi histeresis eğrisinin plaka benzeri parçacıklardan oluşan malzemelerde, yarık şekilli poroziteye sahip yapılarda ya da sert olmayan agregaların varlığında görülebileceği bilgisi yer almaktadır.



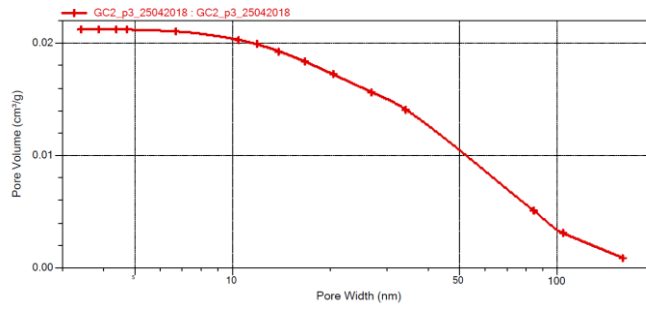
(a)



(b)



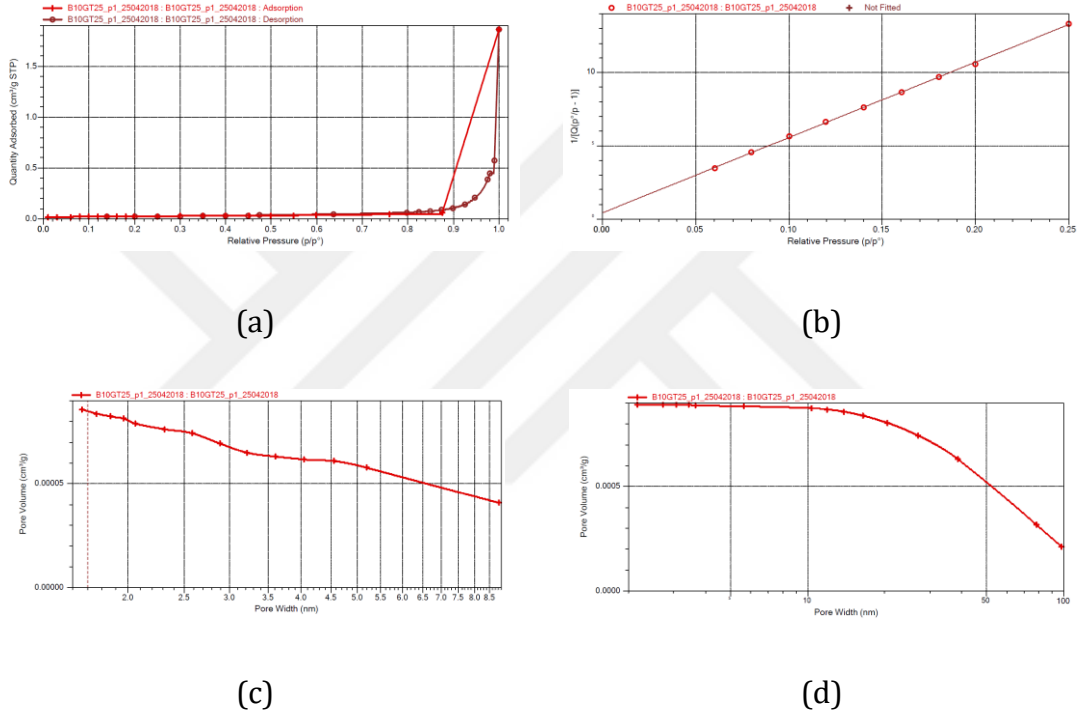
(c)



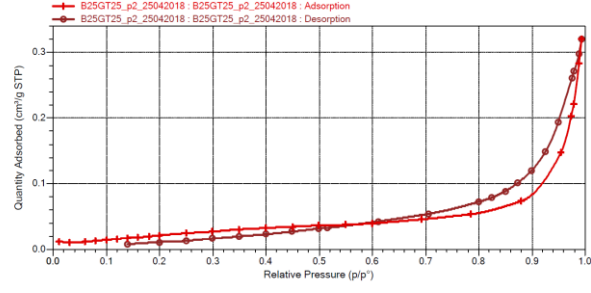
(d)

Şekil 3.94 GC2-1500; İso term(a), BET yüzey alanı (b), emilim kümülatif por hacmi (c), salınım kümülatif por hacmi grafikleri (d)

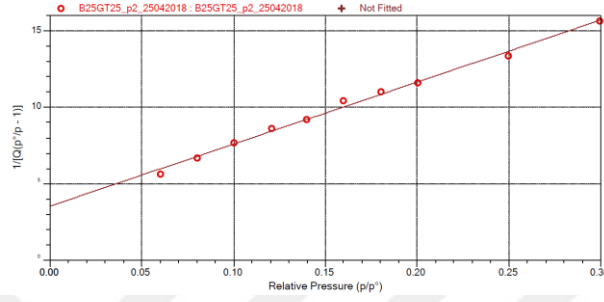
Özellikle GC2-1500, B10GT25-1500 ve B50GT25-1500 kodlu numunelerin plakamsı partiküllere sahip olmaları nedeni ile elde edilen BET analiz sonuçlarının literatür ile uyumlu olduğu söylenebilir. Ayrıca literatürde H₃ tipi histerezis eğrisine sahip numunelerin prensip olarak, gözenek büyüklüğü dağılımının veya toplam gözenek hacminin güvenilir bir değerlendirmesinin BET analizi sonuçlarından beklenmemesi gerektiği vurgulanmıştır. Yine de sonuçlar fikir vermesi açısından paylaşılmıştır.



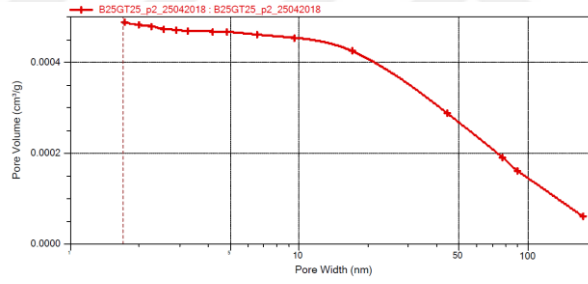
Şekil 3.95 B10GT25; İsoterm(a), BET yüzey alanı (b), emilim kümülatif por hacmi (c), salınım kümülatif por hacmi grafikleri (d)



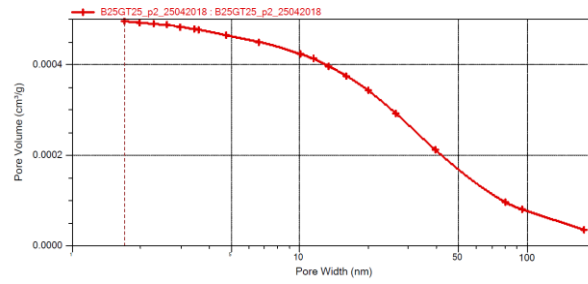
(a)



(b)

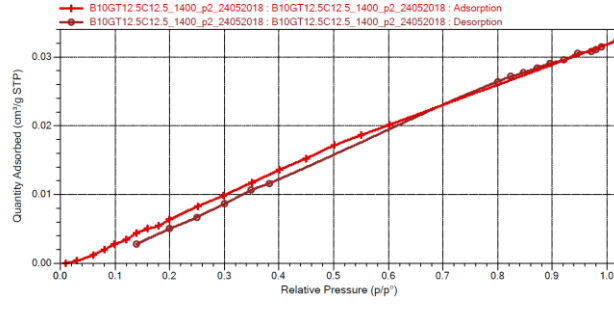


(c)

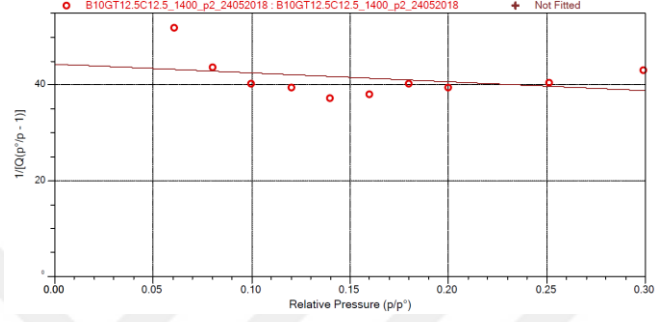


(d)

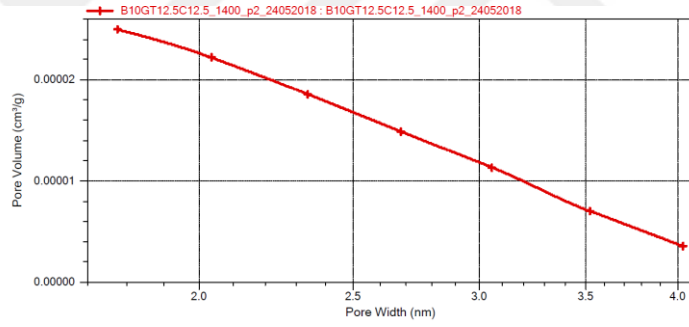
Şekil 3.96 B25GT25; İso term(a), BET yüzey alanı (b), emilim kümülatif por hacmi (c), salınım kümülatif por hacmi grafikleri (d)



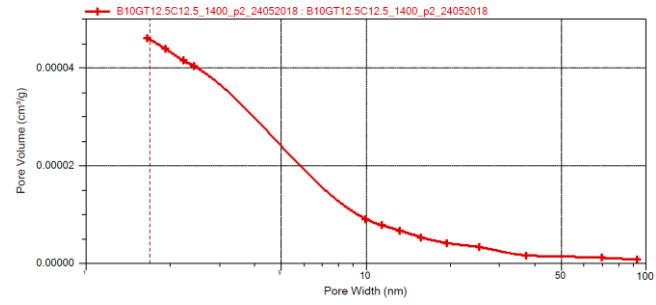
(a)



(b)



(c)

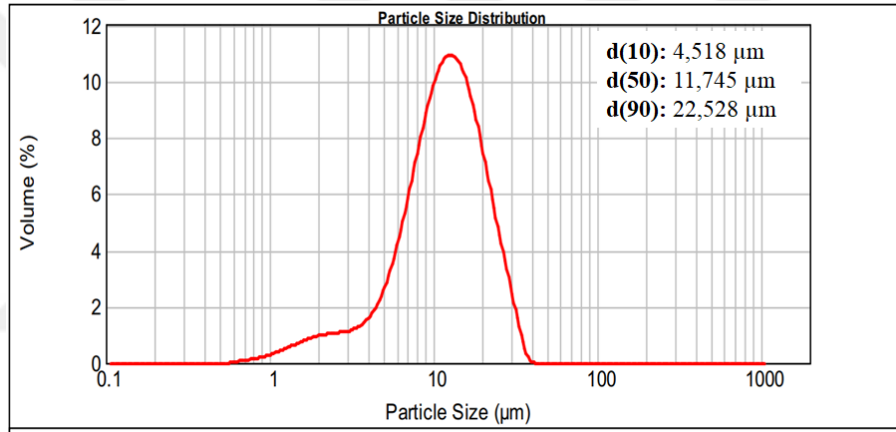


(d)

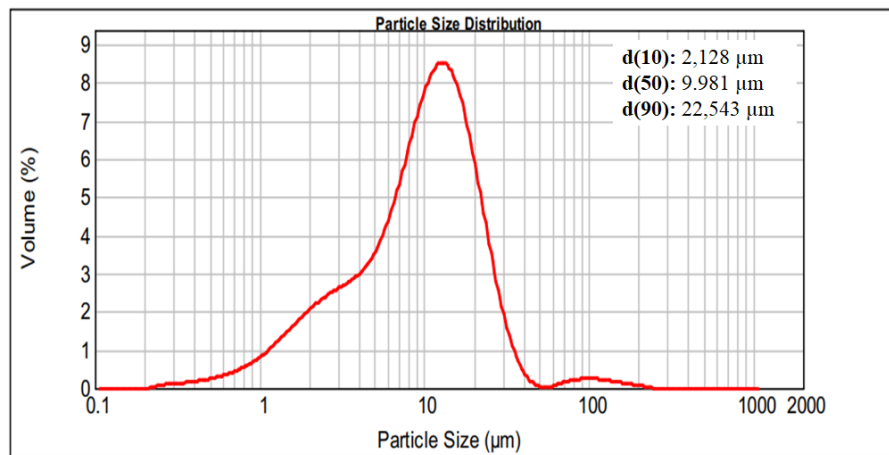
Şekil 3.97 B10GT12,5C12,5İso term(a), BET yüzey alanı (b), emilim kümülatif por hacmi (c), salınım kümülatif por hacmi grafikleri (d)

3.2.4 Bor Karbür Tozların Tane Boyut ve Boyut Dağılımı Analizi Sonuçları

Sentezlenen bor karbür tozların tane boyut dağılımı lazer kırınım tekniği ile Master Sizer marka cihaz kullanılarak ölçülmüştür. Çözücü olarak su kullanılmış, partiküllerin oluşturduğu topakların ayrılması için ultrasonik karıştırma uygulanmıştır. GT25-1500 ve B25GT25-1500 kodlu numunelerin elde edilen sonuç grafikleri Şekil 3.98 ve 3.99’da verilmiştir. Tozların ortalama tane boyut dağılımlarının (d50) sırasıyla 11,745 ve 9.981 μm olduğu tespit edilmiştir. B25GT25-1500 kodlu elementel nano bor katkılı numunenin hem d10 hem de d50 değerinin GT25-1500 kodlu numuneye kıyasla daha düşük olması elementel nano bor katkısının bor karbür oluşumu esnasında çekirdek görevi görerek daha küçük boyutlu partiküllerin oluşmasına imkân sağlamış olabilir.

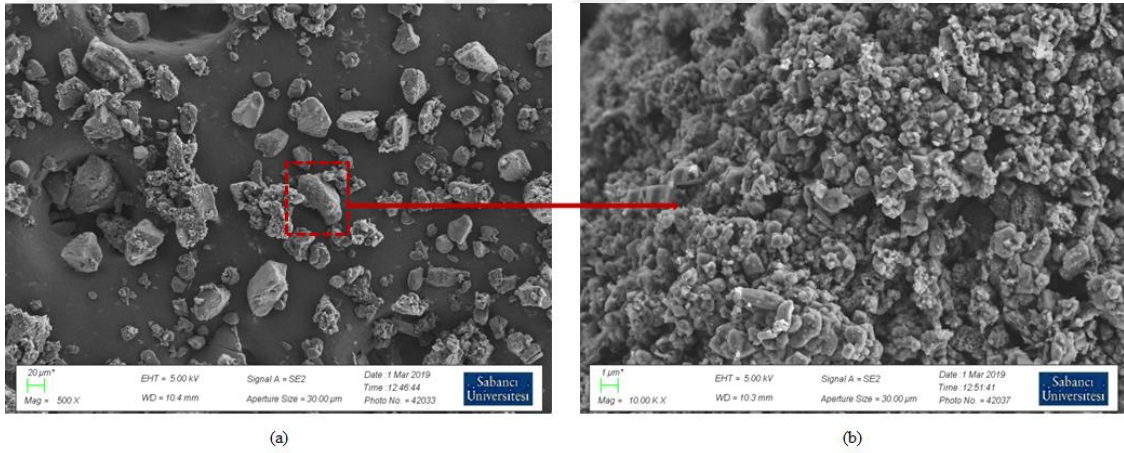


Şekil 3.98 GT25-1500 kodlu numunenin tane boyut dağılımı analiz sonucu

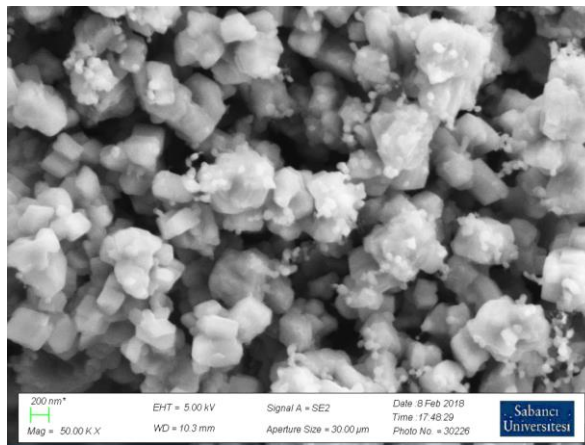


Şekil 3.99 B25GT25-1500 kodlu numunenin tane boyut dağılımı analiz sonucu

Ancak vurgulamak gerekir ki tane boyut dağılımına ait verilen sonuçlar numunelerin birincil partiküllerinin toplanması sonucu oluşan agregaların varlığından yüksek miktarda etkilenmiştir. Tane boyutu analizi öncesinde çeşitli defloculantlar ve ultrasonik yardımıyla toplanmalar giderilmeye çalışılsa da çok başarılı olunmamıştır. Bunun nedenlerinden ilki partiküller morfolojisi itibari ile lego gibi birbirlerine kenetlenmeleri, bir diğeri ise 1500 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen sentez işlemi esnasında partiküllerin boyun vererek kısmi olarak sinterlenmeye başlamasıdır. Şekil 3.100-a'da bor karbür toz topakların, Şekil 3.100-b'de ise bu topakları oluşturan birincil partiküllerin HR-SEM görüntüleri yer almaktadır. Şekil 3.101'de üretilen bor karbür tozu içerisinde boyutu 200 nm'den çok daha düşük olan partiküllerin varlığı açıkça görülmektedir.



Şekil 3.100 Bor karbür tozun HR-SEM görüntüleri



Şekil 3.101 Bor karbür tozun HR-SEM görüntüsü

3.2.5 Bor Karbür Tozun Toplam Bor ve Toplam Karbon Oranlarının Belirlenmesi

Sol-jel yöntemi ile sentezlenen bor karbür tozların toplam bor ve toplam karbon oranları Eti maden işletmesi laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. TS EN ISO/IEC 17025 standardına uygun olarak LECO marka toplam karbon analizi cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Analizler cihazın yakma haznesinde toz numunelerin 1140°C sıcaklığa kadar yakılması sonucu açığa çıkan gazların ve geriye kalan tozun miktarı üzerinden hesaplanmaktadır. Toplam karbon oranı açığa çıkan gaz üzerinden, toplam bor oranı ise arta kalan bor oksit tozunun ağırlığı üzerinden Eşitlik 3.7'e göre hesaplanmaktadır. Tablo 3.3'te çeşitli sıcaklıklarda üretimi gerçekleştirilmiş numunelerin toplam karbon ve toplam bor içeriklerine dair sonuçlar yer almaktadır.

$$\%B = \%B_2O_3/3,22 \quad (3.7)$$

Tablo 3.3 Toplam karbon ve toplam bor miktarı analiz sonuçları

Numune Kodu	B ₂ O ₃	B	C
	(%)	(%)	(%)
B10GT25-1300	67,62	21,00	22,00
B25GT25-1300	69,52	21,59	23,40
GT50-1300	85,61	26,59	24,90
B25GC25-1400	99,78	30,99	23,60
B10GT25C25-1400	184,26	57,22	38,80
GT25C25-1400	155,21	48,20	31,20
GT1-1500	173,74	53,96	41,90
B10GT25-1500	235,25	73,06	15,60

Elde edilen sonuçlar rapor edilen XRD sonuçlarından elde edilen verileri destekleyici niteliktedir. Isıl işlem sıcaklığının 1300°C'den 1500°C'ye yükselmesi ile birlikte bazı numunelerde bor karbür dönüşümünün arttığı ve yapıda artık karbonun mevcut olduğu belirtilmişti. B10GT25-1500 kodlu numunenin analiz sonucunda toplam karbon ve toplam bor oranlarının sırası ile %15,60 ve %73.06 olarak tespit edilmiştir. Ayrıca bu numunenin XRD analizi sonucunda da artık grafit, amorf karbon ya da bor oksit gibi fazları içermediği görülmektedir. Nükleer kalitede bor karbür tozun özelliklerinin belirtildiği ASTM C750-9 standardına göre, bor karbür tozun toplam bor oranının %81 ile %70 arasında olması gerektiği belirtilmektedir. Bu bulgular üretilen tozun nükleer kalkanlama uygulamaları için belirlenen uluslararası standartlara toplam bor ve toplam karbon değerleri açısından uygun olduğunu göstermektedir. Tezin 6. bölümünde sol-jel yöntemi ile sentezlenen bor karbür tozların ASTM C750-9 standardının diğer kimyasal ve fiziksel kriterlerine de uygunluğu tartışılmıştır.

Sentezlenen bor karbür tozlarının içerdiği kalıntı karbon ve grafit miktarının belirlenmesi amacıyla, bor karbürün farklı asit çözeltilerinde çözülmesi çalışmaları da gerçekleştirilmiştir. Asit çözeltilerinde çözme işlemini artırmak amaçlı 2000 W gücünde ve maksimum 250 °C çalışma sıcaklığındaki Berghof Speed mikrodalga çözme ünitesi kullanılmıştır (Şekil 3.102).



Şekil 3.102 Bor karbürün çözülmesinde kullanılan 2000 W gücünde ve maksimum çalışma sıcaklığı 250°C olan mikrodalga ünitesi

Aşağıda derişimleri verilen asit çözeltilerine 1 gram bor karbür toz eklenmiş ve mikrodalga fırında Şekil 3.103'te verilen ısıtma rejimi kullanılarak çözme işlemi gerçekleştirilmeye çalışılmıştır.

1 Numaralı asit çözeltisi:

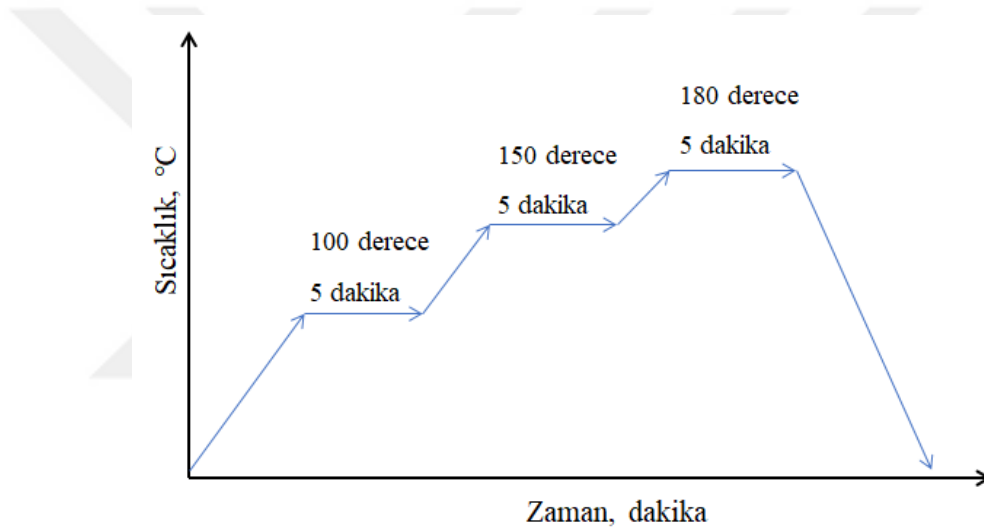
6 ml HNO₃ + 3ml %30 H₂O + 1 gr B₄C

2 Numaralı asit çözeltisi:

4ml HNO₃ + 2ml H₃PO₄ + 2ml HCl + 2ml H₂SO₄ +1 gr B₄C

3 Numaralı asit çözeltisi:

6ml HNO₃ + 2ml HF + 1gr B₄C



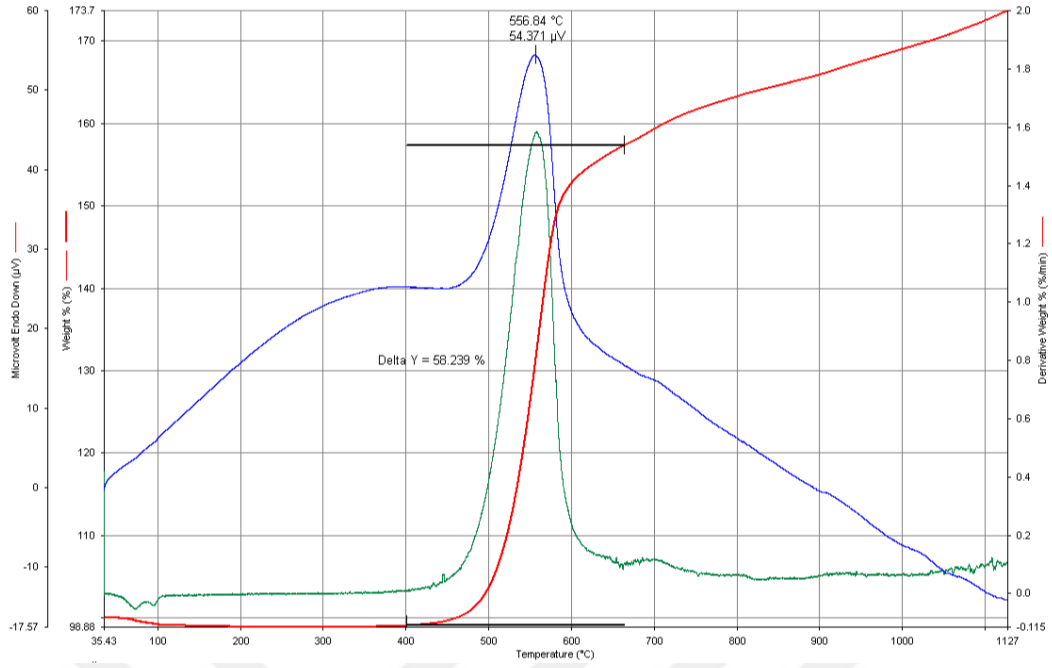
Şekil 3.103 Bor karbür tozun çözülmesi için kullanılan mikro dalga fırında ısıtma rejimi

Tüm numuneler toplamda 30 dakika mikrodalga ısıtma işlemine tabi tutulmuş daha sonra fırın içinde soğumaya bırakılmıştır. Gerçekleştirilen ısı işlemler sonrasında, bor karbür tozun hiçbir asit çözeltisinde çözünmediği gözlenmiştir. 30 dakika mikrodalga çözme işlemi sonunda numunenin görüntüsü Şekil 3.104'te verilmiştir. Bu sebeple, sentezlenen bor karbür tozlarında bulunan kalıntı karbonun miktarının belirlenmesi için 1100°C'ye kadar DTA-TG cihazında oksijen atmosferde yakma işlemleri gerçekleştirilmiştir.

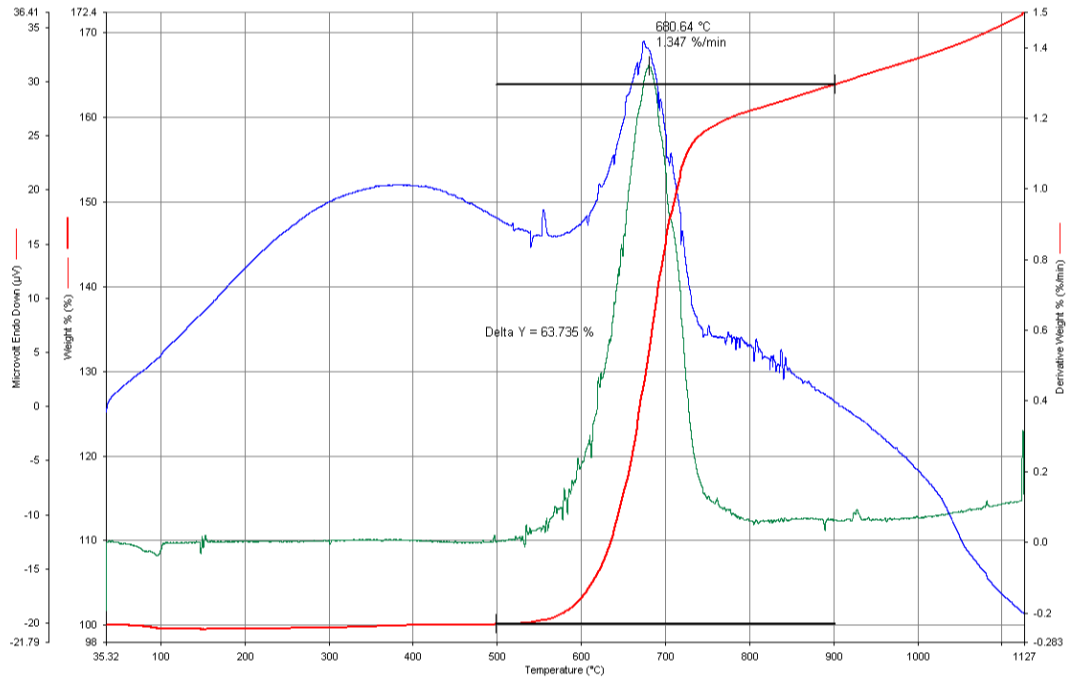


Şekil 3.104 Mikrodalgada işlem görmüş ve asit çözeltisinde çökmüş bor karbür tozları

Sentezlenen B25GT25-1500 kodlu bor karbür tozun oksidasyon davranışı tane boyutu dağılımı yaklaşık 1-7 μm aralığında olan ticari bor karbür tozları ile karşılaştırılmıştır. Üretilen bor karbür tozların ağırlık kaybı ve oksidasyon davranışlarının tespiti için oksijen atmosferinde 25-1100°C sıcaklık aralığında DTA/TG analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.105 (a) ve (b)'de sırasıyla ticari bor karbür ve B25GT25-1500 kodlu tozların analiz sonuçları yer almaktadır. Analiz sonuçlarına göre ticari bor karbür toz oksitlenmeye B25GT25-1500 kodlu toza kıyasla 100°C daha düşük sıcaklıkta başlamıştır. Bunun sebebinin ticari tozun ortalama tane boyutu ile proje kapsamında sentezlemiş olduğumuz B25GT25-1500 kodlu tozun ortalama tane boyutu arasındaki fark olduğu düşünülmektedir. B25GT25-1500 kodlu tozun tane boyutu analizi sonucuna göre ortalama tane boyutu yaklaşık 10 μm 'dir. Bu nedenle daha yüksek sıcaklıkta oksitlendiği düşünülmektedir. Bunun yanı sıra sentezlenmiş B25GT25-1500 kodlu tozun ağırlığında 400-600°C sıcaklık aralığında bir dramatik bir değişiklik olmaması, sentezlenen tozun artık grafit, amorf karbon içermediğinin göstergesidir. Elde edilen veriler tez çalışması kapsamında serbest karbon ve grafit tayini için kullanılan diğer yaklaşımların sonuçlarını destekler niteliktedir. Tozların sıcaklığa bağlı ağırlık kazançlarını gösteren karşılaştırmalı grafik Şekil 3.106'da verilmiştir.

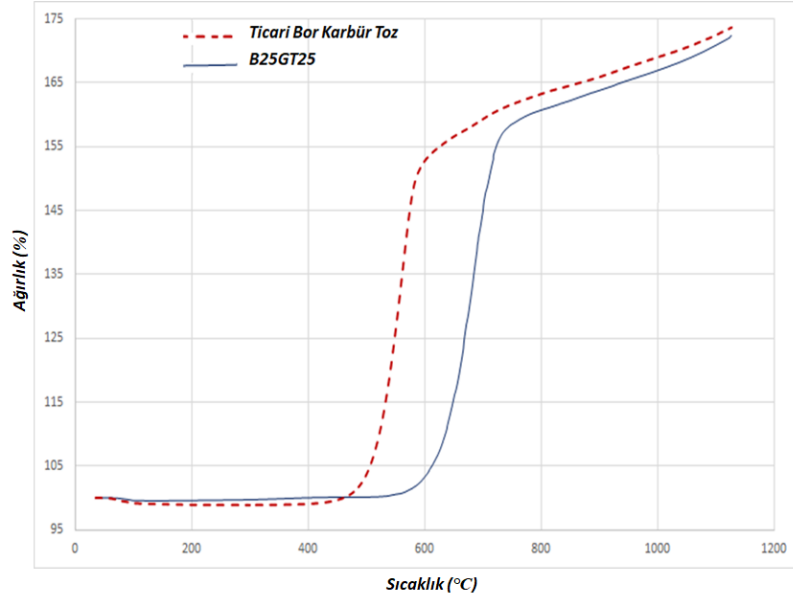


(a)



(b)

Şekil 3.105 Ticari bor karbür toz (a) ve B25GT25-1500 (b) kodlu tozların DTA/TG analiz sonuçları



Şekil 3.106 Bor karbür tozların karşılaştırmalı ağırlık kazancı grafikleri

Sol-jel yöntemi ile üretilmiş olan GT25-1500 ve B25GT25-1500 numune kodlu bor karbür tozların toplam bor, toplam karbon, serbest karbon ve artık grafit miktarlarının tayini hem yaş kimyasal titrasyon ile hem de XRD sonuçları kullanılarak Rietveld analizi ile Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü'nde (Boren) gerçekleştirilmiştir. Ayrıca Çin menşeli ticari bor karbür tozun da Rietveld analizi yapılmış ve sonuçlar kıyaslanmıştır.

Yaş kimyasal titrasyon tekniği ile gerçekleştirilen analizin basamakları aşağıda verilmiştir:

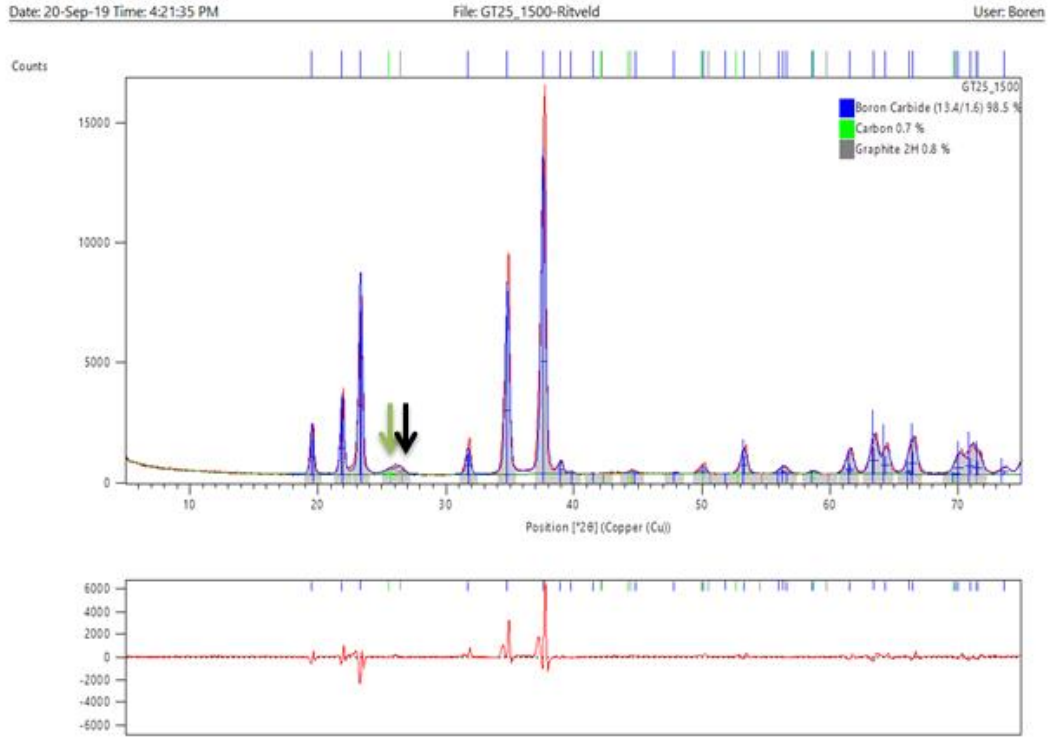
1. Platin kroze içerisine yaklaşık 0,1 g B₄C tartılması,
2. 3g Na₂CO₃ / K₂CO₃ karışımının krozeye ilave edilerek bor karbürle karıştırılması,,
3. 2 g Na₂CO₃ / K₂CO₃ karışımının üzerine ilave edilmesi,
4. Karışımın kroze ile birlikte fırına konması ve 4 saatte 950°C sıcaklığa ısıtılması, bu sıcaklıkta 1 saat bekletilmesi,
5. Fırından çıkan krozenin soğuduktan sonra 250 ml'lik behere alınması,
6. Karışımın sıcak su ve derişik HCl ile çözülmesi,

7. Çözme tamamlandıktan sonra süzülmesi ve balon jodede 250 ml ye tamamlanması,
8. Balon jodeden 50 ml çözeltinin erlene alınması ve 50 ml saf su ilave edilmesi,
9. Karışıma 5 damla metilen kırmızısı ilave edilmesi,
10. Çözeltinin pH=6 olacak şekilde NaOH ile ayarlanması,
11. 5 damla fenol ftalein ve 4 g mannitol ilave edilmesi,
12. 0.5 M NaOH ile titre edilmesi,
13. Toplam bor ve toplam karbon oranının (%) bulunması.

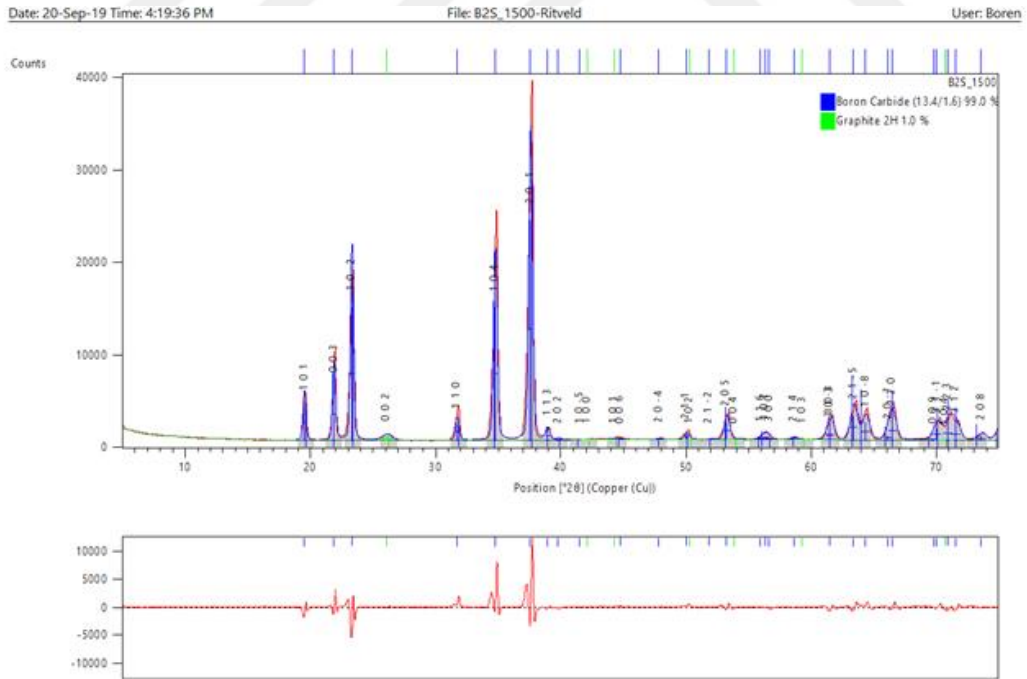
Yaş kimyasal analiz ve Rietveld analizi sonucu elde edilen veriler Tablo 3.4'te sunulmuştur. Yaş kimyasal analiz sonucunda her iki numunenin de toplam bor ve karbon oranlarının hemen hemen aynı olduğu %1,4 gibi küçük bir fark ile B25GT25-1500 kodlu numunenin daha yüksek miktarda bor içerdiği tespit edilmiştir.

Tablo 3.4 Bor karbür tozların kimyasal analiz sonuçları

Numune Kodu	Yaş Analiz Sonucu		Rietveld Analizi Sonucu				Yaş Analiz ve Rietveld Analizi Sonuçlarının Birlikte Değerlendirilmesi
	Bor (%)	Karbon (%)	Bor (%)	Karbon (%)	Serbest Karbon+Grafit (%)	GOF	Serbest Karbon+Grafit (%)
GT25	75	25	88,2	11,2	1,5	4,77	4,2
B25GT25	76,4	24,6	88,2	11,2	1	6,99	2,4



Şekil 3.107 GT25-1500 kodlu bor karbür tozun Rietveld analizi sonucu



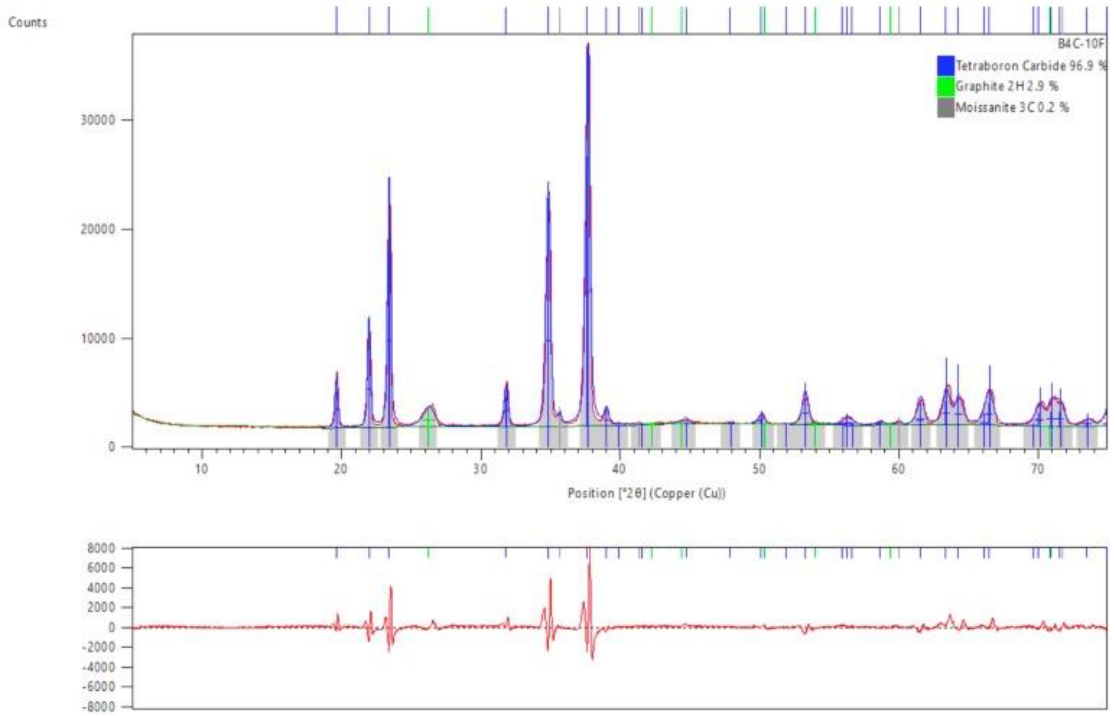
Şekil 3.108 B25GT25-1500 kodlu bor karbür tozun Rietveld analizi sonucu

GT25-1500 ve B25GT25-1500 kodlu numunelerin Rietveld analizi sonucu XRD grafikleri sırası ile Şekil 3.107 ve 3.108’de paylaşılmıştır. Rietveld analizine göre üretilen bor karbür tozun sitokiyometrisinin borca zengin $B_{13.4}C_{1.6}$ bileşiğine daha yakın olduğu bulunmuştur. Ancak her iki numunenin de analizi esnasında elde edilen goodness of fit (GOF) değeri optimum sitokiyometrinin belirlenmesi için çok yüksek bulunmuştur. İdeal bir analiz sonucunda GOF değerinin 3’ten küçük olması istenir. GOF değerinin 5’ten küçük elde edildiği sonuçlar iyi olarak kabul edilir. GT25-1500 kodlu numunenin analiz sonucunda iyi sınırının altında GOF değeri elde edilmiştir (Tablo 3.4). Fakat B25GT25-1500 kodlu numunenin analiz sonucunda ancak 6.99 GOF değerine ulaşılmıştır. Bu da bor karbür tozun tam sitokiyometrisinin $B_{13.4}C_{1.6}$ olmayabileceğine işarettir.

Şekil 3.110’da Çin menşeli ticari bor karbür tozun Rietveld analizi sonucu yer almaktadır. Analiz sonucu proje kapsamında sentezlenen bor karbür tozların sonuçları ile kıyaslandığında, sentezlenen tozların daha az miktarda artık grafit+karbon içerdiği görülmektedir. Artık karbon miktarı dışında analiz sonuçları arasında dramatik bir fark tespit edilmemiştir.

Serbest karbon+grafit miktarı yaş kimyasal analiz ve Rietveld analizi sonucunda elde edilen verilerin ortak değerlendirmesi ile hesaplandığında sentezlenen her iki tozun da serbest karbon+grafit miktarı %5’in altındadır. B25GT25 kodlu numunede mevcut serbest karbon+grafitin GT25-1500 kodlu numuneye göre yaklaşık %2 daha az olduğu tespit edilmiştir.

Sonuç olarak Ulusal Bor Araştırma Enstitüsünde gerçekleştirilmiş olan analizler sonucu elde edilen serbest karbon+grafit miktarı değerleri toplam bor ve karbon oranının belirlenmesinde kullanılan diğer analizlerin sonuçları ile tutarlıdır.

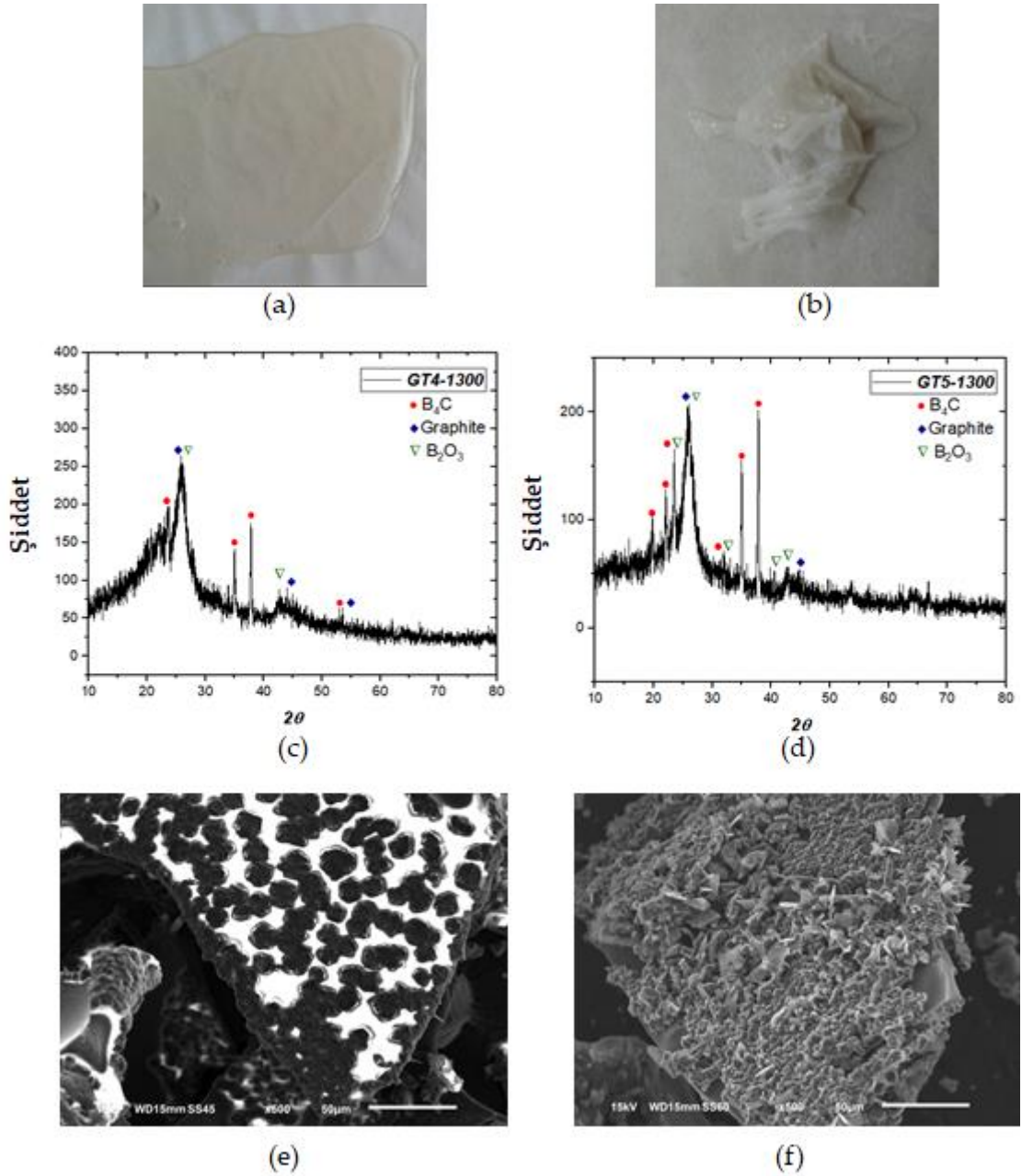


Şekil 3.109 Çin menşeli ticari bor karbür tozun Rietveld analizi sonucu

3.3 B₄C Dönüşüm Sıcaklığının Düşürülmesi

3.3.1 Jel Homojenizasyonunun B₄C Dönüşümüne Etkileri

Gerçekleştirilen deneysel çalışmalar ve elde edilen bulgular ışığında yüksek saflıkta ve kristaliniteye sahip B₄C tozun düşük ısı işlem sıcaklığı kullanılarak üretimi için sürecin ilk aşaması olan jel sentezi basamağının oldukça yüksek öneme sahip olduğu tespit edilmiştir. Jel sentezi aşamasında başlangıç ham maddelerinin oldukça homojen karışımının sağlanması ile yüksek verimlilikte borat ester bağlarına sahip jelin üretiminin düşük ısı işlem sıcaklıklarında B₄C dönüşümünü arttıracak kanısına varılmıştır. Jel homojenizasyonunun B₄C dönüşümüne etkilerini incelemek amacı ile molce %50 tartarik asit katkısı içeren jel 2. bölümde anlatılan deneysel süreç ile üretilmiştir. Sentezlenen jel oda sıcaklığına soğuması amacı ile yağlı kâğıt üzerine çıkarıldıktan sonra iki eşit parçaya bölünmüştür. İlk parça hiçbir ön işlem yapılmadan oda sıcaklığına soğuduktan sonra kroze içerisine yerleştirilmiş ve GT4 olarak isimlendirilmiştir. İkinci parça jel ise oda sıcaklığında 5 dakika süre boyunca mekanik olarak çekme işlemine maruz bırakılmıştır, bu numune ise GT5 olarak kodlanmıştır.



Şekil 3.110 (a) GT4 jel fotoğrafı, (b) GT5 jel fotoğrafı, (c) GT4-1300 kodlu numunenin XRD grafiği, (d) GT5-1300 kodlu numunenin XRD, (e) GT4-1300 kodlu numunenin SEM görüntüsü ve (f) GT5-1300 kodlu SEM görüntüsü.

Mekanik çekme işlemi sonrası polimerik jelin opaklaşması dikkat çekicidir. Şekil 3.110-a ve b'de sırasıyla mekanik karıştırma işlemi uygulanmayan ve uygulanan jellerin fotoğrafı yer almaktadır. Literatürde polimerlerik malzemelerin çekmeye maruz kalması ile polimer zincirlerinin tercihi yönelim sebebi ile yapının daha düzenli hale geldiği (bazı polimerlerin kristallenebildiği), düzenli yapının bir sonucu olarak da polimerin opaklaşabileceği bilgileri yer almaktadır. Bu nedenle mekanik

çekme işlemi uygulanan numunede polimer zincirlerinin daha düzenli bir yapı oluşturarak jelin opaklaştığı düşünülmektedir. Her iki numune de aynı koşullarda yakma işlemi uygulanmış ve 1300 °C sıcaklıkta 5 saat süre ile argon atmosferi altında ısıtılma işlemi uygulanmıştır. Son ürün numunelerin XRD analizi sonuçları Şekil 3.110-c ve d’de yer almaktadır. Grafiklerde mekanik çekme işlemi uygulanmış jel ile üretilen GT5-1300 kodlu numunede GT4-1300 kodlu numuneye kıyasla B₄C dönüşümünün yüksek derecede arttığı görülmektedir. Numunelerin aynı büyütmede (500X) çekilen SEM görüntüleri Şekil 3.110-e ve f’de yer almaktadır. Görüntülerde çekme işleminin oluşan B₄C kristallinitesini arttırmanın yanı sıra partikül boyutunu da düşürdüğü görülmektedir. B₄C dönüşümünde jelin sadece 5 dakika mekanik çekmeye maruz kalması sonucu gerçekleşen bu dramatik artışın nedeninin çekme işlemi ile polimer yapıda mahsur kalan bor esaslı moleküllerin daha homojen olarak dağılımının sağlanmasının bir sonucu olduğu düşünülmektedir.

3.3.2 Öncü Madde Partikül Boyutunun Etkileri

Deneyisel çalışmalarda elde edilen bulgular doğrultusunda bor karbürün öncü madde taneleri üzerinde kristallenmeye başladığı tespit edilmiştir. Bu nedenle sistemde mevcut olan öncü madde tanelerinin boyutunun küçültülmesinin bor karbür dönüşüm sıcaklığını düşürebileceği kanısına varılmıştır. Bu amaç doğrultusunda GT3 kompozisyonu (molce %25 tartarik asit) ile hazırlanan jelin yakma sonrası elde edilen öncü madde tane boyutunun düşürülmesi için 2. bölümde bahsi geçen agat havan yardımı ile mekanik öğütmeye alternatif olarak imkanlar dahilinde laboratuvarında bulunan dökme demir halkalı değirmen kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan halkalı değirmen ve değirmende öğütme sonrası elde edilen tozun fotoğrafları Şekil 3.111’de yer almaktadır.

Halkalı değirmen ve agat havanda ayrı ayrı hazırlanan öncü madde tozların partikül boyut dağılımları lazer kırınım analizi ile ölçülmüştür. Elde edilen tane boyut dağılım grafikleri Şekil 3.112’de yer almaktadır. Sonuçlar agat havanda ve halkalı değirmende öğütülen öncü maddenin ortalama tane boyutlarının sırası ile 276µm ve 25 µm olduğunu göstermektedir. İki öncü madde toz arasındaki tane boyut farkı dramatik bir şekilde yüksektir.



(a)



(b)



(c)

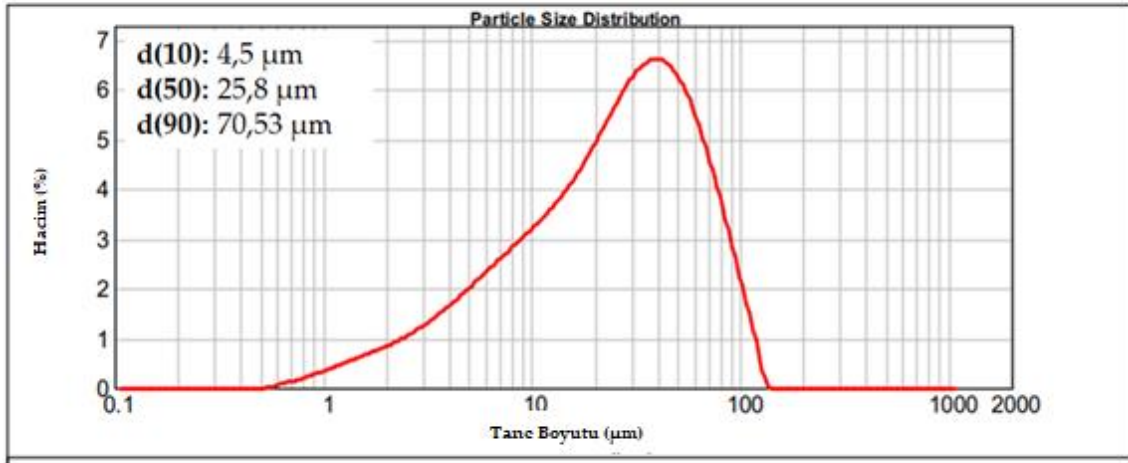
Şekil 3.111 Çalışmada kullanılan halkalı değirmen (a), halkalı değirmende kuru öğütülen öncü madde (b) ve agat havanda mekanik öğütme işlemi uygulanan öncü madde (c)

Öğütme işleminin ardından her iki numuneye de 1300 °C sıcaklıkta 5 saat süre boyunca argon atmosferi altında ısıl işlem uygulanmıştır. Halkalı öğütme yöntemi kullanılarak hazırlanan numune H-GT3-1300 olarak, diğer numune ise GT3-1300 olarak kodlanmıştır. Numunelerin ısıl işlem sonrası XRD analizi sonucu elde edilen grafikleri Şekil 3.113'te yer almaktadır. Agat havanda öğütülen öncü madde kullanılarak sentezlenen bor karbür tozun oldukça yüksek miktarda amorf karbon ve bor oksit içerdiği tespit edilmiştir. Diğer taraftan ise halkalı öğütme yöntemi ile öncü maddenin tane boyutunun dürüşülmesinin ardından neredeyse tam B_4C dönüşümü elde edilmiştir. XRD sonuç analizlerinde kullanılan High score plus ve MACH3! Programları ile gerçekleştirilen incelemeler sonucunda numunenin ağırlıkça %92±3 rombohedral B_4C içerdiği tespit edilmiştir. Numune yaklaşık ağırlıkça %5 grafit ve %3 demir içermektedir. Demir safsızlığının öğütme için kullanılan dökme demir halkalı değirmenden geçmiş olduğu düşünülmektedir. Sonuç olarak öncü madde toz tane boyutunun düşürülmesinin bor kar üretim

sıcaklığını dramatik ölçüde düşürülebileceği kanısına varılmıştır. Ancak yüksek saflıkta toz üretimi için öğütme işleminde mutlaka iç çeperleri yüksek sertliğe sahip (içi tungsten karbür vb..) malzemeler ile kaplı değirmen kullanımı tercih edilmelidir.



(a)

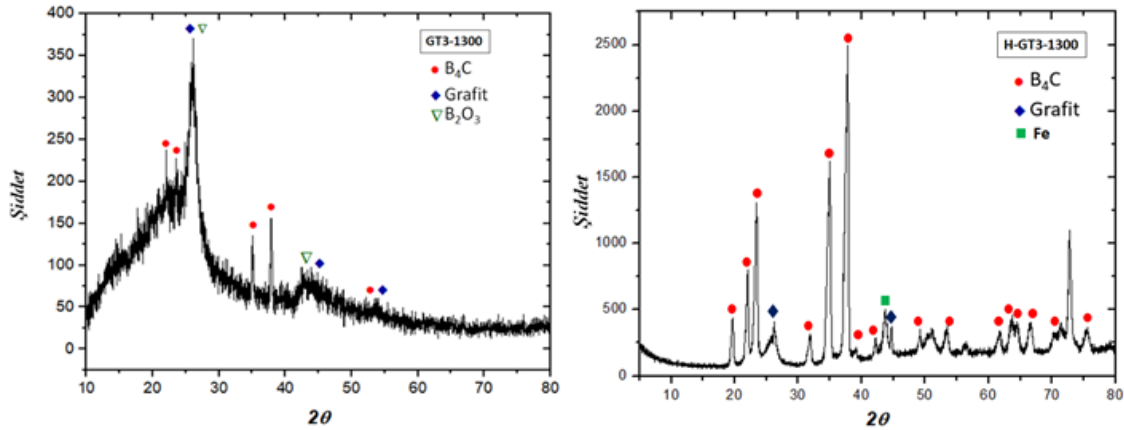


(b)

Şekil 3.112 Agat havanda ve halkalı değirmende öğütülerek toz haline getirilmiş öncü maddelerin partikül boyut dağılım grafikleri

Polimerik jel homejenizasyonunun arttırılması ve öncü madde tane boyutunun düşürülmesi ile düşük sıcaklıkta gerçekleştirilen ısı işlem sonucunda daha yüksek bor karbür dönüşümünün elde edilebileceği tespit edildikten sonra molce %10 ve %50 elementel nano bor içeren tartarik asit katkılı B10GT25 ve B50GT25 kompozisyonları kullanılarak ultrasonik prob ile jel sentezinin ve öncü madde tane boyutunun etkilerinin araştırılmasının yanı sıra ısı işlem sıcaklığı, bekleme süresi ve ısıtma hızı gibi parametrelerin de bor karbür dönüşümü üzerine etkileri

araştırılmıştır. Bu amaçla 23 numunelik bir deney seti tasarlanmıştır. Numunelerin kodları ve üretim koşulları Tablo 3.5'te sunulmuştur.



Şekil 3.113 GT3-1300 (a) ve H-GT3-1300 (b) kodlu numunelerin XRD analiz sonuçları

Numune kodları bu bölüme kadar sunulan kodlardan farklı harfler içermektedir. Bu harflerin anlamları aşağıda liste halinde sunulmuştur.

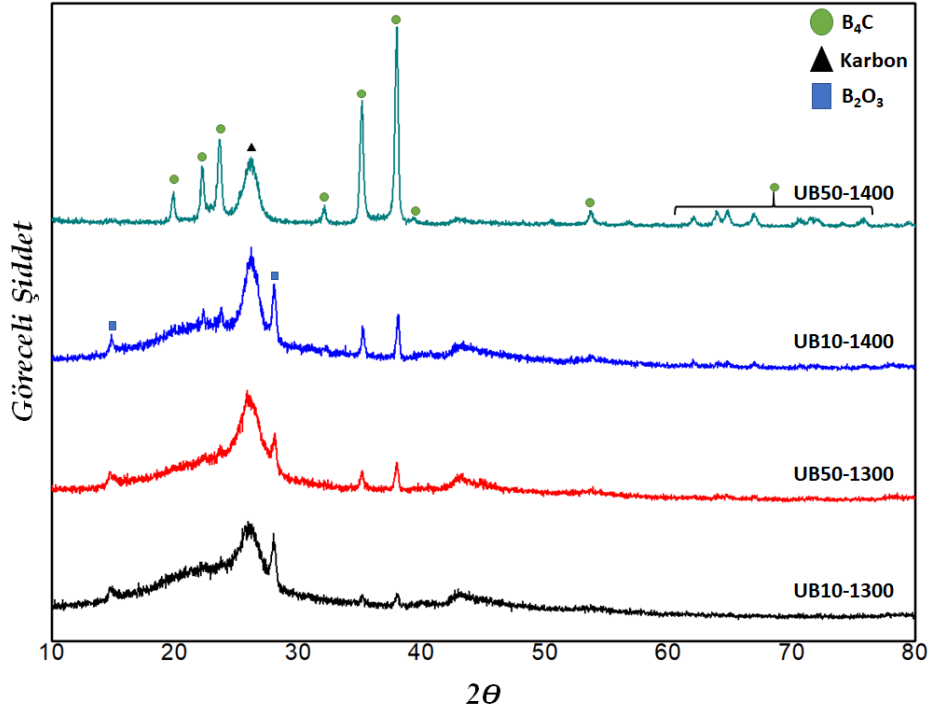
- U: Jel sentezi işleminin manyetik karıştırıcı yerine ultrasonik prob ile gerçekleştirildiğini belirtir.
- H: Yakma işlemi sonrası öncü maddenin halkalı değirmen yardımı ile öğütüldüğünü belirtir.
- P: Öncü madde tozun son ısıl işlemden önce hidrolik manuel pres yardımı ile şekillendirildiğini belirtir.
- Y: Sentez işleminden sonra elde edilen toza yıkama işlemi uygulandığını belirtir.

Jel sentezi aşamasında başlangıç ham maddelerinin ultrasonik prob yardımı ile manyetik karıştırmaya kıyasla daha homojen karışabileceği, böylece düşük sıcaklıkta bor karbür dönüşümünün arttırılabileceği düşünülmüştür. Şekil 3.114'te ultrasonik prob kullanılarak hazırlanan jellerden 1300 ve 1400°C ısıl işlem sıcaklığı kullanılarak sentezlenen numunelerin XRD analizi sonuçları yer almaktadır. Sonuçlar 1300°C ısıl işlem sıcaklığında hem molce %10 hem de %50 elementel nano bor partiküllerini içeren numunede bir miktar bor karbür dönüşümünün gerçekleştiğini göstermektedir. Ancak bor karbür fazın yanı sıra her iki numune de yüksek miktarda amorf karbon, grafit ve bor oksit mevcut olduğu tespit edilmiştir.

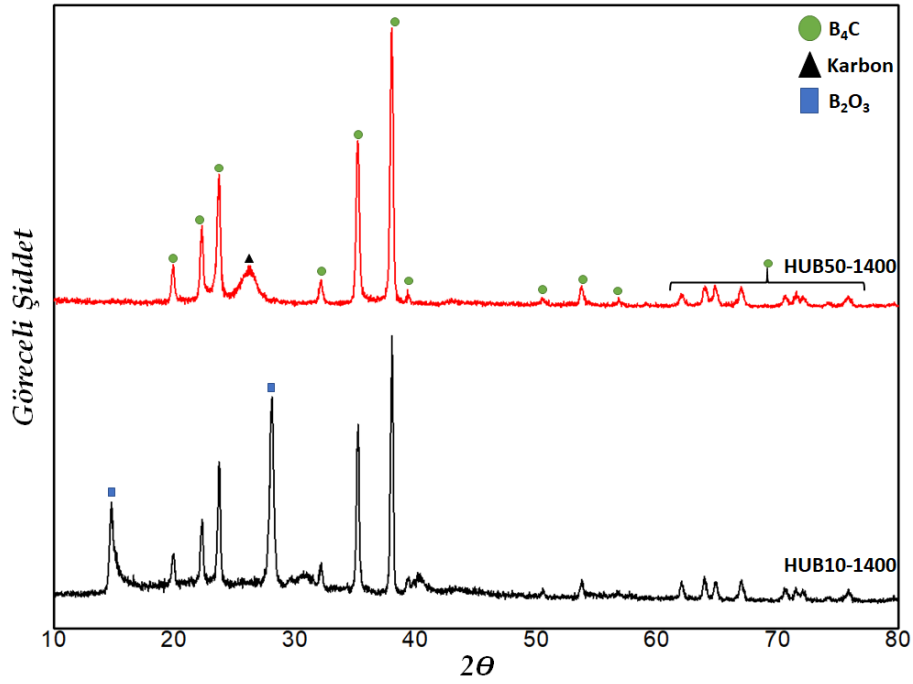
Bor karbür piklerin şiddetinin molce %50 elementel nano bor içeren numunede daha yüksek olması elementel nano bor katkısının bor karbür oluşumunu desteklediğini kanıtlamaktadır.

Tablo 3.5 Süreç parametrelerinin bor karbür dönüşümü üzerine etkilerinin araştırılması için hazırlanan numunelerin kodları ve üretim koşulları

Numune Kodu	Isıl işlem sıcaklığı (°C)	Bekleme süresi (Saat)	Isıtma hızı (°/dk)
UB10	1300	5	10
UB50	1300	5	10
UB10	1400	5	10
UB50	1400	5	10
HUB10	1400	5	10
HUB50	1400	5	10
PHUB10	1300	5	10
PHUB50	1300	5	10
PHUB10	1400	5	10
PHUB50	1400	5	10
HUB10	1250	8	5
HUB50	1250	8	5
PHUB10	1250	8	5
PHUB50	1250	8	5
HUB10	1300	8	10
HUB50	1300	8	10
PHUB10	1300	8	10
PHUB50	1300	8	10
HUB10	1350	8	5
HUB50	1350	8	5
PHUB50	1350	8	5
PHUB10	1350	8	5
YHUB50	1300	5	10



Şekil 3.114 Ultrasonik prob ile sentezlenen jellerden 1300 ve 1400°C ısıtılma işlem sıcaklığı ile üretilen numunelerin XRD analiz sonuçları



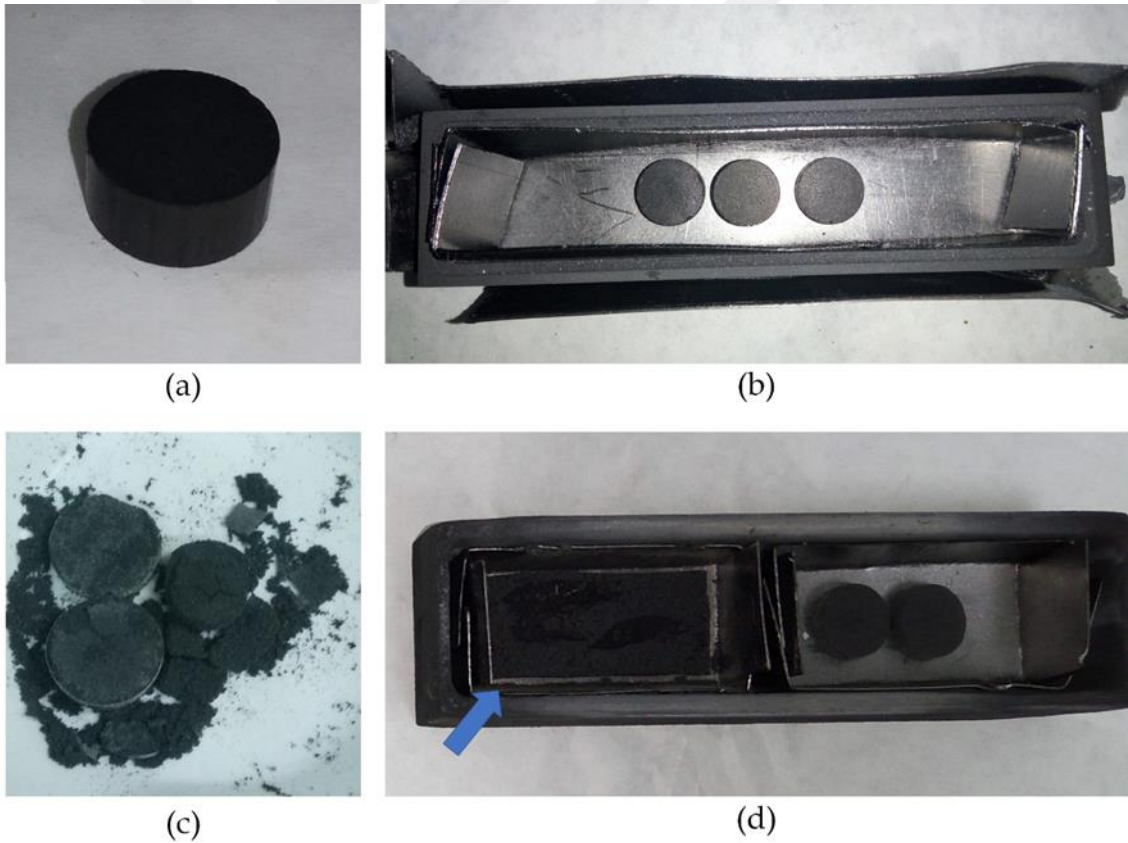
Şekil 3.115 Molce %10 ve %50 oranında elementel bor içeren kompozisyonlar ile hazırlanan öncü maddelerin halkalı değirmende öğütülmesi sonrasında 1400°C ısıtılma işlem sıcaklığı kullanılarak üretilen numunelerin XRD analiz sonuçları

Ultrasonik prob ile sentezlenmiş jellerin 1400°C sıcaklıkta ısıtılması sonucu elde edilen numunelerin XRD analiz sonuçları yine Şekil 3.114'te yer almaktadır. Molce %10 elementel nano bor partikülleri içeren UB10-1400 kodlu numunenin analiz sonucunda ısıtılma sıcaklığının yükseltilmesi ile beklendiği gibi bor karbür dönüşümünün arttığı ancak tozun yine de yüksek miktarda amorf karbon ve bor oksit içerdiği görülmüştür. Molce %50 elementel nano bor partikülleri içeren UB50-1400 kodlu numunenin analiz sonucunda ise bor karbür dönüşümünün çok yüksek bir oranda gerçekleştiği, bor oksidin tamamen tüketildiği tozda bir miktar grafit ve amorf karbon kaldığı görülmüştür. Bu sonuçlar da yine elementel nano bor katkısının düşük sıcaklıkta bor karbür dönüşümünü arttırdığını göstermektedir. Ancak bu XRD sonuçlarının manyetik balık yardımı ile karıştırma ile sentezlenmiş jellerden üretilen numunelerin bölüm 3.2.1'de paylaşılmış XRD analiz sonuçlarına kıyasla bir farkı olmadığı görülmüştür. Sonuç olarak ultrasonik prob yardımı ile karıştırmanın beklendiği kadar etkili olmadığı tespit edilmiştir.

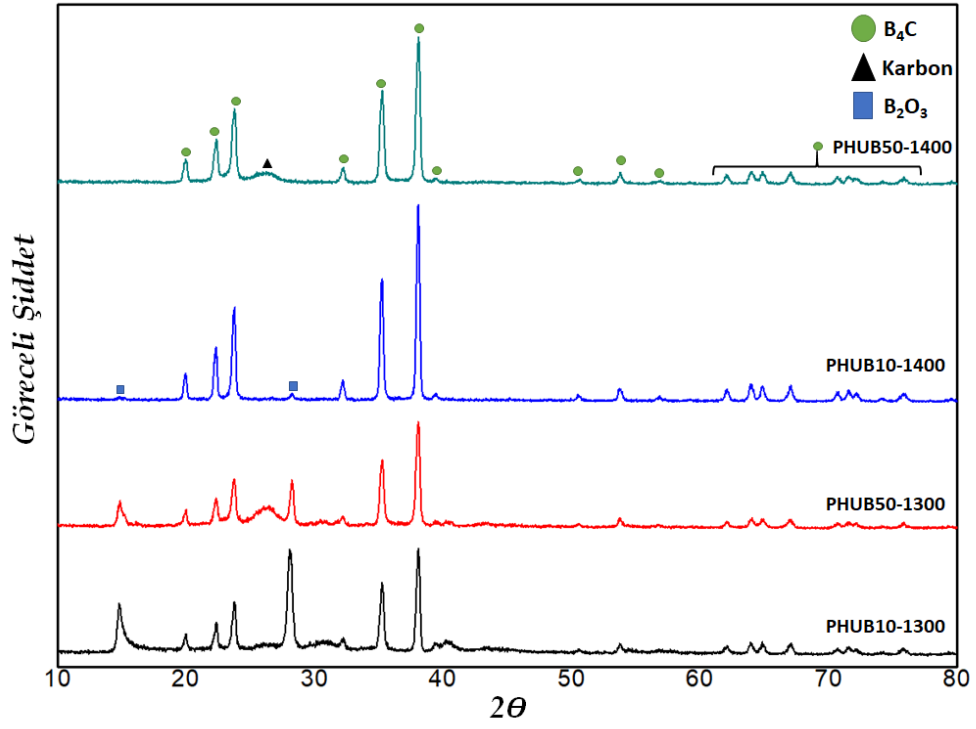
Ultrasonik karıştırmanın yanı sıra, yakma sonrası elde edilen öncü maddelerin halkalı değirmende öğütülerek toz haline getirilmesinin ardından 1400°C sıcaklıkta ısıtılma uygulanması sonucu elde edilen numunelerin faz analizi sonuçları Şekil 3.115'te sunulmuştur. Şekil 3.113'te yer alan XRD analizi sonuçları gibi bu sonuçlar da öncü madde partikül boyutunun halkalı değirmende öğütme işlemi uygulanarak küçültülmesinin düşük sıcaklıkta bor karbür dönüşümünü arttırdığını göstermiştir. Bor karbür dönüşümündeki artış molce %10 elementel nano bor içeren numunenin XRD analiz sonuçlarından daha açık bir şekilde görülmektedir. Şekil 3.114'te yer alan UB10-1400 kodlu numunenin XRD sonucu ile Şekil 3.115'te yer alan HUB10-1400 kodlu numunenin XRD sonuçları kıyaslandığında bor karbür dönüşümünün dramatik bir şekilde arttığı, artık grafit/amorf karbon miktarının tamamen yok olduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak halkalı değirmende öğütme işlemi ile daha düşük sıcaklıkta daha yüksek oranda bor karbür dönüşümü elde edilebileceği görülmektedir.

Öncü madde tozun preslenerek şekillendirilmesi sonucu ısıtılma süresince katı partiküller arası difüzyonun arttırılabileceği, böylece düşük sıcaklıkta bor karbür dönüşümünün de arttırılabileceği düşünülmüştür. Bu hipotezin deneysel olarak

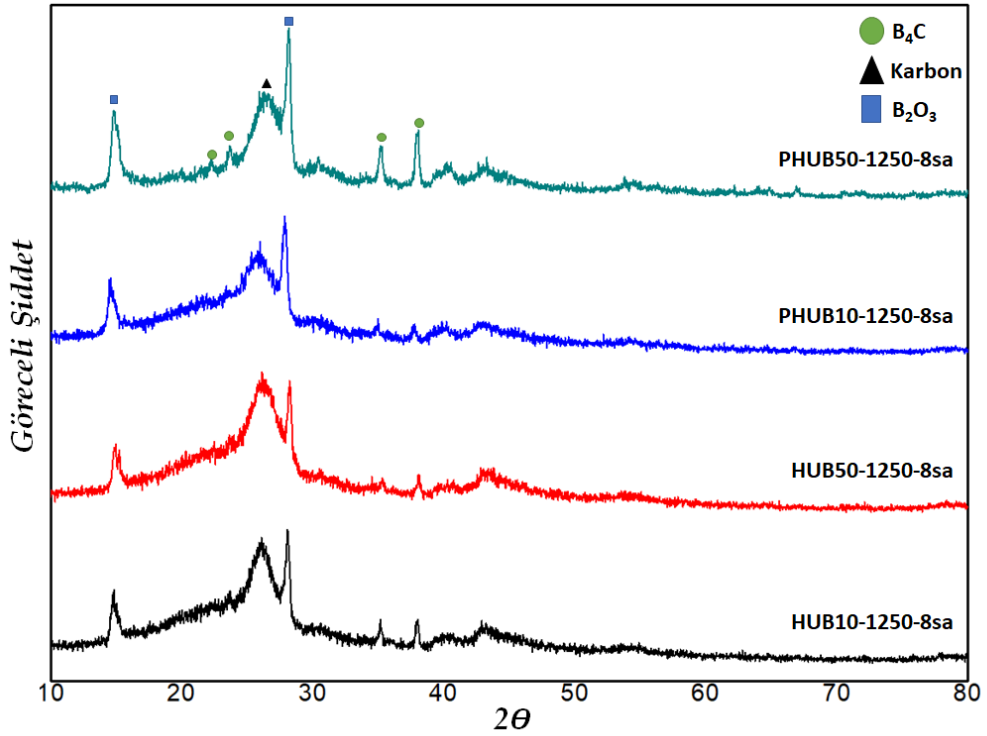
ispatı için halkalı değirmende öğütülerek toz haline getirilmiş öncü madde tozların bir kısmı preslenerek şekillendirilmiş ve ısıtma işlemi uygulanmıştır. Preslenerek şekillendirilmiş öncü madde tozun ısıtma işlemi öncesi fotoğrafları Şekil 3.116-a ve b’de sunulmuştur. Öncü madde tozun oldukça yüksek preslenebilirlik özelliğine sahip olduğu, yaş bünyelerde laminasyon, çatlama ya da tepe kopması gibi şekillendirme hatalarının oluşmadığı gözlemlenmiştir. Şekil 3.116-d’de ısıtma işlemi sonrası tüp fırından çıkarılmış toz ve preslenerek şekillendirilmiş numunelerin fotoğrafı yer almaktadır. Isıtma işlemi esnasında gerçekleşen reaksiyon sonucu toz hacminde meydana gelen azalma/çekme açıkça görülmektedir ve fotoğraf üzerinde ok ile işaretlenmiştir. Preslenerek şekillendirilmiş numunelerin ısıtma işlemi sonrasında şeklini koruduğu görülmektedir, ancak ufak bir kuvvet uygulanması sonucu kırıldıkları tespit edilmiştir. Isıtma işlemi sonrası kırılmış numunelerin fotoğrafı Şekil 3.116-c’de yer almaktadır.



Şekil 3.116 Preslenmiş yaş bünyeler (a ve b) ve ısıtma işlemi sonrası şekillendirilmiş numunelerin fotoğrafı (c)



Şekil 3.117 Preslenerek şekillendirilmiş öncü madde tozların 1300 ve 1400°C sıcaklıkta ısıtılma işlemi sonrası elde edilen numunelerin XRD analiz sonuçları

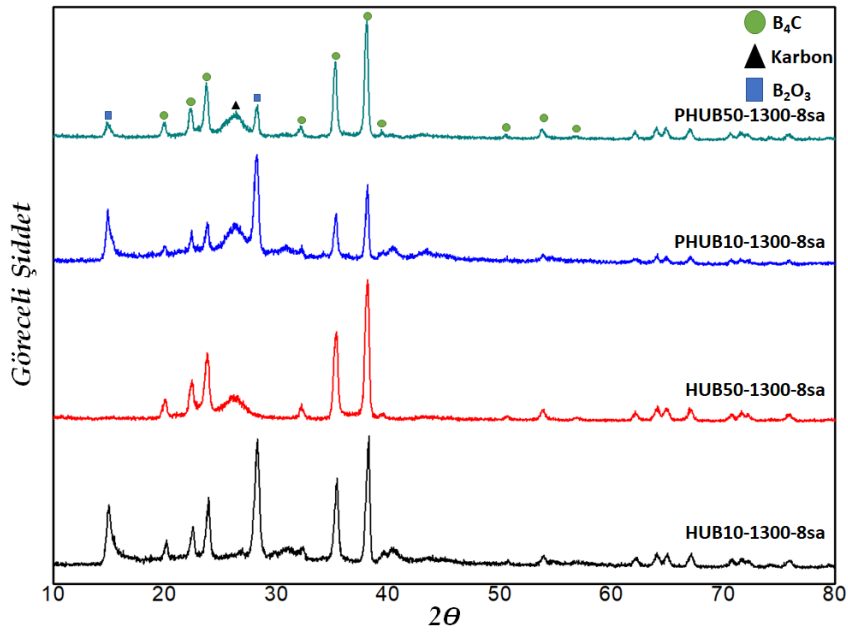


Şekil 3.118 Toz halinde ve preslenerek şekillendirilmiş öncü maddelerin 1250°C sıcaklıkta ısıtılma sonucu elde edilen numunelerin XRD analiz sonuçları

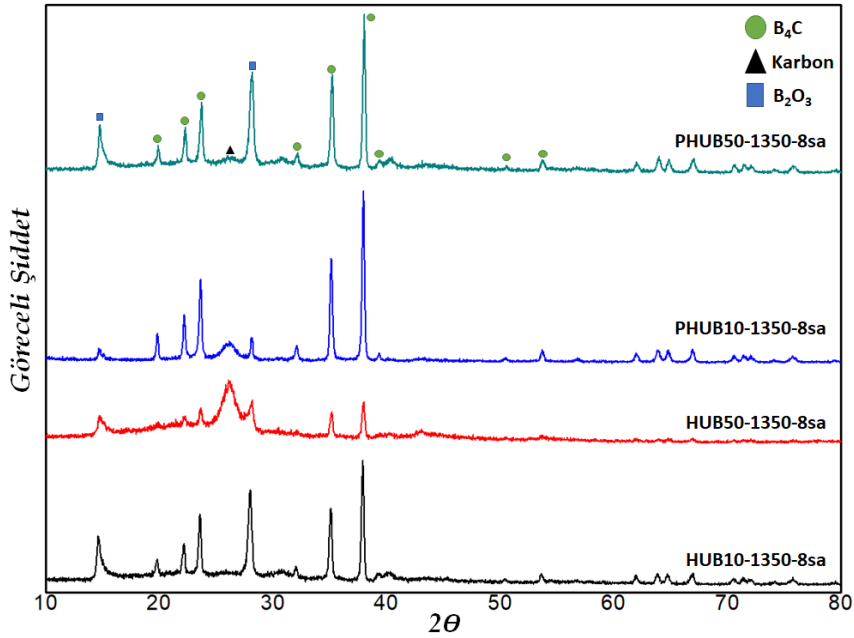
Preslenerek şekillendirildikten sonra 1400°C sıcaklıkta ısıtılarak ısıtılarak üretilen numunelerin XRD analiz sonuçları Şekil 3.117’de sunulmuştur. Bu sonuçlar Şekil 3.115’te yer alan toz haldeyken ısıtılarak üretilen numunelerin XRD analiz sonuçları ile kıyaslandığında presleme işleminin bor karbür dönüşümünü arttırdığı sonucuna varılmaktadır. Hem 1300 hem de 1400°C sıcaklıkta daha yüksek oranda bor karbür içeren tozların elde edilmiş olduğu hem de artık fazların azaltılmış olduğu tespit edilmiştir. PHUB10-1300°C kodlu numunenin Şekil 3.117’de yer alan XRD analizi sonucunda artık grafit ve amorf karbonun 1300°C sıcaklıkta neredeyse tamamen yok edilmiş olduğu görülmüştür. Bunun yanı sıra tozun artık bor oksit içerdiği tespit edilmiştir. Isıtılarak üretilen sıcaklığının 1400°C’ye artırılması ile birlikte artık bor oksit de elimine edilmiş ve yüksek saflıkta bor karbür tozu 1400°C sıcaklıkta elde edilmiştir.

Düşük sıcaklıkta gerçekleştirilen ısıtılarak üretilen süresinin 5 saatten 8 saate artırılması ile sentezlenen tozun faz içeriğinde meydana gelen değişiklikler gözlemlenmiştir. 1250°C sıcaklıkta 8 saat süre ile uygulanan ısıtılarak üretilen sonrasında elde edilen tozların XRD analiz sonuçları Şekil 3.118’de yer almaktadır. 1250°C sıcaklıkta bor karbür dönüşümünün başlamış olduğu ancak tamamlanmadığı, son ürün tozun yüksek miktarda bor oksit, amorf karbon ve grafit içerdiği tespit edilmiştir. Yine önceki numunelerin XRD sonuçlarında olduğu gibi elementel nano bor katkısının bor karbür dönüşümü arttırdığı, molce %50 elementel nano bor partikülü içeren jelden üretilen PHUB50-1250-8sa kodlu numunenin XRD sonucunda bor karbürü ait piklerin şiddetinde artış meydana geldiği görülmektedir. Preslenmiş ve toz haldeki öncü maddenin 1300 ve 1350°C sıcaklıkta ısıtılarak üretilen sonucu elde edilen ürünlerin XRD analiz sonuçları sırası ile Şekil 3.119 ve 3.120’de sunulmuştur. Sonuçlar 1300°C sıcaklıkta az miktarda artık karbon ile yüksek miktarda bor karbür içeren son ürün tozun elde edildiğini göstermektedir (HUB50-1300-8sa, Şekil 3.119). Şekil 3.120’de yer alan HUB10-1350-8sa ve PHUB10-1350-8sa kodlu numunelerin XRD analiz sonuçları kıyaslandığında presleme işlemini ile düşük sıcaklıkta daha yüksek bor karbür dönüşümü elde edildiğini göstermektedir. Ancak Şekil 3.119’da yer alan PHUB10-1300-8sa kodlu numunenin XRD analiz sonucunda HUB10-1300-8sa kodlu numunenin XRD analiz sonucuna kıyasla daha yüksek miktarda bor oksit artık fazın mevcut olduğu tespit edilmiştir. Bu durum presleme işlemi ile şekillendirmenin ısıtılarak üretilen

işlem süresince bor oksidin uçarak sistemden uzaklaşmasını engellediğine işaret etmektedir.

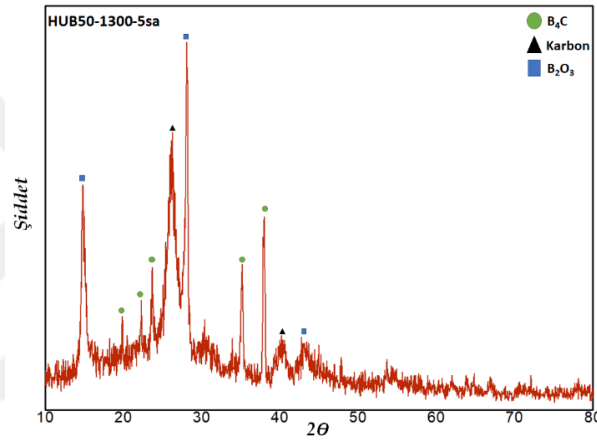


Şekil 3.119 Toz halinde ve preslenerek şekillendirilmiş öncü maddelerin 1300°C sıcaklıkta ısıl işlemi sonucu elde edilen numunelerin XRD analiz sonuçları

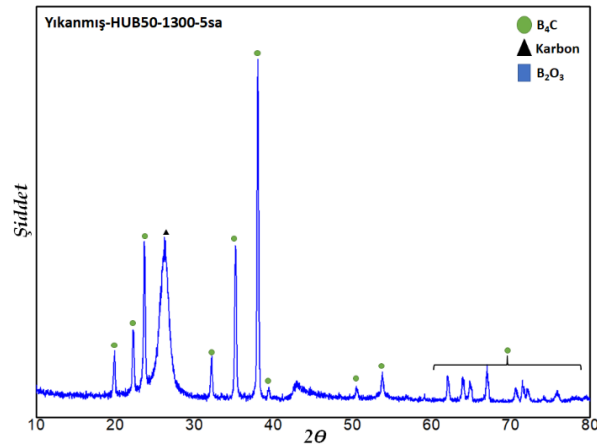


Şekil 3.120 Toz halinde ve preslenerek şekillendirilmiş öncü maddelerin 1350°C sıcaklıkta ısıl işlemi sonucu elde edilen numunelerin XRD analiz sonuçları

Üretim sürecinin ardından elde edilen son ürün tozun 5 molar HCl asit çözeltisini takiben 100°C sııcaktaki saf su ile yıkanması sonucu artık fazların ne kadar temizlenebileceği de çalışma kapsamında araştırılmıştır. Toz halindeki öncü maddeye 1300°C sııcaklıkta ısııl işlem uygulanmasının ardından elde edilen ürünün XRD grafiği şekil 3.121’de sunulmuştur. XRD sonucunda tozun yüksek miktarda amorf karbon, grafit ve bor oksit içerdiği görölmektedir. Ürünün yıkanmasının ardından gerçekleştirilen XRD analiz sonucu şekil 3.122’de yer almaktadır. Yıkama işlemi ile bor oksidin tamamının amorf karbon ve grafitin bir kısmının uzaklaştırıldığı tespit edilmiştir. Fakat son ürün yine de grafit ve amorf karbon içermektedir.



şekil 3.121 1300°C sııcaklıkta ısııl işlem sonucunda elde edilen ürünün XRD analizi sonucu

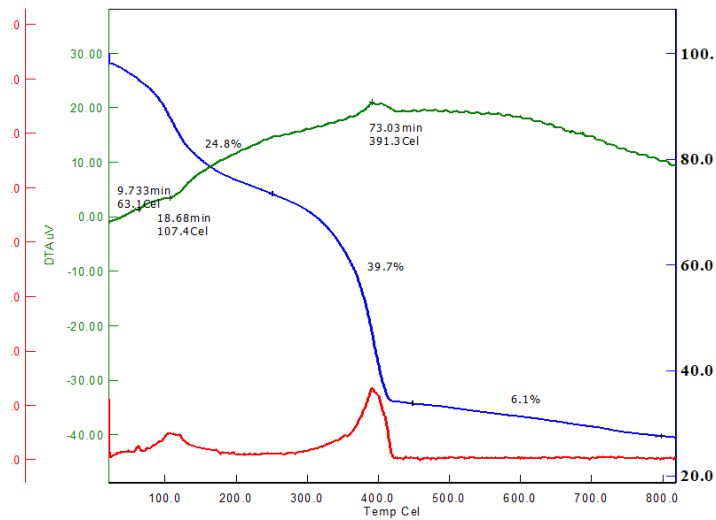


şekil 3.122 1300°C sııcaklıkta ısııl işlem sonucunda elde edilen ürünün yıkanması ardından gerçekleştirilen XRD analizi sonucu

3.4 Tannik Asit Katkısının Bor Karbür Sentezindeki Etkilerinin İncelenmesi

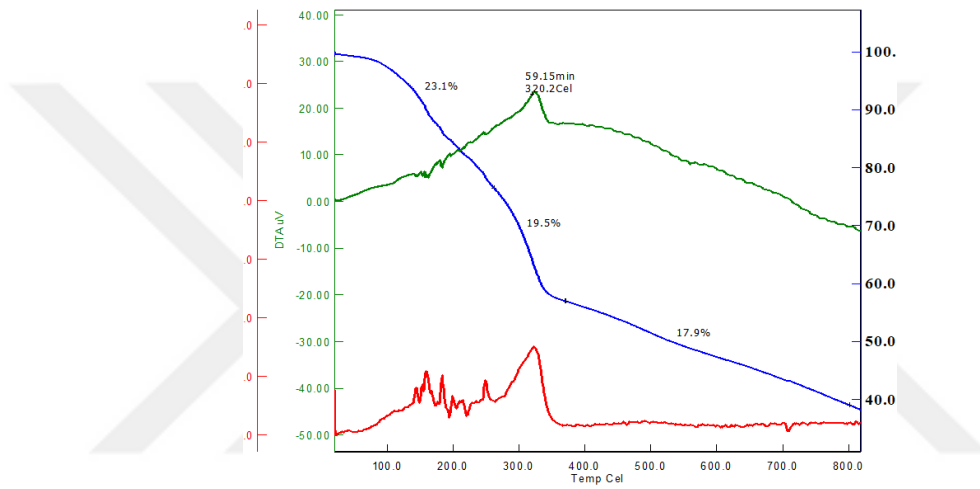
Tez çalışmasının bu bölümünde jel modifikasyonu için tartarik asit ve sitrik aside kıyasla daha karmaşık ve büyük molekül yapısına sahip olan tannik asit kullanılmış ve sol-jel yöntemi ile bor karbür üretimindeki etkileri incelenmiştir. Tannik asit tartarik ve sitrik aside kıyasla çok daha yüksek miktarda karbon içerdiğinden başlangıç kompozisyonunda 0.25 mol kullanılmamıştır. 0.25 mol sitrik asit katkılı kompozisyonun toplam bor ve karbon oranı molce 1:4.5'tir. 0.02 mol tannik asit katkısının 1:4.5 bor:karbon oranını sağlayacağı hesaplanmıştır. 0.02 ve 0.04 mol tannik asit içeren kompozisyonlar sırası ile GN25 ve GN50 olarak kodlanmıştır. Kompozisyonların ayrıntısı bölüm 2'de sunulan Tablo 2.1'de yer almaktadır.

Tannik asit katkısının jel aşamasındaki etkisini gözlemlemek amacı ile oda sıcaklığından 800°C sıcaklığa kadar atmosferik koşulda DTA/TG analizleri gerçekleştirilmiştir. Herhangi bir asit katkısı içermeyen sadece gliserin ve borik asitten oluşan jelin DTA/TG analiz sonucu Şekil 3.123'te sunulmuştur. Grafikte 391°C sıcaklıkta ekzotermik bir reaksiyon meydana geldiği görülmektedir. Bu reaksiyon polimerik jelin yanmasına aittir. Reaksiyon sonucunda katkı içermeyen jel yaklaşık %64 ağırlık kaybetmiştir.

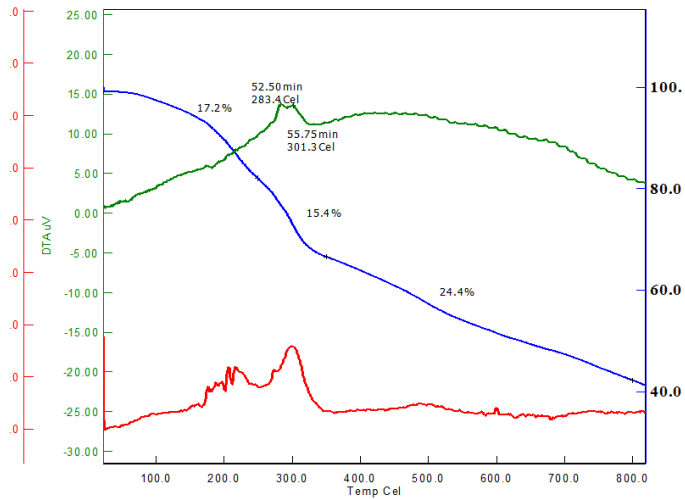


Şekil 3.123 Sadece gliserin ve borik asit içeren G1 kodlu jelin DTA/TG analiz sonucu

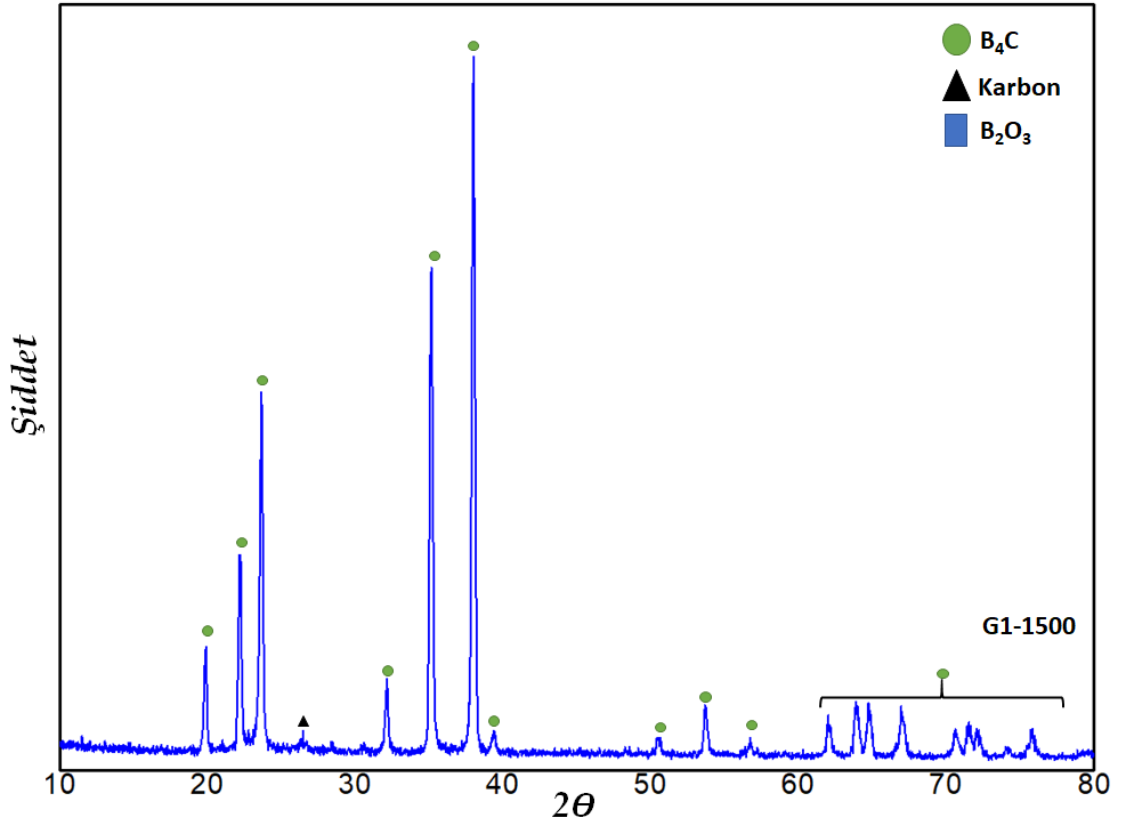
GN25 ve GN50 kodlu jellerin DTA/TG analiz sonuçları sırası ile Şekil 3.124 ve 3.125'te sunulmuştur. GN25 kodlu jelde yanma reaksiyonun daha düşük sıcaklıkta gerçekleştiği (320°C) ancak reaksiyon sonucunda daha az miktarda ağırlık kaybettiği tespit edilmiştir. GN25 kodlu numunenin reaksiyon sonrası toplam ağırlık kaybı yaklaşık %50'dir. GN50 kodlu numunenin DTA/TG analizi sonucunda ise yanma reaksiyonu 301°C sıcaklıkta gerçekleştiği ve reaksiyon sonu toplam ağırlık kaybının yaklaşık %36 olduğu görülmüştür. Tannik asit katkısı miktarı arttıkça jelin bozunma dayanımının arttığı tespit edilmiştir. Aynı davranış Şekil 3.24'te sunulmuş olan tartarik ve sitrik asit katkılı jellerde de tespit edilmişti.



Şekil 3.124 Tannik asit katkılı GN25 kodlu jelin DTA/TG analiz sonucu



Şekil 3.125 Tannik asit katkılı GN50 kodlu jelin DTA/TG analiz sonucu

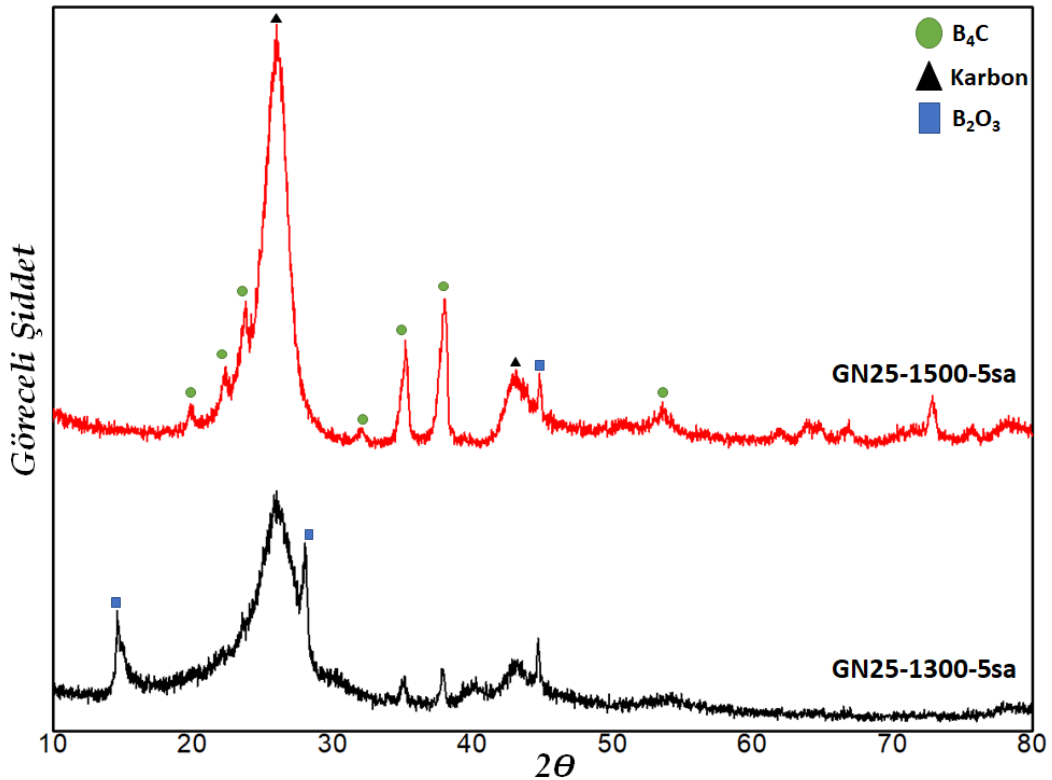


Şekil 3.126 G1-1500 kodlu numunenin XRD analiz sonucu

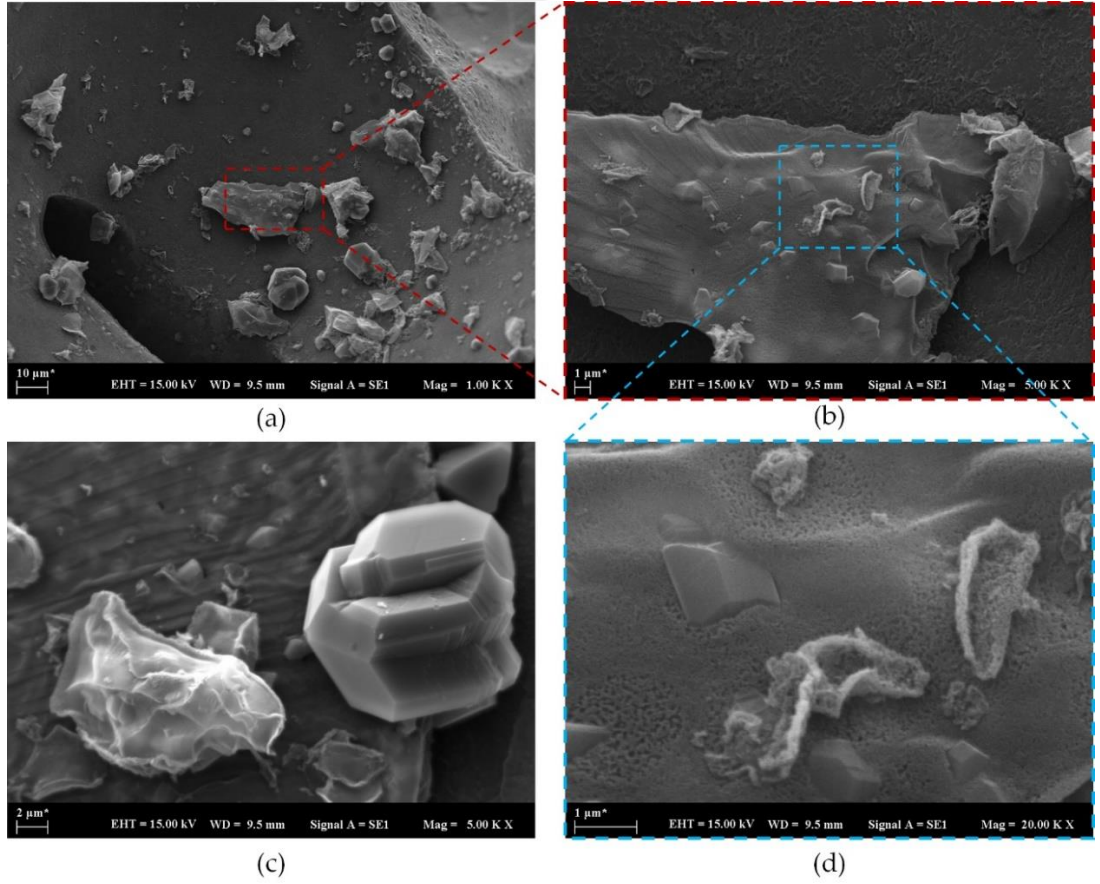
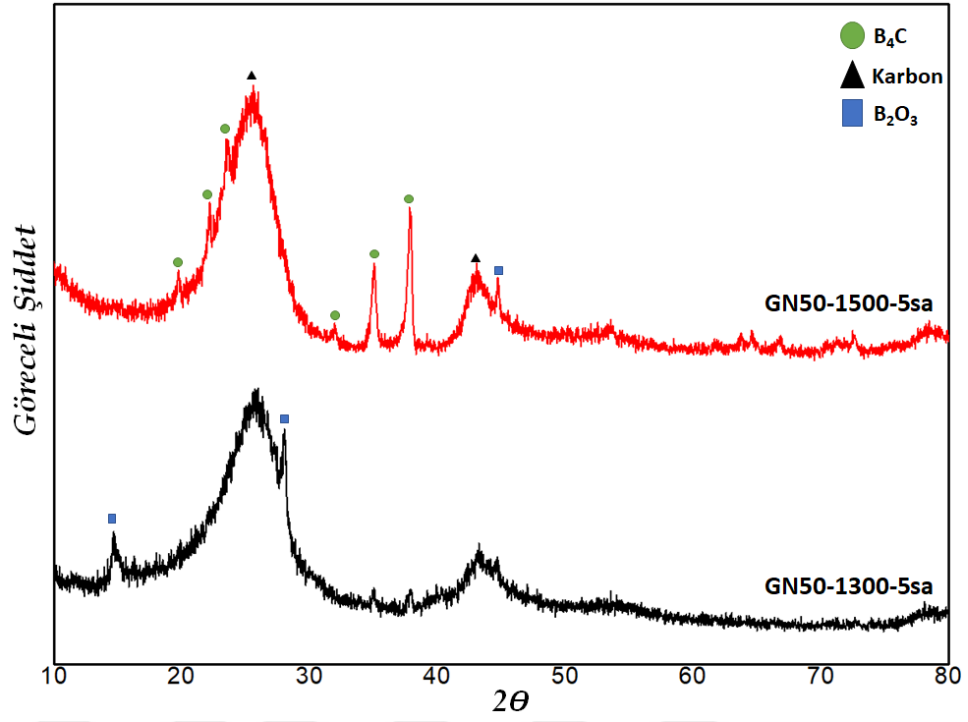
Karboksilik asit katkısı içermeyen G1 kodlu kompozisyon ile 1500° sıcaklıkta 5 saat süre ile ısıtım işlemi uygulanarak elde edilmiş olan tozun XRD analiz sonucu Şekil 3.126'da sunulmuştur. Analiz sonucuna göre yüksek saflıkta ve kristaliniteye sahip bor karbür toz elde edilmiştir. Çok düşük şiddetli bir grafit piki dışında tozun amorf karbon ya da bor oksit gibi artık fazları içermediği tespit edilmiştir.

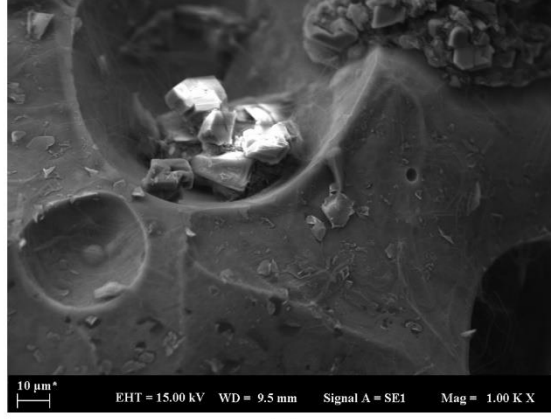
Tannik asit katkısı içeren GN25 ve GN50 kodlu numunelerin 1300 ve 1500°C sıcaklıkta ısıtım işlemi sonucu elde edilen ürünlerin XRD analiz sonuçları sırası ile Şekil 3.127 ve 3.128'de sunulmuştur. Analiz sonuçlarında 1300°C sıcaklıkta ısıtım sonucunda ürünlerde bir miktar bor karbür olduğu fakat numunelerin yüksek miktarda amorf karbon, grafit ve bor oksit içerdiği görülmektedir. Toz numunelerde 1500°C sıcaklıkta ısıtım sonucunda beklendiğinden daha fazla miktarda amorf karbon ve grafit kaldığı tespit edilmiştir. GN25 ve GN50 başlangıç kompozisyonlarındaki toplam karbon miktarı sitrik asit katkılı numuneler ile aynı olmasına rağmen 1500°C sıcaklıkta gerçekleştirilen ısıtım işlem sonucunda bile son

ürün tozda bu kadar fazla miktarda artık karbon kalması jel yapısını modifiye etmek amacı ile kullanılan asitlerin molekül yapısının son ürün tozun faz içeriği üzerinde ne denli etkili olduğunu açıkça göstermektedir. Tannik asit katkılı numunelerde bor karbür dönüşümünün bu denli düşük olmasının sebebinin, tannik asit moleküllerinin oldukça büyük ve karmaşık yapısı olduğu düşünülmektedir. Büyük molekül yapısı sebebi ile jelin bor ve karbon esaslı ham maddelerinin homojen karışımına engel olduğu bu sebeple düşük bor karbür dönüşümünün gözlemlendiği düşünülmektedir. Bir diğer sebep ise hem hiç asit içermeyen G1 kodlu jele hem de tartarik ve sitrik asit katkılı jellere kıyasla tannik asit katkısının jelin ısıl bozunma dayanımını daha fazla artırması böylece yakma işlemi esnasında yeteri kadar artık karbonun sistemden uzaklaştırılamamış olmasıdır. Yakma esnasında sistemden uzaklaştırılamayan artık karbon son üründe amorf karbon ve grafit olarak açığa çıkmaktadır. Bu nedenle sol-jel yöntemi ile bor karbür üretiminde jel modifikasyonu için kullanılacak asidin molekül yapısı ve jelin ısıl bozunma dayanımına etkisi dikkatlice incelenmelidir.

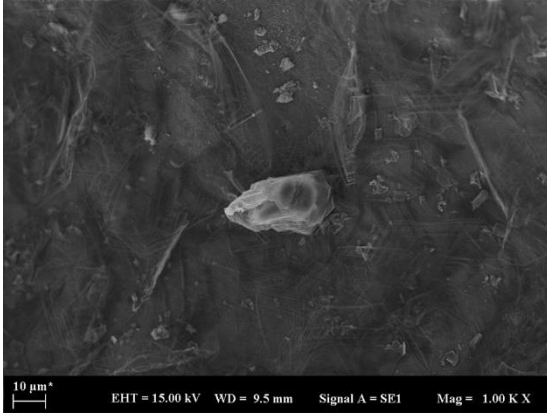


Şekil 3.127 GN25-1300 ve GN25-1500 kodlu numunelerin XRD analiz sonuçları

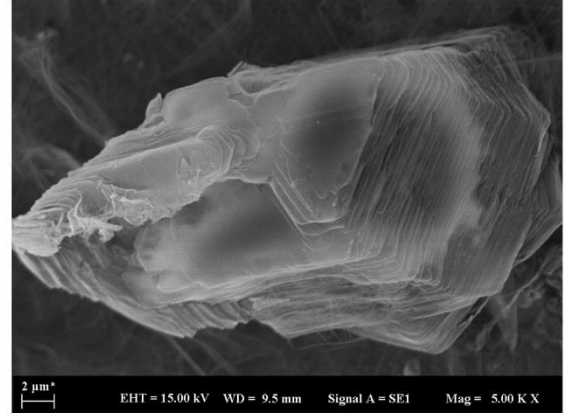




(a)



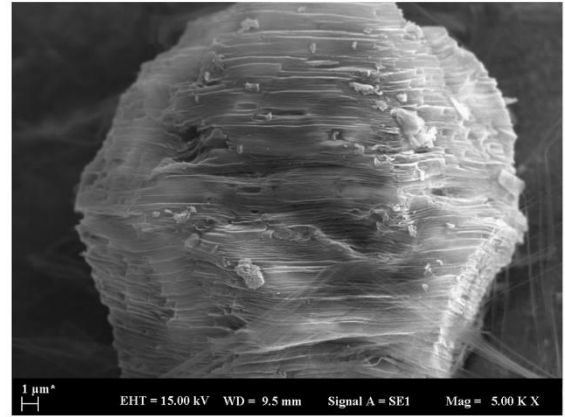
(b)



(c)



(d)

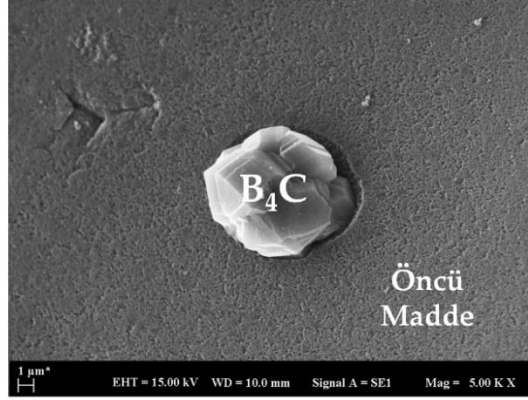


(e)

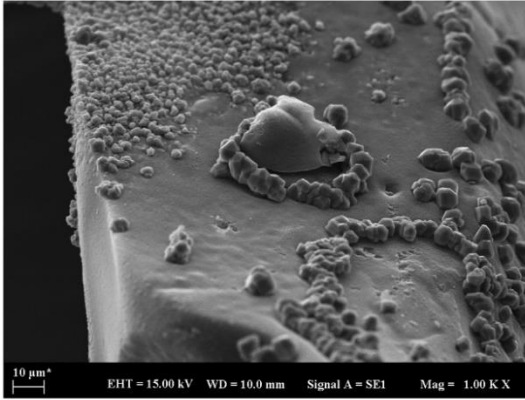
Şekil 3.130 GN50-1300 kodlu numunenin SEM görüntüleri

1300 ve 1500°C ısıtma işlem sıcaklığında üretilen GN25 ve GN50 kompozisyonuna sahip numunelerin farklı noktalardan çekilen SEM görüntüleri Şekil 3.129-132’de sunulmuştur. Görüntülerde 1500°C ısıtma işlem sıcaklığında daha fazla bor karbür oluşumunun gerçekleştiği açıkça görülmekte olup XRD analiz sonuçlarını

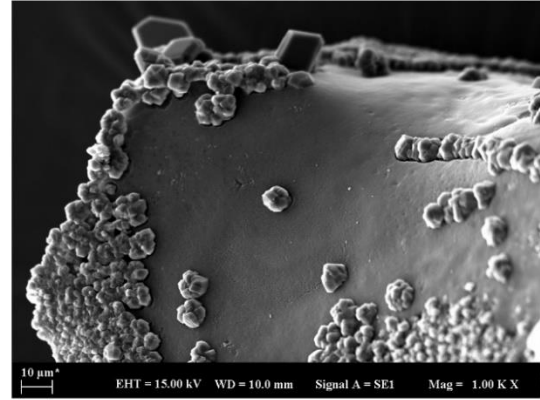
desteklemektedir. Tannik asit katkılı kompozisyonların da tartarik asit katkısı gibi eş-eksenli çok yüzlü morfolojide bor karbür partiküllerin oluşmasına neden olduğu görülmüştür. Diğer kompozisyonlar ile üretilen tozların SEM görüntülerinde tespit edildiği gibi bor karbür çekirdeklerin öncü madde matris içerisinde oluşmaya başladığı ve matrisin tüketilmesi sonucu büyüdüğü Şekil 3.129'da görülmektedir.



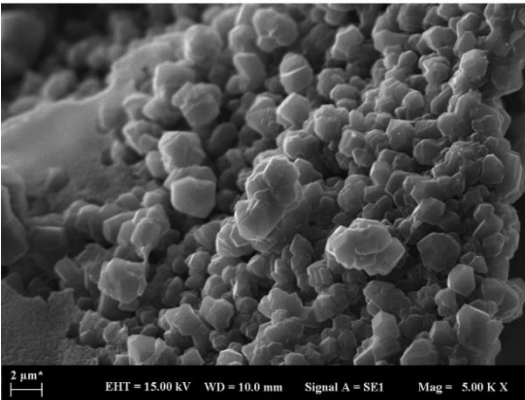
(a)



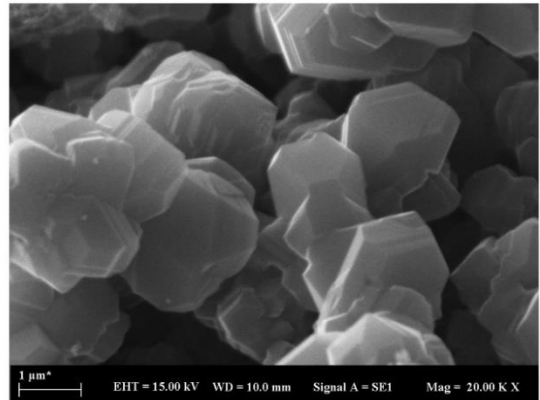
(b)



(c)



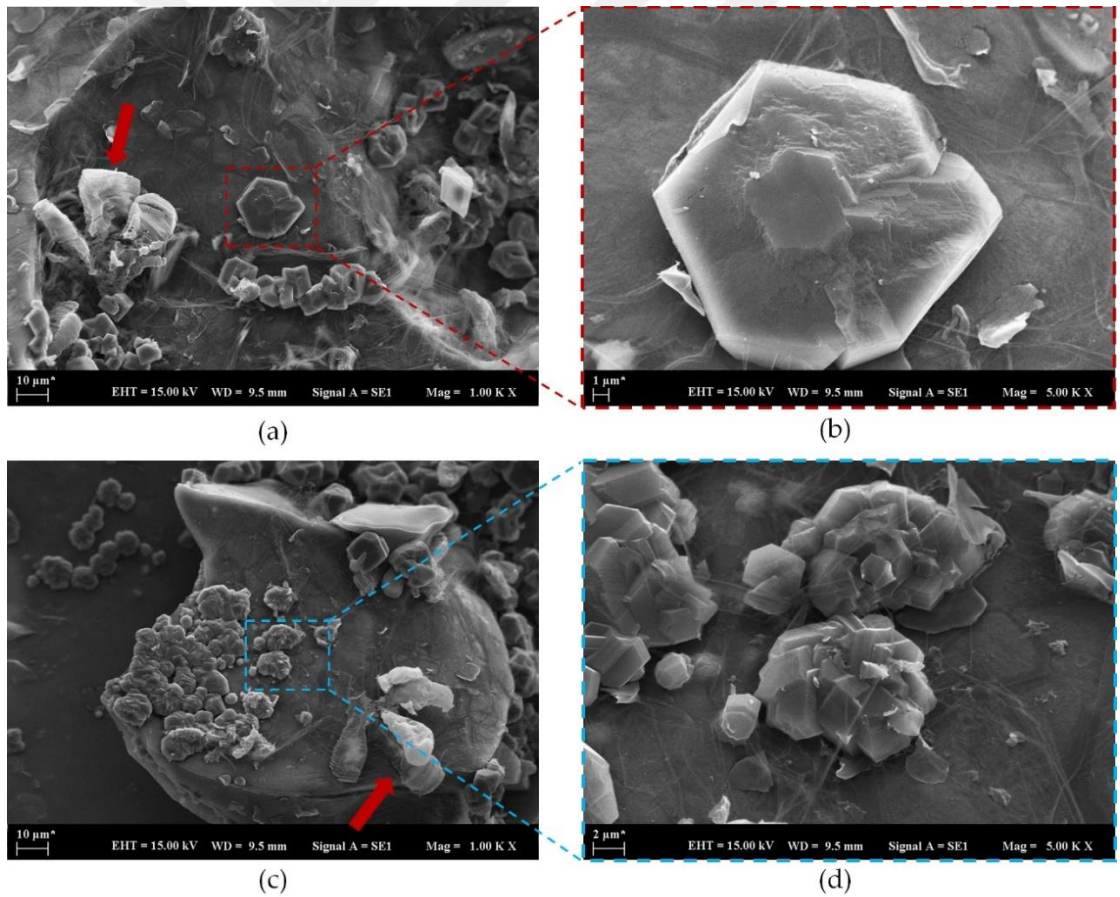
(d)



(e)

Şekil 3.131 GN25-1500 kodlu numunenin SEM görüntüleri

GN25'e kıyasla daha fazla asit katkısı içeren GN50 kodlu numunelerin görüntülerinde çift asit katkılı numunelerin görüntülerinde de rastlanmış olan fiber yapıların mevcut olduğu tespit edilmiştir. Şekil 1.130'da yer alan görüntülerde ısıtma işlem sonrasında son üründe artık faz olarak kalmış olan bor oksidin ortam nemi nedeniyle borik aside dönüşümü sonucu meydana gelen tabakalı yapıda borik asit kristalleri görülmüştür. Öncü madde ve bor karbür partiküllerin yüzeyini ağ gibi saran fiber yapı Şekil 3.132'de daha açık bir şekilde görülmektedir. Bu bor oksit esaslı fiber yapıların çift asit katkılı numunelerde de görülmüş olması karmaşık/kompleks ağ yapısına sahip polimerik jellerde borik asidin homojen karışım gerçekleşmemiş ısıtma işlem esnasında faz ayrımı meydana gelmiş ve sonuç olarak bu yapılar oluşmuş olabilir. Ayrıca Şekil 3.132'de genişletilmiş tabakalı borik asit yapısına benzer partiküllerin varlığı tespit edilmiş ve ok işaretleri ile gösterilmiştir.

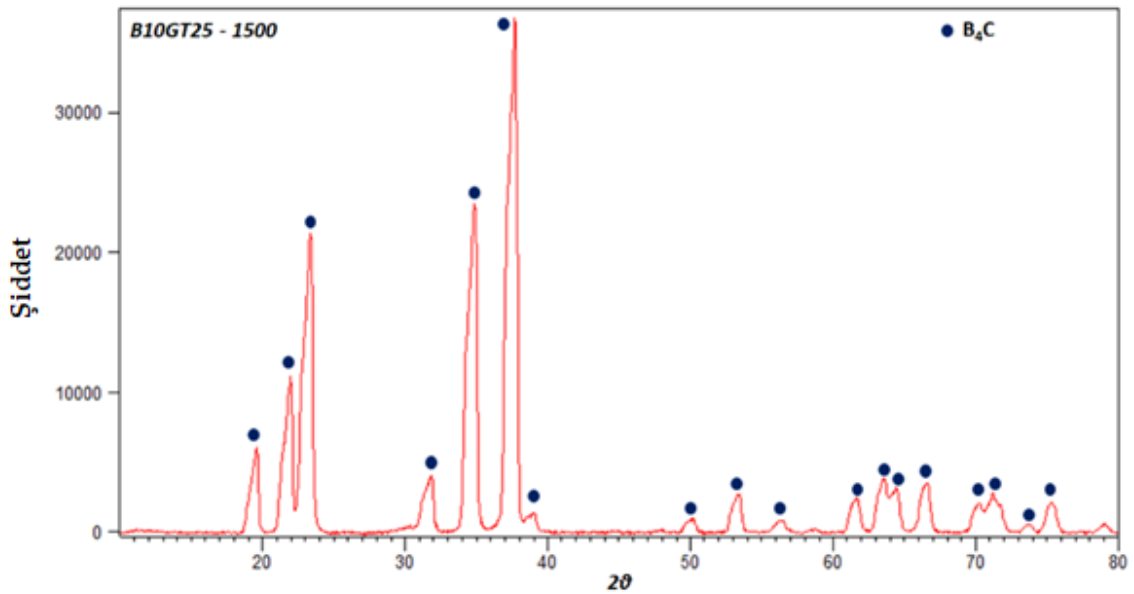


Şekil 3.132 GN50-1500 kodlu numunenin SEM görüntüleri

3.5 Bor Karbür Tozların Sol-Jel Yöntem ile Üretiminin Tekrarlanabilirliğinin İncelenmesi

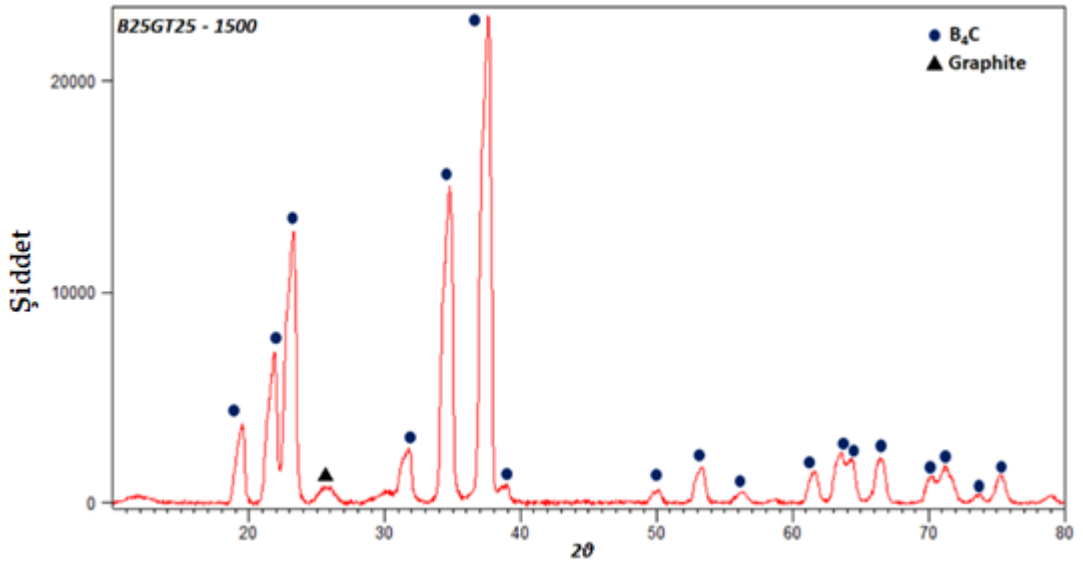
Bor karbür tozların üretiminin tekrarlanabilirliğinin incelenmesi amacıyla üretimi 1500°C ısıtma işlem sıcaklığı kullanılarak gerçekleştirilen elementel nano bor katkılı numuneler tekrar üretilmiştir. Ayrıca elementel bor katkısı içermeyen ve içeren iki kompozisyon (GT25 ve B25GT25) ile bor karbür üretimi 3'er kez daha tekrarlanmış, elde edilen bor karbür tozların ayrıntılı faz analizleri gerçekleştirilmiştir.

Elementel nano bor katkısı içeren başlangıç kompozisyonları kullanılarak 1500°C ısıtma işlem sıcaklığında üretilen bor karbür toz numunelerin faz analizi sonuçları Şekil 3.133'te yer almaktadır. Grafikler incelendiğinde bor karbür dönüşümünün tamamlandığı, numunelerde artık bor oksit, elementel bor ya da amorf karbon mevcut olmadığı tespit edilmiştir. %25 ve %50 elementel bor katkısı içeren B25GT25 ve B50GT25 kodlu numunelerin XRD analizinde bor karbürün yanı sıra grafitik karbona ait bir pikin varlığı tespit edilmiştir.

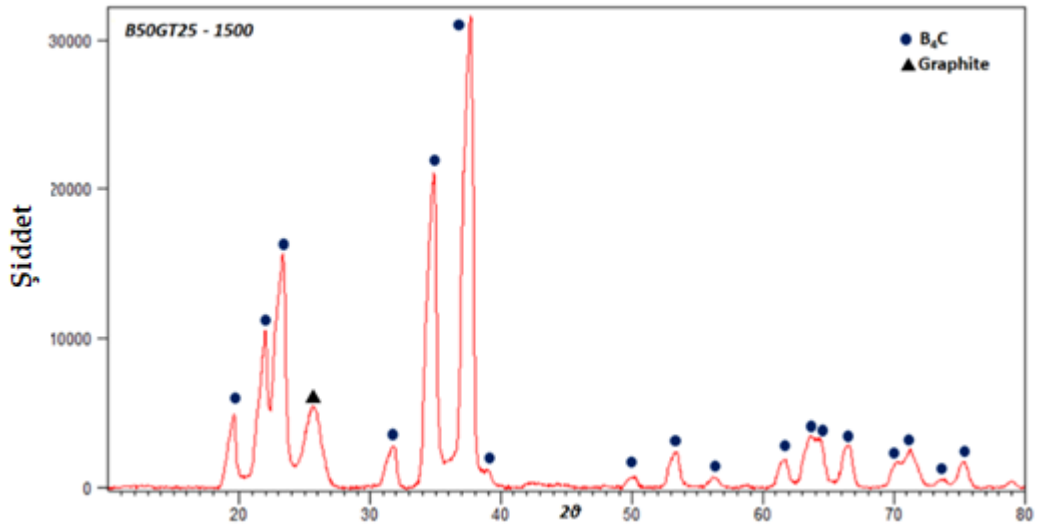


(a)

Şekil 3.133 1500°C ısıtma işlem sıcaklığı kullanılarak üretilen elementel nano bor katkılı B₄C toz numunelerin XRD analiz sonuçları, (a) B10GT25, (b) B25GT25 ve (c) B50GT25



(b)



(c)

Şekil 3.134 (devamı) 1500°C ısıtım sıcaklığı kullanılarak üretilen elementel nano bor katkılı B₄C toz numunelerin XRD analiz sonuçları, (a) B10GT25, (b) B25GT25 ve (c) B50GT25

Bu iki numunede gözlemlenen az miktarda grafitin ısıtım sırasında kullanılan grafit pota ve kâğıttan numuneye karıştığı düşünülmektedir. Çünkü her iki numunenin de başlangıç kompozisyonundaki toplam karbon miktarı, %10 elementel bor katkılı B10GT25 kodlu numunenin toplam karbon miktarı ile eşittir. Ayrıca bor karbür tozun potaya yapışmasını engellemek adına kullanılan grafit

kâğıda başlangıç kompozisyonundaki elementel nano bor miktarının yüksek olduğu kompozisyonların daha fazla yapıştığı gerçekleştirilen deneysel çalışmalar esnasında gözlemlenmiştir. Şekil 3.134'te ısıtıl işlem sonrası parçalandığı gözlemlenen grafit kâğıdın ve kullanılan grafit kayığın fotoğrafları yer almaktadır.



(a)

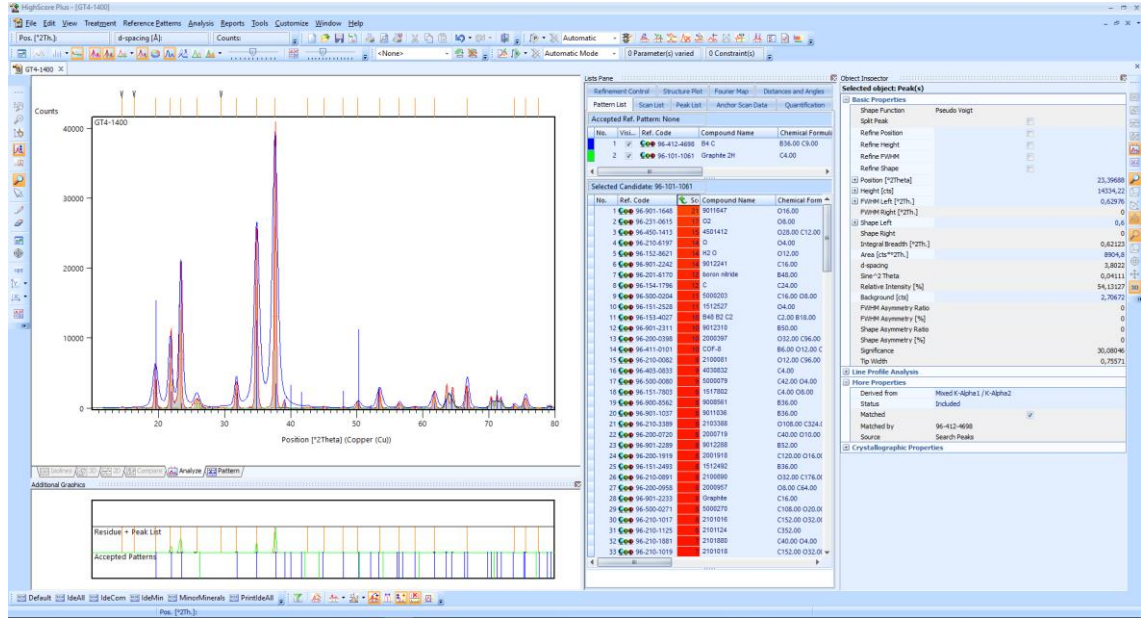


(b)

Şekil 3.135 Isıl işlem sonrası bor karbür tozun yapışması nedeni ile parçalanan grafit kâğıt (a) ve kullanılan grafit potanın iç yüzeyi (b)

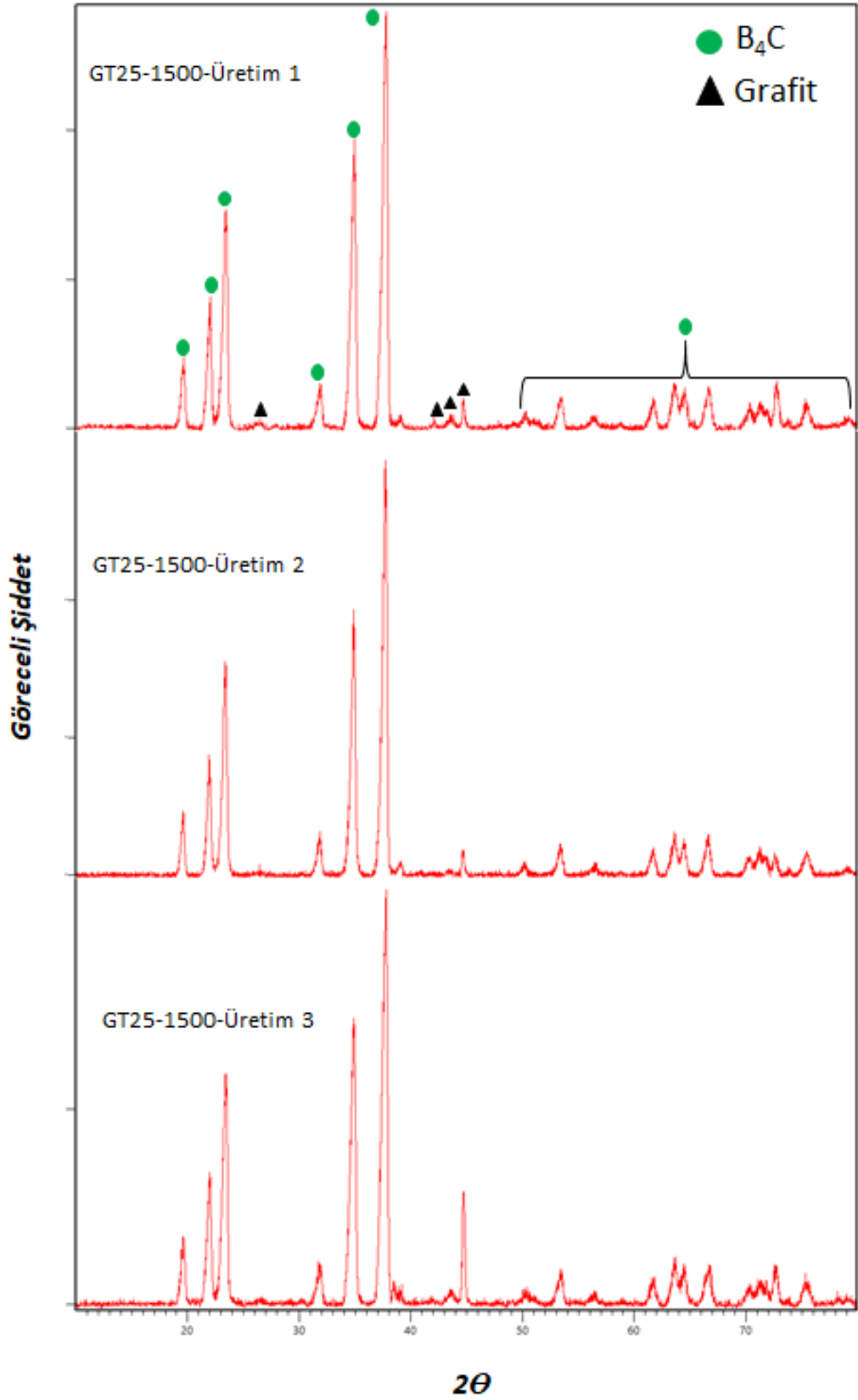
Yüzde 25 tartarik asit katkısı içeren GT25 kodlu ve yüzde 25 tartarik asit katkısının yanı sıra yüzde 25 oranında elementel nano bor içeren B25GT25 kodlu numunelerin 1500°C sıcaklıkta 5 saat ısıtıl işlemine tabi tutulması ile gerçekleştirilen bor karbür toz üretimi üçer kez tekrarlanmıştır. Üretilen B₄C tozların XRD sonuçları ve HighScore

Plus programı kullanılarak faz içerikleri analiz edilmiştir. Program ± 5 hassasiyet ile numunelerde mevcut olan kristalin fazların miktarını tayin edebilmektedir. Kullanılan programın ara yüzünü gösteren ekran alıntısı Şekil 3.135'te paylaşılmıştır.

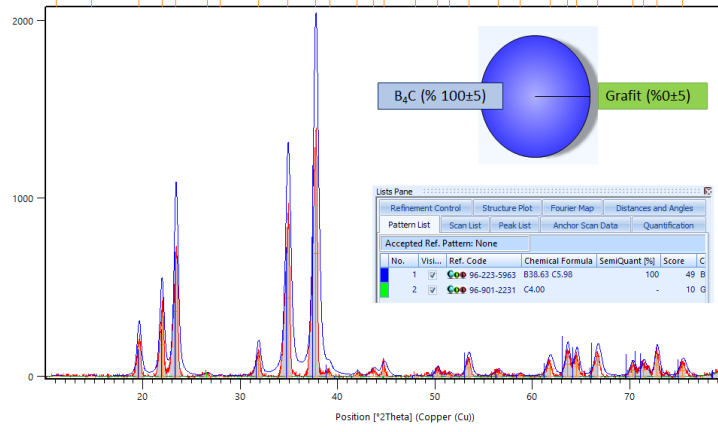


Şekil 3.136 HighScore plus programının analiz esnasındaki ekran görüntüsü

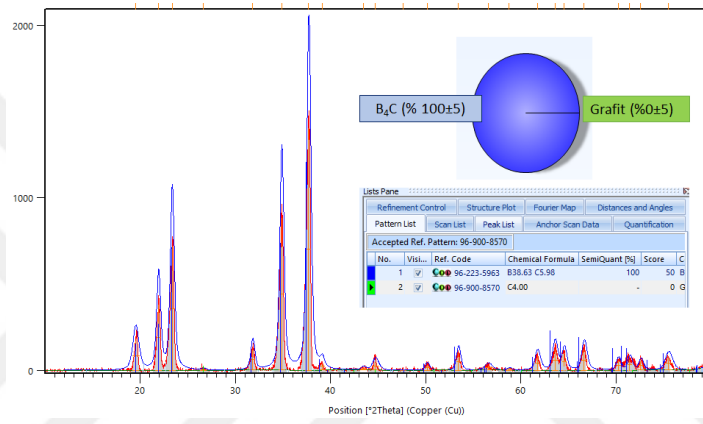
GT25-1500 ve B25GT25 kodlu numunelerin 3 kez tekrarlı üretimi sonucu elde edilen tozların XRD analiz sonuçları karşılaştırmalı olarak sırasıyla Şekil 3.136 ve 3.138'de yer almaktadır. Grafikler incelendiğinde tüm tekrarlı üretimlerin sonucunda yüksek kristaliniteye sahip sitokiyometrik bor karbür tozun elde edildiği görülmektedir. Ayrıca numunelerde bir miktar artık grafitin mevcut olduğu tespit edilmiştir. Şekil 3.137 ve 3.139'da HighScore plus programı kullanılarak numunelerde mevcut bor karbür ve grafit miktarının analiz sonuçları yer almaktadır. Sonuçlara ± 5 oranında hata payının dahil edilmesi ardından tüm numunelerde en az %90-95 oranında kristalin bor karbürün elde edilmiş olduğu söylenebilir. Sonuç olarak elde edilen veriler ışığında proje kapsamında tasarlanan başlangıç kompozisyonlarının, üretim sürecinin ve süreç parametrelerinin başarılı bir şekilde çalıştığı, bor karbür tozun tekrarlı üretimine uygun olduğu ifade edilebilir.



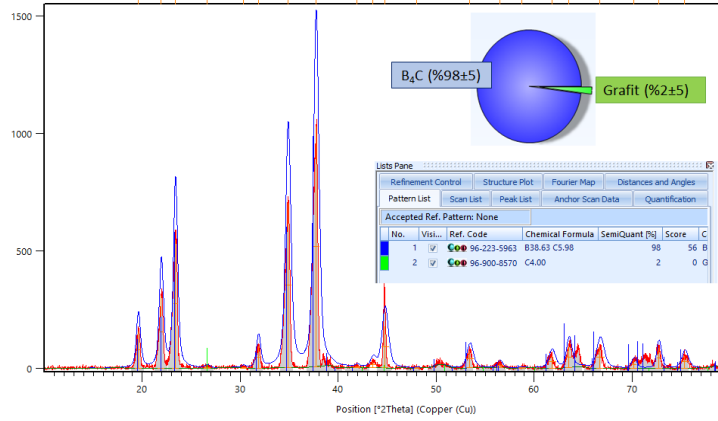
Şekil 3.137 GT25-1500 kodlu numunenin 3 kez tekrar edilen üretimi sonucunda elde edilen 3 farklı B_4C tozun XRD analiz sonuçları



(a)

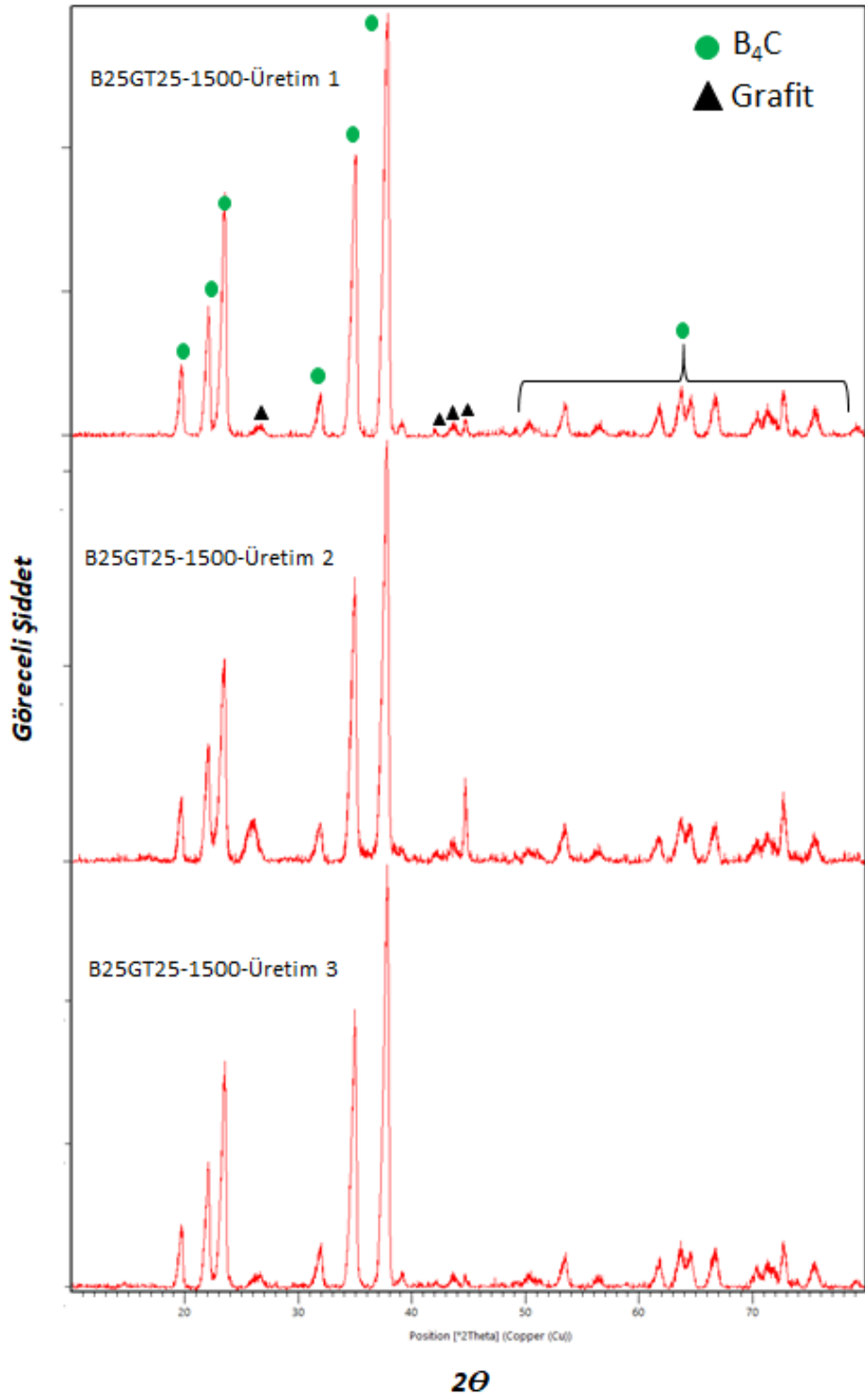


(b)

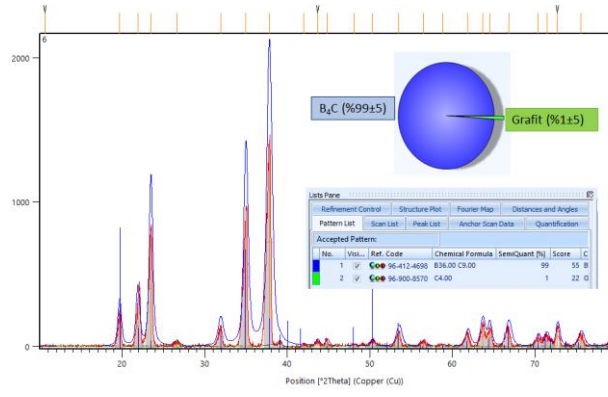


(c)

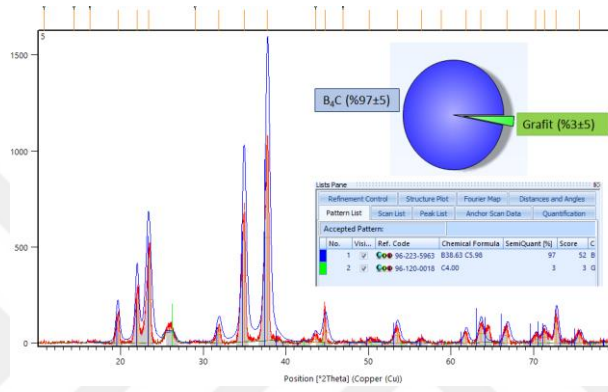
Şekil 3.138 GT25-1500 kodlu numunenin 3 kez tekrar edilen üretimi sonucunda elde edilen 3 farklı B₄C tozun XRD analiz sonuçlarının HighScore Plus programı ile kantitatif analizi, GT25-1400-Üretim 1 (a), GT25-1400-Üretim 2 (b), GT25-1400-Üretim 3 (c)



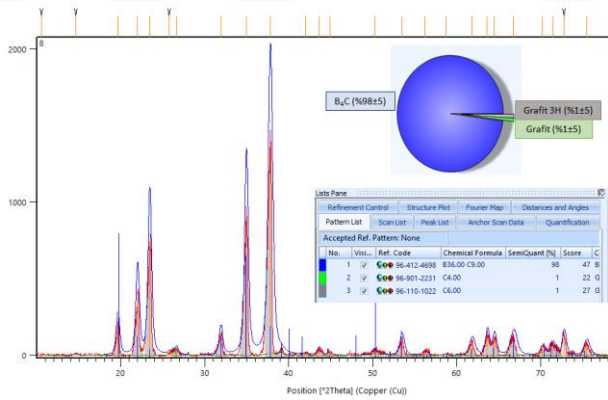
Şekil 3.139 B25GT25-1500 kodlu numunenin 3 kez tekrar edilen üretimi sonucunda elde edilen 3 farklı B₄C tozun XRD analiz sonuçları



(a)



(b)



(c)

Şekil 3.140 B25GT25-1500 kodlu numunenin 3 kez tekrar edilen üretimi sonucunda elde edilen 3 farklı B₄C tozun XRD analiz sonuçlarının HighScore Plus programı ile kantitatif analizi, GT25-1400-Üretim 1 (a), GT25-1400-Üretim 2 (b), GT25-1400-Üretim 3 (c)

ELEMENTEL NANO BOR KATKISI, ÖNCÜ MADDE PARTİKÜL BOYUTU VE KARBOKSİLİK ASİTLERİN BOR KARBÜR DÖNÜŞÜMÜ ÜZERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Doktora çalışmasının bu bölümünde elementel nano bor katkısının sol-jel yöntemi ile üretilen B₄C tozun özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. Bu amaçla deneysel çalışmalar süresince üretimi farklı sıcaklıklarda (1300, 1400 ve 1500 °C) gerçekleştirilmiş olan yüzde 10, 25 ve 50 oranında elementel bor katkısı içeren numunelerin faz analizi (XRD) sonuçları ve morfolojik incelemeler (SEM) sonucu elde edilen mikroyapılar, kıyaslanarak tartışılmıştır. Ayrıca, elementel nano bor katkısının ısı işlem esnasında bor karbür dönüşümü üzerine etkileri, detaylı DTA/TG ve DSC analizleri ile tartışılmıştır.

Ayrıca karboksilik asit katkısının bor karbür dönüşümüne etkisini incelemek amacıyla, karboksilik asit ilavesiz ve farklı oranlarda sitrik asit ve tartarik asit ilavesi içeren öncü madde tozların (yakma sonrası öğütülmüş) DTA/TG analizleri gerçekleştirilmiştir.

Üçüncü bölümde, öncü madde partikül boyutunun agat havanda öğütülerek düşürülmesi ile düşük sıcaklıklarda da (1300°C) yüksek miktarda bor karbür içeren tozların üretildiği rapor edilmişti. Bu bölümde halkalı değirmende öğütülerek toz haline getirilen öncü maddelerin DTA/TG analizi sonuçları üzerinden dönüşüm davranışı incelenmiştir.

4.1 Elementel Bor Katkısının Bor Karbür Dönüşümü ve Morfolojisi Üzerindeki Etkileri

4.1.1 Elementel Bor Katkısının B₄C Üretiminde Jel Aşamasındaki Etki Mekanizmaları

Elementel nano bor katkısının sol-jel yöntemi ile üretilen B₄C tozun özellikleri üzerine etkilerinin incelenmesi için dört farklı kompozisyon ile çalışılmıştır.

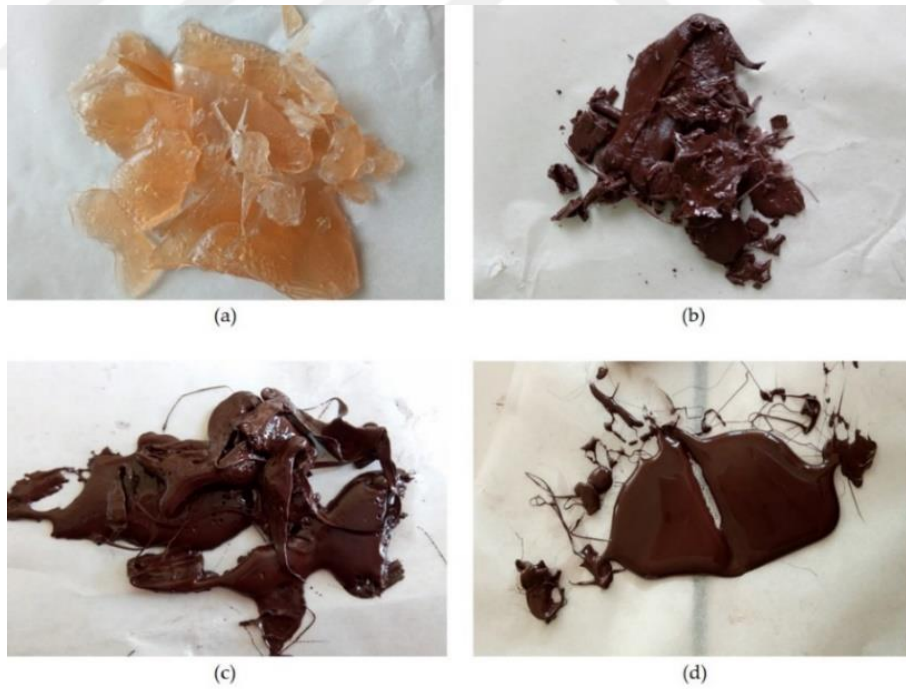
Kompozisyon kodları ve içerikleri Tablo 4.1’de yer almaktadır. GT25 kodlu kompozisyonun üretiminde bor kaynağı olarak tamamen borik asit kullanılmıştır. B10GT25, B25GT25 ve B50GT25 adlı kompozisyonlardaysa; kompozisyonda kullanılması gereken toplam borun sırası ile molce %10, %25 ve %50’si elementel bordan geri kalanı ise borik asitten sağlanmıştır. Tüm kompozisyonlardan öncü maddeler ikinci bölümde sunulan üretim yöntemi aşamaları kullanılarak sentezlenmiş, bu öncü maddeler ardından farklı (1500, 1400 ve 1300°C) sıcaklıklarda ısıtılma tabi tutulmuştur.

Tablo 4.1 Seçilen elementel nano bor katkılı kompozisyonlar ve kodları

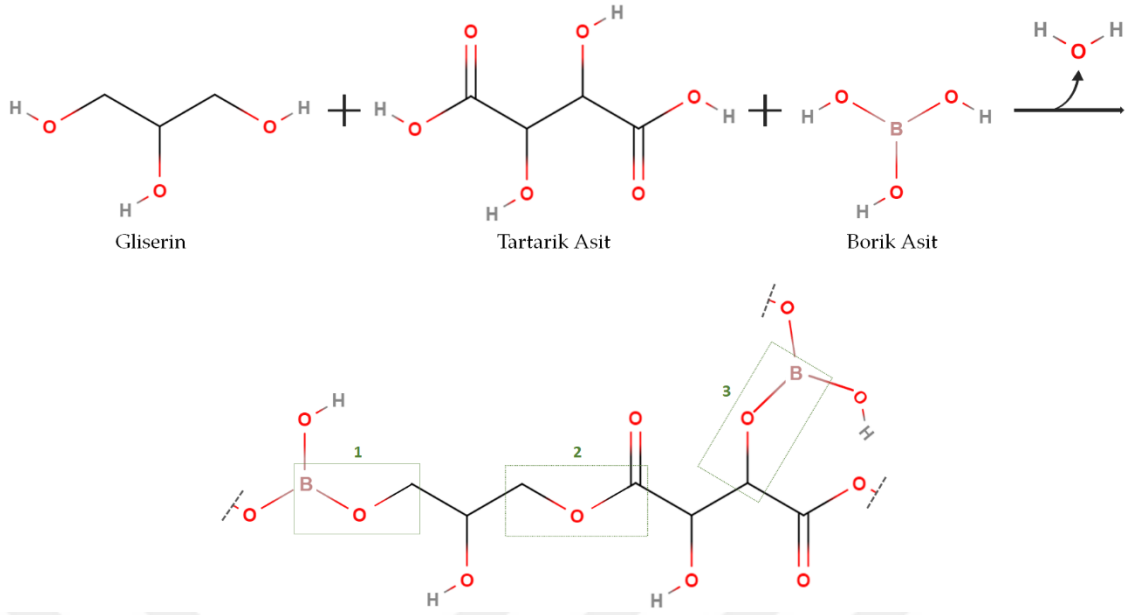
Kompozisyon Kodu	Bor Kaynağı Ham Maddeler		Çözücü ve Karbon Kaynağı Ham Maddeler	Modifiye Edici ve Karbon Kaynağı Ham Maddeler
	Borik Asit (H ₃ BO ₃)	Elementel Nano Bor	Gliserin (C ₃ H ₈ O ₃)	Tartarik Asit (C ₄ H ₆ O ₆)
GT25	1 mol	-	1 mol	0,25mol
B10GT25	0,9 mol	0,1 mol	1 mol	0,25mol
B25GT25	0,75 mol	0,25 mol	1 mol	0,25mol
B50GT25	0,50 mol	0,50 mol	1 mol	0,25mol

Bu çalışma için üretilmiş olan polimerik jellerin fotoğrafları Şekil 4.1’de gösterilmiştir. Borik asit ve elementel nano boron içeriğine bağlı olarak, üretilen jellerin farklı görünüm ve viskoziteye sahip olduğu görülmektedir. Şekil 4.1-a’da gösterilen kehribar renkli camsı katı jel, Tablo 1’de GT25 olarak kodlanmış olan elementel nano boron içermeyen kompozisyon ile üretilmiştir. Elementel borun kendisinin kahverengi-gri rengi nedeniyle, jellerin geri kalanı (Şekil 4.1 b-d) daha koyu kahverengi bir renge sahiptir. Molce yüzde 25 ve 50 borik asidin elementel nano bor ile değiştirilmesi sonucunda jel viskozitesinin dramatik bir şekilde düştüğü gözlenmiştir (Şekil 4.1 b-d). Elementel nano bor içermeyen (GT25) ve kompozisyondaki toplam borun molce %10’u elementel bordan karşılanarak

tasarlanan kompozisyona (B10GT25) sahip jeller, Şekil 4.1-b'de gösterildiği gibi sentez sonrası oda sıcaklığına soğuduğunda camsı katı bir hal almıştır. Diğer taraftan, 50 mol % elementel nano bor (B50GT25) içeren jel, Şekil 4.1-d'de gösterildiği gibi sıvı formda kalmıştır. Bu durumun nedeni olarak elementel nano bor içeren jellerde su kaybı ve yoğunlaşma reaksiyonunun GT25'e kıyasla daha az gerçekleşmiş olma olasılığı dikkate alınmıştır. Polimerik jel ağı, borik asit (H_3BO_3), gliserin ($C_3H_8O_3$) ve tartarik asit ($C_4H_6O_6$) arasındaki su kaybı ve yoğunlaşma reaksiyonu yoluyla oluşur. Reaksiyon yolunun ve polimerik jel ağının şematik temsili Şekil 4.2'de gösterilmiştir. Gliserinin borik asit ve tartarik asit ile esterifikasyonu Şekil 4.2'de sırasıyla 1, 3 ve 2 sayılarıyla vurgulanmıştır. Karbon esterlerin yanı sıra, su kaybı ve yoğunlaşma reaksiyonu yoluyla borat esterlerinin oluşumu da çapraz bağlanmayı geliştirir ve polimerik ağı güçlendirir. Bölüm 3'te, reaksiyon sıcaklığının ve süresinin, polimerik jellerin borat ester oluşumu ve yoğunlaşması üzerinde önemli etkileri olduğu bildirilmiştir. **Şekil 4.1**'deki jel resimlerine göre, yoğunlaşma ve polimerizasyon derecesi, başlangıç bileşimindeki borik asit miktarı ile de doğrudan ilişkilidir.



Şekil 4.1 Farklı miktarlarda elementel nano bor içeren jellerin resimleri. (a) GT25, (b) B10GT25, (c) B25GT25 ve (d) B50GT25



Şekil 4.2 Gliserin, tartarik asit ve borik asit içerikli polimerik bir jel ağının şematik gösterimi. Moleküllerin sonundaki kesik çizgiler, ek ağ bağlantıları temsil eder

Elementel nano bor partikülleri, gliserin, tartarik asit ve borik asit arasındaki kimyasal etkileşimi incelemek için detaylı FT-IR analizleri yapılmıştır. Yalnızca gliserol ve elementel nano bor partikülleri içeren jelin FT-IR sonuçları Şekil 4.3-a'da sunulmuştur. Elde edilen FT-IR grafiğinin (Şekil 4.3-a) literatürde rapor edilmiş olan saf gliserinin FT-IR analiz sonuçlarıyla aynı olduğu bulunmuştur [53]. Bu sonuç, elementel nano borun gliserin ile reaksiyona girerek B-O-C bağlarının oluşumuna katkıda bulunmadığını ortaya açıkça koymaktadır. İkinci jel, gliserin ve elementel nano bora ek olarak tartarik asit içermektedir. Şekil 4.3-b'de 1740 cm^{-1} 'de görülen tepe noktaları karboksilik asit dimerlerinin karakteristik C=O gerilmesiyle ilişkilidir ve yapıda tartarik asit olması nedeniyle ortaya çıkmıştır [43].

Şekil 4.3-b'de gliserinin O-H (3279 cm^{-1}) ve C-O (1029 cm^{-1}) bağlarının esnemesi nedeni ile oluşan piklerin şiddetindeki azalma, gliserin ve tartarik asit arasında esterifikasyon gerçekleştiğinin kanıtıdır [54]. Ancak, Şekil 4.3-b'de yer alan FT-IR grafiği borat ester (B-O-C) oluşumunun bu jelde de gerçekleşmediğini göstermektedir. Gliserin, tartarik asit ve borik asit kullanılarak sentezlenen jelin (GT25) FT-IR spektrumunda (Şekil 4.3-c), borik asit ilavesiyle birlikte gliserine ait 3600 ve 3000 cm^{-1} aralığındaki geniş OH bandının ve CO (1028 cm^{-1}) gerilimine ait piklerin şiddetlerinde düşüş tespit edilmiştir. Bu gözlem bir önceki jele kıyasla su

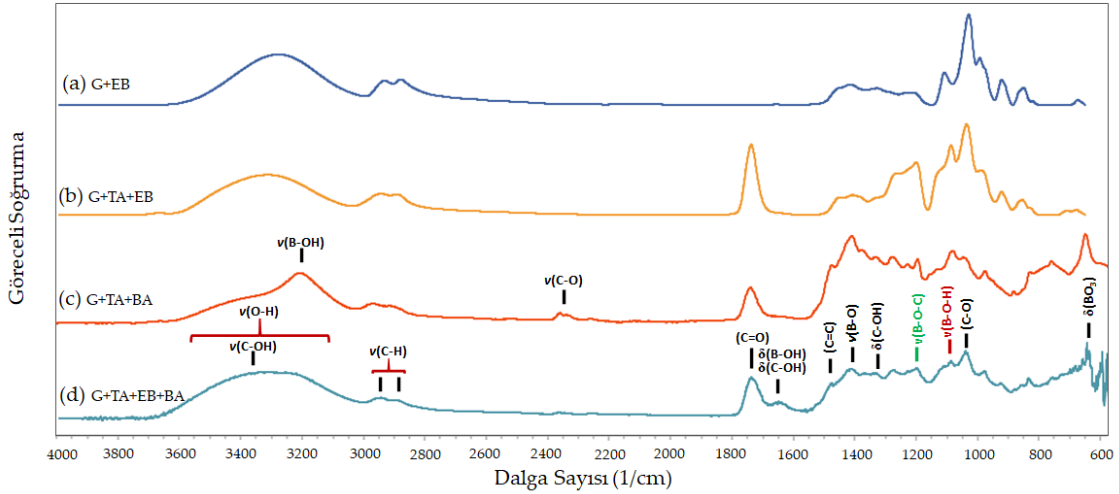
kaybı ve yoğunlaşma reaksiyonu vasıtasıyla gerçekleşen esterifikasyonun veriminin arttığına işaret etmektedir. Bu gözlemin yanı sıra, borat esterin karakteristik soğurma piklerinin bir arada bulunması; B-O (1409 cm^{-1}) ve B-O-C (1194 cm^{-1}) bağları, GT25 kodlu jelin polimerik ağında borat ester oluştuğunu kanıtlamaktadır [55–57,45,40]. Gliserin, tartarik asit, elementel nano bor ve borik asit kullanılarak sentezlenen jelin (B50GT25) FT-IR spektrumu, Şekil 4.3-d’de verilmiştir. Bu jelde gliserinin hem tartarik asit hem de borik asit ile esterleştiğini gösteren soğurma zirveleri de FT-IR spektrumunda işaretlenmiştir (Şekil 4.3-d).

GT25 (Şekil 4.3-c) ve B50GT25 (Şekil 4.3-d) FT-IR sonuçları karşılaştırıldığında, gözlemlenen farklılıklar aşağıdaki gibi özetlenebilir;

- B50GT25 kompozisyonunda toplam bor içeriğinin yarısı elementel nano borondan sağlanmıştır. Bu nedenle, B-OH (3200 cm^{-1}) germe modlarında ve BO_3 (647 cm^{-1}), B-O-O (758 cm^{-1}) eğilme titreşimlerine kıyasla daha düşük soğurma şiddeti (Şekil 4.3-d) gözlenmiştir [57,56,55,58].
- 3600 ile 3000 cm^{-1} aralığındaki O-H gerilmesi GT25 jelindeki kadar çok azalmamıştır (Şekil 4.3-c)
- Karboksilik asit dimerlerinin (1740 cm^{-1}) karakteristik C=O germe pikinin absorbansı, B50GT25 jelinde daha yüksektir (Şekil 4.3-d)
- B50GT25'te gliserinin C-O (1029 cm^{-1}) bağına ait gerilme, GT25'tekinden nispeten daha güçlüdür.
- 1194 cm^{-1} 'deki B-O-C ester emilimi, GT25 jelinin FT-IR sonucunda daha keskin ve daha güçlüdür (Şekil 4.3-c)

Sonuç olarak, FT-IR analizi sonuçları, elementel nano bor ilavesinin sentez aşamasında jellerin esterleşmesini engellemediğini ve polimerik ağda hapsolmuş elementel nano bor partüküllerini içeren bir jel yapısının elde edildiğini göstermektedir. GT25 kompozisyonu ile sentezlenen jelin esterleşme derecesinin, B50GT25'ten nispeten daha yüksek olduğu görülmüştür. Böylelikle, polimerik ağ yapısında daha yüksek miktarda borat ester oluşan GT25 jeli sentez sonrası oda sıcaklığına soğuduğunda daha yoğun camsı bir hal almış iken B25GT25 jeli kıyasla

daha sıvı kalmıştır. Şekil 4.1-a ve d'de gösterilen jel fotoğrafları bu yaklaşım ile tutarlıdır.



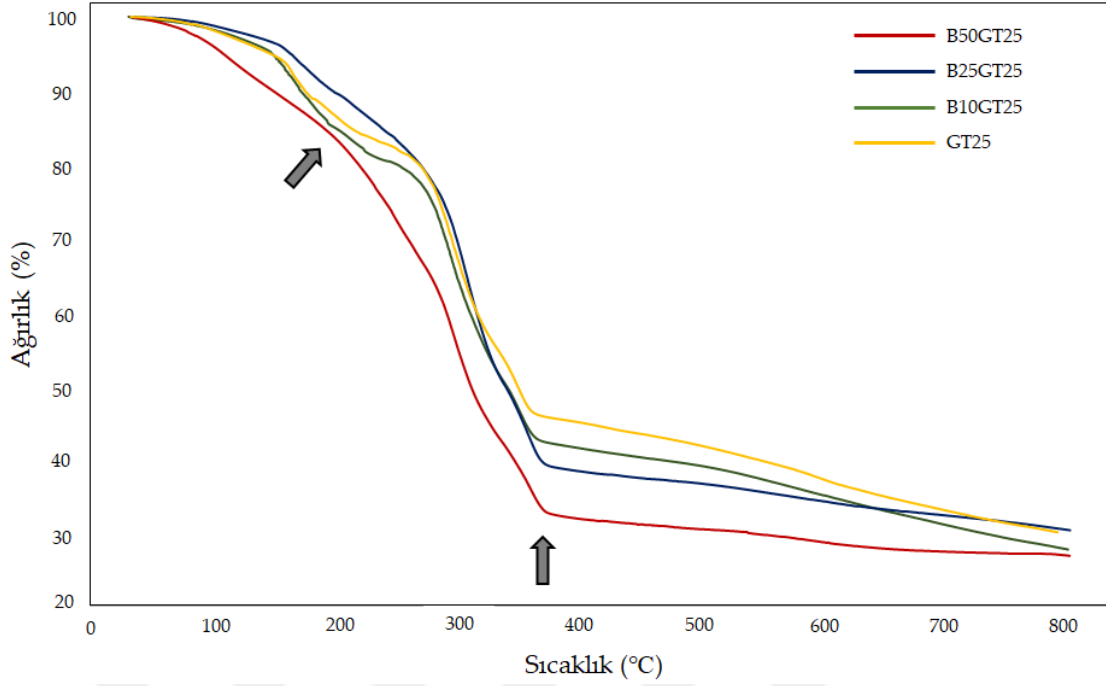
Şekil 4.3 Farklı kompozisyonlara sahip polimerik jellerin FT-IR analiz sonuçları, (a) gliserin ve elementel nano bor, (b) gliserin, tartarik asit ve elementel nano bor, (c) gliserin, tartarik asit ve borik asit, (d) gliserin, tartarik asit, borik asit ve elementel nano bor

Jellerin ısıl bozunma davranışı oda sıcaklığından 800 °C'ye kadar hava atmosferinde gerçekleştirilen TG analizi ile araştırılmıştır. Şekil 4.4 verilen TG analiz sonuçlarının literatürde yer alan gliserin ve borik asit içeren yoğunlaştırılmış ürünlerin termal analiz sonuçlarıyla tutarlı olduğu tespit edilmiştir [59,19]. Polimerik ağ yapısının bozulması ve yanması nedeniyle, 400 °C'ye kadar tüm jellerde önemli bir ağırlık kaybı gerçekleştiği gözlenmiştir. Sonuçlar, ağırlık kaybı miktarı ile jelin borik asit içeriği arasında doğrudan bir ilişki olduğunu göstermektedir. Jelin elementel nano bor içeriğinin artırılması yani borik asit içeriğinin azaltılması gerçekleşen ağırlık kaybını artırmıştır.

Şekil 4.4'teki TGA eğrilerine göre, molce %50 elementel nano bor içeren jel (B50GT25), 375 °C sıcaklıkta GT25'ten %15 daha fazla ağırlık kaybetmiştir. Borik asit su kaybı ve yoğunlaşma reaksiyonuna katkıda bulunarak polimerik jel ağ yapısında çapraz bağlanmayı arttırmakta (şematik gösterim Şekil 4.2'de verilmiştir), böylece jelin ısı dayanımı artmaktadır. Fakat elementel nano bor partikülleri polimer zincirleri ile kimyasal olarak bağlanmadığından, çapraz bağlanmayı arttırıcı bir etki yapmamaktadır. Bu nedenle en yüksek miktarda

elementel nano bor (B50GT25) içeren numunede diğerlerine kıyasla daha yüksek derecede bozunma meydana gelmiştir. GT25 kompozisyonuna sahip jelde daha yüksek miktarda esterleşme gerçekleşmesi sonucu ile jelin bozunma sıcaklığında artış meydana gelmesi, Şekil 4.3'te sunulan FT-IR analiz sonuçlarıyla da tutarlıdır.

Literatürde yer alan önceki çalışmalar, jelde bir miktar karboksilik asidin, yoğun çapraz bağlanmalar ile sertleşen polimerik ağa sıkışması nedeniyle su kaybı ve yoğunlaşma reaksiyonuna katılamayabileceğini bildirmiştir [19,54]. Polimerik ağın hızlı yoğunlaşması, su kaybı ve yoğunlaşma reaksiyonu verimini düşürmektedir. Karboksilik asit miktarı da bileşimdeki borik asit içeriği gibi polimerik jellerin yoğunlaşma derecesini doğru orantılı olarak belirleyen bir faktördür. Elementel nano boron ile değiştirilen borik asit miktarının artırılmasıyla, TGA eğrilerinin ısıl bozunma profilinin iki aşamadan tek aşamaya değiştiği görülmüştür. Literatürde yer alan çalışmalar, TGA analizinde görülen tek aşamalı bozulma profilinin, ağ yapısına katılmamış karboksilik asit kalmadan iyi homojenize edilmiş bir jel elde edildiğinin göstergesi olduğunu belirtmektedir [19,54]. GT25 ve B10GT25 kompozisyonlarına sahip jellerin TGA eğrilerinde iki aşamalı bir ısıl bozunma profilinin tespit edilmiş olması (bkz. Şekil 4.4), bu jellerin ağ yapısında bir miktar tartarik asidin reaksiyona girmeden kalmış olabileceğine işaret etmektedir. B25GT25 ve B50GT25 nispeten düşük miktarlarda borik asit içerdiğinden, gliserin, tartarik asit ve borik asit arasındaki çapraz bağlanma GT25 ve B10GT25'teki kadar yüksek değildir. Bu nedenle ne tartarik asit ne de borik asit, su kaybı ve yoğunlaşma reaksiyonuna katkıda bulunmadan polimerik ağda hapsolmemiştir. Sonuç olarak, elementel nano bor ilavesinin dolaylı olarak su kaybı ve yoğunlaşma reaksiyonlarının verimini artırdığı sonucuna varılabilir, bu nedenle Şekil 4.4'te gösterilen B25GT25 ve B50GT25'in TGA sonuçlarında tek aşamalı bir termal bozunma profili görülmektedir.

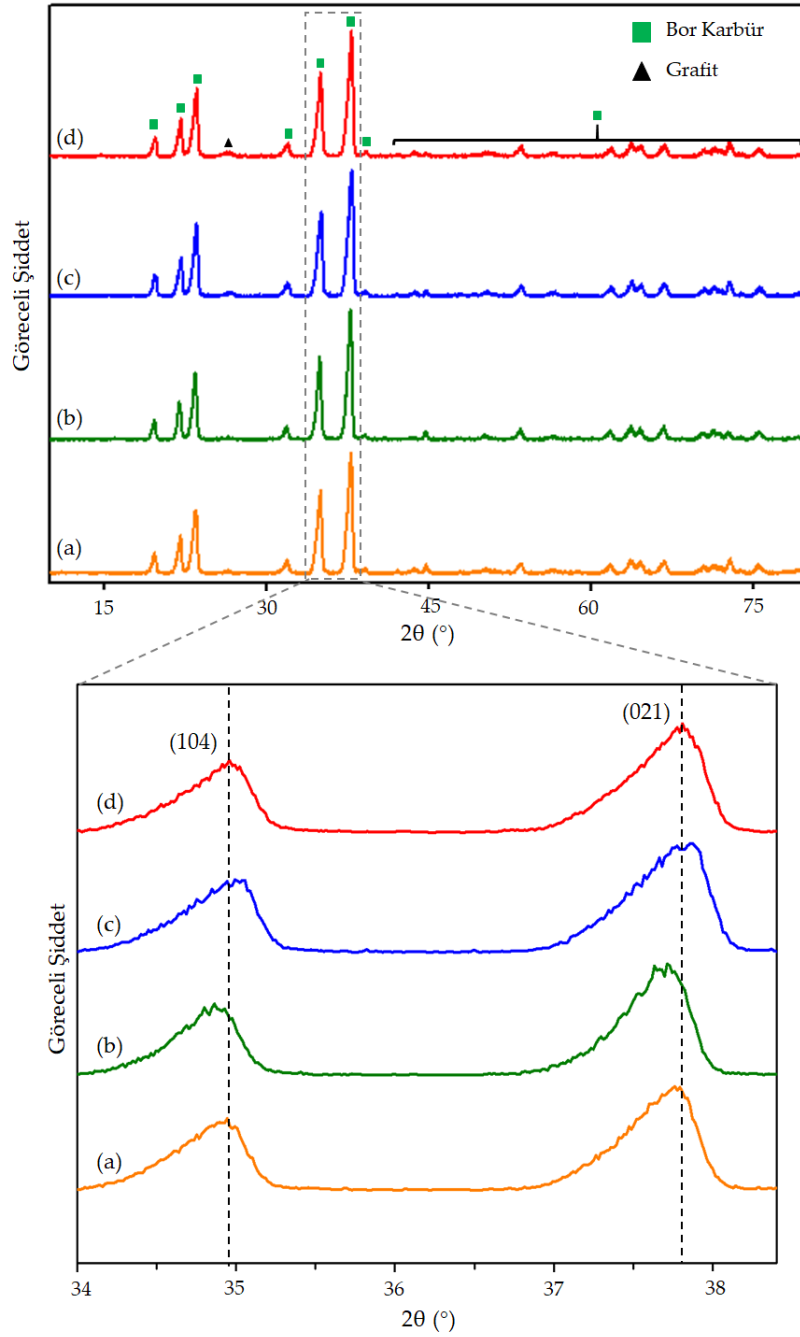


Şekil 4.4 Jellerin TGA eğrileri

4.1.2 Elementel Bor Katkısının B₄C Tozun Faz içeriği ve Morfolojisi Üzerine Etkileri

Numunelerin faz içerikleri X-ışını kırınım yöntemi ile karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuç grafikleri karşılaştırmalı olarak Şekil 4.5-7’de sunulmuştur. 1500°C ısıtma işlem sıcaklığında üretilen dört numunede de bor karbür dönüşümünün tamamlandığı görülmektedir (Şekil 4.5-a, d). Hiçbir numunede artık bor oksite ya da amorf karbona rastlanmamıştır. %25 ve %50 elementel bor içeren numunelerde (Şekil 4.5-c, d) az miktarda grafit mevcut olduğuna işaret eden piklerin varlığı tespit edilmiştir. Bunun nedeni kompozisyonların gereğinden fazla karbon kaynağı içermesi değil, reaktif elementel nano borun ısıtma işlem esnasında kullanılan grafit kroze ve kağıtlarla reaksiyona girmesi/veya aşındırması sebebiyle bor karbür tozuna grafitin karışmasıdır. Üçüncü bölümde de sunulduğu üzere elementel bor içermeyen kompozisyonların alumina krozeler kullanılarak yapılan üretimlerde artık grafitte dair bir pik gözlenmezken elementel bor katkısıyla birlikte alumina krozelerin de toz ile reaksiyona girerek, bor karbür tozun xrd analiz sonuçlarında alüminyum oksit piklerinin görülmesine neden olmuştur. Şekil 4.5’te ayrıca bor karbürün (104) ve (021) düzlemlerine ait iki karakteristik zirvesi büyütülerek

çizilmiştir. Bu piklerin konumu sentezlenmiş tozların B₄C sitokiyometrisine oldukça yakın olduğunu gösterir [60,61]. B10GT25-1500'ün tepe konumlarında gözlemlenen az miktarda kayma, bu örneğin diğerlerine göre nispeten bor bakımından daha zengin olabileceğine işaret etmektedir.



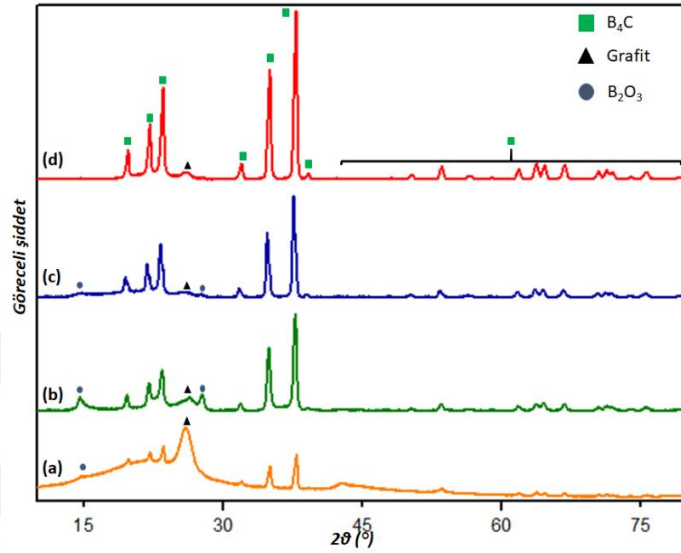
Şekil 4.5 1500°C sıcaklıkta sentezlenen B₄C numunelerin XRD analiz sonuçları: (a) GT25, (b) B10GT25, (c) B25GT25 ve (d) B50GT25

1400°C sıcaklıkta ısıtılma işlemine tabi tutulan numunelerin XRD sonuçları incelendiğinde (Şekil 4.6-a), numunelerde gerçekleşen bor karbür dönüşümünün oldukça farklı olması dikkat çekicidir. Elementel bor karkısı içermeyen GT25-1400 kodlu numune yüksek miktarda amorf karbon, grafit ve bunların yanı sıra kalıntı B_2O_3 içermektedir (Şekil 4.6-a). Kompozisyona %10 oranında elementel bor katkısının eklenmesi ile GT25-1400 kodlu bor karbür toza kıyasla dramatik miktarda amorf karbonun azaldığı açıkça görülmektedir (Şekil 4.6-b). Elementel bor katkısının %25 oranında artışı ile birlikte son üründe çok az miktarda grafit ve bor oksit kaldığı görülmektedir. Özellikle elementel bor miktarının %50'ye çıkarılması ile 1500°C sıcaklıkta elde edilen bor karbür dönüşümü 100°C daha düşük sıcaklıkta elde edilmiştir (Şekil 4.6-d).

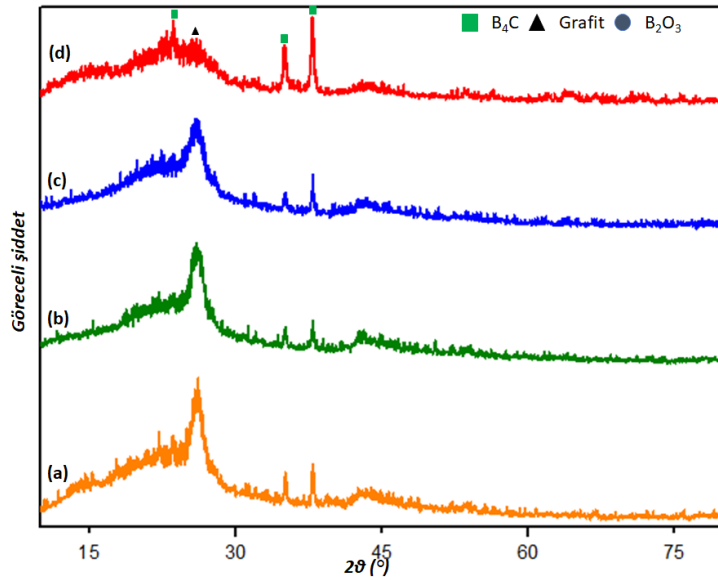
1300°C sıcaklıkta ısıtılma işlemine tabi tutulan numunelerin sonuçlarına bakıldığında (Şekil 4.7) yine benzer bir bor karbür dönüşüm trendinin olduğu görülmektedir. Her ne kadar 1300°C sıcaklıkta ısıtılma işlemine tabi tutulan numunelerin tümü yüksek miktarda amorf karbon ve artık grafit içerse de bor karbür dönüşümünün elementel bor katkısı miktarının artışı ile birlikte doğru orantılı olarak arttığı açıkça görülmektedir.

Şekil 4.8'de 1500°C sıcaklıkta sentezlenen B_4C numunelerin SEM görüntüleri ve tane boyut dağılım grafikleri yer almaktadır. Görüntüler başlangıç kompozisyonuna elementel nano bor katılmasının partikül şekli üzerinde etkili olmadığını açıkça ortaya koymaktadır. Tüm kompozisyonlardan eş eksenli-çok yüzlü bor karbür partikülleri elde edilmiştir. Görüntüler numunelerin elementel bor içeriği göz önüne alınarak tane boyut ve boyut dağılımı açısından kıyaslandığında elementel bor katkısının artışı ile bor karbür tane boyutunda küçülme ve tane boyut dağılımında daralma meydana gelmektedir. Yüzde 10 elementel bor içeren B10GT25-1500 kodlu numunede (Şekil 4.8-c) bir miktar büyümüş tanenin gözlenmesi dikkat çekicidir. Yüzde 25 ve 50 elementel bor içeren numunelerin görüntülerinde (Şekil 4.8-e ve g) ise; elementel bor katkısı ilavesi ile tane boyutunda meydana gelen azalma çok nettir. Numunelerin elektron mikroskopunda çekilen mikroyapıları Image-J (versiyon 1.5) programı yardımı ile analiz edilerek birincil tane boyut dağılımları tespit edilmiştir. Her numune için farklı bölgelerden alınmış 3 görüntü kullanılmış

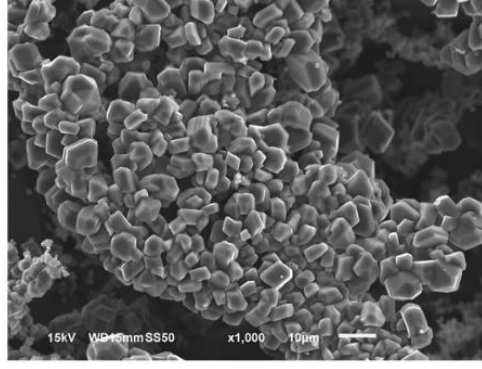
ve 300'den fazla tanenin boyutu ölçülmüştür. Elde edilen veriler grafikler halinde Şekil 4.8'de sunulmuştur. Görüntü analizi sonuçları, SEM görüntülerinden elde edilen gözlemleri doğrular niteliktedir. Yüzde 25 ve 50 elementel bor katkısı içeren numunelerde ortalama tane boyutunun mikron altı seviyelere düştüğü ve tane boyut dağılımında daralma meydana gelmiştir.



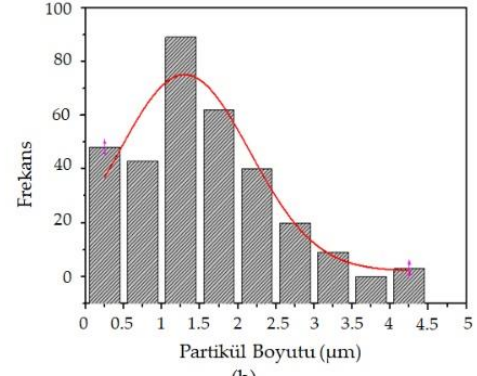
Şekil 4.6 1400°C sıcaklıkta sentezlenen B₄C numunelerin XRD analiz sonuçları: (a) GT25, (b) B10GT25, (c) B25GT25 ve (d) B50GT25



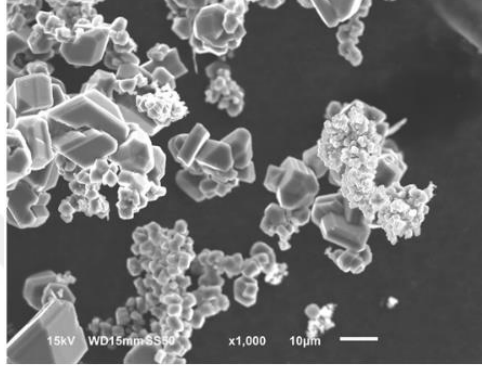
Şekil 4.7 1300°C sıcaklıkta sentezlenen B₄C numunelerin XRD analiz sonuçları: (a) GT25, (b) B10GT25, (c) B25GT25 ve (d) B50GT25



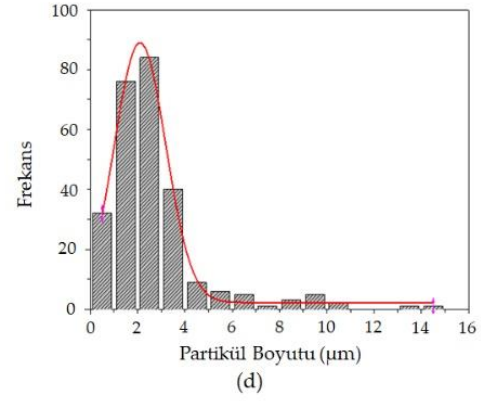
(a)



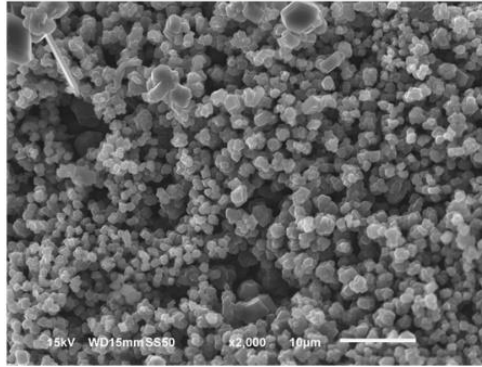
(b)



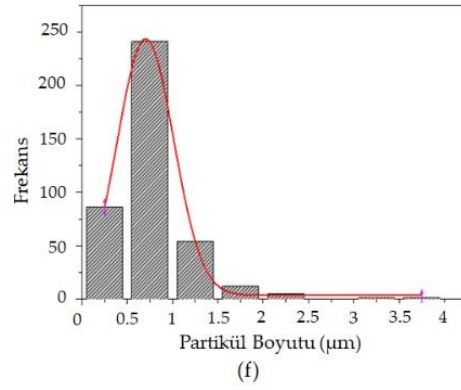
(c)



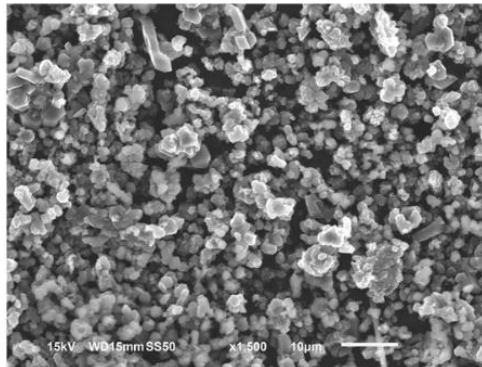
(d)



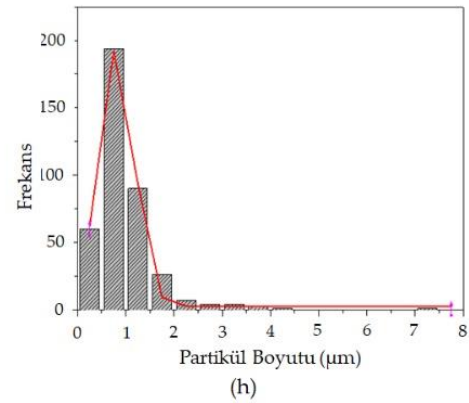
(e)



(f)



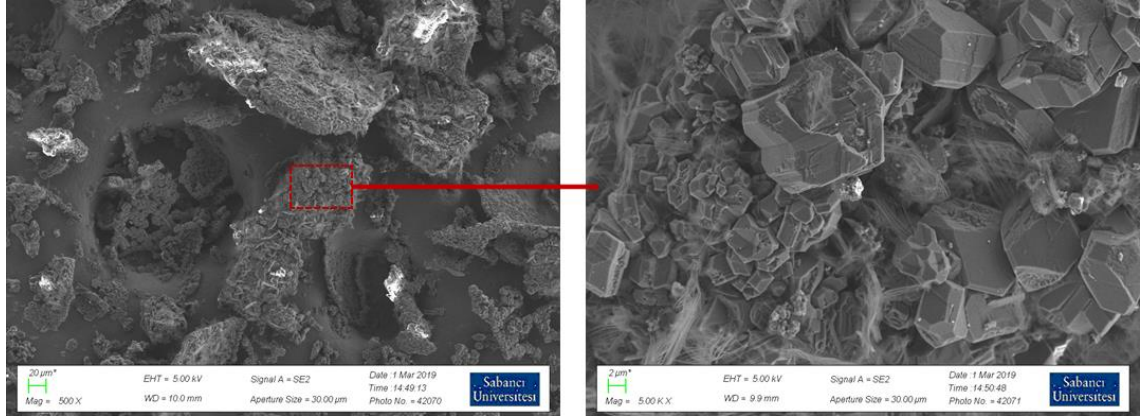
(g)



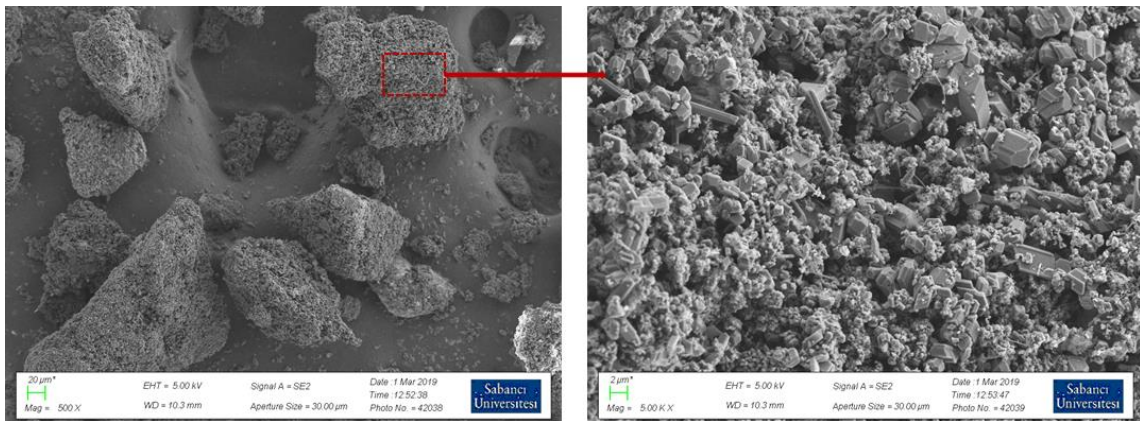
(h)

Şekil 4.8 1500 °C sıcaklıkta ısıtılarak elde edilen B₄C tozlarının SEM görüntüleri ve ölçülen parçacık boyutu dağılımları, (a, b) GT25-1500, (c, d) B10GT25-1500, (e, f) B25GT25-1500 ve (g, h) B50GT25-1500

Elementel bor katkısı içermeyen GT25-1500 kodlu numunenin ortalama partikül boyutu 1-2 μ m aralığında iken B10GT25-1500 kodlu numunede ortalama partikül boyutunda yükselme meydana geldiği görülmektedir. Bu numunede hesaplanan ortalama tane boyutunda artışın nedeni; 6-14 μ m boyutlarında aşırı büyümüş partiküllerin mevcudiyetidir. Elementel nano bor katkısının artırılması ile birlikte B25GT25-1500 ve B50GT25-1500 kodlu numunelerde ortalama partikül boyutunun düştüğü ve 1 μ m'den düşük olduğu tespit edilmiştir. Benzer davranış, 1400°C sıcaklıkta ısıtılma işlemi uygulanarak üretilen numunelerde de tespit edilmiştir. Şekil 4.9 ve 4.10'da sırasıyla GT25-1400 ve B50GT25-1400 kodlu numunelerin HR-SEM görüntüleri yer almaktadır. Görüntüler elementel nano bor katkısının hem B₄C dönüşümünü arttırdığını hem de B₄C partikül boyutunu düşürdüğünü göstermektedir.

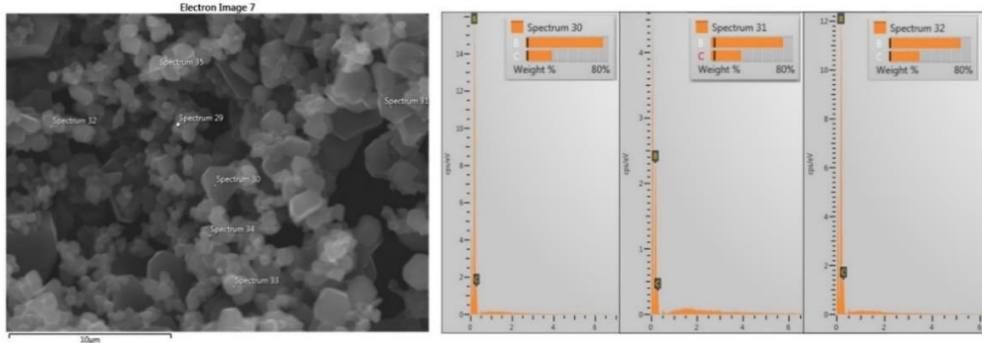


Şekil 4.9 GT25-1400 kodlu B₄C toz numunenin HR-SEM görüntüleri

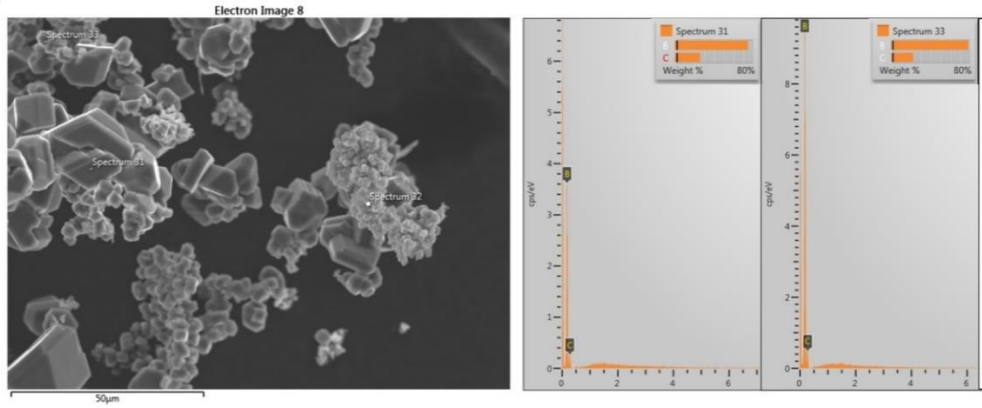


Şekil 4.10 B50GT25-1400 kodlu B₄C toz numunenin HR-SEM görüntüleri

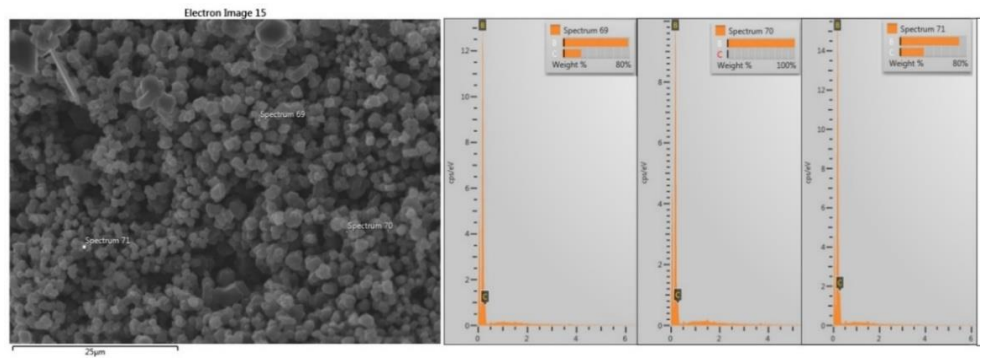
Şekil 4.11-13'te ise bor karbür tozların EDX analizi sonuçları yer almaktadır. EDX analiz sonuçları SEM görüntülerde tespit edilen eş eksenli ve çok yüzlü büyümüş tüm tanelerin bor karbür fazına ait olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.11 1500 °C ısıt işlem sıcaklığı kullanılarak üretilen molce yüzde 25 tartarik asit içeren GT25 kodlu B₄C toz numunenin EDX analiz sonuçları



Şekil 4.12 1500 °C ısıt işlem sıcaklığı kullanılarak üretilen yüzde 10 elementel bor içeren B10GT25 kodlu B₄C toz numunenin EDX analiz sonuçları



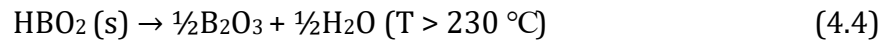
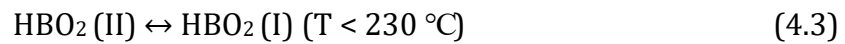
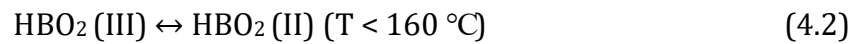
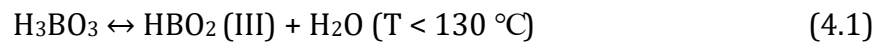
Şekil 4.13 1500 °C ısıt işlem sıcaklığı kullanılarak üretilen yüzde 25 elementel bor içeren B25GT25 kodlu B₄C toz numunenin EDX analiz sonuçları

Sonuç olarak elde edilen veriler; bor karbür tozun sol-jel yöntemi ile üretiminde elementel bor katkısı kullanımının gerek B₄C dönüşümüne gerekse partikül morfolojisine, boyutuna ve boyut dağılımına etki ettiği tespit etmiştir. Bu etkilerin olası sebepleri, sol-jel yöntemi ile üretilen jel numuneler ve yakma sonrası elde edilen toz numuneler kullanılarak gerçekleştirilen DTA/TG analizleri ile detaylı olarak incelenerek aşağıda irdelenmiştir.

4.1.3 Elementel Bor Katkısının B₄C Dönüşümü Üzerine Etki Mekanizmaları

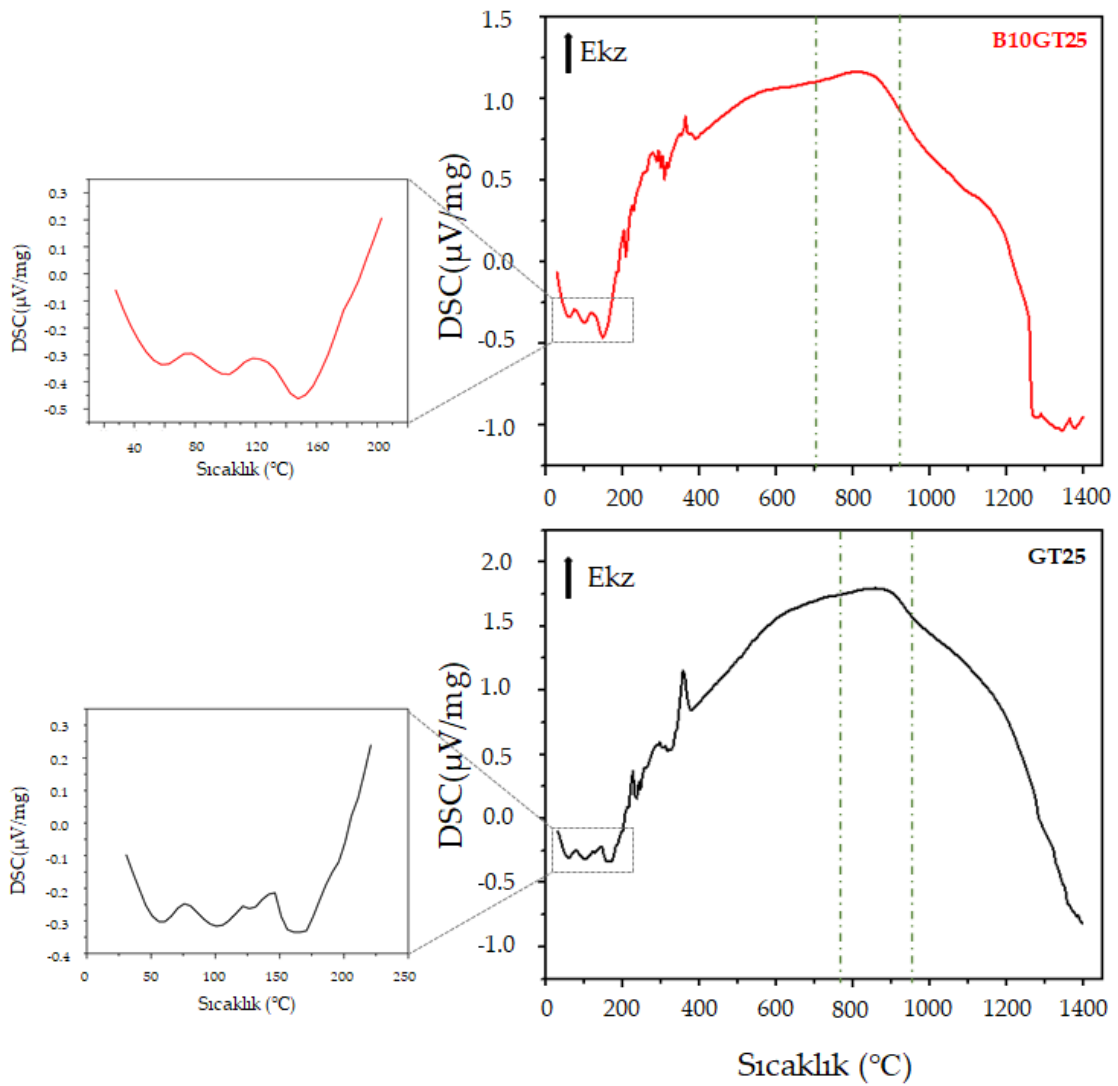
Bu bölümde jel ve yakma işlemi uygulanmış toz numuneler kullanılarak gerçekleştirilmiş olan DSC/TG analiz sonuçları; elementel bor katkısının bor oksidin indirgenme reaksiyonu üzerine etkileri açısından incelenmiş ve analiz edilmiştir.

Şekil 4.14'te GT25 ve B10GT25 kodlu jellerin argon atmosferinde gerçekleştirilmiş olan DSC analiz sonuçları karşılaştırmalı olarak verilmiştir. DSC eğrilerinde sıcaklığın artışı ile birlikte çeşitli aşamalı reaksiyonların gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Yaklaşık 60 ° C'de görülen ilk endotermik tepe, jellerin erimesi ile ilgili olmalıdır. 200 ° C'nin altındaki diğer iki endotermik tepe, borik asidin (H₃BO₃) su kaybı yoluyla B₂O₃ oluşumuyla ilgilidir [48,62,63]. Borik asit su kaybının 77-79 °C'de başladığı görülmüştür. Ortoborik asit (B₂O₃.3H₂O veya H₃BO₃) metaborik asit (B₂O₃.H₂O veya HBO₂) oluşturmak için su kaybeder (Reaksiyon 4.1). Metaborik asit, B₂O₃ (Reaksiyon 2-4) toplam su kaybı sonunda B₂O₃ oluşturana kadar üç polimorfik yapısından biri, yani ortorombik HBO₂ (III), monoklinik HBO₂ (II) ve kübik HBO₂ (I) şeklinde olabilir [62,64,65].



DSC eğrilerine göre, reaksiyon 4.1 ve 4.4 literatürde bildirilenden nispeten daha düşük sıcaklıklarda, sırasıyla yaklaşık 120 °C ve 165 °C'de meydana gelmiştir [48,66,62]. Reaksiyon sıcaklıklarındaki düşüşün, jel sentez aşamasında (150 °C) ön

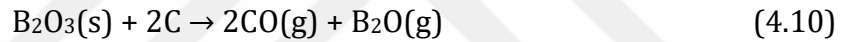
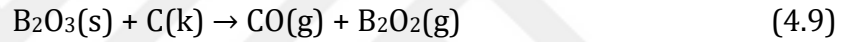
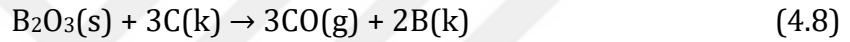
su kaybına bağlı olduğu düşünülmektedir. Borik asidin iki ana su kaybı pikine ek olarak, Şekil 4.14'te yer alan GT25'in DSC eğrisinde 145 °C civarında başka bir küçük endotermik pik gözlenmiştir. Borik asidin iki aşamalı su kaybı profiline alternatif olarak, üç-aşamalı su kaybı profili önceki çalışmaların bazılarında bildirilmiştir (Reaksiyon 4.5 ile 4.7) [67,66]. Tetraborik asit ($H_2B_4O_7$), metaborik asidin su kaybederek bor okside dönüşmesi esnasında bir ara bileşik olarak oluşur. 145 °C civarındaki küçük endotermik zirvenin, tetraborik asit oluşumuna işaret ettiği düşünülmektedir.



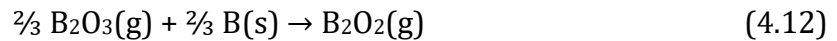
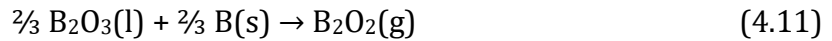
Şekil 4.14 B10GT25 ve GT25 karşılaştırmalı DSC analiz sonuçları



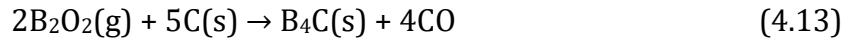
250 ile 400 °C aralığında görülen üç ekzotermik pik, polimerik ağın bozulması ve yanmasıyla serbest karbonun uzaklaştırılmasına aittir. Ek olarak, B₂O₃'ün kristalleşmesi de aynı sıcaklık aralığında gerçekleşebilir. 700-950 °C sıcaklık aralığında her iki jelin DSC eğrisinde geniş bir ekzotermik pik tespit edilmiştir. Bu pik, sıvı B₂O₃'ün bor alt-oksitlere ve sonunda bora indirgenmesine aittir [68,69]. Karbon içeren bir ortamda bor oksidin indirgenmesi reaksiyon 8 ve 9'e göre gerçekleşmelidir [70,16].



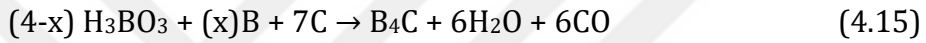
Şekil 4.14'te yer alan DSC eğrilerine göre, B₂O₃'in indirgenmesi molce %10 elementel nano bor içeren jelde (B10GT25) nispeten daha düşük bir sıcaklıkta (yaklaşık 700 ila 900 °C) başlamış ve sona ermiştir. Ekzotermik reaksiyonun daha düşük bir sıcaklıkta başlaması, elementel bor katkı maddesinin karbon ile birlikte bor oksidin indirgenmesinde bir indirgeme ajanı olarak davrandığını gösterir. B₂O₃'ün elementel bor tarafından indirgenmesine yönelik olası reaksiyonlar, reaksiyon 4.11-4.13'te verilmiştir [68,71].



Sıcaklığın daha da artmasıyla, gaz halindeki bor alt oksitleri karbon ile reaksiyona girerek bor karbür oluşumuna neden olur.

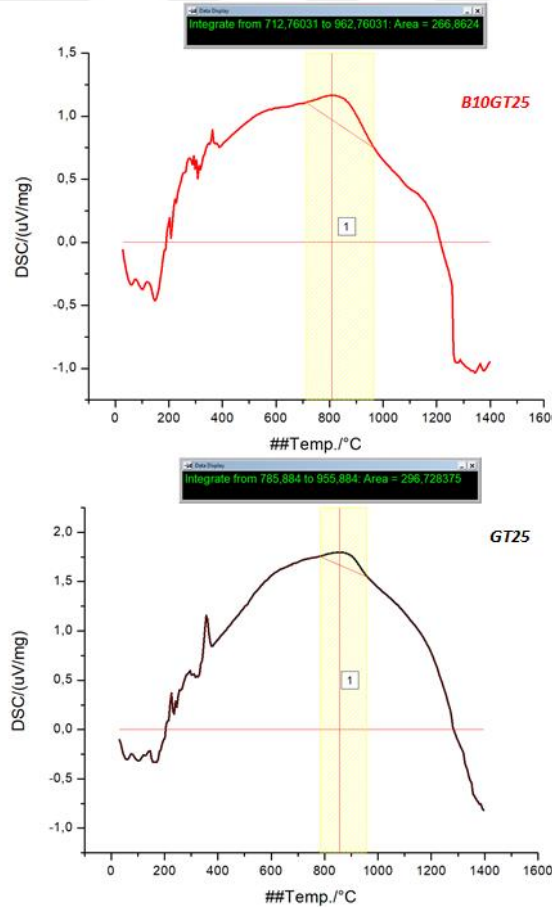


B10GT25 kodlu jelin DSC eğrisinde 1250-1400 °C sıcaklık aralığında bor karbürün dönüşümü ile ilgili endotermik pikler gözlenmiştir. Diğer taraftan, GT25'in DSC eğrisinde bor karbür oluşumu 1400 °C'ye kadar net olarak görülememiştir. Bu, elementel nano bor ilavesinin nispeten daha düşük sıcaklığında bor karbür oluşumunu desteklediğini gösterir. B₄C dönüşümünün borik asit, elementel bor ve karbondan genel reaksiyonu aşağıdaki gibi özetlenebilir;



Literatürde DSC ve DTA grafiklerinde tespit edilen piklerin altında kalan alanın dönüşüm entalpisi hakkında bilgi verdiği bilinmektedir. Bor alt-oksit oluşumuna ait olan ekzotermik piklerin altında kalan alanlar orijin programı yardımı ile tespit edilmiştir. Şekil 4.15'te analiz esnasında alınan ekran görüntüleri yer almaktadır. Görüntüdeki tablolarda bor alt-oksit oluşumunun başladığı, sonlandığı sıcaklık değerleri ve piklerin altında kalan alan değerleri yer almaktadır. Dönüşümün; B10GT25 kodlu kompozisyonda yaklaşık 712 °C'de, GT25 kodlu kompozisyonda ise yaklaşık 785 °C'de başladığı görülmektedir. Pikler altında kalan alanlar kıyaslandığında B10GT25 kodlu numuneye ait grafikte hesaplanan alanın GT25 kodlu numuneye ait grafiktekenden daha düşük olduğu fakat arada çok dramatik bir fark olmadığı görülmektedir. Bunun nedeni şu şekilde açıklanabilir; GT25 kodlu numunede kompozisyondaki borun tamamı borik asitten sağlanmaktadır ve borik asit yukarıda verilen çok basamaklı reaksiyonlar sonucu, kararsız ara bileşenlerin oluşması sureti ile bor okside dönüşmektedir. Ancak B10GT25 kompozisyonunda mevcut borun %10'u elementel bordan sağlanmıştır. Kompozisyondaki elementel borun bir kısmı, karbonun yanı sıra indirgeyici olarak görev yapmış ancak tamamı tüketilmemiştir. Daha önceki çalışmalarda elementel amorf borun oksidasyon davranışı incelenmiş ve hava ortamında 600-1000 °C sıcaklık aralığında

oksitlendiği, 600 °C'den yüksek sıcaklıklarda 24 saat süresince maruz bırakılmasının ardından %90 ve üzeri ağırlık kazandığı, oksitlenmeye başladığında ilk aşamada yüzeyinde B₂O₃ oksit tabakasının oluştuğu rapor edilmiştir [72]. Dolayısı ile ısıtılma işlem basamağı her ne kadar argon atmosferinde gerçekleştiriliyor olsa da sistemde başlangıç ham maddelerinden kaynaklanan oksijen mevcuttur. Mevcut oksijen bir miktar elementel bor partiküllerinin yüzeyinde B₂O₃ tabakasının oluşmasını sağlamış olabilir. Bununla birlikte, içerikte bulunan oksijen, elementel borun tamamının B₂O₃'e dönüşmesine yeterli gelmemiş ve B10GT25 kodlu numunede GT25 kodlu numuneye kıyasla daha az miktarda B₂O₃ dönüşümü gerçekleşmiştir. B10GT25 kodlu numunede B₂O₃ dönüşümüne ait pikin altında kalan alanın GT25 kodlu numuneye kıyasla daha düşük olması bu yaklaşımı doğrular niteliktedir. Sonuç olarak elementel bor katkısının bor karbür dönüşümünü desteklediği ve dönüşüm sıcaklığını düşürdüğü söylenebilir.



Şekil 4.15 B₂O₃ dönüşümünün analizi

Kompozisyondaki elementel borun bor karbür dönüşümünün başlamasından önce tamamının tüketilmemiş olması, sistemde nano boyutta partiküllerin mevcudiyetini ortaya koymaktadır. Söz konusu nanoboyutlu bor parçacıkların çekirdek görevi görerek bor karbür dönüşümünün kinetiğini, sıcaklığını ve sonuç olarak tane morfolojisini etkilediği söylenebilir.

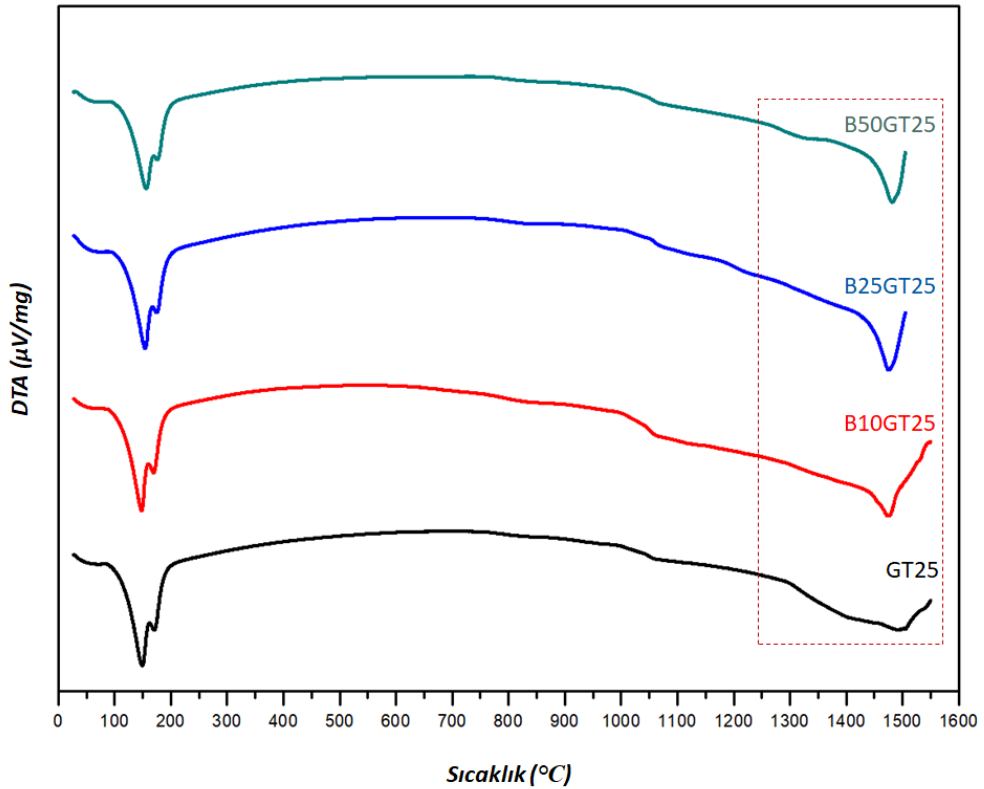
Dönüşüm mekanizmalarını incelemek amacıyla, jel numunelerin kutu fırında 675 °C sıcaklıkta 2 saat bekleme süresi ile atmosferik koşulda yakma sonrası elde edilen toz öncü maddelerin de DTA/TG analizleri gerçekleştirilmiştir. Hiç elementel bor katkısı içermeyen GT25 kodlu numunenin yanı sıra yüzde 10, 25 ve 50 oranında elementel bor katkısı içeren numunelerin DTA/TG analiz sonuçları karşılaştırmalı olarak Şekil 4.16'da sunulmuştur. Sonuçlar incelendiğinde analiz esnasında üç temel endotermik reaksiyonun gerçekleşmiş olduğu görülmektedir. Bu üç reaksiyonun da tüm örneklerin DTA eğrilerinde, Şekil 4.14'te gösterilen DSC analiz sonuçları ile tutarlı olduğu tespit edilmiştir. 100-200°C sıcaklık aralığında gerçekleşen ilk iki reaksiyon borik asidin bor okside dönüşümü ile ilgilidir.

Daha yüksek bir sıcaklık bölgesinde, 1250-1550 °C sıcaklık aralığında görülen üçüncü endotermik pik ise bor karbür dönüşüm reaksiyonuna aittir. Bor karbür dönüşümüne ait piklerin altında kalan alanda ve piklerin şeklinde numuneler arasında dramatik fark olduğu dikkat çekmektedir. Elementel nano bor ilavesinin ve miktarındaki artışın, bor karbür dönüşümünün kinetiğini önemli ölçüde değiştirdiği açıkça görülmektedir. Bilindiği üzere DTA analiz sonucunda dönüşüm pikinin şekli; reaksiyonun hızı, pikin altında kalan alan ise reaksiyon entalpisi hakkında bilgi vermektedir. DTA eğrilerinde dönüşüm reaksiyonlarına ait piklerin şekli, belirli bir sıcaklıkta gerçekleşen kristal oluşum oranı ile yakından ilişkilidir. Daha keskin şekilli pik, daha hızlı dönüşümün bir işaretidir ve pikin minimum noktası, kristalleşmenin en hızlı gerçekleştiği sıcaklığı gösterir [73-75,70].

Başlangıç kompozisyonuna elementel nano bor eklenmesi sonucu bor karbür dönüşüm pikinin daraldığı ve şeklinin keskinleştiği gözlenmiştir. Bu gözlem, bor karbür kristallerinin oluşum hızının, eklenen elementel nano bor miktarı ile doğru orantılı olarak arttığını göstermektedir. Elementel nano bor ilavesi ile daha hızlı

gerçekleşen dönüşüm, B25GT25 ve B50GT25 bileşimlerinden nispeten daha düşük partikül boyutlarına sahip bor karbür tozların elde edilmesine yol açmıştır.

Ek olarak, bor karbür dönüşümünün endotermik piki altındaki toplam alan, elementel nano boron ilavesiyle azalmıştır. Başka bir deyişle, elementel nano bor ilavesi, bor karbür dönüşümündeki entalpi değişimini düşürmüştür. Elementel nano borun sadece ek bir indirgeme ajanı olarak yardımcı olmakla kalmayıp, aynı zamanda çekirdek etkisi yaparak daha düşük partikül büyüklüğüne ve dar partikül boyutu dağılımına yol açtığı sonucuna varılabilir.



Şekil 4.16 Yakma işlemi uygulanmış öncü maddelerin DTA/TG analizi sonuçları

Şekil 4.17-20’de DTA/TG analizlerinin gerçekleştirildiği cihazdan her numune için alınan grafik görüntüleri sunulmuştur. Grafiklerde bor karbür dönüşümüne ait pikin altında kalan alanlar işaretlenmiştir. Numuneler B₄C dönüşüm reaksiyonuna ait piklerin altında kalan alan göz önüne alınarak kıyaslandığında; elementel nano bor katkısının miktarının artışıyla birlikte pikin altında kalan alanın azalma eğilimi gösterdiği doğrulanmaktadır. Eğrinin altında kalan alnın büyüklüğü reaksiyon entalpisinin bir yansımasıdır. Buna göre elementel bor katkısıyla birlikte entalpi

azalmakta ve B₄C dönüşümünün gerçekleşmesi için harcanması gereken enerji miktarını düşmektedir. Şekil 4.17’de B10GT25 kodlu numunenin grafiğinde pikin altında kalan alan uzman tarafından temel çizgisi yanlış işaretlendiğinden doğru gösterilememiştir. Dönüşüm reaksiyonunun başladığı sıcaklıktan çok daha etken bir sıcaklıktan itibaren temel çizgisi çekilmiştir. Çizimin yanlış olduğu TG grafiğine bakılarak teyit edilebilir, temel çizgisinin başlatıldığı nokta ağırlık kaybının başladığı noktanın çok daha öncesidir. Fakat yine de grafik, numuneye ait ayrıntılı sonucun paylaşılması adına tezde sunulmuştur. Bu nedenle ayrıca Orijin programı kullanılarak ham veriler grafikleştirilmiş ve piklerin altında kalan alanlar yeniden hesaplanmıştır. Şekil 4.21-24’te çizilen bu grafikler ve alan sonuçları verilmiştir. Ham veriler kullanılarak yapılan bu analizler; elementel bor katkısının bor karbür dönüşüm entalpisini azalttığını net bir şekilde göstermektedir.

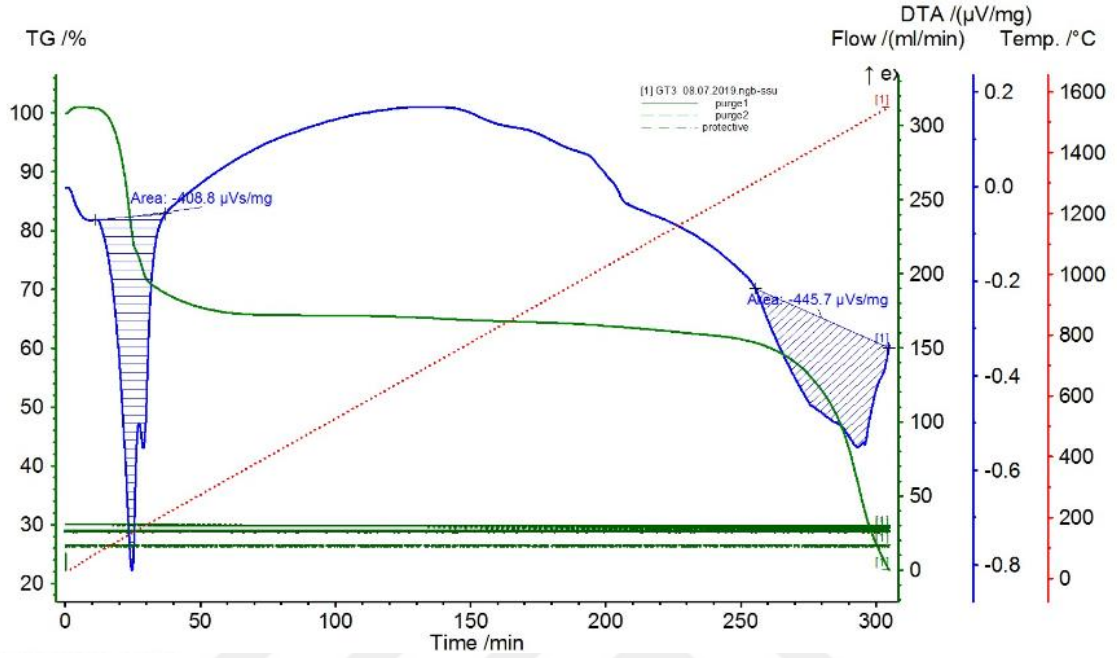
DTA/TG analizinde genellikle dönüşüm reaksiyonuna ait pikin minimum noktası, en yüksek çekirdeklenmenin gerçekleştiği sıcaklık ise dönüşüm reaksiyonunun sıcaklığı olarak kabul edilir. Analiz sonuçları bu açıdan değerlendirilirse elementel bor katkılı numuneler ile katkısız numunenin dönüşüm sıcaklığı arasında çok yüksek bir farkın tespit edilmediği, elementel bor katkısının dönüşüm sıcaklığını 20°C düşürdüğü görülmüştür. Tablo 4.2’de DTA/TG analizinden elde edilen sayısal veriler sunulmuştur.

Tablo 4.2 B₄C dönüşüm reaksiyonuna ait veriler

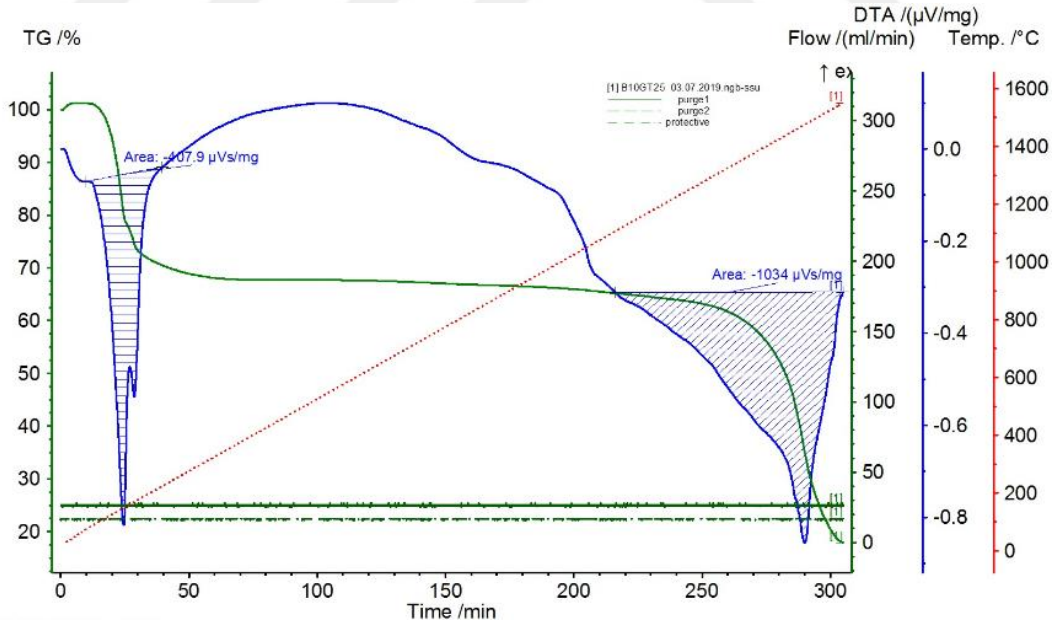
Numune Kodu	B ₄ C Dönüşüm Sıcaklığı (°C)	Pikin altında Kalan Alan (µVs/mg)	Pikin altında Kalan Alan (birimsiz)
GT25	1491	-445,7	107,9
B10GT25	1474	-1034	91,6
B25GT25	1470	-299,2	69
B50GT25	1475	-189	65,1

Literatürde belirli bir sıcaklıktaki (t) dönüşüm/kristalizasyon oranı (x), reaksiyona ait pikin altında t sıcaklığa kadar kalan alanın (At) reaksiyona ait toplam alana (A) bölünmesi ile elde edildiği tarif edilmektedir ($X = At / A$). Reaksiyon hızı ise sıcaklığa bağlı kristal oranı eğrisinin eğimidir [73–75,70]. DTA/TG analizi sonucu elde edilen veriler kullanılarak literatürde tarif edildiği gibi GT25, B10GT25, B25GT25 ve B50GT25 kodlu numunelerin kristalizasyon oranları hesaplanmıştır. Sıcaklığa bağlı çizilen dönüşüm oranı grafiği Şekil 4.25'te sunulmuştur. Sonuçlar; elementel bor katkısı ilavesi ile bor karbür çekirdeklenme hızının arttığını göstermektedir. Bu da SEM analizlerinde gözlemlenen ve Image J programı ile hesaplanan numunelerin bor karbür partikül boyutu farkını açıklamaktadır. Başlangıç kompozisyonuna ilave edilen elementel bor, B25GT25 ve B50GT25 kodlu numunelerde çekirdek oluşumunun daha hızlı gerçekleşmesine imkân vermiş ve elde edilen bor karbür tozun partikül boyutunun kıyasla daha düşük olmasına sebep olmuştur. Belirtmek gerekir ki SEM görüntülerine ve ölçülen partikül boyutu dağılımlarına göre, B10GT25-1500'den elde edilen B₄C tozlarının ortalama pratik boyutu ve partikül boyutu dağılımının, elementel nano bor içermeyen GT25-1500'den daha büyük ve geniş olması dikkat çekicidir. Bu durum, bor karbür dönüşümü esnasında çekirdek oluşum hızı ve miktarı ile açıklanabilir. 1250-1400 °C sıcaklık aralığında B10GT25 jelin DSC eğrisinde gözlemlenen üç minimum noktası, bor karbür parçacıklarının kristalleşmesinin homojen olmadığını gösterir. Bu numunede ilk bor karbür çekirdekleri %10 mol elementel nano bor içermesi nedeni ile GT25'e kıyasla daha düşük bir sıcaklıkta, 1250 °C civarında oluşmaya başlar ve bu partiküller ısı ile büyümeye devam eder. İlk oluşan çekirdekler SEM görüntülerinde gözlemlenen aşırı büyümüş parçacıklar haline gelirler. Daha yüksek sıcaklıklarında (ikinci ve üçüncü minimum 1300-1400 °C civarında) oluşmaya başlayan çekirdekler, işlemin sonunda nispeten daha düşük parçacık boyutuna sahip bor karbür partiküllerini oluşturur. Böylece B10GT25'ten geniş tane boyutu dağılımına sahip bor karbür parçacıkları elde edilmiştir. Daha düşük sıcaklıklarda çekirdek oluşumunun gerçekleşmemiş olması nedeniyle, GT25'te aşırı büyümüş partiküller gözlenmemiştir. Ek olarak, daha yüksek miktarda elementel nano bor içeriği ve daha hızlı bor karbür dönüşümünün bir sonucu olarak, B25GT25-1500 ve B50GT25-1500'ün partikül boyutu ve dağılımı, GT25 ve B10GT25'ten nispeten daha küçük ve

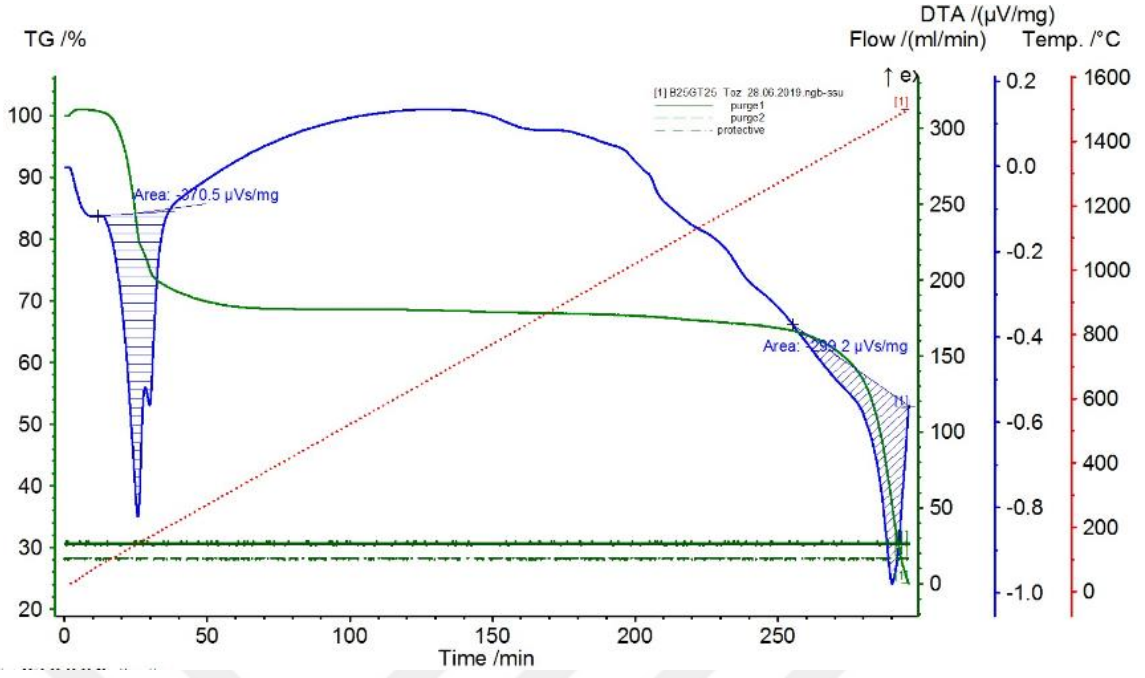
daha dardır. Yine özellikle 1400°C sıcaklıkta üretilen numunelerin XRD analizi sonuçlarında gözlemlenen bor karbür dönüşüm miktarındaki dramatik artışın sebebi budur.



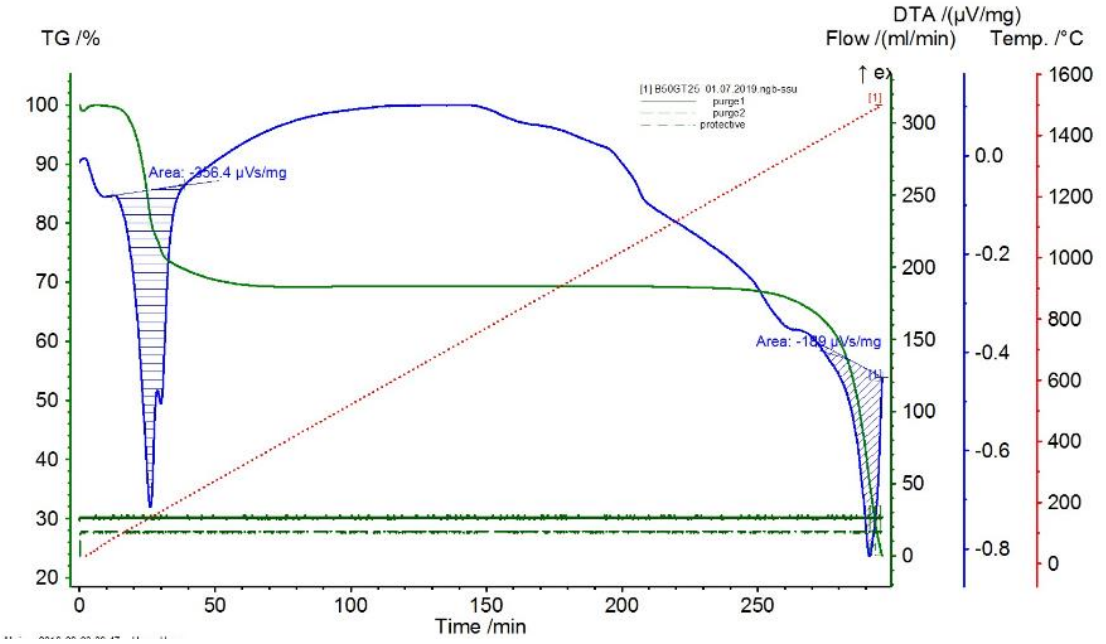
Şekil 4.17 GT25 kompozisyonundaki öncü madde tozun DTA/TG analiz sonucu



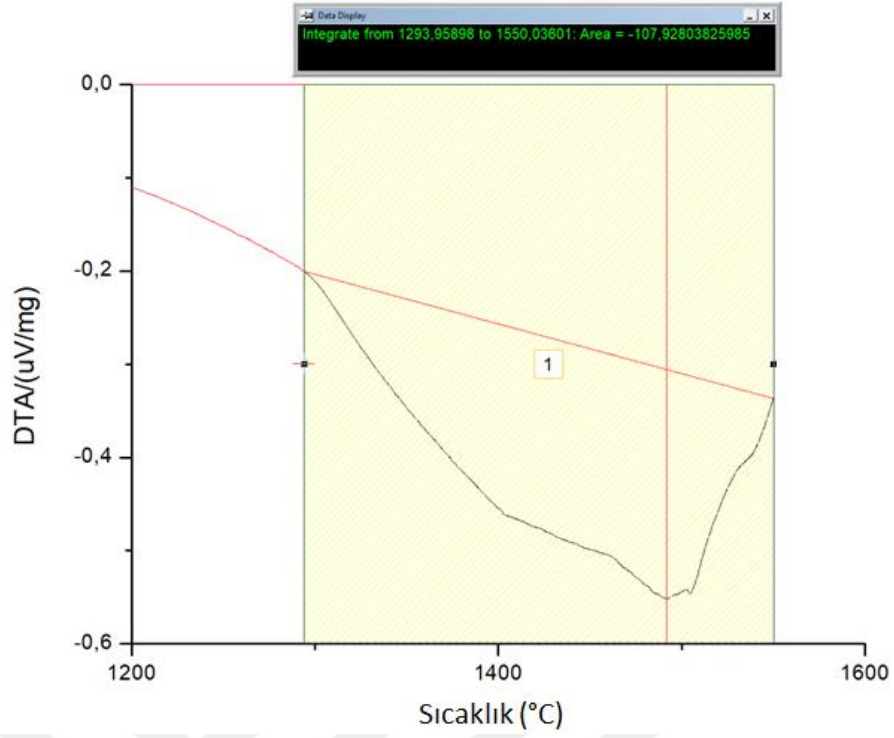
Şekil 4.18 B10GT25 kompozisyonundaki öncü madde tozun DTA/TG analiz sonucu



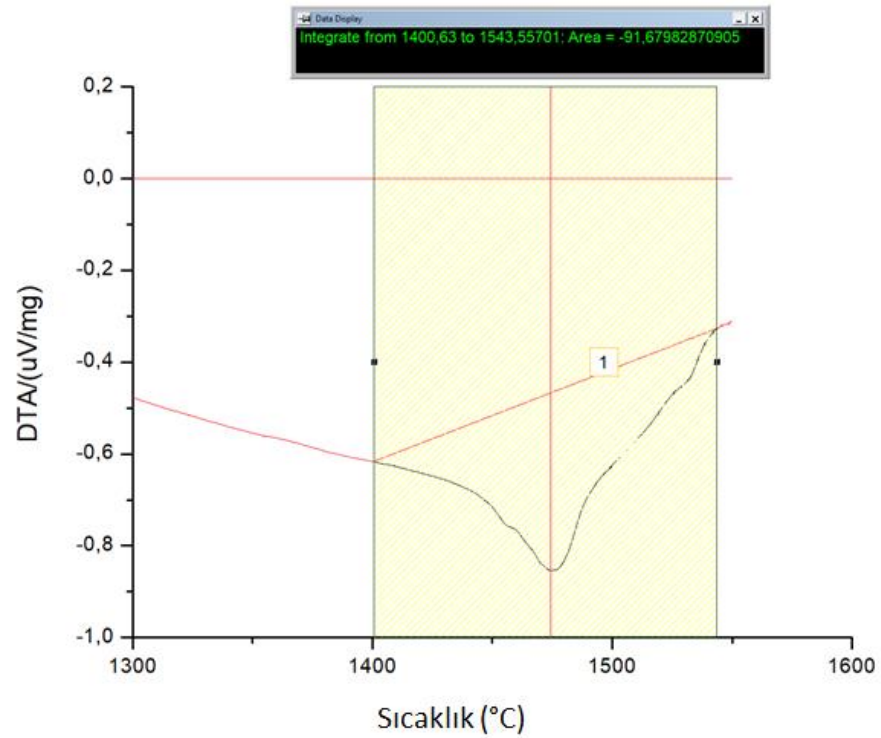
Şekil 4.19 B25GT25 kompozisyonundaki öncü madde tozun DTA/TG analiz sonucu



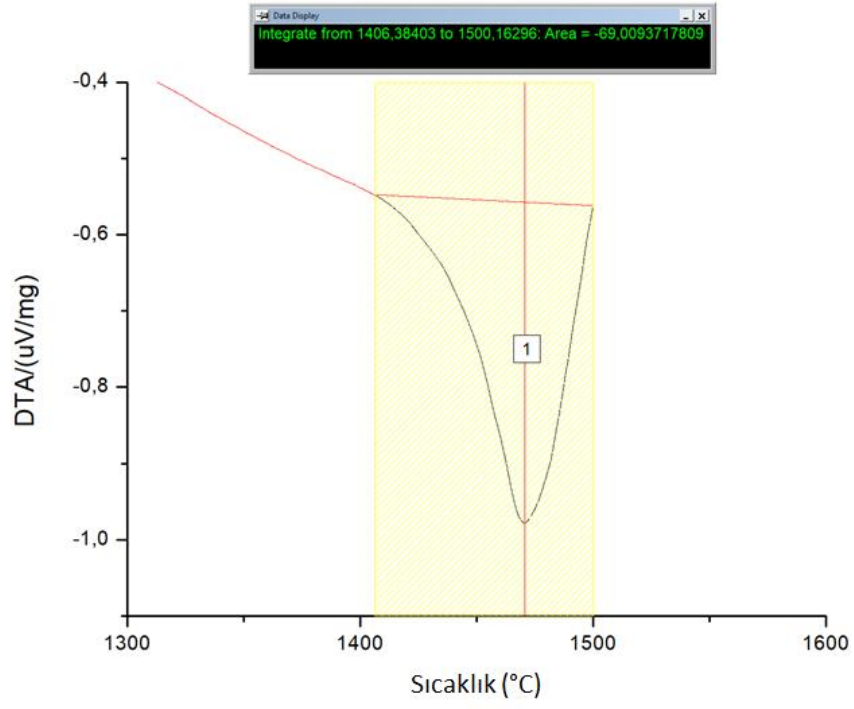
Şekil 4.20 B50GT25 kompozisyonundaki öncü madde tozun DTA/TG analiz sonucu



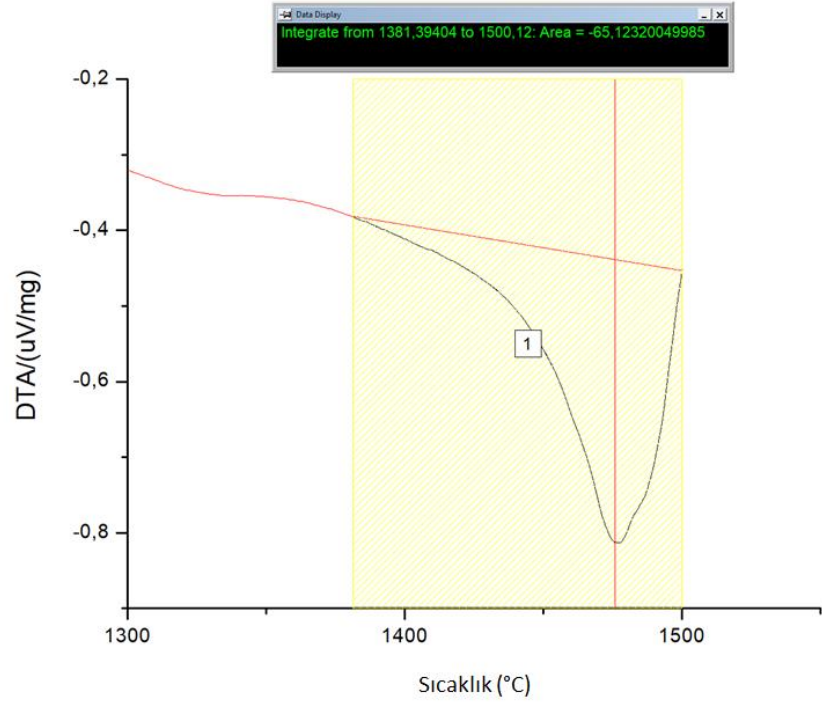
Şekil 4.21 GT25 kompozisyonundaki öncü madde tozun DTA/TG analiz sonuç grafiğinde tespit edilen B₄C dönüşümüne ait pik



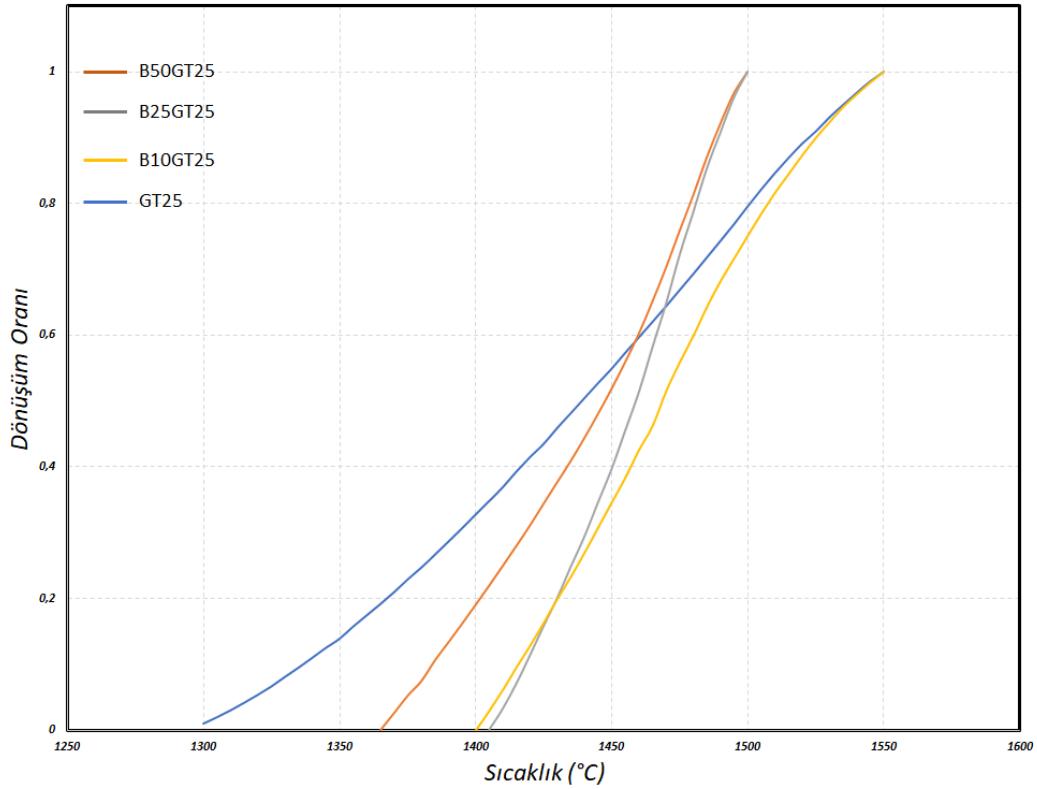
Şekil 4.22 B10GT25 kompozisyonundaki öncü madde tozun DTA/TG analiz sonuç grafiğinde tespit edilen B₄C dönüşümüne ait pik



Şekil 4.23 B25GT25 kompozisyonundaki öncü madde tozun DTA/TG analiz sonuç grafiğinde tespit edilen B₄C dönüşümüne ait pik



Şekil 4.24 B50GT25 kompozisyonundaki öncü madde tozun DTA/TG analiz sonuç grafiğinde tespit edilen B₄C dönüşümüne ait pik

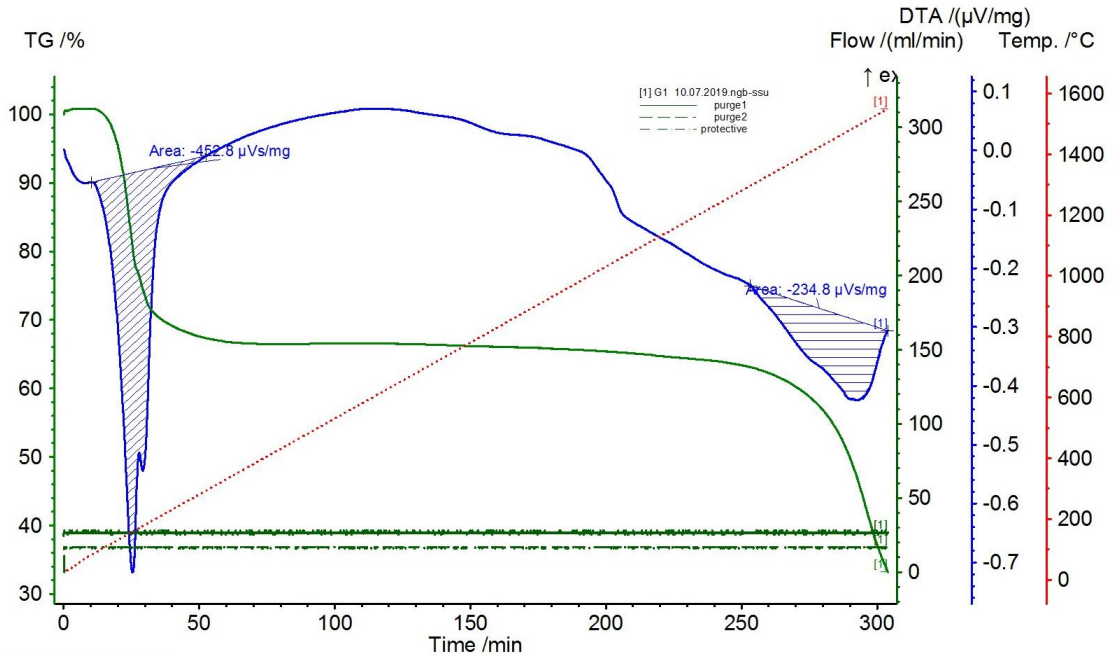


Şekil 4.25 Numunelerin DTA/TG sonuçlarından hesaplanan çekirdek oluşum oranları

4.2 Karboksilik Asit Katkısının B₄C Dönüşümü Üzerine Etkileri

Tezin 3. bölümünde, farklı molekül yapılarına sahip karboksilik asit katkıları kullanılarak alternatif kompozisyonlar tasarlanmış ve bu kompozisyonlar kullanılarak artık grafit ya da bor oksit içermeyen bor karbür toz, başarıyla elde edilmişti. Yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucunda karboksilik asit katkısının, üretilen bor karbür tozun morfolojisinde ve faz içeriğinde etkili olduğu tespit edilip raporlanmıştı. Özetle sitrik asit katkısı içeren kompozisyonlarda uzamış fiber, plaka yapıda partiküllerin olduğu gözlemlenmiş iken tartarik asit katkılı numunelerde eş eksenli ve polihedral morfolojide partiküllerin oluşumunun desteklendiği rapor edilmişti. Ayrıca karboksilik asit katkısının kompozisyondaki miktarının %50'den daha yüksek olmasının son ürün bor karbür tozda artık grafit kalmasına neden olduğu raporlanmıştı. Bu bölümde karboksilik asit katkısının bor karbür dönüşüm reaksiyonuna etkileri DTA/TG analizleri ile incelenmiştir.

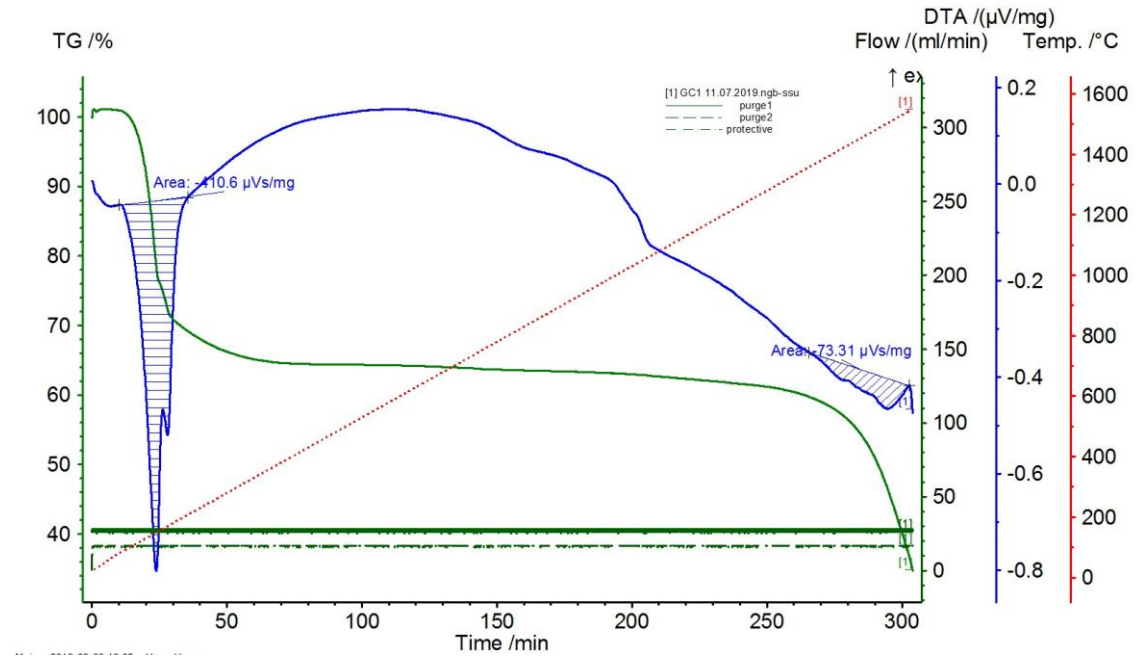
Bu amaçla hiç karboksilik asit katkısı içermeyen, karbon kaynağı olarak sadece gliserin ve bor kaynağı olarak sadece borik asit içeren G1 kodlu numune ile molce %25 (GC25) ve %50 (GC50) sitrik asit içeren numuneler, yine molce %25 (GT25) ve %50 (GT50) oranında tartarik asit içeren toplam 5 farklı kompozisyonda jel numune üretilmiş, 675°C sıcaklıkta atmosferik koşullarda yakma işlemi sonrası sonrası agat havanda öğütülerek toz numunelerden DTA/TG analizleri gerçekleştirilmiştir. Sonuç grafikleri Şekil 4.26-4.30'te yer almaktadır. Karboksilik asit katkısı içermeyen G1 kodlu numunenin analiz sonucunda (Şekil 4.26) bor karbür dönüşümünün yaklaşık 1300°C sıcaklıkta başladığı, reaksiyon sıcaklığının ise 1495°C olduğu tespit edilmiştir. Analizin gerçekleştirilebildiği son sıcaklık olan 1550°C'de ise dönüşümün daha tamamlanmamış olduğu, TG grafiğinde ağırlık kaybının devam etmekte olduğu görülmektedir.



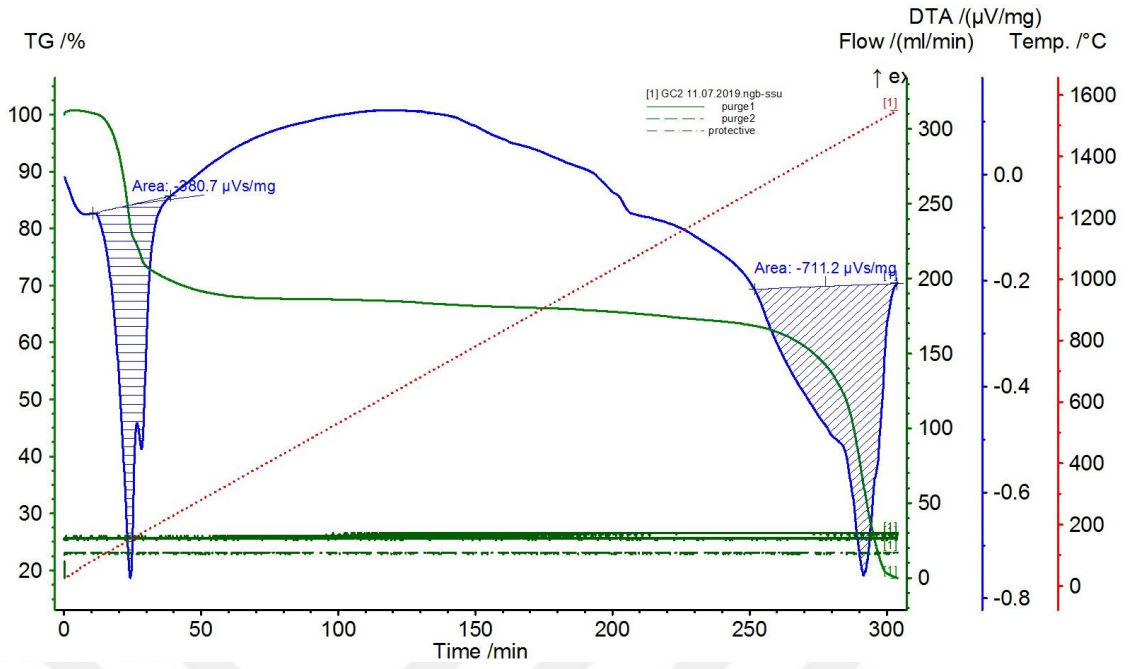
Şekil 4.26 G1 kompozisyonundaki öncü madde tozun DTA/TG analiz sonucu

%25 sitrik asit katkılı GC25 kodlu numunenin analiz sonucu incelendiğinde (Şekil 4.27) bor karbür dönüşümünün 1295 °C sıcaklıkta başladığı, reaksiyon sıcaklığının ise 1503°C olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca dönüşüm pikinin şekli incelendiğinde, basamaklı bir biçimde reaksiyonun ilerlediği, bor karbür çekirdeklerinin diğer numunelere kıyasla daha heterojen olarak oluştuğu görülmektedir. Sıcaklık 1550°C'ye ulaştığında bor karbür dönüşümünün daha tamamlanmamış olduğu

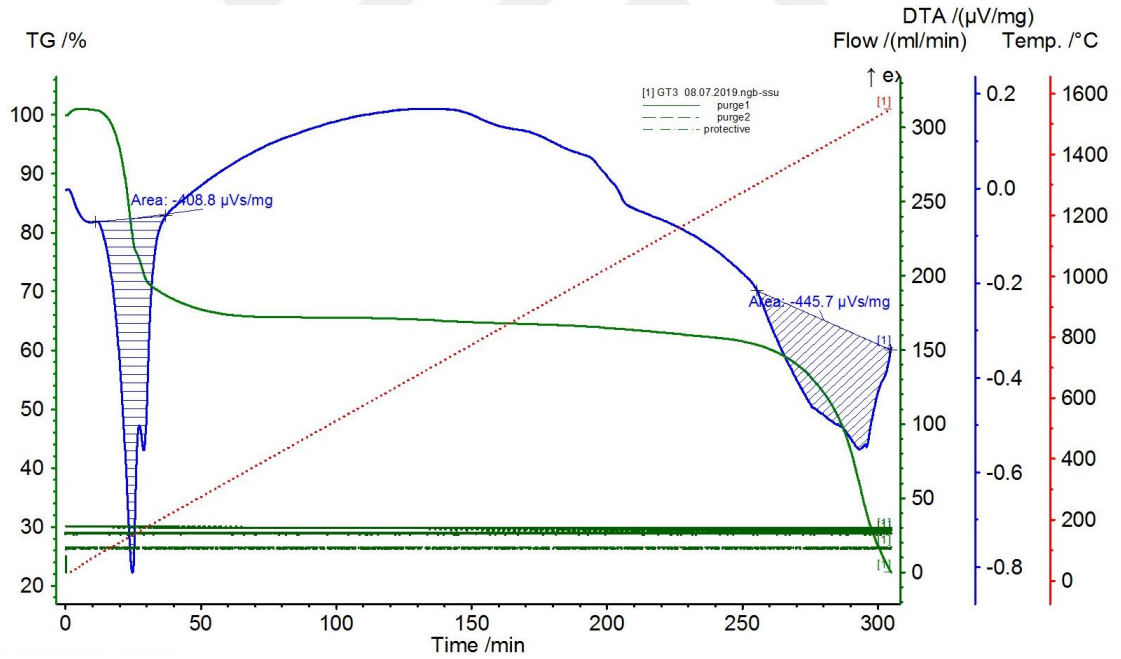
tespit edilmiştir. Sitrik asit miktarı %50'ye çıkarıldığında (Şekil 4.28) ise bor karbür dönüşüm reaksiyonunun başlangıç sıcaklığında bir değişiklik olmadığı ancak çekirdek oluşumunun kıyasla daha homojen gerçekleştiği, çekirdek oluşum hızının özellikle 1450-1500°C sıcaklık aralığında arttığı ve en önemlisi dönüşüm reaksiyonun 1544°C sıcaklıkta tamamlandığı tespit edilmiştir. Benzer davranış, karboksilik asit katkısı olarak tartarik asit içeren numunelerin sonuçlarında da görülmektedir (Şekil 4.29 ve 4.30). %25 tartarik asit katkılı numunede bor karbür dönüşümünün tamamlanmadığı görülürken, %50 tartarik asit katkılı numunede bor karbür dönüşümü 1528°C'de tamamlanmıştır. Karboksilik asit katkısının bor karbür dönüşümü üzerine pozitif etkileri, daha üretimin ilk aşaması olan jel üretim basamağında borat ester bağlarının oluşumunu desteklemesi ve jel polimerik ağ yapısının oluşmasına katkı sağlaması ile açıklanmaktadır.



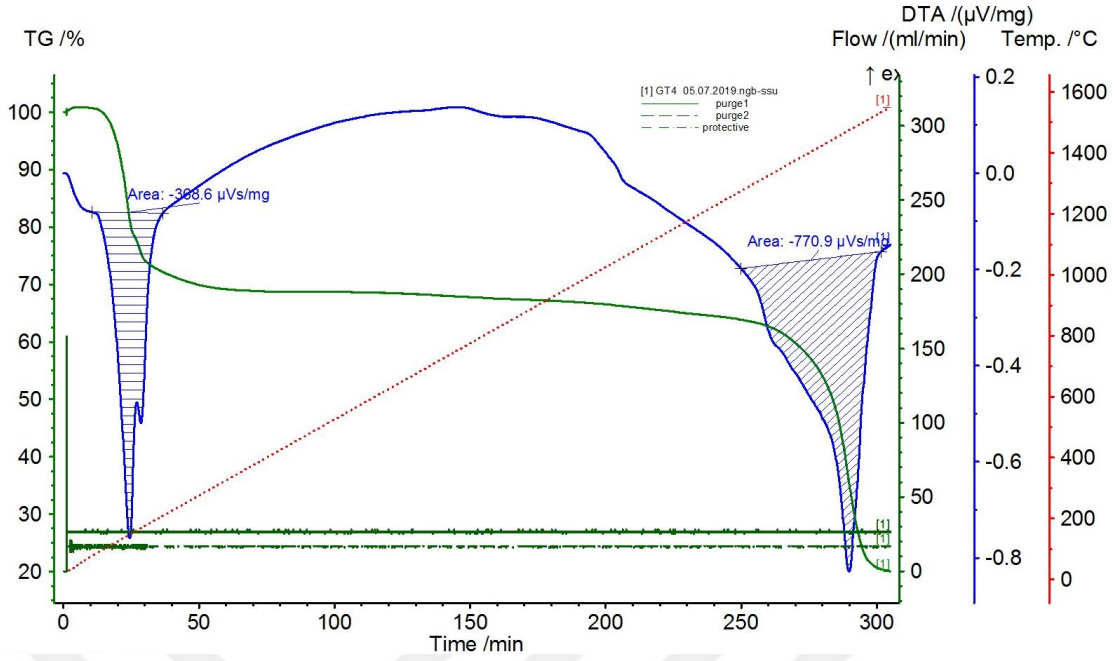
Şekil 4.27 GC25 kompozisyonundaki öncü madde tozun DTA/TG analiz sonucu



Şekil 4.28 GC50 kompozisyonundaki öncü madde tozun DTA/TG analiz sonucu



Şekil 4.29 GT25 kompozisyonundaki öncü madde tozun DTA/TG analiz sonucu

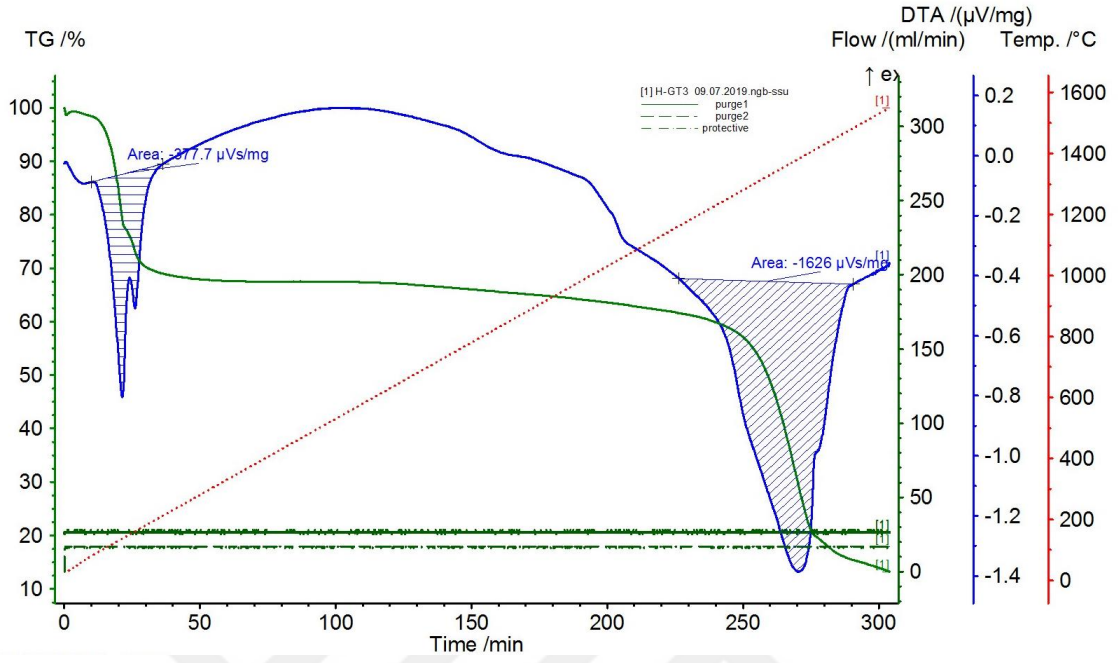


Şekil 4.30 GT50 kompozisyonundaki öncü madde tozun DTA/TG analiz sonucu

4.3 Öncü Madde Partikül Boyutunun B₄C Dönüşümü Üzerine Etkileri

Tez çalışmasının üçüncü bölümünde öncü madde partikül boyutunun bor karbür dönüşümü üzerine etkilerini araştırmak amacı ile GT25 kodlu öncü madde, ek olarak halkalı değirmende öğütülmüş ve H-GT25 olarak isimlendirilmişti, bu tozun 1300°C sıcaklıkta ısıtılması sonrasında yüksek miktarda bor karbür oluşumunun sağlandığı rapor edilmişti. GT25 kodlu öncü maddenin yakma sonrası halkalı değirmende öğütülmesi sonucu elde edilen tozun DTA/TG grafiği Şekil 4.31’de verilmiştir. Analiz sonucunda B₄C dönüşüm reaksiyonunun 1237°C sıcaklıkta başladığı ve 1476°C sıcaklıkta tamamen sona erdiği, dönüşüm sıcaklığının ise 1383°C sıcaklığa düşürüldüğü tespit edilmiştir. Çekirdeklenme hızı aynı miktarda karboksilik asit içeren GT25 kodlu numuneye kıyasla daha yüksek olsa da %50 tartarik asit katkısı içeren GT50 kodlu numuneye kıyasla daha yavaştır. Bor karbür dönüşümünün GT25 kodlu numunede 1550°C sıcaklıkta hala devam ediyor oluşu, aksine H-GT25 kodlu numunenin DTA/TG analiz sonucunda dönüşüm reaksiyonunun 1500°C sıcaklığın altında tamamlanmış olması, öncü madde tane

boyutunun düşürülmesinin bor karbür üretiminin daha düşük sıcaklıkta gerçekleştirilebilmesine imkan sağladığını göstermektedir.



Şekil 4.31 H-GT25 kodlu öncü madde tozun DTA/TG analiz sonucu

BOR KARBÜR PARTİKÜLLERİN MORFOLOJİK GELİŞİMİNİN KONTROLÜ: BOR KARBÜR PLAKA, KAYIŞ VE FİBER YAPILARIN SENTEZİ

Sol-jel tekniği, seramik tozların üretimi için en çok çalışılan sentetik yaklaşımlardan biridir. Sol-jel tekniğinin başlıca avantajlarından ilki yüksek saflıkta toz üretimine imkân sağlayabilmesi, bir diğeri ise partikül morfolojisinin kontrol edilebilmesidir. Sol-jel yöntemi ile toz sentezinde öncü maddenin molekül yapısının son ürün morfolojisi üzerinde etkili olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, sol-jel yöntemi ile polimerik öncülerden bor karbür üretimi, düşük sıcaklıkta yüksek saflığa sahip bor karbür tozun üretilmesinin yanı sıra partikül morfolojisinin kontrolü açısından da çok yüksek potansiyele sahip bir yöntemdir. Buna rağmen gerçekleştirilen literatür araştırmaları sonucunda görülmüştür ki, yapılan çalışmalar genel olarak sentezlenen bor karbür tozların safiyetini arttırmak üzerine yoğunlaşmıştır. Literatürde bu ve benzeri yöntemler ile bor karbür üretimini konu alan yayınlar incelendiğinde katalizör kullanılmadan partiküllerin morfolojisinin kontrol edilebildiği bir yayın bulunamamıştır.

Bu tez çalışması kapsamında üretilen bor karbür partiküllerin morfolojisi tezin üçüncü bölümünde rapor edilmiş olan sonuçlar ışığında genel olarak değerlendirildiğinde, partiküllerin çoğunlukla eş-eksenli çok yüzlü morfolojiye sahip olduğu tespit edilmiştir. Fakat çok sayıdaki numunede eş-eksenli çok yüzlü bor karbür partiküllerinin yanı sıra plakamsı, kayış benzeri, iğnemsî, fiber, nanokablo ve bunlar gibi belirli yönlerde tercihli büyüme sonucu oluşmuş anizotropik yapılarında mevcut olduğu tespit edilmiştir. Anizotropik morfolojiye sahip olan partiküllerin genel olarak tek başına sitrik asit içeren kompozisyonlardan veya çoklu asit içerse de kullanılan asitlerden birinin sitrik asit olduğu kompozisyonlardan elde edildiği tez raporunun üçüncü bölümünde verilmiş olan SEM ve HR-FESEM sonuçlardan tespit edilmiştir. Bu nedenle ilk olarak sitrik asit katkısının diğeri bir deyişle sol-jel yöntemi ile sentezlenen polimerik jelin ağ

yapısının bor karbür partiküllerin morfolojisini belirlediği düşünülmüştür. Fakat sitrik asit içermeyen birkaç örnekte, hatta hiç karboksilik asit içermeyen G1 kodlu örnekte tekrarlı yapılan üretimlerin bazılarında anizotropik partiküllerin olduğu bazılarında ise oluşmadığı görüldüğünde, karboksilik asit cinsinin tek başına partikül morfolojisini belirlemede etkili faktör olmadığı kanısına varılmıştır. Tez çalışmasının üçüncü bölümünde rapor edilen sonuçlar ışığında, bor karbür morfolojisini belirleyen temel faktörler öngörülmeye çalışılmıştır. Bu olası seçenekler aşağıda verilmiştir.

Jel ağ yapısını modifiye etmek için kullanılan karboksilik asit jelin ısıl bozunma davranışını belirlemektedir. Tartarik asit katkılı jeller daha yüksek ısıl bozunma dayanımına sahipken sitrik asit katkılı jeller daha düşük sıcaklıkta daha fazla ağırlık kaybetmektedir. Tüm jeller kompozisyonundan bağımsız olarak aynı koşullarda yakıldığından, yanma işlemi esnasında sitrik asit katkılı jellerden tartarik asit içerenlere kıyasla daha fazla karbon uzaklaşmış olmalıdır. Dolayısı ile kıyasla daha düşük ısıl bozunma dayanımına sahip jellerden üretilen öncü maddelerin C/B₂O₃ oranı daha düşük olacaktır. Farklı C/B₂O₃ oranın bor karbür partiküllerin morfolojisinde gözlemlenmiş olan çeşitliliğin sebebi olabileceği düşünülmüştür.

Yapılan deneysel çalışmalar esnasında, plakamsı, çubuksu ve fiber morfolojideki partiküllerin yakma işlemi sonrasında kıyasla daha beyaz renkli görünüme sahip öncü maddelerden elde edildiği gözlemlenmiştir. Bu nedenle bor karbür partiküllerinin morfolojisini belirleyebilecek bir diğer faktörün ise bazı öncü maddelerin yüzeyinde yakma işlemi sonrası olduğu tespit edilen borik asit kristalleri olabileceği düşünülmüştür.

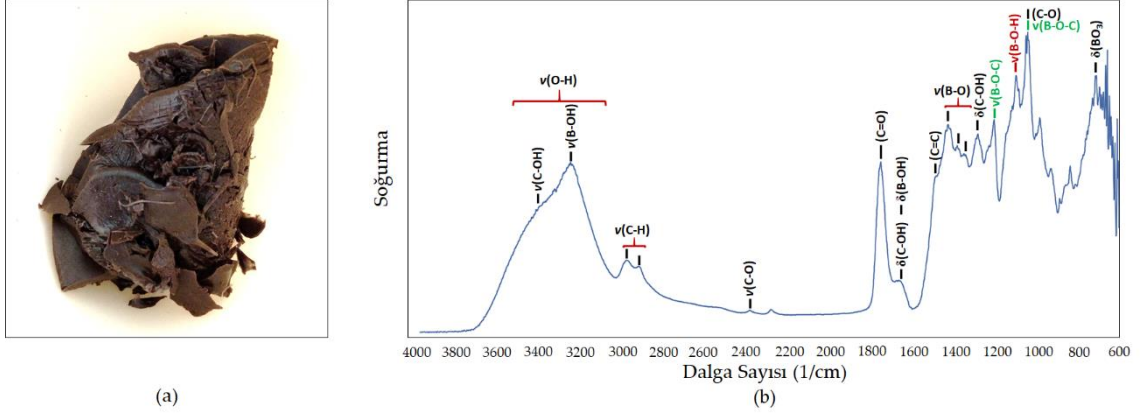
Tez çalışmasının bu bölümünde bor karbür partikül morfolojisini belirleyebileceği düşünülen bu olasılıkların deneysel olarak incelenmesi ve elde edilen veriler ışığında yüksek miktarda fiber morfolojisine sahip bor karbür tozların elde edilebilmesi için uygun süreç parametrelerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda tamamen eş eksenli çok yüzlü partiküllerin elde edildiği bilinen B25GT25 kompozisyonu seçilmiştir. Bu kompozisyonda 4 farklı jel hazırlanmıştır. Jellerden ilkinde ikinci bölümde tarif edilen üretim yöntemine uygun olarak 675 °C sıcaklıkta 2 saat kutu fırın içerisinde yakma işlemi uygulanmıştır. Diğer jellerin

yakma süreleri sırası ile 3, 4 ve 12 saat'e arttırılmıştır. Ardından elde edilen öncü maddeler aynı koşullarda (1500°C sıcaklıkta tüp fırında 5 saat bekletme süresi ile) ısıtılma tabii tutulmuş, sonuç olarak sadece yakma aşamasındaki bekleme süresi farklı olan 4 adet numune elde edilmiştir. Bu numunelerin faz içerikleri ve morfolojileri incelenmiştir. Tezin üçüncü bölümünde paylaşılan sonuçlar da dahil edilerek farklı morfolojiye sahip bor karbür partiküllerinin büyüme davranışları bilimsel mekanizmalara ile detaylı olarak tartışılmıştır.

5.1 Bor Karbür Partiküllerin Morfoloji Kontrolü İçin Polimerik Jel ve Öncü Madde Yapısının İncelenmesi

5.1.1 Polimerik Jelin Ağ yapısı Ve Isıl Bozunma Davranışı

Sentez işleminin ilk aşamasından sonra B25GT25 kompozisyonundan dördüncü bölümdeki gibi koyu kahverengi renkli polimerik yoğunlaştırılmış bir jel elde edilmiştir. Oda sıcaklığındaki jelin resmi Şekil 5.1-a'da gösterilmiştir. Yoğunlaştırılmış jelin FT-IR spektrumları Şekil 5.1-b'de sunulmuştur. 3670 ile 3000 cm^{-1} arasında gözlemlenen geniş bant, C-OH ve B-OH germe modalarının sonucudur. Bu bant ayrıca jelde bir miktar nem olduğunu da göstergesidir. 2850-3000 cm^{-1} 'de görülen bant, C-H gerilmesinin sonucudur [42,41]. 1740 cm^{-1} 'deki pik, karboksilik asit dimerlerinin karakteristik C=O uzamasına aittir [43]. C-OH ve B-OH bükülme modları yaklaşık 1650 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. 1300-1500 cm^{-1} aralığındaki ve 1094 cm^{-1} 'deki absorpsiyon zirveleri, sırasıyla B-O ve B-OH ile ilişkilendirilmiştir. BO_3 ve B-O-O eğilme titreşimleri 710-650 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir [44]. En önemlisi, borat esterinin karakteristik soğurma zirvelerinin bir arada bulunmasıdır. B-O (1418 cm^{-1}) ve B-O-C (1194 ve 1036 cm^{-1}) bağlarına ait soğurma pikleri polimerik jel ağında borat ester oluştuğunun göstergesidir [55-57,45,40]. FT-IR analizi sonuçları, bölüm 3 ve 4'te paylaşılan FT-IR analiz sonuçları ile tutarlı olmakla birlikte, -OH gruplarını (borik asit, gliserin ve tartarik asit) içeren başlangıç malzemeleri arasındaki su kaybı ve yoğunlaşma reaksiyonu ile çapraz bağlı bir polimerik ağ yapısının elde edilmiş olduğunu göstermektedir.



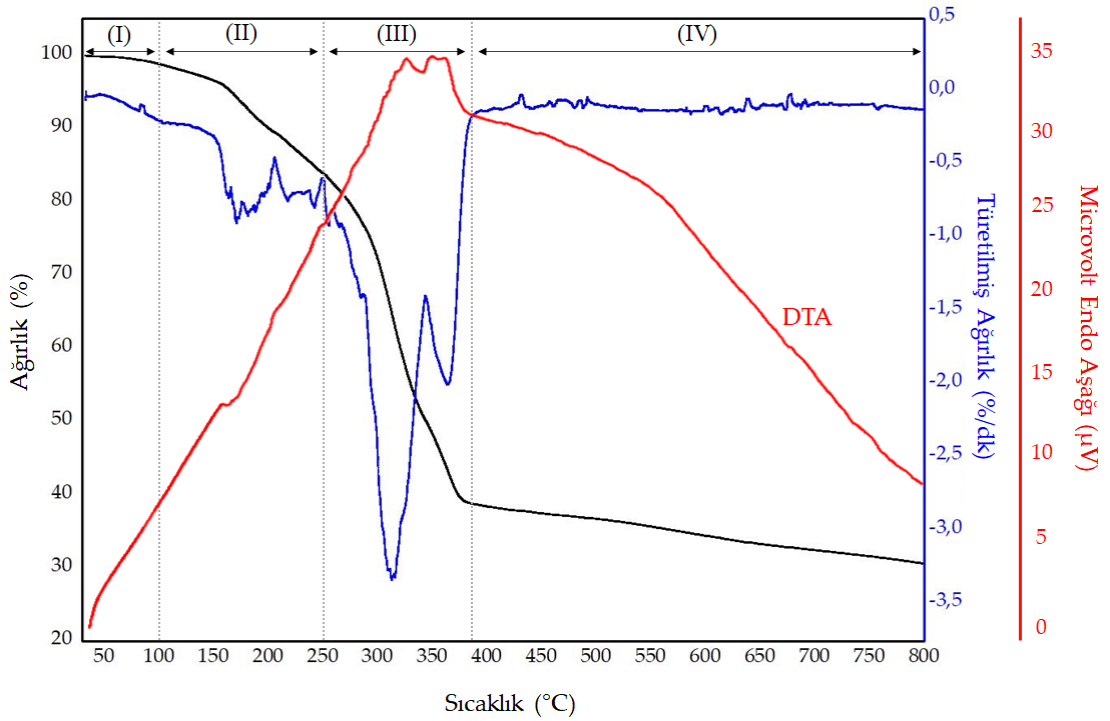
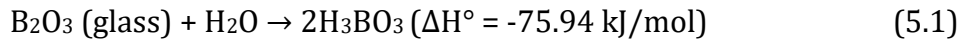
Şekil 5.1 Yoğunlaştırılmış jelin (a) bir resmi ve (b) FT-IR spektrumu

Jelin ısıl bozunma davranışı DTA/TG analizi ile incelenmiştir. Jelin DTA/TG analiz sonucu Şekil 5.2’de verilmiştir, grafiğin literatürde yer alan çalışmalardaki gliserin ve borik asit içeren yoğunlaştırılmış ürünlerin termal analiz sonuçlarıyla tutarlı olduğu tespit edilmiştir [59,19]. Grafiğin ağırlık kaybına göre dört ana bölgeye ayrılarak incelenebileceği düşünülmüştür. Birinci bölgede, oda sıcaklığından 100 °C’ye kadar, ağırlık kaybı esas olarak fiziksel suyun buharlaşmasıyla meydana gelmiştir (Bölge I). Ayrıca borik asit bu sıcaklık aralığında (yaklaşık 80 ° C’de) su kaybetmeye başlar. 100-250 ° C sıcaklık aralığında borik asidin (H_3BO_3) su kaybetmesi yoluyla B_2O_3 oluşumundan kaynaklanan ağırlık kaybı ikinci bölge (Bölge II) olarak sınıflandırılmıştır. 150 °C’nin hemen üzerindeki küçük bir endotermik DTA zirvesi de B_2O_3 oluşumunu gösterir. Polimerik ağ yapısının bozunması ve yanması nedeniyle, 250 ila 400 °C (Bölge III) aralığında yaklaşık %45 ağırlık kaybı gerçekleşmiştir. Aynı bölgedeki geniş ekzotermik DTA zirvesi, polimerik matrisin yandığını doğrular. Bölge III’ün sonunda, serbest karbonun çoğu tüketildiği için ağırlık kaybı oranı azalmıştır. Son bölgede, bir önceki aşamaya (Bölge IV) göre çok daha yavaş olmakla birlikte karbonun sistemden uzaklaştırılmaya devam ettiği görülmüştür. 400 ve 800 °C aralığında herhangi bir faz değişikliği meydana gelmemiştir.

5.1.2 Öncü madde morfolojisi

Sentez işleminin ikinci aşamasından sonra (jelin yakma işlemi sonrası), süngerimsi yapıda öncü madde elde edilmiştir. 675 °C’de 2, 3, 4 ve 12 saatlik bekletme süreleri ile yakılan öncü maddelerin fotoğrafları sırasıyla Şekil 5.3’te sunulmuştur. Tutma

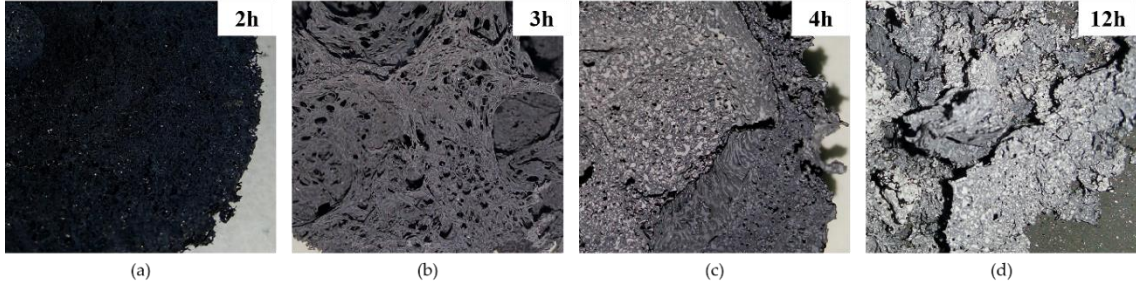
süresinin 2 saatten 12 saate çıkarılmasıyla öncü madde renginin siyahtan griye döndüğü görülmüştür. Mikroskopik incelemeler, yakılan öncü üzerinde beyaz çökeltilerin oluştuğunu ve bu çökelti parçacıklarının gözlemlenen renk değişiminin kaynağı olduğunu ortaya çıkarmıştır (Şekil 5.3 ve 5.4). Bu çökeltilerin, yakma işleminin soğutma aşamasında oluştuğu tespit edilmiştir. B₂O₃, oda sıcaklığında bağıl nemde bile oldukça higroskopik bir bileşiktir, su ile reaksiyona girme ve H₃BO₃ oluşturma eğilimindedir. Oda sıcaklığında B₂O₃'ün su ile ekzotermik reaksiyonu (reaksiyon 5.1) aşağıdaki gibi ifade edilir [76].



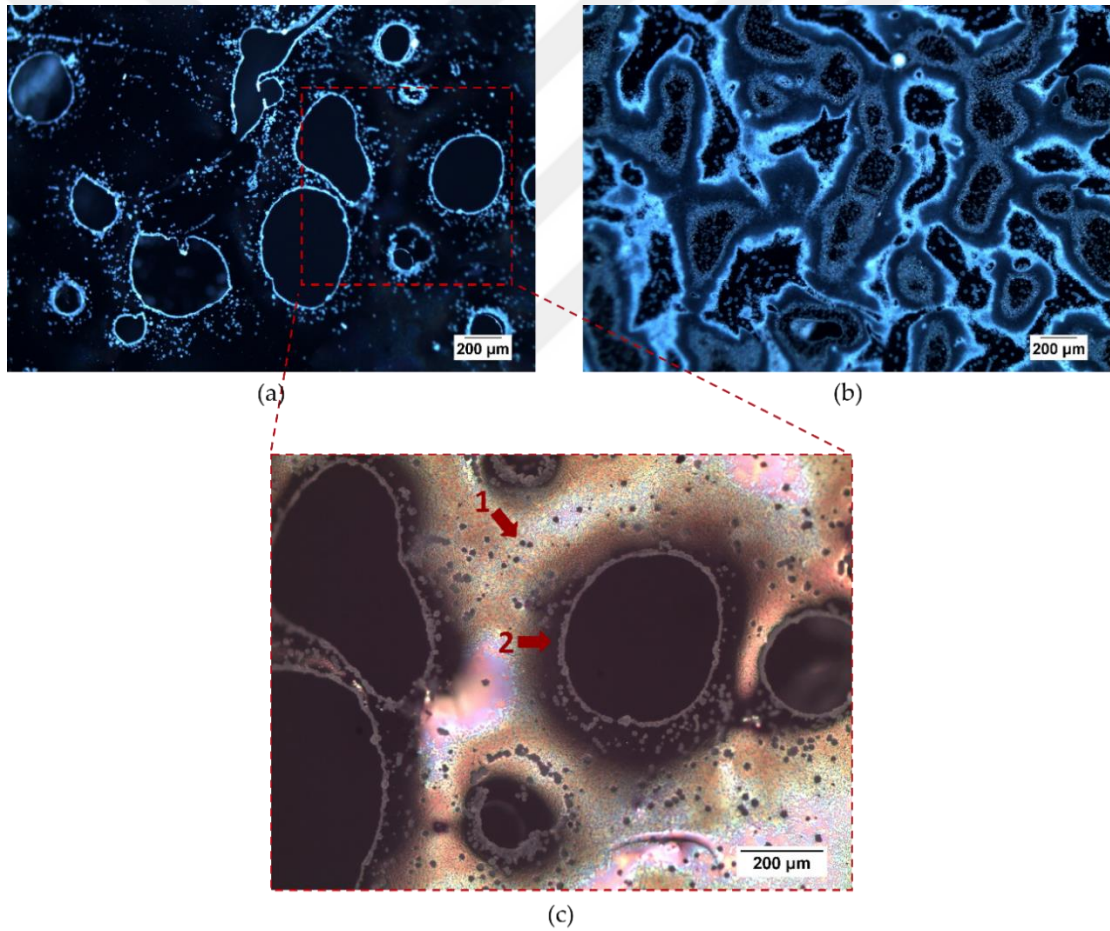
Şekil 5.2 Yoğunlaştırılmış jelin DTA/TG analiz sonucu

Çökeltilerin yakma işlemi sonrasında oluşmuş olması (soğutma aşamasında, 150 °C'nin altında) ile birlikte yakma işleminin atmosferik koşullarda gerçekleştiği bilgileri beraber değerlendirildiğinde, bu çökeltilerin H₃BO₃ olduğu kanısına varılmıştır. Öncü madde içerisindeki amorf B₂O₃ ile soğuma esnasında üzerine yoğunlaşan su buharı arasındaki reaksiyon nedeni ile H₃BO₃ kristallerinin oluştuğu düşünülmektedir. Ayrıca bor karbür sentezi ile ilgili önceki bazı çalışmalarda, öncü madde üretim koşulları veya öncü maddenin depolandığı ortam koşullarında nemin

mevcut olması bor oksidin borik aside dönüşmesine neden olmuştur. Elde ettikleri sonuçlar, dönüştürülmüş borik asit miktarının bu koşuldaki tutma süresine ve bağlı nem yüzdesine bağlı olduğunu da göstermiştir [77,78].



Şekil 5.3 Yakma işlemi esnasında 675 °C sıcaklıkta 2 sa (a), 3 sa (b), 4 sa (c) ve 12 sa (d) bekletilerek elde edilmiş öncü maddelerin fotoğrafları

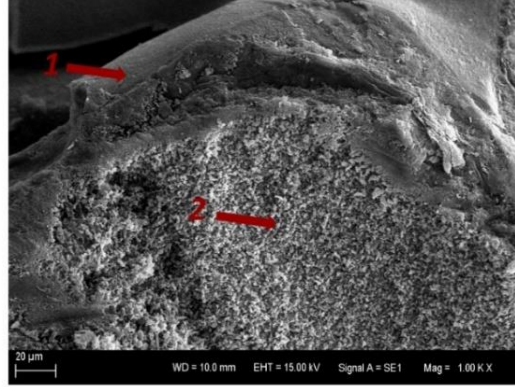


Şekil 5.4 Öncü maddenin (a) siyah ve (b) beyaz kısımlarının 10X büyütme ile çekilmiş optik mikroskop görüntüleri (c) polarize ışık filtresi olmadan 25X büyütme ile çekilmiş optik mikroskop görüntüsü

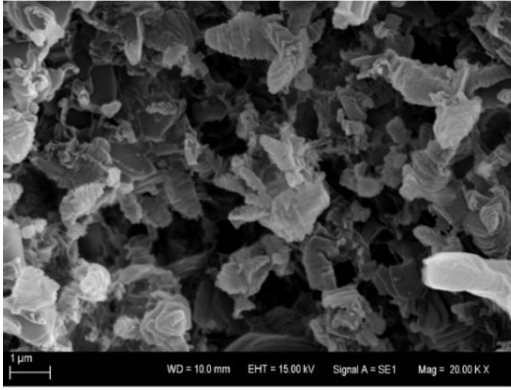
Öncü maddenin 10X büyütme ile çekilmiş polarize optik mikroskop görüntüsü Şekil 5.4'te verilmiştir. Öncü maddenin siyah ve beyaz bölgelerindeki H_3BO_3 partiküllerinin dağılımının homojen olmadığı tespit edilmiştir. Partiküller esas olarak, gözeneklerin çevresi gibi yüksek yüzey alanlı bölgelerde konumlanmıştır. Şekil 5.4-a'da kesik çizgilerle işaretlenmiş alanın polarize ışık filtresi olmadan 25X büyütmede alınmış optik mikroskop görüntüsü Şekil 5.4-c'de gösterilmektedir. Bu görüntüde karbon matris üzerine dağılan ve gözeneklerin etrafında yoğunlaşan H_3BO_3 parçacıkları sırasıyla 1 ve 2 numara ile işaretlenmiştir. Öncü maddenin beyaz bölgesinde daha yüksek miktarda H_3BO_3 oluşumu gerçekleştiği gözlenmiştir (Şekil 5.4-b). Öncü maddenin beyaz bölgesinde de çökeltilerin dağılımının homojen olmadığı görülmüş, bunun yanı sıra bu bölgenin nispeten daha yüksek miktarda H_3BO_3 partikülü içerdiği tespit edilmiştir. DTA/TG analizinin de doğruladığı gibi, 675 °C'de tutma süresi boyunca işlemciden karbon sürekli olarak uzaklaşmaktadır. Bu nedenle, daha yüksek yakma süresi, nispeten düşük karbon miktarına sahip bir işlemci ile sonuçlanır, bu da daha yüksek B_2O_3/C oranı anlamına gelir. 4 saat süre ile yakılan öncül maddenin 2 saat süre ile yakılana kıyasla daha yüksek bir B_2O_3/C oranı içerdiğinden, 4 saatlik yakma işleminde daha yüksek miktarda H_3BO_3 partikül oluşumu gözlenmiştir (Şekil 5.3).

4 saat tutma süresi ile yakma işlemi uygulanmış öncü maddenin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri ve EDX nokta analizi sonuçları Şekil 5.5'te sunulmuştur. Öncü madde partikülün farklı yüzey morfolojisine sahip bölgeleri Şekil 5.5-a'da 1 ve 2 sayıları ile işaretlenmiştir. Görünüşe göre bölge 1, ikinciden daha pürüzsüzdür. Bu nedenle Şekil 5.4-b'deki polarize optik mikroskop görüntüsündeki siyah alanlara benzemektedir. Diğer taraftan, 2 numara ile işaretlenen bölge, H_3BO_3 partiküllerinin yüksek oranda bulunduğu aynı polarize optik mikroskobu görüntüsündeki daha beyaz bölgelerle eşleştirilmiştir. H_3BO_3 parçacıklarının daha yüksek büyütme SEM görüntüleri Şekil 5-b ve c'de sunulmuştur. H_3BO_3 partiküllerinin gözlemlenen katmanlı yapısının literatürde bildirilenlere benzer olduğu bulunmuştur [79,77,80]. H_3BO_3 partiküllerinin çoğu 0,5 ila 3 μm boyut aralığındadır. Bununla birlikte, işlemcideki birkaç adet dev H_3BO_3 kristali de belirlenmiştir (Şekil 5-c). Öncü maddenin EDX noktası analizi sonuçları (Şekil 5-d ve e) birinci bölgenin (EDS spot

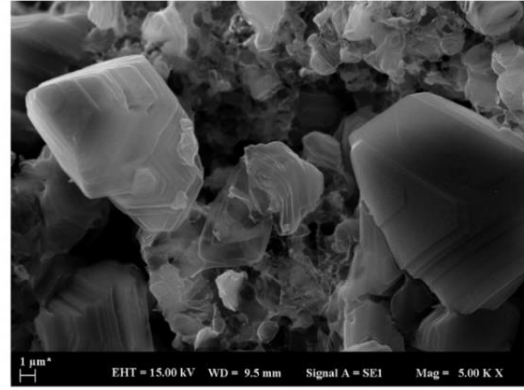
1) ikinci bölgeden (EDS spot 2) daha yüksek miktarda karbon içerdiğini doğrulamaktadır.



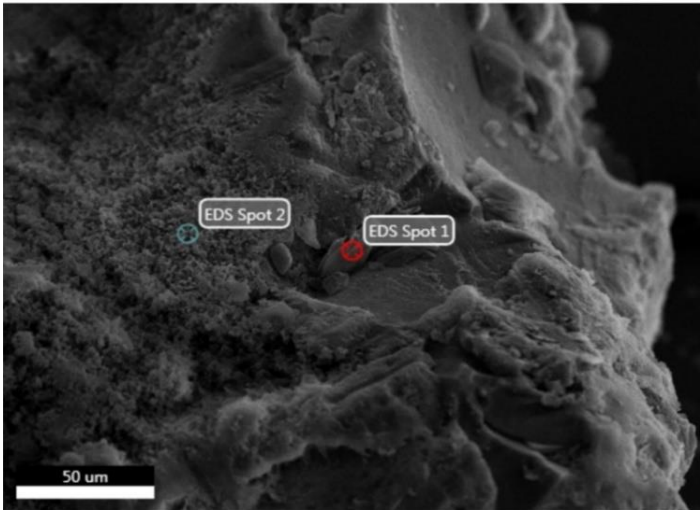
(a)



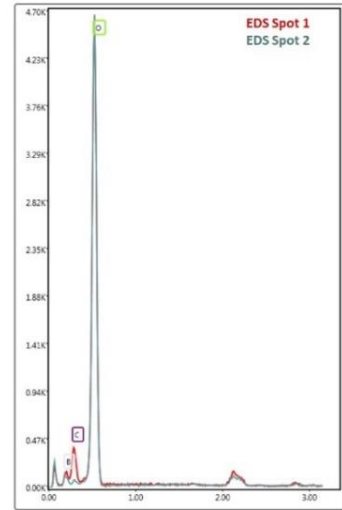
(b)



(c)



(d)



(e)

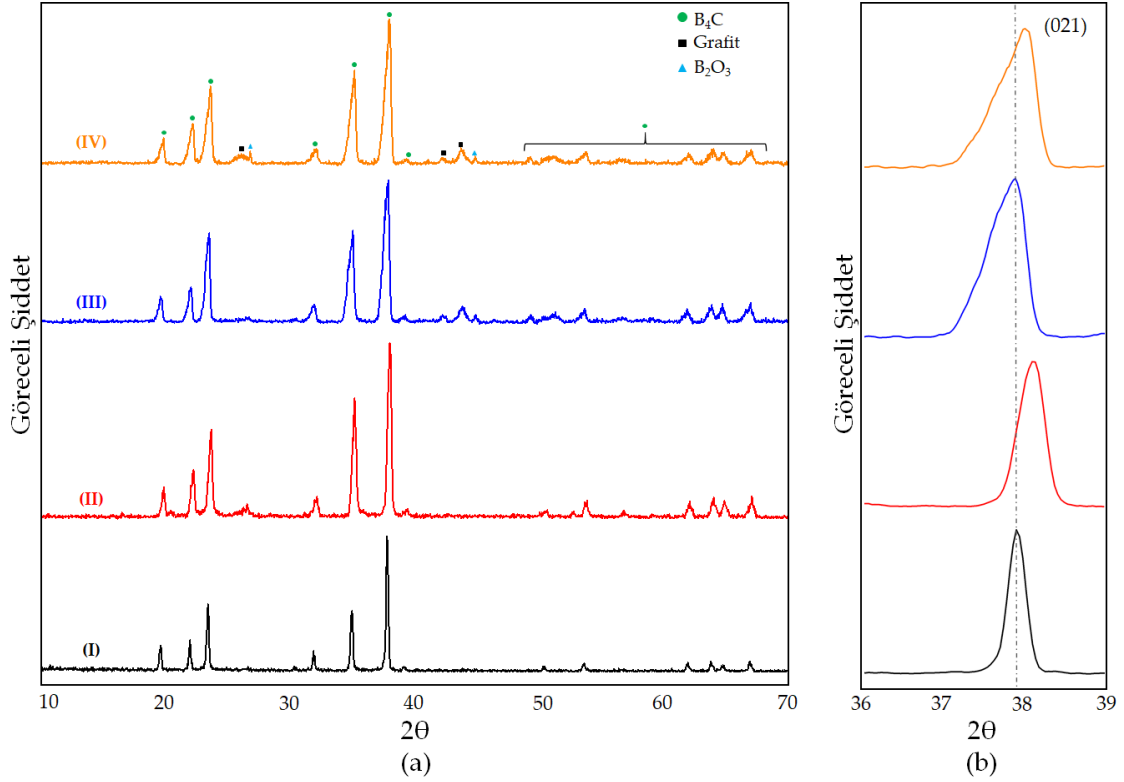
Şekil 5.5 Dört saat süre ile yakma işlemi uygulanmış öncü madde partikülün (a-c) SEM görüntüleri ve EDX nokta analizi sonuçları (d, e)

5.2 Farklı Süreler ile Yakma İşlemi Uygulanmış Öncülerden Sentezlenen Bor Karbür Tozların Özelliklerinin İncelenmesi

Yakma işleminden sonra öncü maddelere 1500 °C'de 5 saat süre ile argon atmosferinde ısıtım işlemi uygulanmıştır. Sentezlenen tozların XRD analiz sonuçları Şekil 5.6'da sunulmuştur. Tüm numunelerden son ürün olarak bor karbür olduğu tespit edilmiştir. Şekil 5.6-a/I'de yer alan XRD grafiğine göre, 2 saat süre ile yakma işlemi uygulanmış öncü maddenin tamamen bor karbüre dönüştüğü saptanmıştır. XRD modeli (Şekil 5.6-a/I), bu öncüden yüksek kristaliniteye sahip, artık faz içermeyen bor karbürün elde edildiğini göstermektedir. Bununla birlikte, iki saatten fazla yakma işlemi uygulanmış öncü madde kullanılarak sentezlenen bor karbür tozlarda az miktarda da olsa artık B_2O_3 ve grafitik karbonun kaldığı belirlenmiştir. 12 saat süre ile yakma işlemi uygulanmış öncü madde kullanılarak sentezlenen bor karbür tozunda, 3 saatlik ve 4 saat süre ile yakma işlemi uygulananlara kıyasla daha yüksek miktarda kalıntı faz tespit edilmiştir (Şekil 5.6-a/IV). Kalan grafit miktarları HighScore Plus (sürüm 3.0e-3.0.5) yazılımı kullanılarak analiz edilmiştir. 4 ve 12 saat süre ile yakılarak elde edilen öncü maddelerden sentezlenen bor karbür tozlarda sırasıyla ağırlıkça $\%1\pm5$ ve ağırlıkça $\%4\pm5$ grafit kaldığı tespit edilmiştir.

İki saatten fazla tutma süresi ile yakma işlemi uygulanmış öncüler kullanılarak sentezlenen bor karbür tozlarının XRD sonuçlarında pik kayması ve anizotropik pik genişlemesi gözlemlenmiştir. Gözlenen sapmaların açık bir şekilde gösterilmesi için, (021) bor karbür düzleminin karakteristik piki Şekil 5.6-b'de sunulmuştur. 3 saat ve 12 saat süre ile yakma işlemi uygulanmış olan öncülerden sentezlenen bor karbür tozlarının zirveleri daha büyük açıya doğru kaymıştır. Ek olarak, 3 saat süre ile yakma işlemi uygulanmış olan öncüden sentezlenen bor karbür tozun piklerinin, 2 saatlik olanlardan biraz daha geniş olduğu görülmüştür. Diğer taraftan, 4 saat ve 12 saat süre ile yakma işlemi uygulanmış öncüler ile elde edilen bor karbür tozların piklerinde çok daha şiddetli bir şekilde asimetric genişleme gerçekleşmiştir. Bor karbür geniş bir çözünürlük aralığına sahiptir. Pik kayması, stokiometrik sapmaları gösterebilir. Tüm bor karbür piklerinin daha düşük açılara doğru kayması, artan birim hücre hacmine sahip borca zengin bileşiklerin oluşumunu gösterir [81]. Ayrıca, daha yüksek açılara doğru kayan pikler, karbon açısından

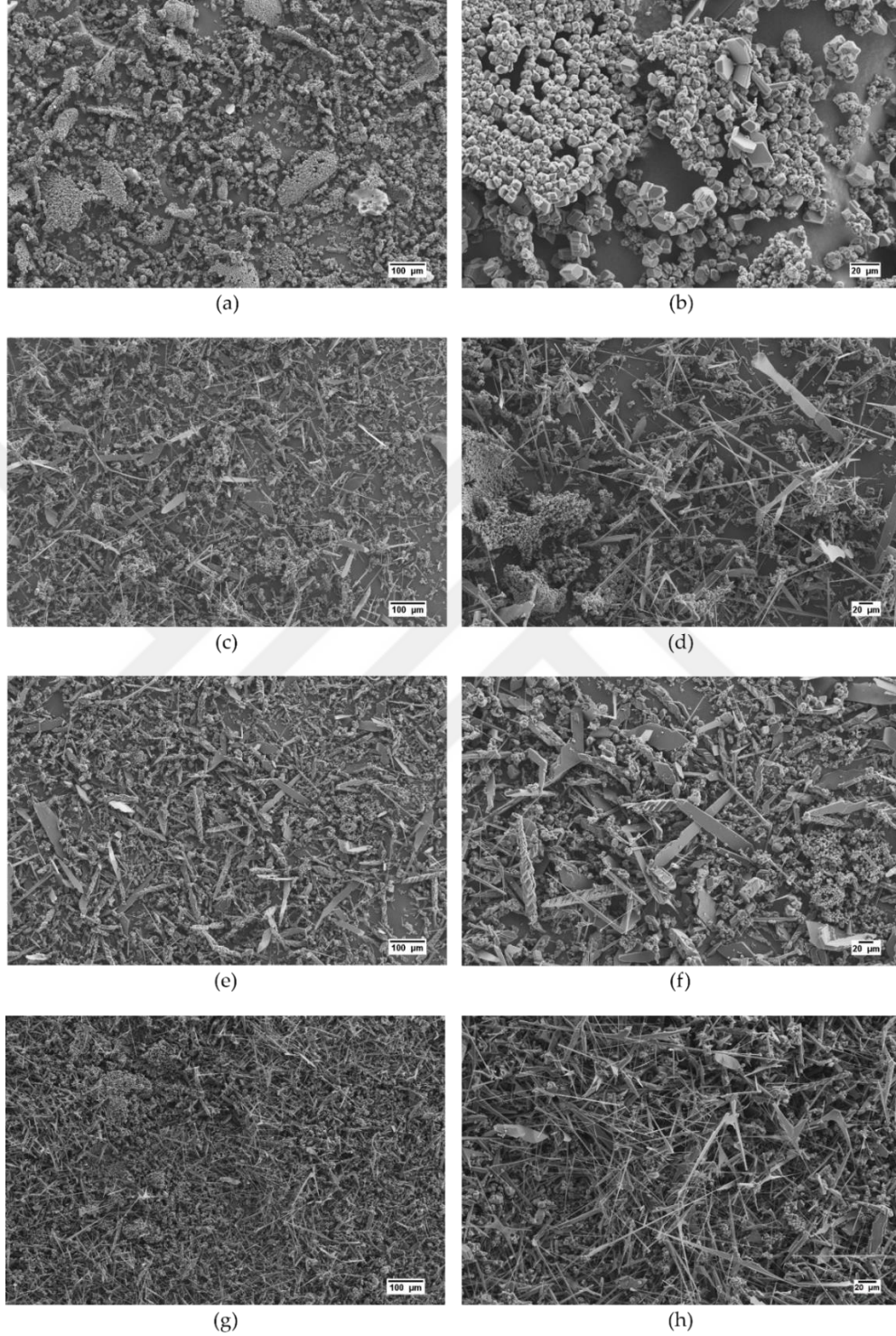
zengin bor karbürlerin göstergesidir. Artan yakma süresi, öncü maddenin toplam karbon miktarında azalmaya neden olduğundan, 3 saat ve 12 saat süre ile yakma işlemi uygulanmış öncülerden 2 saat süre ile yakma işlemi uygulanmış olana kıyasla daha yüksek miktarda karbon içeren bor karbürün oluşmuş olması pek olası değildir.



Şekil 5.6 (a) 1500 °C'de 5 saat süreyle 2 (I), 3 (II), 4 (III) ve 12 (IV) saat süre ile yakma işlemi uygulanmış öncü maddelerden sentezlenen tozların XRD grafikleri.
(b) B_4C 'nin (021) düzleminin karakteristik piki

Stokiyometri ve kimyasal heterojenitelerin yanı sıra, iç gerilmeler, istifleme hataları veya ikiz sınırlar gibi düzlemsel hatalar da pik kaymasına yol açabilir. Parçacıklarda iç gerilmelerin veya anizotropik partikül şeklinin mevcudiyeti pik asimetrileri ve anizotropik pik genişlemesi olarak XRD profillerinden tespit edilebilir [82,83]. Şekil 5.6'da bor karbür piklerinde gözlemlenen anizotropik genişlemenin, öncü maddenin yakma işlemi süresindeki artışla doğru orantılı olarak kademeli olarak arttığı açıkça görülmektedir. Bu durum, 2 saatten fazla süre ile yakma işlemi uygulanmış öncü maddelerden sentezlenen bor karbür partiküllerinin nispeten

daha yüksek kristal kusurlarına, kafes yamulmasına, iç gerilmeye sahip olabileceğini ve anizotropik şekle sahip partikülleri içerebileceğini gösterir.



Şekil 5.7 1500 °C'de 2 (a, b), 3 (c, d), 4 (e, f) ve 12 (g, h) saat süre ile yakma işlemi uygulanmış öncü maddelerden sentezlenen tozların SEM görüntüleri

1500 ° C'de 5 saat süreyle ısıtılarak uygulanarak üretilen tozların taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri Şekil 5.7'de sunulmuştur. 2 saat süre ile yakma işlemi uygulanmış öncüden tamamen çokyüzlü-eş eksenli morfolojiye sahip B₄C partikülleri elde edilmiştir (Şekil 5.7-a ve b). Ek olarak, Şekil 5.7-b'de az miktarda plakamsı bor karbür partikülünün oluştuğu tespit edilmiştir. Çok yüzlü eş eksenli parçacıkların SEM görüntüleri kullanılarak Image-j görüntü analiz yazılımı (sürüm 1.5) ile ölçülen ortalama boyutu ~ 5 µm civarındadır.

Öncü maddenin yakma süresinin arttırılması ile bor karbür partiküllerinin morfolojisinde çarpıcı bir değişiklik meydana geldiği gözlemlenmiştir. Şekil 5.7-c-h SEM görüntüleri, 2 saatten daha yüksek tutma süreleri ile yakma işlemi uygulanmış öncülerden sentezlenen toz örneklerin çeşitli morfolojilerde bor karbür parçacıkları içerdiğini ortaya koymuştur.

3 saat süre ile yakma işlemi uygulanmış öncüden, çok yüzlü eş eksenli bor karbür partiküllerinin yanı sıra, önemli miktarda kayış benzeri, az miktarda plaka benzeri ve yüksek miktarda bor karbür fiber oluşmuştur (Şekil 5.7-c). Kayış benzeri parçacıkların boyutlarının birbirine oldukça yakın olduğu görülmüştür. Kayış benzeri bor karbür partiküllerinin ortalama uzunluğu ve genişliği sırasıyla yaklaşık olarak ~ 95 µm ve ~15 µm'dir. Diğer taraftan fiberlerin boyutları geniş bir dağılım içindedir. Fiberlerin genişliği ve uzunluğu sırasıyla ~0.5 ile ~5 µm ve ~20 ile ~200 µm aralığında değişmektedir.

Şekil 5.7-d'de, 3 saat süre ile yakma işlemi uygulanmış öncü maddeden elde edilen bor karbür fiberlerin iki farklı türde oluştuğu görülmektedir. Bu örnekte ilk ve en çok gözlenen tür iğne benzeri fiberlerdir, yani büyüme yönüne doğru incirler. Pürüzlü yan duvarları ve kalın fiberlerin birden farklı birçok yüzden oluştuğu açıkça görülmektedir. İkinci tip fiberler, geometrileri açısından öncekilerden farklıdır. Bu fiberler silindirik bir şekle sahiptir, yan duvarlarda herhangi bir yüz oluşumu tespit edilmemiştir. Birinci tip fiberlere göre nispeten daha ince ve daha kısadırlar. Bu örnekteki silindirik fiberlerin ortalama kalınlığı ve uzunluğu yaklaşık olarak ~ 0,5 µm ve ~ 75 µm olarak ölçülmüştür. Ek olarak, çoğu silindirik fiberin kökünden ucuna kadar kalınlığının neredeyse sabit olduğu görülmüştür.

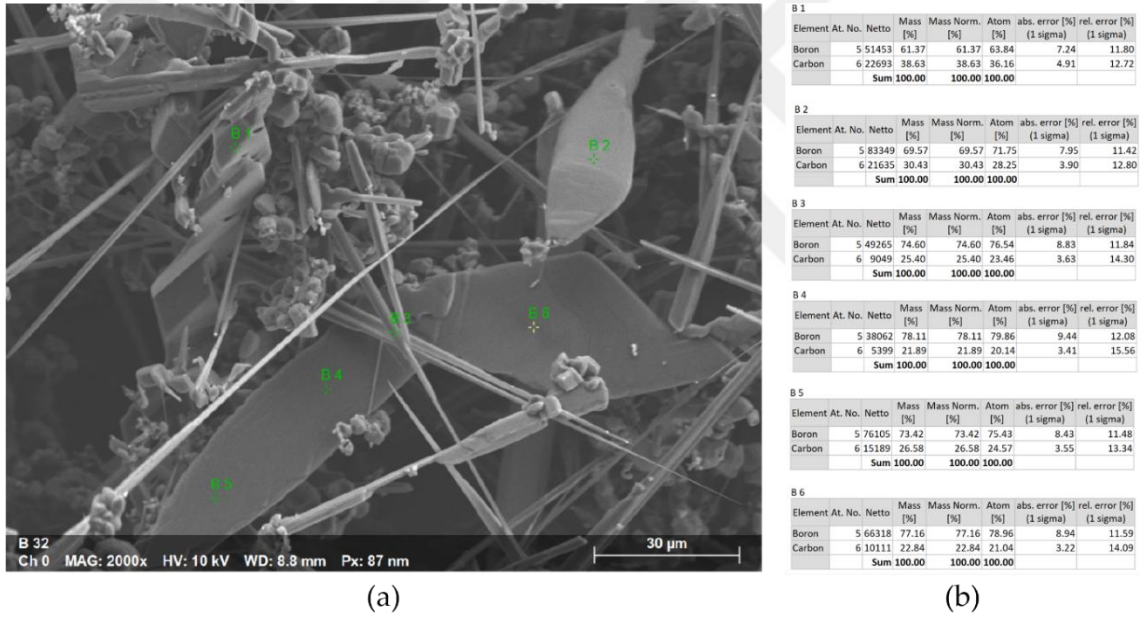
Yakma işlemi tutma süresi 3 saatten 4 saate çıkarılması ile oluşan kayış benzeri bor karbür partiküllerinin miktarının arttığı gözlemlenmiştir (Şekil 5.7-e). Kayış benzeri bor karbür partiküllerinin ortalama genişliği önceki numunelikiler ile benzer olmakla birlikte, 4 saat süre ile yakma işlemi uygulanmış öncüden daha uzun kayış benzeri bor karbür partiküllerinin olduğu görülmüştür. Bu örnekteki kayış benzeri bor karbür parçacıklarının ortalama uzunluğu $\sim 106 \mu\text{m}$ olarak ölçülmüştür. 4 saat süre ile yakma işlemi uygulanmış olan öncü maddeden oluşan çok yüzlü eş eksenli bor karbür parçacıklarının miktarının ve ortalama boyutunun bir öncekine göre kıyasla daha düşük olduğu görülmüştür. Çok yüzlü-eş eksenli bor karbür parçacıklarının çoğu mikron altı aralıktadır. Mikron altı boyutlu çok yüzlü eş eksenli parçacık kümeleri Şekil 5.7-e ve f'de tespit edilmiştir. Şekil 5.7-e'de görüldüğü gibi, 4 saat süre ile yakma işlemi uygulanmış olan öncü maddeden oluşan fiberlerin miktarı da 3 saat süre ile yakılana kıyasla daha düşüktür. Bu numunede önemli miktarda çubuk benzeri bor karbür partikülü ($\sim 4.5 \mu\text{m}$ ortalama kalınlıkta) oluşumu Şekil 5.7-f'de gözlenmiştir. Yukarıda bahsedilen morfolojilere ek olarak, alışılmadık kompleks şekillere sahip bor karbür partiküllerinin oluşumunun da gözlenmesi dikkat çekicidir. Bu parçacıklarda porozite gibi yüksek miktarda 3 boyutlu kusurun varlığı Şekil 5.7-f'de açıkça görülmektedir.

Öncü maddenin yakma işlemindeki tutma süresinin 12 saate çıkarılmasıyla bor karbür fiber oluşum verimi artmıştır. Şekil 5.7-g'de görüldüğü gibi, bor karbür partiküllerin %50'den fazlası fiber morfolojisindedir. Fiberlerin çoğu silindirik formdadır. Bu numunedeki fiberlerin ortalama kalınlığı ve uzunluğu sırasıyla $\sim 0.47 \mu\text{m}$ ve $\sim 98 \mu\text{m}$ olarak ölçülmüştür. Fiberlere ek olarak, az miktarda çok yüzlü-eş eksenli, çok az miktarda kuşak benzeri ve plaka benzeri bor karbür partiküllerinin oluşumu gözlenmiştir (Şekil 5.7-h). Olağandışı karmaşık şekillere sahip önemli miktarda bor karbür parçacığın oluşumu da tespit edilmiştir. Bununla birlikte, bu parçacıkların boyutunun, 4 saat süre ile yakma işlemi uygulanmış olan öncü kullanılarak sentezlenen tozdaki karmaşık şekilli parçacıklardan kıyasla daha düşük olduğu bulunmuştur.

Özetlemek gerekirse, Şekil 5.7'deki SEM görüntülerinde, sentezlenen bor karbür partiküllerin morfolojisi ile öncü madde morfolojisi arasında güçlü bir ilişki

olduğunu açıkça görülmektedir. Öncü maddenin yakılma süresi 2 saatten fazla olduğunda anizotropik tane büyümesi baskın hale gelmiş ve kuşak benzeri, plaka benzeri ve fiberler dahil olmak üzere çeşitli morfolojilere sahip bor karbür partikülleri oluşur. En yüksek bor karbür fiber oluşumu, öncünün yakma işlem süresinin 12 saate çıkarılmasıyla elde edilmiştir. SEM görüntüleri, elde edilen XRD analiz sonuçlarıyla da tutarlıdır. Anizotropik partikül şekline ve alışılmadık karmaşık şekillere sahip parçacıklarda, kristal kusurları ve iç gerilme meydana gelmiştir. Bu durum, XRD analiz sonuçlarında pik kaymaları, anizotropik pik şekli ve genişleme olarak görülmüştür.

3 saat tutma süresi ile yakma işlemi uygulanmış öncü maddenin 1500 ° C'de 5 saat Ar akışında 5 saat ısıtma işlemi görmesi ile elde edilen ürünlerin SEM-EDX nokta analizi sonuçları Şekil 5.8'de sunulmuştur.



Şekil 5.8 3 saat süre ile yakma işlemi uygulanmış öncü maddenin 1500 ° C'de 5 saat süreyle ısıtma işlemi görmesi ile elde edilen bor karbür tozlarının, SEM görüntüsü (a) ve EDX nokta analizi sonuçları (b)

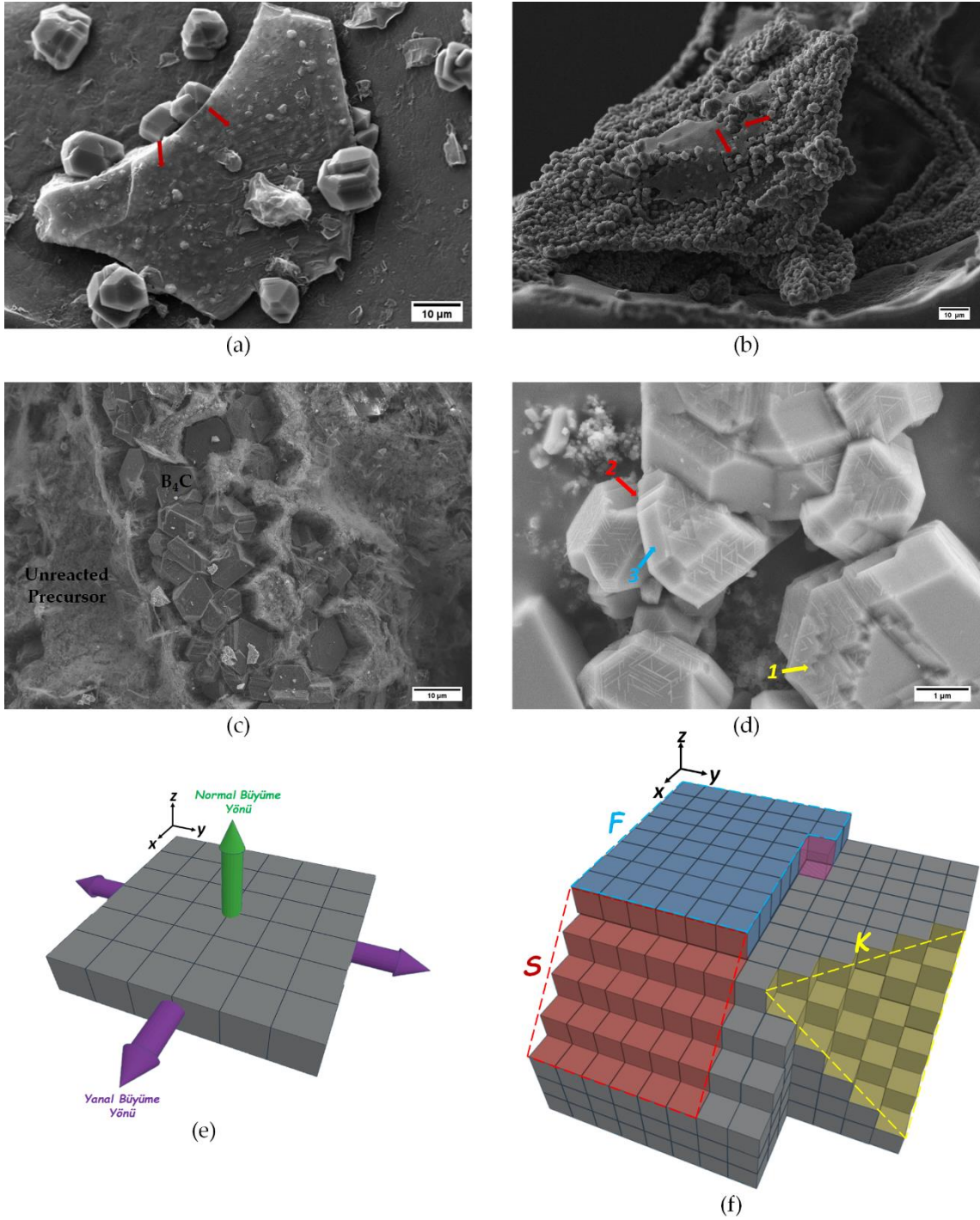
5.3 Oluşum ve Büyüme Mekanizmalarının Tartışılması

Bu bölümde, çok yüzlü eş-eksenli, kuşak benzeri, fiber ve karmaşık şekilli bor karbür partiküllerin oluşma ve büyüme mekanizmaları SEM ve HR-SEM görüntüleri baz alınarak tartışılmıştır. Farklı tutma süreleri ile yakma işlemi uygulanmış öncü maddelerden sentezlenen bor karbür partiküllerinin morfolojik farklılıkları ve çeşitliliği incelenmiştir. 1500 °C'de uygulanan ısı işlem sonucunda bor karbür dönüşümünün ve partiküllerin morfolojik gelişiminin tamamlanmış olması nedeniyle, 1500 °C'den daha düşük ısı işlem sıcaklıkları ile sentezlenmiş farklı kompozisyonlardaki bor karbür toz numunelerin SEM ve HR-SEM görüntüleri de bu bölüme dahil edilmiştir.

2 saat süre ile yakma işlemi uygulanmış öncü maddelerden sırası ile 1400 ve 1500 °C'de sentezlenerek elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 5.9-a ve b'de sunulmuştur. Görüntülerde bor karbür dönüşümünün tamamlanmadığı, bor karbürün öncü madde içerisinde çekirdeklenmeye başladığı ve büyüdüğü görülmektedir (Şekil 5.9-a ve b). Öncü madde içinde oluşan mikron altı boyuttaki bor karbür çekirdekleri, Şekil 5.9-a'da kırmızı oklarla gösterilmiştir. Bu görüntüde, 1400 °C'de 5 saat süreyle ısı işleminden sonra oluşan bor karbür partiküllerinin çoğunun, hala öncü tarafından kaplandığı tespit edilmiştir. 1500 °C'de ısı işlem sırasında bor karbür çok yüzlü-eş eksenli partiküllerin öncüyü tüketerek büyüdüğü bölgeler Şekil 5.9-b'de kırmızı oklarla işaretlenmiştir. Şekil 5.9-c'de yer alan görüntü bor karbür partiküllerin çevresindeki öncü maddeyi tüketerek büyüdüğünü açıkça göstermektedir.

Bu görüntülerden artan ısı işlem sıcaklığının bor karbür dönüşümünü arttırdığı açıkça görülmektedir (Şekil 5.9-a ve b). 1400 °C'de ısı işlem uygulanarak elde edilen ürünün SEM görüntüsünde kısmen dönüşmüş öncü madde partikülü içerisinde yer alan mikron altı bor karbür partiküller (oklarla işaretlenmiştir). Bu görüntüde ayrıca kabalaşmış boyutları 5-10µm arası olan çok yüzlü-eş eksenli bor karbür partiküllerin varlığı tespit edilmiştir (Şekil 5.9-a). Diğer taraftan ısı işlemin 1500 °C'de gerçekleştirilmesi durumunda daha yüksek miktarda öncül tüketilmesi sonucunda bor karbür oluşum oranı artmıştır. Daha da önemlisi, nispeten daha

küçük boyuta ve daha dar boyut dağılımına sahip bor karbür partikülleri elde edilmiştir.



Şekil 5.9 1400 °C (a ve c) ve 1500 °C'de (b ve d) ısıtılma sonrası elde edilen ürünlerin SEM ve HR-SEM görüntüleri. Büyüme yönlerinin (e) ve farklı yüzlerin şematik çizimleri (f).

Bu durum doğrudan çekirdeklenme hızı ile ilgilidir. Klasik çekirdeklenme teorisine göre (matematiksel ifade eşitlik 5.2'de verilmiştir), çekirdeklenme engeli artan sıcaklıkla azalacaktır [84,77]. Dolayısıyla, ısıtılmanın 1500 °C'de gerçekleştirilmesi durumunda, yeni çekirdeklerin oluşumu, mevcut olanların büyümesinden daha elverişlidir. Tersine, 1400 °C'de nispeten daha yüksek çekirdeklenme engeli nedeniyle, önceden oluşan çekirdeklerin kabalaşması tercih edilecektir. Bu durumun bir sonucu olarak 1400 °C'de ısıtılma ile elde edilen üründe 5 ila 10 µm boyut aralığında bor karbür partikülleri oluşmuştur. Polimerik öncülerden dar boyut dağılımına sahip mikron altı bor karbür parçacıklarının sentezi için daha yüksek sıcaklıklarda daha kısa süre ısıtılma işlemi tercih edilmelidir. Bu yaklaşım, daha önce bildirilen çalışmalarla uyumludur [85,77,86].

$$I = I_0 N_s \exp (-\Delta G^*/kT) \quad (5.2)$$

I_0 ; çekirdeğe yeni bir atom eklenme sıklığı

N_s ; uygun çekirdeklenme noktası sayısı

ΔG^* ; çekirdeklenme bariyeri

Mikron boyutlu çok yüzlü eş eksenli bor karbür parçacıklarının HR-SEM görüntüsü Şekil 5.9-d'de sunulmaktadır. Görüntü, çok yüzlü eş eksenli parçacıkların büyüme davranışını açıklığa kavuşturan temel özellikleri içerir. Gözlemlenen en dikkat çekici özellikler; (I) bazı yüzlerde düz çizgilerin oluşumu ve bu çizgiler yüzey yönüne normal yönde büyümüş olması, (II) yüksek miktarda çıkıntı ve basamak oluşumu (yüzlerde sırasıyla 1 ve 2 sayıları ile vurgulanmıştır) ve (III) oldukça pürüzsüz yüzlerin varlığı (3 numara). Bu özellikleri bor karbür parçacıklarının büyüme davranışıyla ilişkilendirmek için, temel çekirdeklenme ve kristal büyüme mekanizmalarının biraz anlaşılması gerekir. Süper doygunluk, büyüme ortamındaki ve kristalin kafesteki çözünen madde arasındaki kimyasal potansiyel farkı olarak tanımlanabilen kristalizasyonun itici gücüdür [87]. Bir sistemin süperdoyması (σ) eşitlik 5.3 ile tanımlanabilir, burada c öncü konsantrasyon ve c' denge konsantrasyonudur [88]. Dolayısıyla, süperdoyma, hangi çekirdeklenme ve büyüme mekanizmalarının sistem tarafından tercih edildiğini belirler.

$$\sigma = \ln(c/c') \quad (5.3)$$

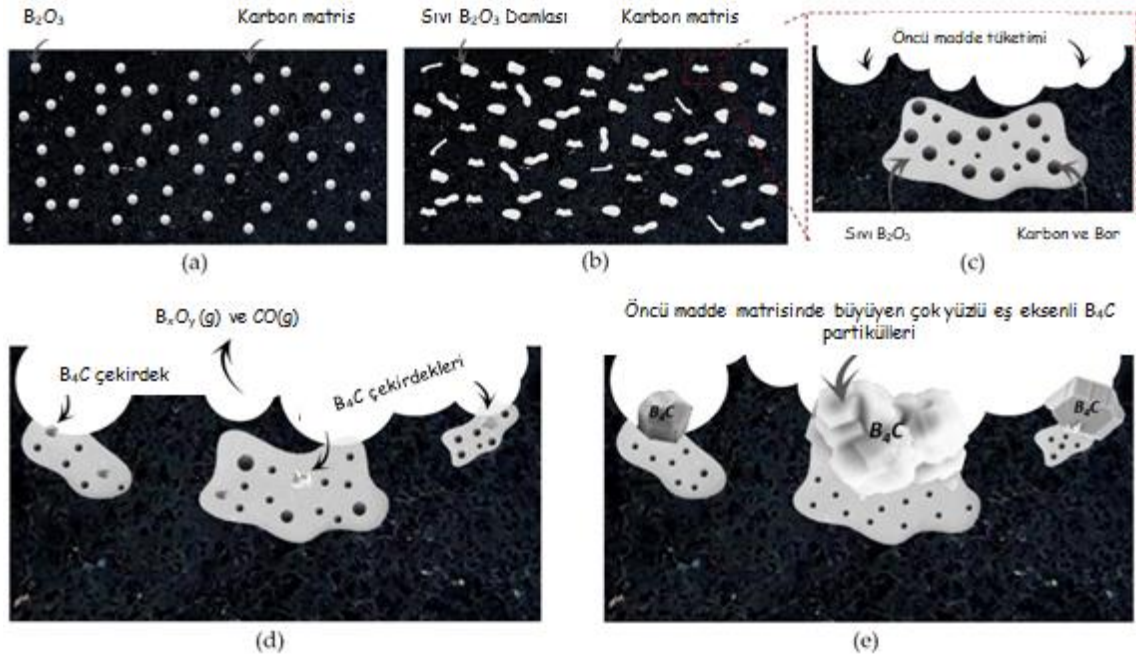
Bir kristalin büyümesi üç temel mekanizma ile gerçekleşebilir. Bu mekanizmalardan ilki normal büyüme olarak adlandırılır. Normal büyüme sırasında atomlar veya moleküller yüzeye bağlanır, daha sonra yüzey, yerel yüzey yönelimine normal yönde dahil edilmiş atomlar veya moleküller hattı boyunca büyüyebilir [89,90]. Bir yüzeyin normal büyüme yönü Şekil 5.9-e'de yeşil bir okla gösterilmiştir. Normal büyüme mekanizması yoluyla kristal büyümesinin yüksek süperdoyma gerektirdiğini belirtmek gereklidir. Ayrıca atomların kristale başarılı bir şekilde dahil edilmesi için pürüzlü yüzeyler gerektirir [91]. Farklı özelliklere sahip yüzlerin net bir gösterimi için Kossel kristaline dayanan basit bir kübik sistemde yüzeylerin şematik gösterimleri Şekil 5.9-f'de verilmiştir [91]. Şeklin K (sarı), S (kırmızı) ve F (mavi) yüzeyleri kıvrımlı, kademeli ve düz yüzleri temsil eder [92,87]. K yüzü gibi (neredeyse tamamen bükülme alanlarından oluşan) bir kristalin yönsüz yüzleri, yüksek miktarda basamak ve bükülme içerebilir. Bu nedenle normal büyüme mekanizması ile büyümenin bu yüzeylerde görülme olasılığı daha yüksektir. Diğer taraftan, herhangi bir kusuru olmayan yüzler (Şekil 5.9-f'deki F yüzü), yönsüz olmayan yüzeylerden daha pürüzsüzdür çünkü kıvrımlar sadece adımların kenarlarında mevcuttur. Yarı saydam mor küp, Şekil 5.9-f'deki bir bükülme bölgesini temsil eder. Basamaklar, yüzün yanal yönü boyunca atomların veya moleküllerin mevcut bükülme bölgelerine dahil edilmesiyle genişler. Katman tüm yüzeyi kapladıktan sonra, normal büyümeden nispeten daha düşük süperdoyma gerektiren 2-boyutlu çekirdek oluşumu ile tamamlanmış katmanın üzerinde yeni bir katman oluşur. Ancak gerçekte, süperdoymanın bir fonksiyonu olarak, alt katman tüm yüzeyi kaplamadan önce yeni bir 2-boyutlu çekirdek oluşabilir, bu nedenle büyüme aynı anda birçok katmanda ilerler [90]. Bu büyüme mekanizmasına yanal büyüme veya katman katman büyüme denir. Şekil 5.9-e'de gösterilen yüzeyin yanal büyüme yönleri mor oklarla temsil edilmiştir. Süperdoyma, 2-boyutlu çekirdek oluşumu için çok düşükse, büyüme çıkıklar/kıvrımlar yardımıyla devam edebilir. Burton–Cabrer–Frank (BCF) teorisine göre, vida dislokasyonları bir kristal yüzeyle kesiştiğinde spiraller şeklinde yayılan adımlar atacak ve böylece sonsuz bir kristal adım kaynağı haline gelecektir [92,88,93]. Bu, çok düşük süperdoymada kristallerin büyümesini açıklayabilen ilk modeldir [94]. Burton–Cabrer–Frank (BCF) modeli, dislokasyon kaynaklı büyüme, vidalı çıkık kaynaklı büyüme, çıkık kaynaklı spiral

büyüme, spiral büyüme vb. bu mekanizmayı adlandırmak için yaygın olarak farklı isimler kullanılmaktadır. Kısaca, bir kristalin büyüme mekanizması aşırı doygunluğun bir fonksiyonu olarak belirlenir. Düşük süperdoygunlukta, dislokasyona bağlı spiral büyüme mekanizması; orta düzeyde aşırı doygunlukta, yanal büyüme mekanizması ve yüksek aşırı doygunlukta normal büyüme tercih edilir [88,87,94,93,90,91].

Çokyüzlü-eş eksenli bor karbür partiküllerinin farklı tip yüzleri Şekil 5.9-d'de sayılarla işaretlenmiştir. Yüzey 1, şematik gösterimdeki K yüzüne yani tüm vurgulanan yüzler arasında en fazla kıvrık oluşumuna sahip atomik olarak en pürüzlü yüzeye benzer. Yüzey 1'in dokusu, bor karbürün yönsüz olan bir yüzey üzerinde düz çizgiler oluşturacak şekilde çekirdeklendiğini ve bu çizgilerin büyüme sırasında birbirleriyle kesiştiğini gösterir. Kesişen çizgiler yüzün normal yönüne doğru büyürken, üst üste yığılmış katmanların köşeleri bir üçgen (veya V-şekli) gibi görünür. Bu yüzün normal büyüme mekanizması ile normal büyüme yönündeki ilerlemesi, istiflenmiş tabakaların üçgen köşelerinde daha net görülmektedir (Şekil 5.9-d/1). Kademeli yüz (Şekil 9-f'deki S yüzü) bir dizi paralel basamak ve terastan oluşur ve düz yüzün (Şekil 9-f'deki F yüzü) farklı hızlarla paralel basamaklarının yanal ilerlemesiyle ortaya çıkar. Şematik çizimdeki gibi konumlandığı görülen kademeli ve düz yüzler Şekil 5.9-d'de sırasıyla 2 ve 3 sayıları ile işaretlenmiştir. Bu yüzlerin varlığı, normal büyüme mekanizmasına ek olarak, yanal büyüme mekanizmasının da çok yüzlü-eş eksenli bor karbür parçacıklarının büyümesi için tercih edildiğine işaret eder. Dolayısıyla, 2 saat yakma işlemi uygulanmış öncü maddenin normal ve yanal büyüme mekanizmalarını teşvik etmek için yeterince yüksek süperdoyma sağladığı sonucuna varılabilir.

Özetlemek gerekirse, çokyüzlü-eş eksenli bor karbür parçacıklarının oluşumu ve büyümesinin şematik bir temsili Şekil 5.10'da sunulmuştur. Amorf karbon matriste (Şekil 5.10-a) B_2O_3 içeren öncü maddenin ısıtılması üzerine, karbon matris içerisindeki katı bor oksit erir ve sıvı B_2O_3 birikintileri oluşur (Şekil 5.10-b). Daha sonra çevreleyen karbon matris sıvı B_2O_3 birikintisinde çözünür ve yüksek derecede aşırı doymuş karışım oluşur (Şekil 5.10-c). Bu aşamadan sonra bor karbür çekirdeklenmesi, sıvı karışımında karbotermal indirgeme ile başlar (Şekil 5.10-d).

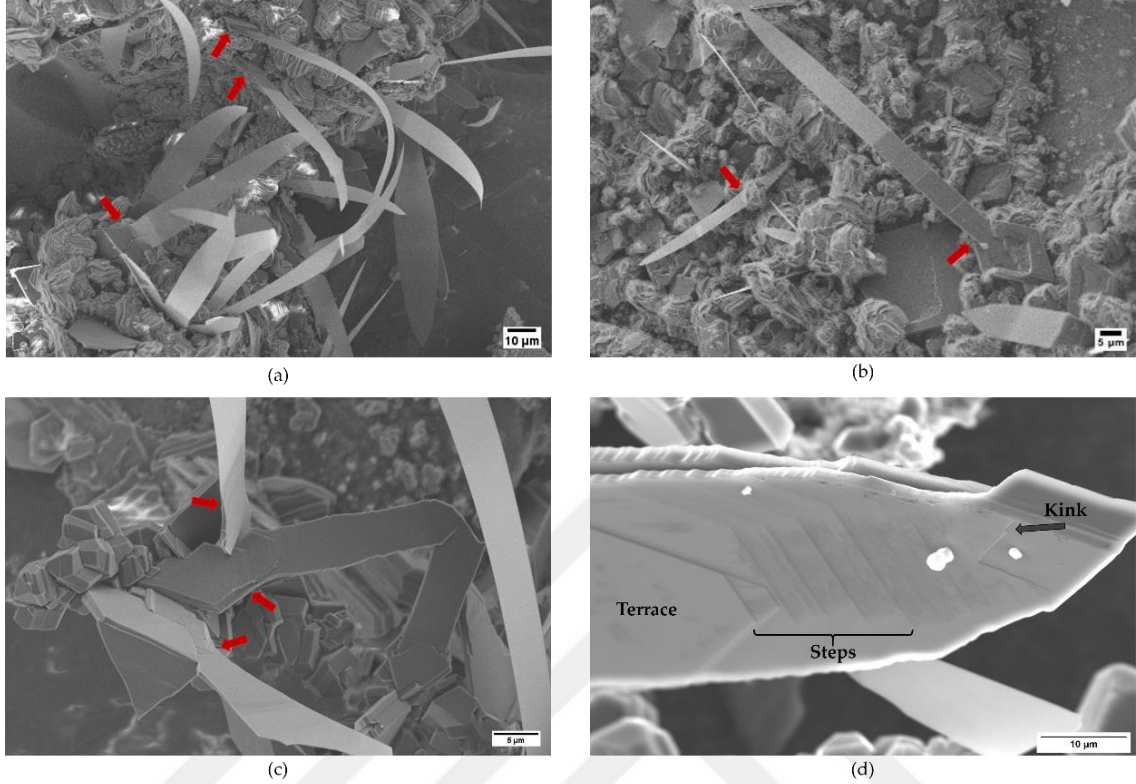
Reaksiyon ilerledikçe, sıvıdaki monomerler bor karbür tohumunun yüzeylerinde yayılır ve çok yüzlü-eş eksenli bor karbür partikülünün büyümesi, normal ve yanal kristal büyüme mekanizmalarının eşzamanlı kombinasyonu ile katı-sıvı ara yüzünde meydana gelir (Şekil 5.10-e). Sonuç olarak, tüm öncülerin tüketilmesiyle tamamen bor karbür dönüşümü elde edilir.



Şekil 5.10 Çokyüzlü-eş eksenli bor karbür partikül oluşumunun şematik gösterimi

Bor karbür kayışlarının HR-SEM görüntüleri Şekil 5.11'de sunulmuştur. Görüntüler, bor karbür kayışların çoğunun, eşkenar dörtgene benzeyen plakamsı köke ve V şeklinde keskin uca sahip olduğu ortaya çıkarmıştır. Bor karbür kayışların kökleri Şekil 5.11'de oklarla vurgulanmıştır. 1300 °C'deki ısıtılmanın bor karbür nano-kayışların oluşumuyla sonuçlandığı görülmektedir. Bor karbür nano-kayışların bükülmesi Şekil 5.11-a'da açıkça görülmektedir ve bu gözlem, kayışların nano boyutlu bir kalınlığa sahip olduğunu göstermektedir. Isıl işlem sıcaklığının 1500 °C'ye yükseltilmesi, bor karbür kayışların kalınlaşmasına neden olmuştur (Şekil 5.11-d). Şekil 5.11-c ve d'deki HR-SEM görüntüleri, bor karbür kayışların yüzeyinin, birbirine bağlanmış bir dizi paralel basamak ve teraslardan oluştuğunu ortaya koymaktadır. Şekil 5.11-c'de eşkenar dörtgen levhaların kayışa dönüştüğü alandaki basamakların yoğun bir şekilde kümelenmesi oklarla gösterilmiştir. Basamakların farklı büyüme hızları nedeniyle, bor karbür kayışlar büyüme sırasında inceler.

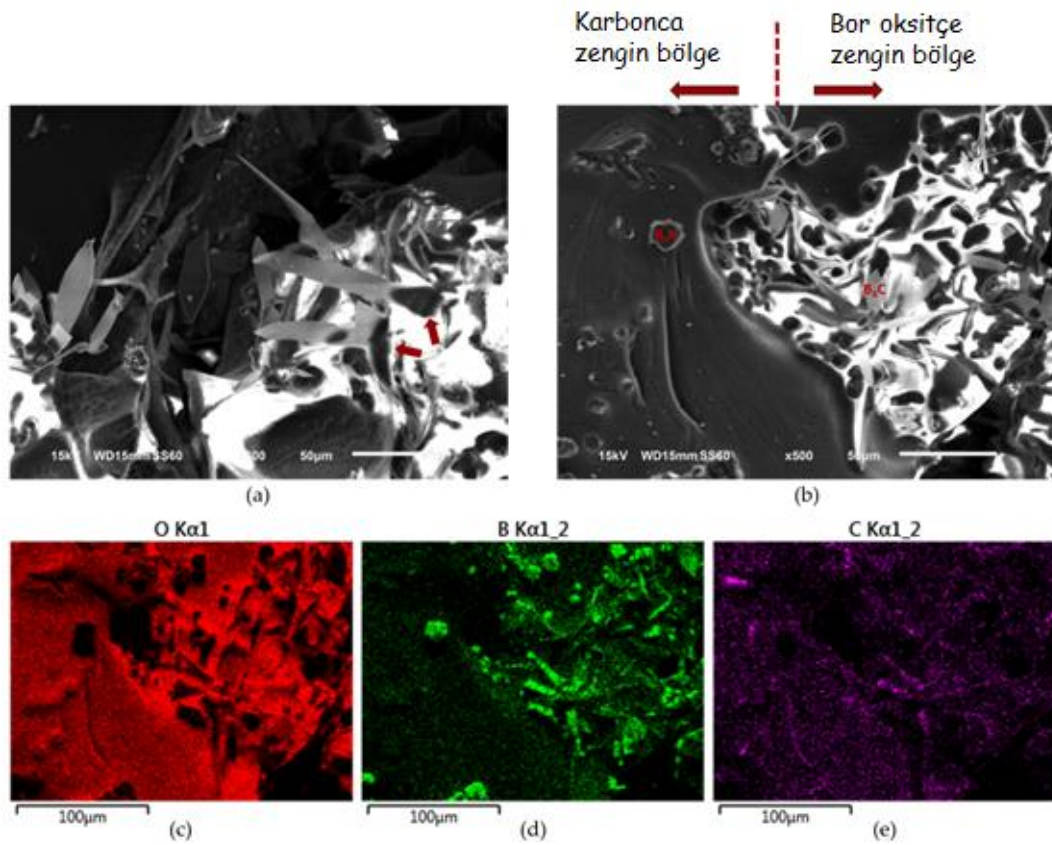
Gözlenen bu özellikler, bor karbür kayışların büyümesinin yanal büyüme mekanizması yoluyla gerçekleştiğini ortaya koymuştur.



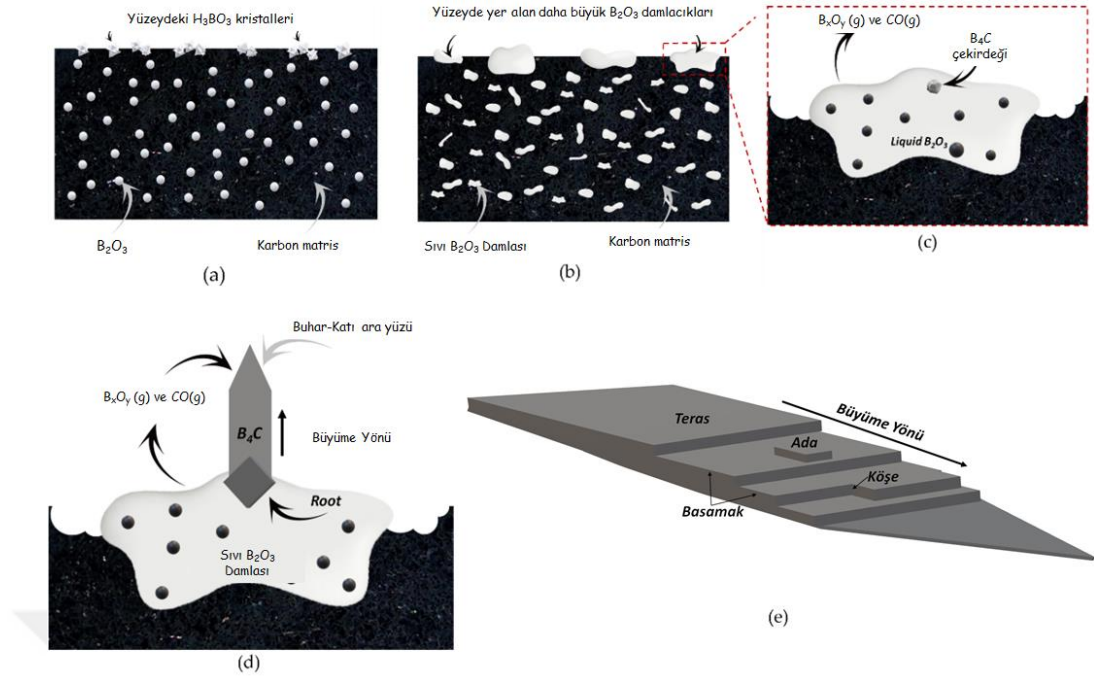
Şekil 5.11 1300 °C (a, b ve c) ve 1500 °C (d) sıcaklıkta uygulanan ısıt işlem sonrası elde edilen kayış benzeri bor karbür parçacıklarının HR-SEM görüntüleri

1300 °C sıcaklıkta uygulanan ısıt işlem sonrası elde edilen üründe bor karbür dönüşümünün kısmen gerçekleşmiş olduğu bölgelerin SEM görüntüleri ve EDX analiz sonuçları Şekil 5.12'de verilmiştir. Sonuçlar, öncü maddedeki bor oksit ve karbon dağılımının homojen olmadığını göstermektedir. Bor oksidin moleküler kütlelerinin daha yüksek olması nedeniyle, bor oksit açısından zengin bölgeler SEM görüntülerinde beyaz olarak görülür. Diğer taraftan, karbon açısından zengin bölgeler nispeten daha karanlıktır. Öncü maddenin bor oksit açısından zengin bölgesinde bor karbür kayışların oluştuğu tespit edilmiştir. Bor oksit bakımından zengin bölgedeki bor karbür nano-kayışların plaka benzeri kökleri, Şekil 5.12-a'da oklarla gösterilmiştir. Öncü partikülün karbon ve bor oksit bakımından zengin bölgeleri, oldukça ayırt edilebilirdir ve Şekil 5.12-b'deki kesikli çizgi ile vurgulanmıştır. Bor oksit bakımından zengin bölge içbükey bir dokuya sahip olduğundan, bu bölgenin sıvı bor oksidin ısıt işlem sırasında bir gözeneğe akmasıyla

oluştugu düşünölmektedir. Karbon bakımından zengin bölgede yalnızca çok yüzöl eş eksenli bor karbür parçacıklarının büyümesi dikkat çekicidir. Diğer taraftan, bor oksit birikintisinde çok yüksek miktarda bor karbür nano-kayış oluşumu meydana gelmiştir. Bu gözlem, bor oksit bakımından zengin bölgenin normal büyüme mekanizması ile partiküllerin büyümesini desteklemek için yeterince yüksek süperdoyma sağlayamadığını göstermektedir. Bu nedenle bor oksit birikintisinin içindeki partiküller yanal büyüme mekanizmasını tercih etmiştir. Böylece, bor oksit bakımından zengin bölgede, çok yüzöl eş eksenli parçacıklar yerine bor karbür kayışları oluşmuştur. Öncü maddede bor oksit ve karbonun homojen olmayan dağılımı nedeniyle bölgesel süperdoyma farklılığı oluşmuştur. 2 saatten daha fazla bekleme süresi ile yakma işlemi uygulanmış öncü maddeler kullanılarak sentezlenen bor karbür parçacıklarında gözlemlenen morfolojik çeşitliliğin altında yatan neden bu olmalıdır (Şekil 5.7).



Şekil 5.12 1300 °C ve sıcaklıkta uygulanan ısı işlem sonrası elde edilen ürünün (a ve b) SEM görüntüleri ve (c-d) EDX haritalama sonuçları



Şekil 5.13 Anizotropik bor karbür parçacıklarının oluşumu ve büyümesinin şematik gösterimi

Anizotropik bor karbür partiküllerinin oluşumu ve büyümesini temsil eden şematik gösterim Şekil 5.13'te sunulmuştur. 675 °C'de 2 saatten fazla süre ile yakma işlemi uygulanmış öncüllerin fotoğraflarından (Şekil 5.3) ve optik mikroskop görüntülerinden (Şekil 5.4) tespit edildiği üzere öncü madde yüzeyinde H₃BO₃ parçacıkları bulunur (Şekil 5.13-a). Öncü maddenin ısıtılmasıyla önce H₃BO₃'in B₂O₃'e dönüşümüne neden olur, ardından sıcaklığın artışı ile birlikte bor oksit eriyerek öncü yüzeyinde sıvı B₂O₃ birikintilerini meydana getirir (Şekil 5.13-b). Aynı zamanda, karbon matrisinin içine hapsolmuş katı B₂O₃ parçacıkları da erir ve öncü madde içinde de sıvı bor oksit birikintileri oluşturur. Öncü içerisindeki sıvı bor oksit birikintilerinin karbonla çevrili olmasından dolayı, karbonun çözünmesi sonucunda yüksek oranda aşırı doymuş bir karışım oluşur. Bu nedenle, öncü maddenin içinde oluşarak ortaya çıkan bor karbür partiküllerin büyümesi, Şekil 5.10'da açıklandığı gibi ilerleyecektir ve bu parçacıklar, çok yüzlü-eş eksenli morfolojiye sahip olacaktır. Diğer taraftan, öncü partikülü yüzeyindeki B₂O₃ sıvı birikintilerinde oluşan bor karbür çekirdeklerinin içeridekilere kıyasla daha düşük aşırı doymuş bir ortamda büyümesi gerekecektir (Şekil 5.13-c). Bu nedenle, normal büyüme mekanizması tercih edilemez ve plaka benzeri bor karbür partikülleri,

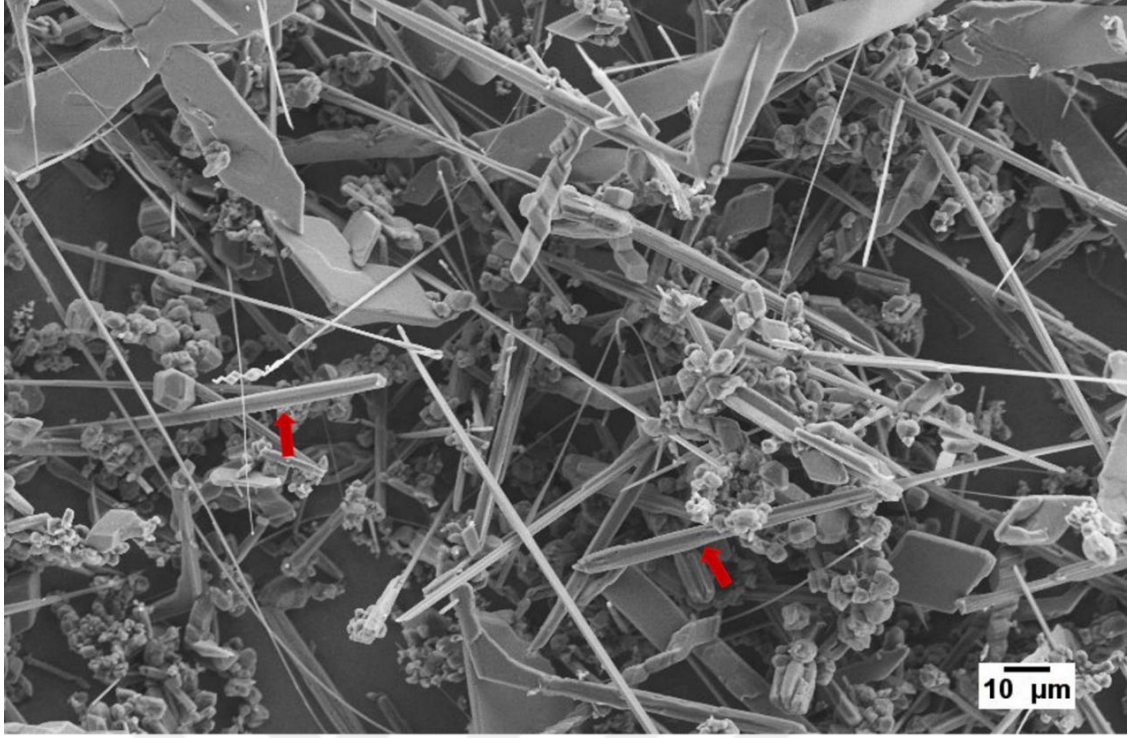
yanal büyüme mekanizmasıyla oluşur. Yanal büyüme mekanizması ile büyüyen bor karbür eşkenar dörtgen plakaların büyümesi, sıvı-katı ara yüzünde ilerleyecektir. Parçacığı çevreleyen öncü matris kısmen tüketildiğinde ve parçacık sıvı ortamdan çıktığında, büyüme buhar-katı ara yüzünde daha da düşük süperdoyma altında devam eder. Bu, bazı tabakaların büyüme hızının azalması ile sonuçlanır, böylece kuşak benzeri yapı plakamsı kökünden ortaya çıkarak büyür (Şekil 5.13-d).

Bor karbür kayışlar için büyümesi için tasvir edilen büyüme mekanizmasının literatürde yer alan çalışmalarla tutarlı olduğu düşünülmektedir. Bu çalışmalar bor karbür nano-kemerlerin, plakaların ve pulların oluşumunun yanal büyüme mekanizmasıyla gerçekleşebileceğini ve büyümenin buhar-katı ara yüzünde ilerleyeceğini rapor etmiştir [52,51]. Bor karbür kuşakların yanal büyümesi sırasında teras, basamak, bükülme ve ada oluşumunun şematik bir temsili Şekil 5.13-e'de sunulmuştur. Ek olarak, kuşağın yanal ve düzlemsel büyüme yönleri oklarla gösterilmiştir.

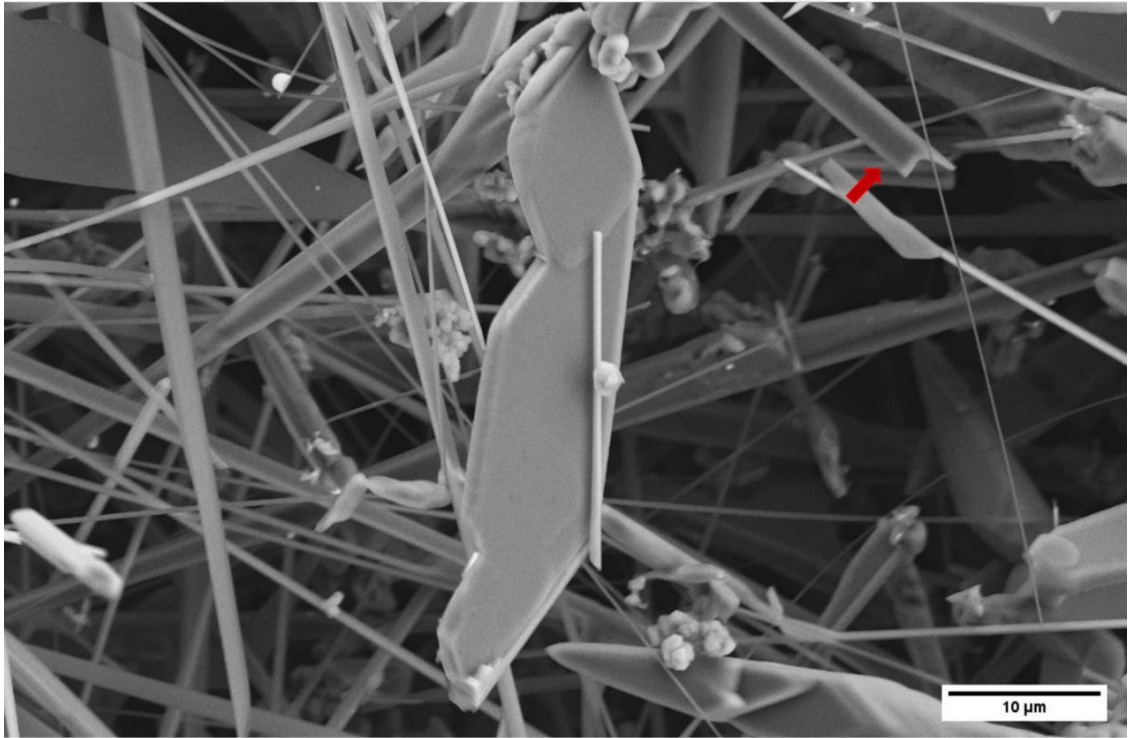
3 ve 12 saat süre ile yakma işlemi uygulanmış öncü maddelerden sentezlenen bor karbür fiberlerin SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 5.14-a ve b'de sunulmuştur.

Görüntüler, fiberlerin kalınlık dağılımının çok geniş bir aralıkta olduğunu ortaya çıkarmıştır. Tüm ürünlerde mikron genişliğinde olan fiberlerin yanı sıra önemli miktarda nano fiber olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 5.14.-a ve b, Şekil 5.15-a ve b). Görüntüler ayrıca farklı yüzey özelliklerine sahip çeşitli fiber türlerinin oluştuğunu ortaya çıkarmıştır. Sentezlenen fiberlerin boyutlarında ve yüzey özelliklerinde gözlemlenen çeşitlilik, fiberlerin birden çok farklı büyüme mekanizmalarıyla oluştuğuna işaret etmektedir. Birinci tip fiberler, Şekil 5.14-a'da oklarla vurgulanan birçok farklı yüz içerir. Fiberlerin yan duvarları boyunca düz yüzlerin varlığı, fiberlerin yanal büyüme mekanizmasıyla oluştuğunu gösterir.

Her iki numunede de yanal büyüme mekanizmasının oluşan fiberlerin varlığı tespit edilmiştir. Fakat, 3 saat süre ile yakma işlemi uygulanmış üründe bu fiberlerin miktarının daha çok olduğu bulunmuştur. Dahası, bu fiberlerin bazılarının ikiz yüzlerin yanal büyümesiyle ilerlemiş olması oldukça olasıdır. İkizlenme nedeni ile, yüzler dikey olarak birbiriyle kesişiyormuş gibi görünmektedir. İkiz yüzlerin yanal büyümesiyle oluştuğu düşünülen bir fiber, Şekil 5.14-b'de bir okla işaret edilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 5.14 3 (a) ve 12 (b) saat süre ile yakma işlemi uygulanmış öncülerin 1500 °C'de gerçekleştirilen ısıt işlemi sonrası elde edilmiş bor karbür fiberlerin SEM görüntüleri

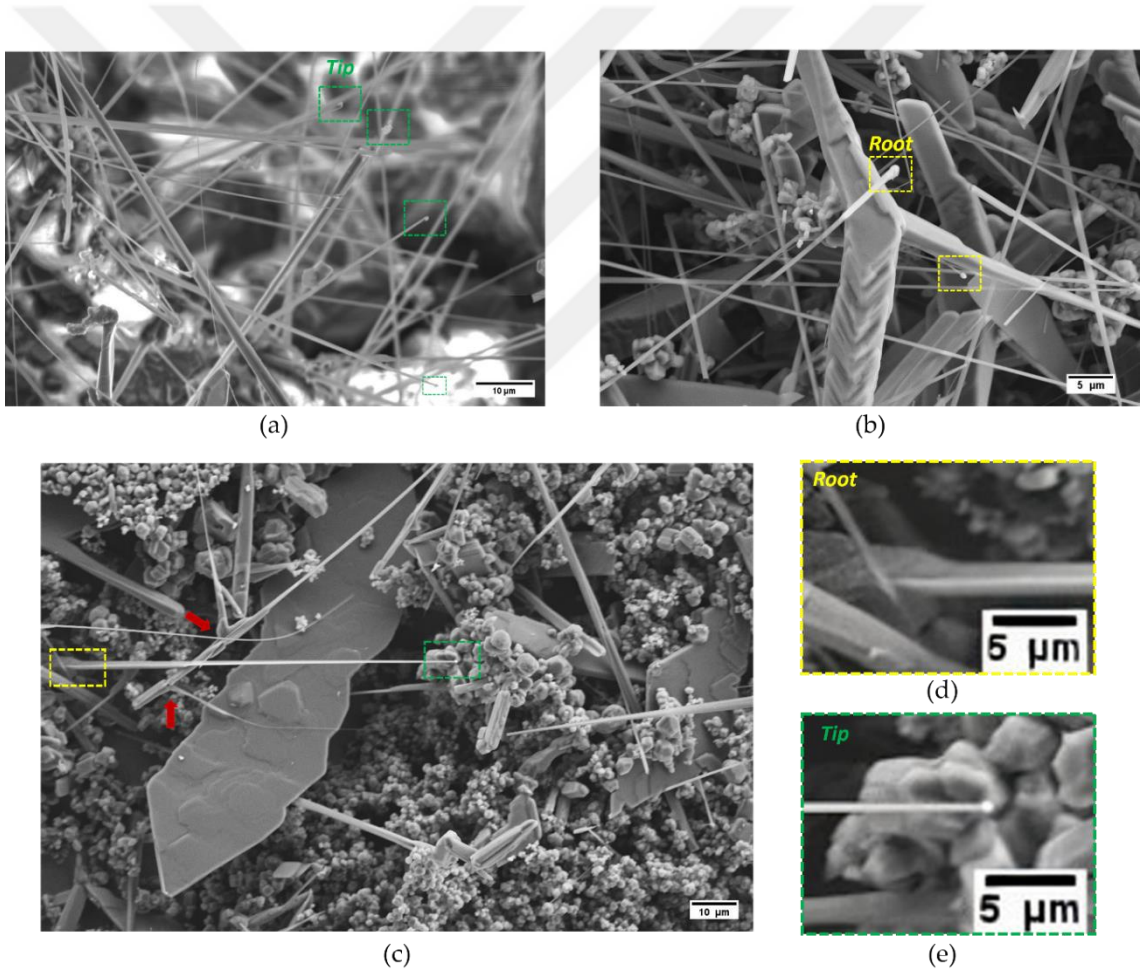
İkiz yüzlerin yanal büyümesinin şematik bir temsili Şekil 5.16-a'da sunulmuştur. İkiz ilişkili büyüme mekanizmaları ile 5 katlı dönme (5-fold rotation) simetrisine sahip bor karbür siklik ikizlenmiş nano tellerin büyütülmesi ile ilgili literatürde yayınlar mevcuttur [95,96,84]. Sentezlenen fiberlerin enine kesitinden 5 kat dönme simetrisine sahip olduğu belirlenemese de sentezlenmiş fiberin yanal duvarlarının yüzey yapısı literatürdeki nano tellerin yapısı ile çok benzerdir. Bu nedenle, ikizlenme ilişkili büyüme mekanizmalarının etkisi dikkate alınmıştır.

12 saat bekleme süresi ile yakma işlemi uygulanmış öncü maddeden sentezlenen ürünün SEM görüntüleri, silindirik şekle ve daha pürüzsüz yüzeye sahip fiberlerin de oluştuğunu açıkça göstermektedir (Şekil 5.9-g/h ve Şekil 5.14-b). Bu üründe silindirik fiber sayısının daha fazla olduğu tespit edilmiştir. 12 saat bekleme süresi ile yakma işlemi uygulanmış öncü maddenin 3 saat yakma işlemi uygulanmış olan kadar yüksek süperdoyma sağlayamaması nedeniyle, düşük süperdoyma koşulunda tercih edilen mekanizmalar ile silindirik yapıda fiberlerin oluştuğu düşünülmektedir.

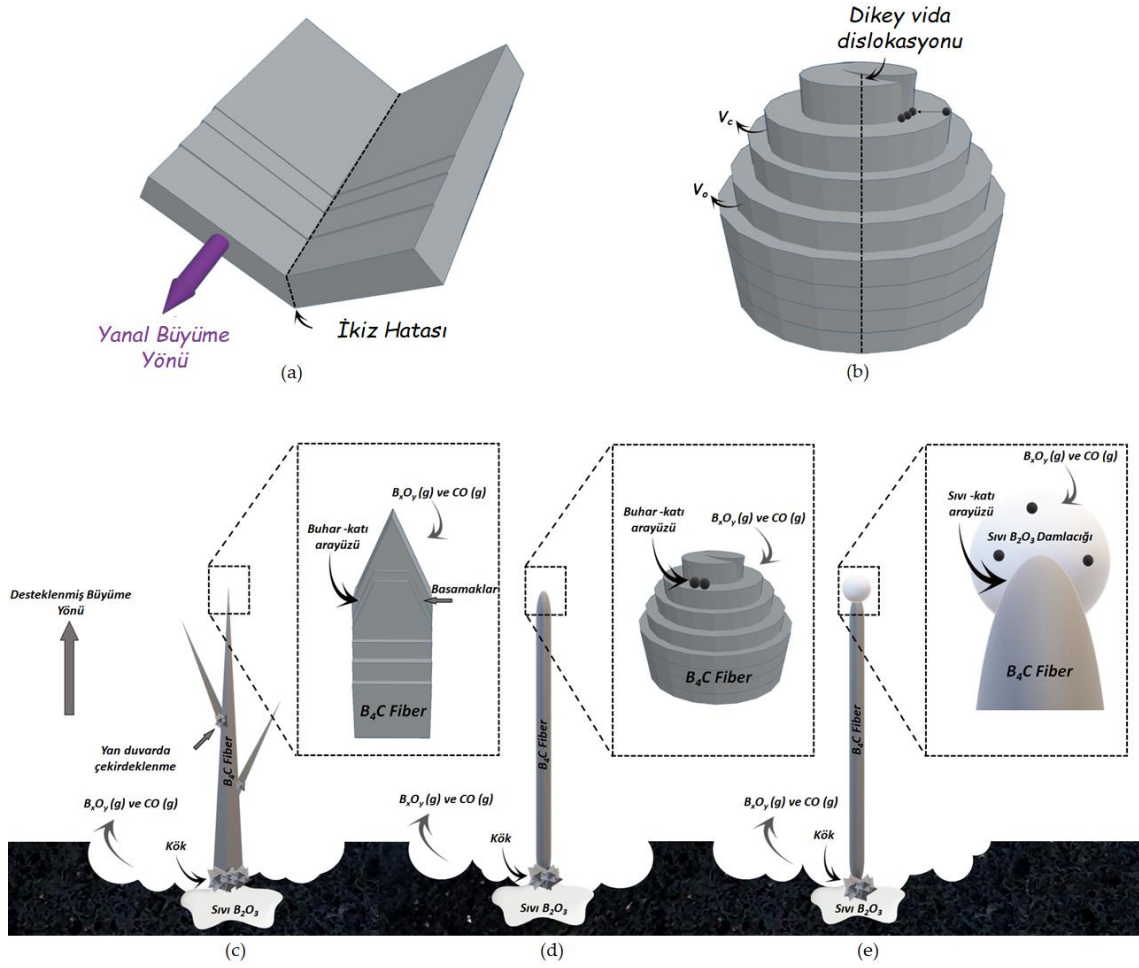
Fiberlerin kökleri ve uçları, büyüme mekanizmasını tahmin etmek için incelenmiştir (Şekil 5.15). Çok sayıda fiberin ucunda eş eksenli nano boyutlu partiküllerin oluşmuş olduğu tespit edilmiştir. Fiberlerin ucunda açıkça görülen eş eksenli nano partiküllerden bazıları, 1400 °C'de ısıtılmış ürünün SEM görüntüsünde yeşil kesikli çizgilerle vurgulanmıştır (Şekil 5.15-a). Görüntüler, fiberlerin bir kısmının eş eksenli köklerden (Şekil 5.15-b) ve bazılarının ise anizotropik büyümüş köklerden (Şekil 5.15-c) geliştiğini de ortaya çıkarmıştır. Her iki durumda da fiber kalınlığının kök parçacığının boyutu ile ilişkili olduğu görülmüştür. Yanal büyüme mekanizmaları ile büyümeye başlayan bir fiberin kökü ve ucu Şekil 5.15-c'de işaretlenmiş ve bu alanların daha yüksek büyütme ile çekilmiş görüntüleri sırasıyla Şekil 5.15-d ve e'de sunulmuştur. Yanal büyüme mekanizması ile gelişmiş bazı fiberlerin yanal duvarlarında yeni çekirdeklerin oluşması ve büyümesi ile dallanma meydana geldiği gözlenmiş ve Şekil 5.15-c'de bu dallar oklarla işaretlenmiştir.

Bu gözlemler, silindirik biçimli fiberlerle sonuçlanabilecek iki olası büyüme yolu olabileceğini göstermektedir. Fiberlerin büyümesi, bor karbür kayışlarla aynı şekilde başlamalıdır. Öncü madde partikülün yüzeyinde bulunan bor oksit sıvı

damlacığı içerisinde bor karbür çekirdek oluşumundan sonra (Şekil 5.13-a ve c), eğer aşırı doygunluk yanal büyümenin gerçekleşemeyeceği kadar düşükse, partikülün büyümesi eksenel vida dislokasyonun oluşturduğu basamakların büyümesi yolu ile gerçekleşebilir. Parçacığı çevreleyen öncü matris kısmen tüketildiğinde ve parçacık sıvı ortamdan çıktığında büyüme buhar-katı ara yüzünde ilerler. Süper doygunluğun bir fonksiyonu olarak adımların büyüme hızı, fiberin nihai görünümünü ve kalınlığını belirler. Dislokasyon merkezine daha yakın olan yeni oluşturulmuş adımların (üst adımlar-Vc) büyüme hızı, önceden oluşturulmuş adımların (Va) büyüme hızından çok daha yüksekse, silindirik ince bir fiber, vida dislokasyonu vasıtasıyla oluşabilir (Şekil 5.16-b) [97,93].



Şekil 5.15 1400 °C (a) ve 1500 °C (b-e) sıcaklıkta ısıtıl işlem sonrası elde edilen bor karbür fiberlerin SEM görüntüleri



Şekil 5.16 İkiz yüzlerin yanal büyümesi (a) ve eksenel vida dislokasyonu (b) yanal büyüme mekanizmasıyla fiber büyümesinin (c), fiberin vida dislokasyonu yardımı ile büyümesinin (d) ve sıvı bor oksit damlacığı yardımıyla fiber büyümesinin şematik gösterimleri

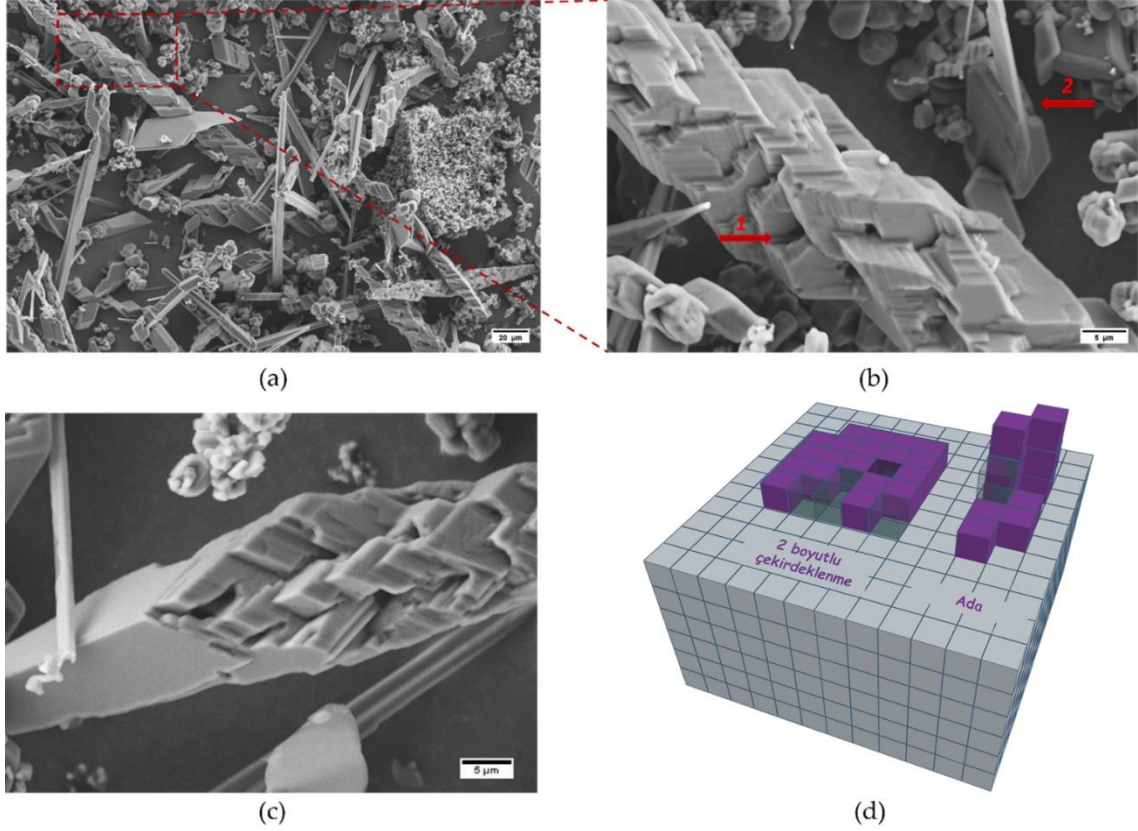
Fiberlerin büyüme davranışı için geçerli olabileceği düşünülen ikinci olası yol, buhar-sıvı-katı (VLS), çözelti-sıvı-katı (SLS) ve buhar-katı-katı (VSS) gibi katalizör destekli yöntemlerden esinlenerek tartışılmıştır. VLS (veya SLS) yöntemleri ile büyümede, metal katalizör ve öncü madde bileşenlerinin ötektik reaksiyonuyla bir sıvı damlacık oluşur. Damlacık öncü madde bileşenleri ile aşırı doygunluğa ulaştığında, katalizör damlacığından kristalin anizotropik gelişen nanomalzemelerin büyümesi gerçekleşir. Katalizör destekli yöntemler ile sentezlenen anizotropik malzemelerin özellikleri, süperdoyma derecesi ve katalizör tipine ek olarak sıvı damlacığın boyutuyla da belirlenir [98]. Katalizör destekli yöntemler kullanılarak sentezlenen fiberlerin veya nanotellerin temel ayırt edici

özelliklerinden biri, fiberlerin ucunda katalizör izi içeren kubbe şeklinde bir partikülün varlığıdır. Fiberlerin ucunda gözlemlenen eş eksenli nanoparçacıklar (Şekil 5.15-a ve c), ısıtılmanın soğutma aşamasında (1200-1400°C aralığında) uçucu bor alt oksitlerin fiberin ucunda yoğunlaşması ve ardından bor karbür dönüşümü yolu ile oluşmuş olabilir. Veya bor karbür tozlarını sentezlemek için hiçbir katalizör kullanılmamış olsa bile, büyüme sırasında oluşan sıvı bor oksit damlacığının bir kısmı, fiberin büyümesi sırasında ucunda kalabilir ve sıvı-katı arayüzü sağlayarak bir katalizör görevi görmüş olabilir. Bu şekilde, öncü madde normal veya yanal büyüme için yeterli süperdoyma sağlasa bile silindirik veya yüzlere sahip fiberler oluşabilir. Bu durumda, fiberin boyutu ve şekli, bor oksit damlacığının boyutuna göre belirlenebilir. Olası fiber büyüme yollarının şematik gösterimleri Şekil 5.16-c ve d'de sunulmuştur.

Hatırı sayılır miktarda karmaşık şekle sahip bor karbür partikülünün oluşumu, sırasıyla 4 ve 12 saat süre ile yakma işlemi uygulanmış öncüllerden sentezlenen ürünlerin HR-SEM görüntülerinden gözlenmiştir, görüntüler sırasıyla Şekil 5.17 ve Şekil 5.18'de sunulmuştur. 4 saat süre ile yakma işlemi uygulanmış öncü maddede sentezlenen ürünün HR-SEM görüntülerinde tespit edilen karmaşık şekle sahip bor karbür partiküllerinin oldukça iri olduğu gözlemlenmiştir, bunlardan biri Şekil 5.17-a'da kesikli dikdörtgen ile vurgulanmıştır. Parçacıktaki simetrik delikler (Şekil 17-b, numara 1) hiyerarşik ilerlemenin kanıtıdır. Gruplanmış basamaklarla birbirine bağlanan teraslar ve parçacığın yüzeyinde 2 boyutlu çekirdeklenme oluşumu Şekil 17-b'de açıkça görülmektedir. 2 boyutlu çekirdek oluşumu ile büyüme, tekli ve çoklu çekirdeklenme olmak üzere iki farklı modele göre ilerler. Tekli modelde, bir yüzeyde çekirdek oluştuktan sonra, bu çekirdek yüzeyi tamamen kaplayana kadar yüzeye yayılarak büyür, bu tabakanın büyümesi tamamlandığında üzerinde yeni bir iki boyutlu çekirdek oluşur ve bu böyle devam eder.

Eğer bir yüzeyde aynı anda birden fazla 2 boyutlu çekirdek oluşursa buna çoklu çekirdeklenme model denir [93]. Şekil 5.17-c'deki görüntüde yer alan bor karbür parçacığının yapısı, bu parçacığın çoklu çekirdek oluşumu modeli ile iki boyutlu çekirdeklenme mekanizması ile oluştuğunu ve üst üste yeni katmanların hızla oluşumunun bir sonucu olarak da çok katmanlı adaların (höyük olarak adlandırılır)

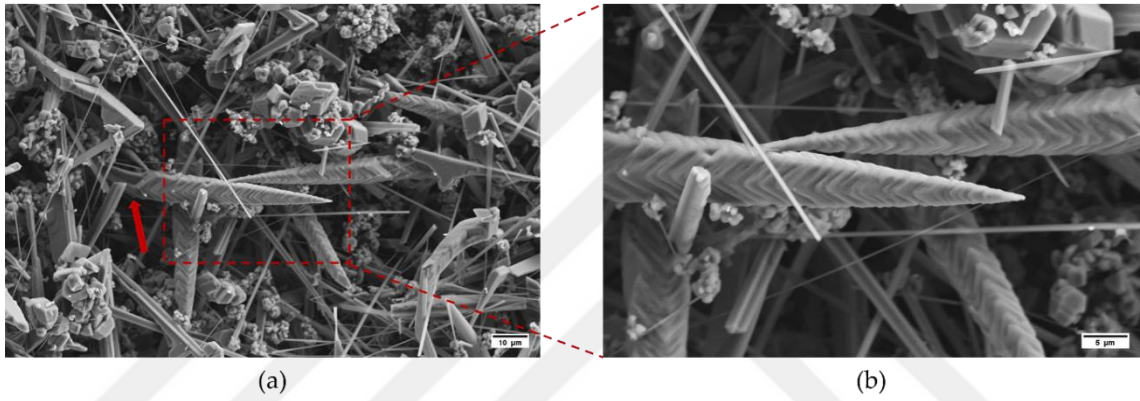
meydana geldiğini göstermektedir [90]. Parçacığın alt yarısının pürüzsüz yüzleri, yukarıda bahsedilen büyüme yolunun, büyümenin gerçekleştiği yüzün kinetik pürüzlenmesinin bir sonucu olarak gerçekleştiğine işaret etmektedir. İki boyutlu çekirdeklenmenin ve ada oluşumunun şematik bir temsili Şekil 5.17-d'de sunulmuştur.



Şekil 5.17 4 saat süre ile yakma işlemi uygulanmış öncüden sentezlenen üründe tespit edilmiş karmaşık şekilli partiküller (a-c), 2 boyutlu çekirdek ve ada oluşumunun şematik bir temsili (d)

En az 30 µm uzunluğunda bor karbür piramit benzeri yapıların oluşumu Şekil 5.18'deki HR-SEM görüntülerinden tespit edilmiştir. Eksenel vida dislokasyonlarının kendi kendini devam edebilen basamaklar oluşturmasıyla prizmatik kristallerin büyümesini sağladığı iyi bilinmektedir. Bu nedenle, ilk olarak bu olağandışı yapıya sahip partiküllerin vida dislokasyonu ile ilişkili büyüme mekanizmaları ile geliştiği düşünülmüştür. Bununla birlikte, partikülün ikizlenmiş kökten uzamış olması (Şekil 5.18-a'da bir okla vurgulanmıştır) ve yan duvarlardaki yüzlerin eksenel büyüme yönünün tersine V şeklindeki görünümü, bu kristallerin

büyümesinin sadece vida dislokasyonu ile açıklanamayacağını gösterir. Dahası, gözlemlenen yapılar ve ikiz ilişkili büyüme mekanizmaları ile büyüyen silikon dentritlerin teorik modelleri arasında güçlü morfolojik benzerlikler tespit edilmiştir [99–101]. Şekil 5.18'de tespit edilmiş olan yapılara benzer morfolojiye sahip piramit benzeri bor karbür parçacıklarının oluşumu daha önce hiçbir yayında bildirilmemiştir. Bu nedenle, sadece HR-SEM görüntülerini kullanarak büyüme mekanizmaları hakkında yorum yapmak spekülatif olacaktır. Yine de görüntüler, gözlemlenen bor karbür piramit benzeri yapıların, döngüsel ikizleme ve ikiz düzlemine yeniden giriş mekanizması gibi ikizle ilişkili büyüme mekanizmaları tarafından da büyütülmesinin oldukça olası olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.18 12 saat süre ile yakma işlemi uygulanmış öncüden sentezlenen üründe tespit edilmiş karmaşık şekilli partiküller

Özetlemek gerekirse, bu çalışmada elde edilen sonuçların bor karbür sentezi alanında yayınlanmış önceki çalışmalarla çok tutarlı olduğu bulunmuştur. İki araştırma grubu J.L. Watts ve ark. ve P. Foroughi, Z. Cheng ayrı ayrı bildirmiştir ki, öncü madde içerisindeki bor oksidin borik aside dönüşmesi, bor karbür parçacıklarının oluşumunda morfolojik çeşitlilikle sonuçlanacaktır [78,77]. Ruoff ve arkadaşları ayrıca, sadece deneysel çalışmaları esnasında kullandıkları bor esaslı ham maddelerin metan gazında mevcut olan az miktardaki oksijen ile reaksiyona girerek borik asit oluşturduğu durumda bor karbür nanotellerinin oluşumunu gözlemlediklerini, borik asit oluşmaması durumunda eş eksenli partiküllerin geliştiğini bildirmiştir [102]. Bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar, yakma aşamasından sonra öncü madde yüzeyinde borik asit kristallerinin oluşumunun, son ısı işlem sırasında bor oksit damlacıklarının oluşumuyla sonuçlandığını

göstermektedir. Bu durumdan yola çıkılarak tahmin edilmektedir; (1) bor oksit damlacıklarının varlığı, yanal ve dislokasyona bağlı büyüme mekanizmalarını etkinleştirerek bor karbür tozlarının anizotropik büyümesini desteklemektedir. (2) öncü maddede bor ve karbonun homojen olmayan dağılımı, bölgesel süperdoyma farklılığının oluşmasına neden olmuştur. Böylelikle çeşitli büyüme mekanizmaları ile farklı morfolojilere sahip bor karbür partikülleri tek numunede oluşabilmiştir.



NÜKLEER SINIF BOR KARBÜR PARTİKÜL TAKVİYELİ LDPE MATRİS KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE NÖTRON KALKANLAMA PERFORMANSININ İNCELENMESİ

Bu bölümde nükleer tıp ve moleküler görüntüleme merkezlerinde radyasyondan korunma paneli ya da kişisel koruyucu giysilerde kullanılabilecek hafif, esnek ve uygun maliyetli bor karbür takviyeli polimer matris kompozit levhaların yerli kaynaklar kullanılarak imalatı hedeflenmiştir. Bu amaç doğrultusunda, tez çalışması kapsamında geliştirilmiş ve optimize edilmiş olan üretim yöntemi ile ASTM (C750-09) standardına göre nükleer kalite sınıfına girebilecek özelliklere sahip bor karbür tozların üretimi gerçekleştirilmiştir. Ardından sentezlenmiş bor karbür tozlar üç farklı yöntem ile silan gruplarıyla fonksiyonelleştirilmiştir. Yüzey modifikasyon işlemi uygulanan ve uygulanmayan bor karbür tozları farklı dolgu miktarlarında (ağırlıkça %0,6-10) LDPE matrise takviye elemanı olarak katılmış ve sıcak presleme yöntemi ile kompozit plakaların üretimi gerçekleştirilmiştir. Bor karbür takviye miktarının kompozit plakaların nötron soğurma kabiliyetine etkileri araştırılmıştır ve tartışılmıştır. Ayrıca bor karbür takviyesinin ve yüzey modifikasyonunun kompozitlerin mekanik özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir.

6.1 Kompozit Üretiminde Kullanılan B₄C Tozların Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi

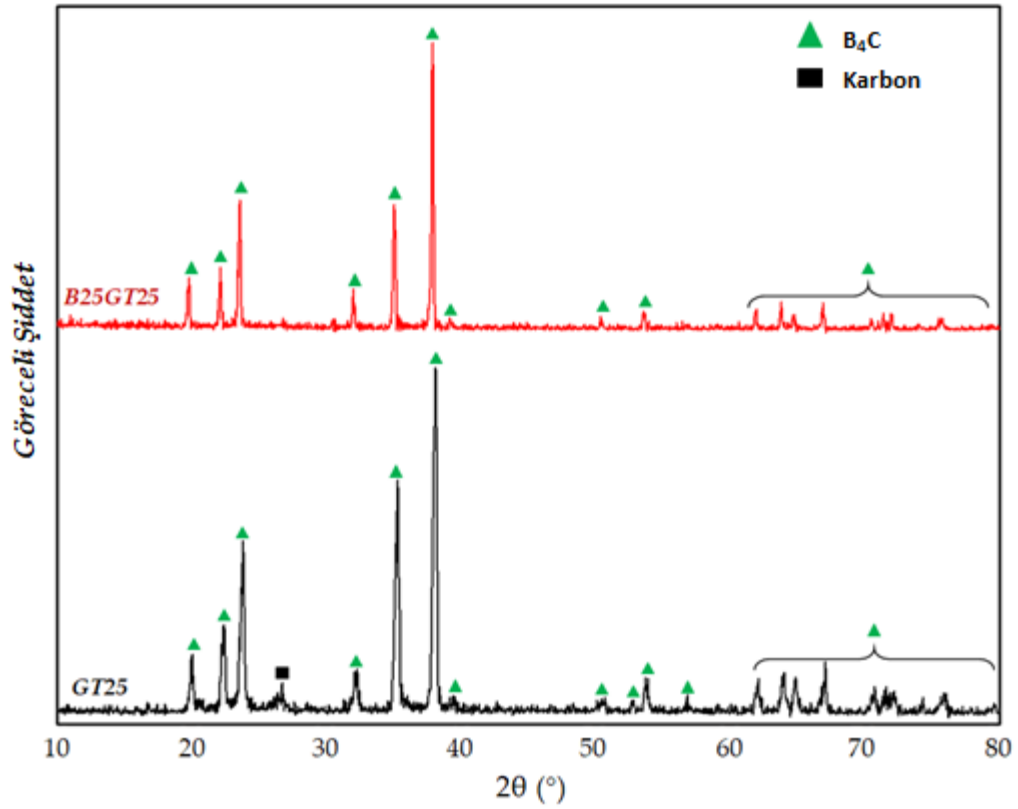
Tez çalışmasının bu bölümünde bor karbür tozun sentezi için önceki bölümlerde performansı incelenmiş olan elementel nano bor katkılı (B25GT25) ve katkısız (GT25) iki kompozisyon seçilmiştir. Tozların sentezi ikinci bölümde tarif edilen şekilde gerçekleştirilmiştir. Seçilen kompozisyonlar ile hazırlanmış öncü maddelere 1500 °C ısıtma işlem sıcaklığında 5 saat bekleme süresi ile ısıtma işlem uygulanması ardından elde edilen ürünlerin ASTM (C750-09) standardına uygunluğunu belirlemek amacı ile karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

6.1.1 Bor karbür tozların XRD analizi ve kimyasal analiz sonuçları

Sentezlenen tozların X ışını kırınım analizi (XRD) sonuçları Şekil 6.1'de sunulmuştur. Sonuçlar, bor karbür dönüşümünün 1500°C sıcaklıkta gerçekleştirilen ısıtıl işleminden sonra tamamlanmış olduğunu göstermektedir. B25GT25 kodlu numunenin gözlemlenen tüm pikleri B₄C fazına atanmıştır. Bor karbür piklerine ek olarak, GT25 kodlu tozun XRD deseninde 26,5 °'de grafitin varlığını gösteren düşük şiddetli bir pik tespit edilmiştir. GT25 ve B25GT25 kodlu tozlarda artık kalan grafit miktarı Rietveld tekniği ile HighScore Plus (versiyon 3.0e-3.0.5) yazılımı kullanılarak XRD sonuçlarından analiz edilmiş ve sırasıyla ağırlıkça %1.5±5 ve %1±5 olarak bulunmuştur. Bor karbür oldukça geniş bir çözünürlüğe sahiptir. B₄C ¹⁰B izotopunca en zengin olanıdır. Bu nedenle sentezlenmiş tozun stokiyometrisi yine Rietveld tekniği ile XRD sonuçlarının analizi ile belirlenmiştir. Tozların toplam bor ve karbon oranları önceki bölümlerde anlatıldığı gibi NaOH titrasyonu ile tespit edilmiştir. Sonuçlar tablo 6.1'de sunulmuştur. Elde edilen sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde sentezlenen tozların B₄C'nin stokiyometrisine sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca elementel nano bor katkılı tozun az da olsa GT25'e kıyasla borca zengin olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 6.1 Kimyasal analiz sonuçları

Numune Kodu	Yaş Analiz Sonucu		Rietveld Analizi Sonucu				Yaş Analiz ve Rietveld Analizi Sonuçlarının Birleştirilmesi
	Bor (%)	Karbon (%)	Bor (%)	Karbon (%)	Serbest Karbon+Grafit (%)	GOF	Serbest Karbon+Grafit (%)
GT25	75	25	88,2	11,2	1,5	4,77	4,2
B25GT25	76,4	24,6	88,2	11,2	1	6,99	2,4



Şekil 6.1 GT25 ve B25GT25 kodlu tozların XRD analiz sonuçları

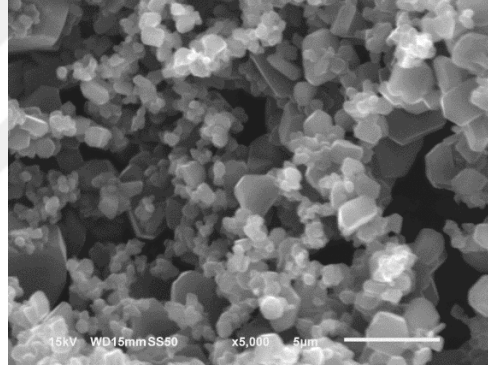
Tozların yoğunluk değerleri helyum piknometresi ile ölçülmüş olup sonuçlar tablo 6.2’de verilmiştir. Sitokiyometrik bor karbürün teorik yoğunluğu 2.52gr/cm³tür. Çalışmada üretilen B25GT25 kodlu tozun helyum piknometresi sonuçlarından tespit edilmiş olan 2.5106gr/cm³ yoğunluk değeri, tozun ¹⁰B izotopunca en zengin bor karbür bileşiği olan B₄C olduğuna işaret etmektedir.

Tablo 6.2 Yoğunluk analizi sonuçları

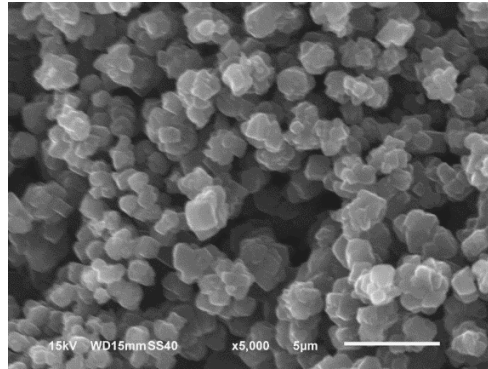
Numune Kodu	Kütle (gram)	Hacim (cm ³)	Yoğunluk (g/cm ³)
B25GT25	0.2843	0.1132	2.5106
GT25	0.3972	0.1506	2.6381

6.1.2 Bor karbür tozların morfoloji analizi sonuçları

Sentezlenen B_4C tozlarının taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri Şekil 6.2'de sunulmuştur. Görüntüler, her iki kompozisyondan da genel olarak çok yüzlü-eş eksenli morfolojiye sahip bor karbür partiküllerinin elde edildiğini göstermektedir. Daha küçük boyutlu partiküllerin küresel-eş eksenli morfolojide olduğu tespit edilmiştir. GT25'in SEM görüntüsünde çok az miktarda da olsa plaka benzeri B_4C partiküller de mevcuttur. B25GT25'in partikül boyutu dağılımı ve ortalama partikül boyutunun GT25'ten daha dar ve daha küçük olduğu görülmüştür. GT25 ve B25GT25'in ortalama partikül boyutu sırasıyla 1.3 ve 0.7 μm olarak ölçülmüştür. GT25 toz numunesinin SEM-EDX nokta analizi sonuçları Şekil 6.3'te sunulmuştur. Sonuçlar, farklı morfolojilere sahip tüm partiküllerin sadece bor ve karbon atomları içerdiğini göstermektedir. Safsızlıkların varlığını gösteren diğer elementlere ait ek pikleri tespit edilmemiştir.

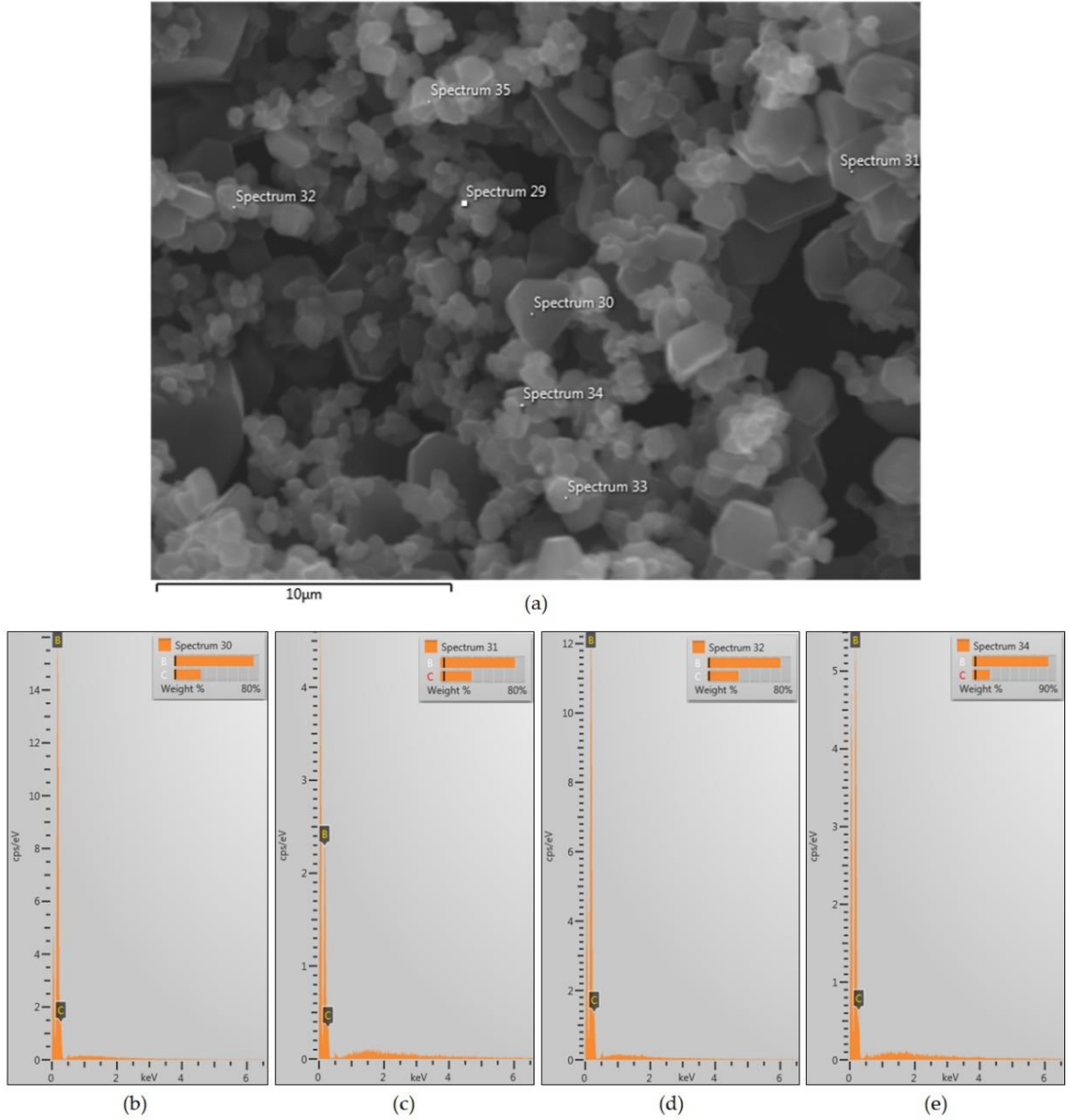


(a)



(b)

Şekil 6.2 Sentezlenen B_4C tozlarının SEM görüntüleri, (a) GT25 ve (b) B25GT25



Şekil 6.3 GT25 kodlu tozun SEM görüntüsü (a) ve EDX nokta analizi sonuçları (b)

ASTM (C750-09) standardı bor karbür tozların 3 ayrı kategoriye ayrılmış olan nükleer sınıflara dahil olabilmesi için gerekli şartları belirtmektedir. Standartta göre birinci sınıf bor karbür toz nükleer reaktör çekirdeklerinin imalatında kullanımı uygun görülmüş olmalıdır. İkinci sınıf bor karbür toz nükleer reaktör çekirdeklerinin imalatında paslanmaz çelikler gibi çeşitli parçalara katkı olarak kullanılabilen tozdur. Üçüncü sınıf bor karbür toz ise nükleer reaktör çekirdeği hariç diğer reaktör uygulamalarında kullanımı uygun olan tozdur. Standart bor karbür tozun nükleer sınıflara dahil olabilmesi için herhangi bir tane boyut sınırlaması getirmemekle

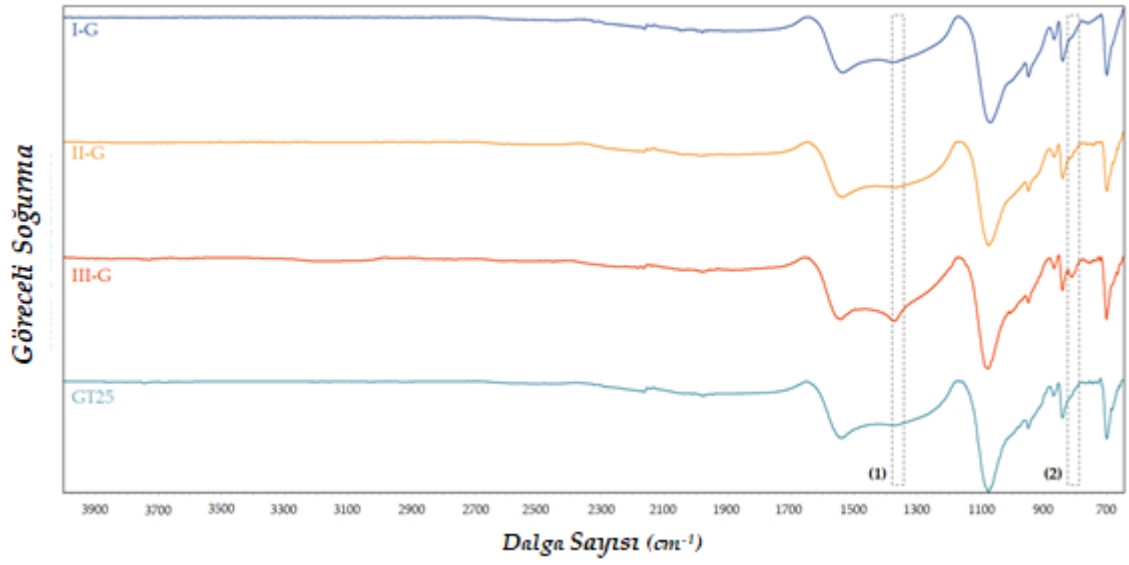
birlikte, ortalama toz tane boyutu 75 μ m'nin altı ve üstü olan iki gruba ayırmaktadır. Standart ayrıca bor karbür sitokiyometrisinin mümkün olduğu kadar çok B₄C'ye yakın olması gerektiğini ve en yüksek doğal ¹⁰B izotopu içeriği için yoğunluğunun 2.52 gr/cm³ olması gerektiğini belirtmektedir. Tüm sınıflar için toplam bor miktarı (bor karbürün kuru ağırlığına göre) ağırlıkça %81'i geçmemelidir. Birinci, ikinci ve üçüncü sınıflar için sırasıyla minimum toplam bor miktarı 76.5, 73 ve 70'ten düşük olmamalıdır. Tozun safiyeti ise birinci, ikinci ve üçüncü sınıf için sırasıyla minimum %98, 97 ve 94 olmalıdır [103]. Kompozit üretimi için sentezlenmiş tozların analiz sonuçları göstermektedir ki iki başlangıç kompozisyonu ile de ASTM (C750-09) standardına göre ikinci sınıfın maksimum değerlerine yakın tozlar başarılı bir şekilde üretilmiştir. Dahası B25GT25 kompozisyonuna sahip tozun nükleer reaktör çekirdeğinin imalatında kullanılma uygun olan birinci sınıfa dahil olabilmesi için toplam bor oranı sadece %0,1 eksiktir, diğer tüm özellikleri birinci sınıf kategorisine uymaktadır.

6.2 Bor Karbür Tozlarının Yüzey Modifikasyonu

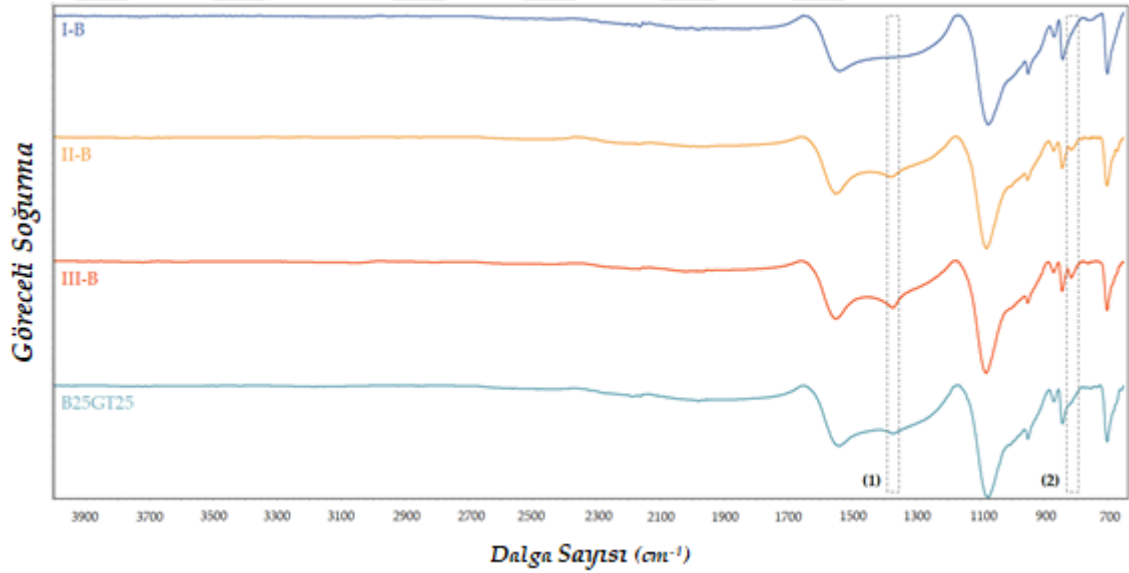
B₄C partiküllerin yüzey modifikasyonu 3-(Triethoxysilyl)-propylamine kullanılarak gerçekleştirilmiştir. GT25 ve B25GT25 kodlu tozlar için ayrı ayrı üç farklı yüzey modifikasyon rotası tasarlanmış ve tezin ikinci bölümünde tarif edildiği gibi uygulanmıştır. Yüzey modifikasyon rotaları ve fonksiyonelleştirilmiş tozların kodları Tablo 6.3'te özetlenmiştir.

Tablo 6.3 Yüzey modifikasyon rotaları ve fonksiyonelleştirilmiş tozların kodları

Rota	Yüzey Modifikasyon Ajanı	Yüzey Modifikasyonu uygulanmış Tozların Kodları	Toz Kompozisyonu Kodu
I	3-(Triethoxysilyl)-propylamine	I-G	GT25
		I-B	B25GT25
II	3-(Triethoxysilyl)-propylamine	II-G	GT25
		II-B	B25GT25
III	3-(Triethoxysilyl)-propylamine	III-G	GT25
		III-B	B25GT25



(a)



(b)

Şekil 6.4 Yüzey modifikasyonu uygulanmış ve uygulanmamış bor karbür tozların FT-IR analiz sonuçları

Uygulanan yüzey modifikasyon rotalarının verimliliğini araştırmak için FT-IR analizi gerçekleştirilmiştir. Yüzey modifikasyonu işlemi uygulanmış ve uygulanmamış tozların FT-IR grafikleri karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Şekil 6.4'te numunelerin ait FT-IR analizi sonuçları yer almaktadır. Tüm numunelerde benzer absorpsiyon piklerinin varlığı tespit edilmiştir. Piklerin

varlığına işaret ettiği fonksiyonel gruplar ve ilgili dalga sayıları Tablo 6.4'te yer almaktadır.

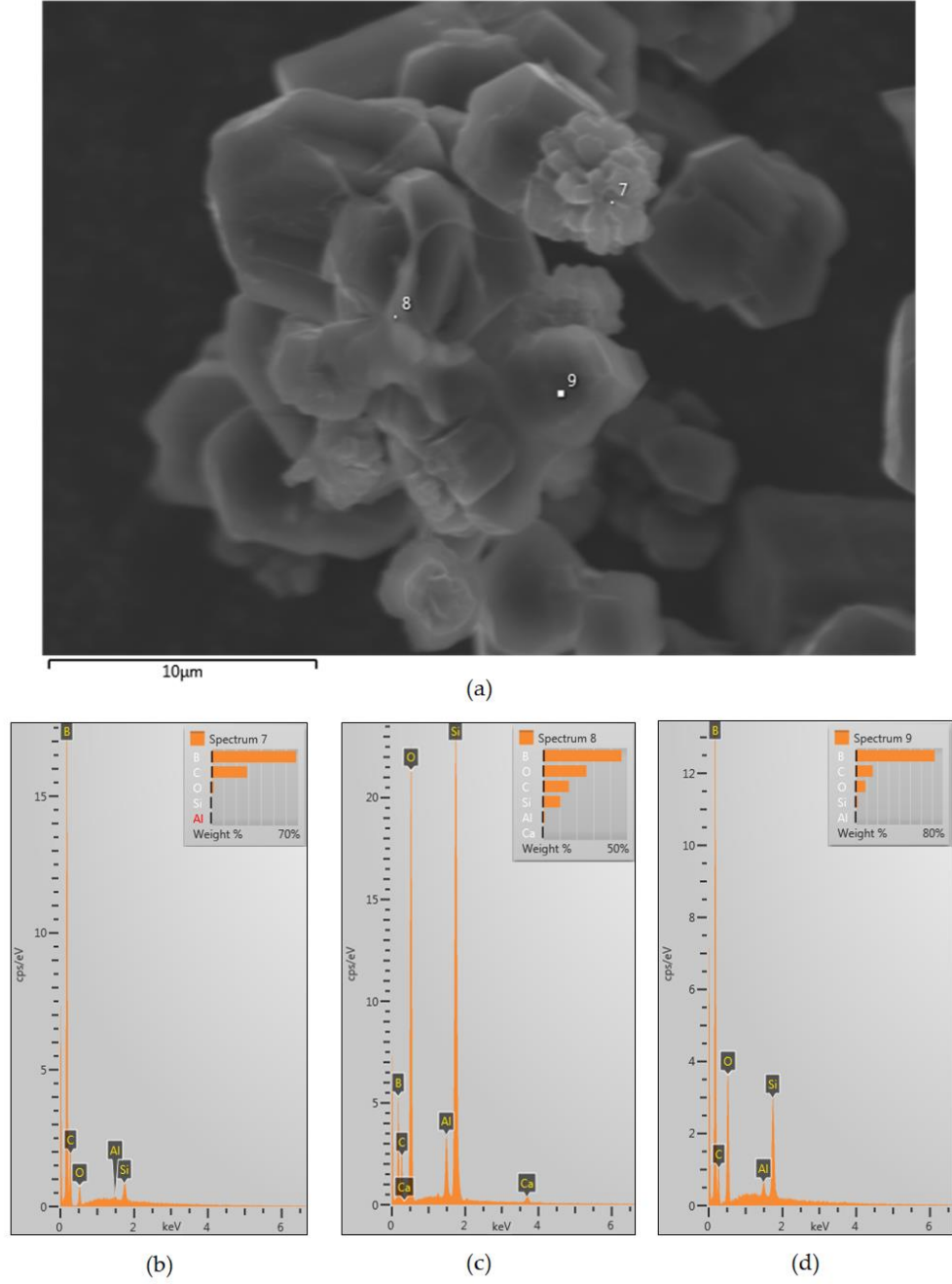
Tablo 6.4 FT-IR analiz sonuçlarında tespit edilen pikler

Fonksiyonel Gruplar	Dalga Sayısı Aralığı (cm ⁻¹)
$\nu(\text{B-OH})$	705-700
B ₁₂ icosahedra	850-840
$\nu(\text{B-O-Si})$	825-800
$\nu(\text{Si-OH})$	960-949
Si-O-Si	1015-995
$\nu(\text{B-C})$	1080-1070
$\nu(\text{B-O-Si}), \nu(\text{B-O})$	1400-1365
$\nu(\text{C-B-C})$	1550-1530

Tüm numunelerin FT-IR grafiklerinde gözlemlenen en temel farklılıklardan biri, Şekil 6.4'te (1) numara ile işaretlenen 1400-1365 cm⁻¹ aralığındaki pikin şiddetidir. B-O gerilmesine ek olarak, bu tepe B-O-Si bağlarının titreşiminden de kaynaklanabilir. Birinci yüzey modifikasyon yolu (I-GT25 ve I-B) ile modifiye edilen tozların FT-IR grafiklerinde (1) pikinin şiddeti, yüzey modifikasyonu uygulanmamış olan GT25 ve B25GT25 tozlarının FT-IR analizi grafiğindeki çok benzer bulunmuştur. Özellikle, ikinci (II) ve üçüncü (III) yüzey modifikasyon rotaları ile modifiye edilen tozların FT-IR grafiklerinde gözlenen (1) numaralı pik kıyasla daha yüksek şiddete sahiptir. En yüksek şiddete sahip (1) piki, III-G ve III-B tozlarının FT-IR analizi sonuçlarında tespit edilmiştir.

960-949 ve 1015-995 cm⁻¹ aralıklarında gözlenen bantlar (Si-OH) ve (Si-O-Si) fonksiyonel grupların varlığına işaret etmektedir. En önemlisi, 825-800 cm⁻¹'de bulunan bant (Şekil 6.4'te (2) numara ile işaretlenmiştir), (B-O-Si) bağının oluşumunu doğrulamaktadır [104]. Bu bant yüzey modifikasyonu uygulanmamış GT25 ve B25GT25 tozlarının FT-IR grafiklerinde görülmemektedir. Ayrıca yüzey modifikasyon rotası I ile modifiye edilen IG ve IB tozlarının grafiklerinde de tespit edilememiştir. II-G, II-B, III-G ve III-B kodlu tozların FT-IR analizi sonuçlarında hem (1) hem de (2) numaralı piklerin görülmüş olması ikinci (II) ve üçüncü (III) yüzey modifikasyon rotalarının bor karbür tozlarını silan grupları ile fonksiyonelleştirilmesinde başarılı olduğuna işaret etmektedir. (2) numaralı pikin

III-G ve III-B tozlarının FT-IR sonuçlarında çok daha yüksek şiddete sahip olması yüzey modifikasyon rotası III'ün en yüksek fonksiyonelleştirme verimini sağladığını gösterir.



Şekil 6.5 III-G kodlu tozun SEM görüntüsü (a) ve EDX nokta analizi sonuçları (b-d)

Yüzey modifikasyon işleminden sonra bor karbür parçacıklarının elementel bileşimindeki değişiklikleri incelemek için tozların SEM-EDX nokta analizi

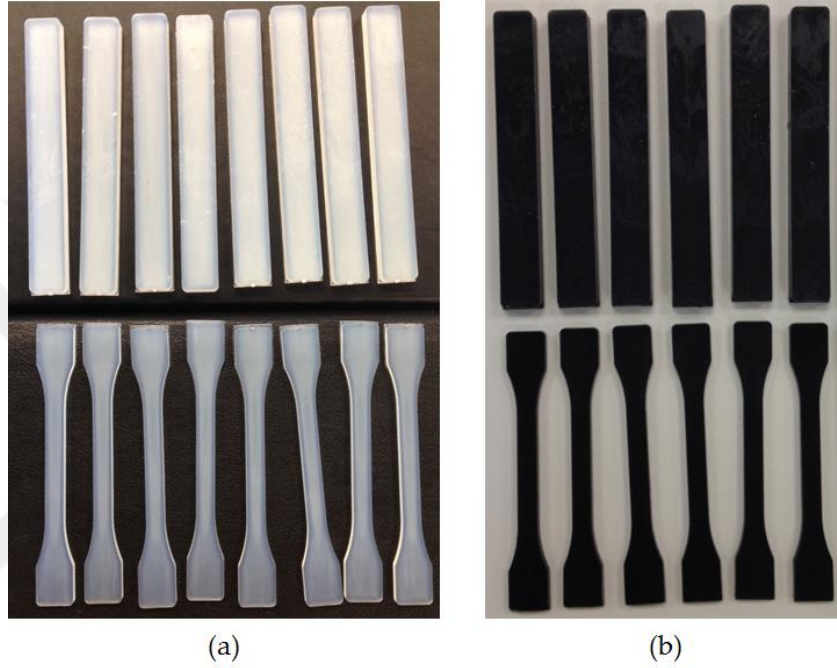
yapılmıştır. Yüzey modifikasyon yolu III ile modifiye edilmiş GT25 tozunun SEM görüntüsü ve EDX noktası analizi sonuçları Şekil 6.5'te sunulmuştur. Görüntüde bor karbür parçacıklarını ince bir silan tabakasının kapladığı açıkça görülmektedir. EDX analizi yapılmış 8 numaralı noktada, orta büyüklükteki parçacıklar arasında büyük bir silan birikintisi gözlemlenmiştir. 8 numaralı noktanın EDX analizi sonucu, çok güçlü silisyum ve oksijen sinyalleri içermektedir (Şekil 6.5-c). Nokta 7'de mikron altı/nano boyutlu bor karbür partiküllerinden oluşan bir topak görülmektedir. 7 numaralı noktanın EDX analizi sonucunda silisyum ve oksijen pikleri, 8 ve 9. noktalardan nispeten daha zayıftır. Bu gözlem nano boyutlu partiküllerin yüksek yüzey enerjileri nedeni ile topaklanma eğiliminde olmasından dolayı fonksiyonelleştirilmesinin mikron boyutlulara kıyasla daha zor olabileceğine işaret etmektedir. Nokta 9'un EDX analizi sonucu (Şekil 6.5-c), çokyüzlü-eş eksenli bor karbür parçacıklarının düz yüzlerinin fonksiyonelleştirilebileceğini göstermektedir. EDX ve FT-IR analiz sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, bor karbür partiküllerin yüzeyinin 3-(Triethoxysilyl)-propylamine kullanılarak başarıyla modifiye edildiği sonucuna varılmaktadır.

6.3 LDPE-B₄C Kompozitlerin Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi

Çalışmanın bu bölümünde, B₄C tozlarına yüzey modifikasyonu işlemi uygulanmasının LDPE-B₄C kompozitlerinin mekanik özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiş ve rapor edilmiştir. Şekil 6.6'da mekanik testler için hazırlanmış LDPE-saf ve LDPE-0.6-B₄C kompozit numunelerin fotoğrafları sunulmuştur. Elde edilen sonuçlar uygulanmış olan yüzey modifikasyonu rotalarının performansı açısından değerlendirilmiştir. Mekanik analizler için hazırlanan ağırlıkça %0,6 oranında bor karbür partikül içeren kompozit numunelerin kodları Tablo 6.5'te sunulmuştur.

Numunelerin Charpy darbe testi (ISO 179-1:2010'a göre) sonuçları Tablo 6.6'da listelenmiştir. Numunelerin ortalama darbe dayanımı değerlerinin karşılaştırmalı bir sunumu da Şekil 6.7'de sunulmuştur. Sonuçlar, LDPE matrise ağırlıkça %0,6'lık bir oranda yüzey modifikasyonu uygulanmamış bor karbür parçacıklarının takviye edilmesi ile LDPE-B₄C kompozitin darbe direncini büyük ölçüde azaldığını göstermektedir. Aksine, takviye elemanı olarak yüzeyi modifikasyonu uygulanmış bor karbür partikülleri kullanıldığında, kompozitlerin darbe dayanımında artış

gerçekleştirdiği tespit edilmiştir. Yüzeyi modifikasyonu uygulanmış bor karbür partikülleri içeren kompozitlerin, uygulanmayan partikülleri içeren kompozitlerden daha iyi performans gösterdiği açıktır. Özellikle, yüzey modifikasyon rotası III (LDPE-0.6-III-G ve LDPE-0.6-III-B) ile modifiye edilen tozlarla güçlendirilmiş kompozitler en yüksek darbe mukavemetini sergilemiştir. Bu bulgu, yüzey modifikasyon yolu III'ün en yüksek fonksiyonelleştirme verimini sağladığını göstermekte ve FT-IR analiz sonuçlarını da desteklemektedir.



Şekil 6.6 Mekanik analiz için hazırlanmış LDPE-saf (a) ve LDPE-0.6-B₄C (b) kompozit numunelerin fotoğrafları

LDPE-0.6-B₄C'nin nispeten daha düşük darbe dayanımı, LDPE matrisi ve bor karbür parçacıkları arasındaki zayıf ara yüzey bağlanmasından kaynaklanmış olabilir. Zayıf ara yüzey bağlanması homojen olmayan stres dağılımlarının yanı sıra gözeneklilik ve mikro kırıklar gibi kusurlara neden olabilir [105]. Bu tür gerilim konsantrasyonları ve kusurlar, daha düşük mukavemet değerlerinde çatlak başlangıcına ve kopmaya neden olabilir. Yüzey modifikasyonunun, dolgu partiküllerinin polimer matriks içindeki homojenize dağılımını iyileştirdiği bilinmektedir [106]. LDPE-0.6-B₄C'nin darbe mukavemetindeki azalmanın bir başka nedeni ise, matristeki bor karbür partiküllerin topaklanması ile ilgili olabilir, çünkü

yüzey modifikasyon işleminin uygulanmaması partiküllerin üretim esnasındaki topaklanma eğilimini arttırabilir.

Tablo 6.5 Mekanik analiz için hazırlanmış kompozit numunelerin kodları

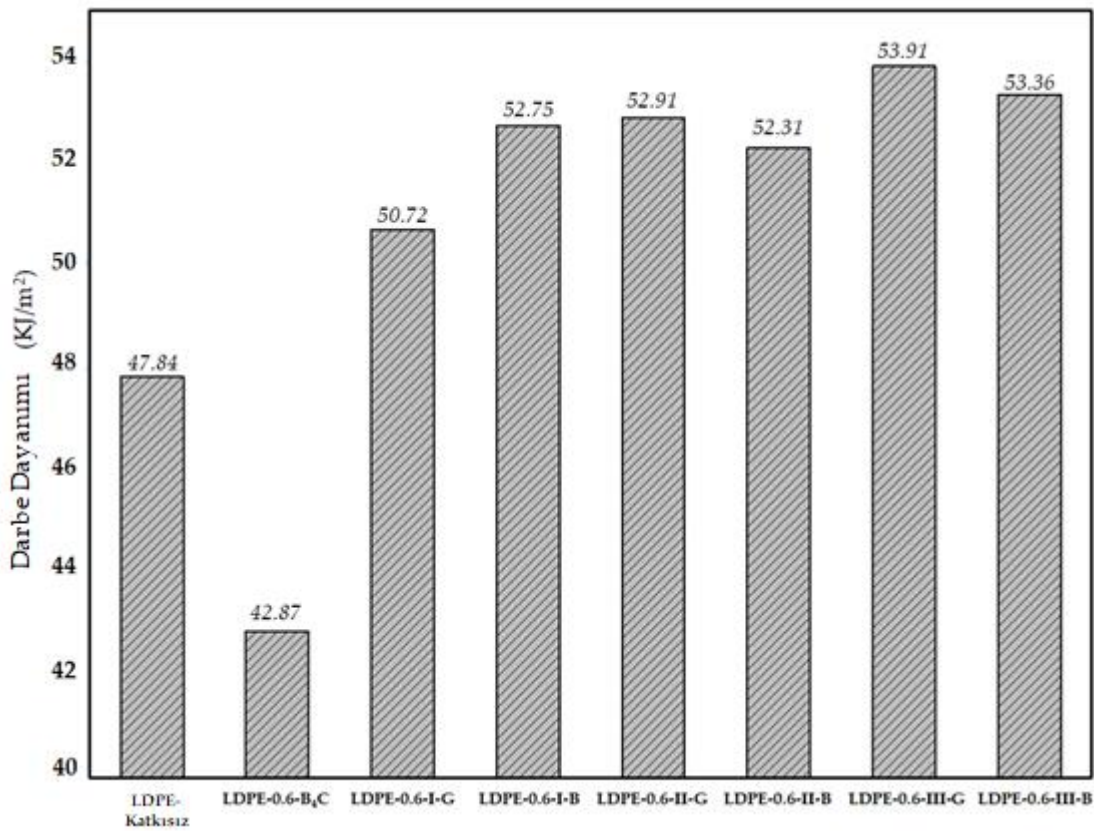
Kompozit Numune Kodu	Matris	Toz Kodu	Dolgu Oranı (ağ. %)
LDPE-Saf	LDPE	None	0
LDPE-0.6-B ₄ C	LDPE	Unmodified B ₄ C	0.6
LDPE-0.6-I-G	LDPE	I-G	0.6
LDPE-0.6-I-B	LDPE	I-B	0.6
LDPE-0.6-II-G	LDPE	II-G	0.6
LDPE-0.6-II-B	LDPE	II-B	0.6
LDPE-0.6-III-G	LDPE	III-G	0.6
LDPE-0.6-III-B	LDPE	III-B	0.6

Tablo 6.6 Charpy darbe testi sonuçları

Numune Kodu		Kalınlık (mm)	Genişlik (mm)	Uzunluk (mm)	Enerji (j)	Charpy Darbe (kJ/m²)
LDPE-Saf	Ortalama	4,037	8,082	80	1,560	47,84
	S.D.	0,003	0,031	0	0,187	5,80
LDPE-0.6-B ₄ C	Ortalama	4,026	8,082	80	1,3792	42,87
	S.D.	0,008	0,031	0	0,101	3,15
LDPE-0.6-I-G	Ortalama	4,053	8,024	80	1,649	50,72
	S.D.	0,083	0,009	0	0,050	2,00
LDPE-0.6-I-B	Ortalama	4,012	8,006	80	1,694	52,75
	S.D.	0,007	0,005	0	0,112	3,49
LDPE-0.6-II-G	Ortalama	4,019	8,006	80	1,702	52,91
	S.D.	0,009	0,005	0	0,049	1,61
LDPE-0.6-II-B	Ortalama	4,028	8,008	80	1,687	52,31
	S.D.	0,006	0,013	0	0,055	1,73
LDPE-0.6-III-G	Ortalama	4,029	8,006	80	1,739	53,91
	S.D.	0,011	0,009	0	0,060	1,78
LDPE-0.6-III-B	Ortalama	4,028	8,010	80	1,722	53,36
	S.D.	0,007	0,010	0	0,079	2,36

Polimerik malzemenin çekme mukavemetini, esas olarak kristalinitesi belirler. LDPE'deki moleküler zincirlerin dallı yapısı, zincirler arasındaki bağlanma kuvvetlerini düşürür ve bu da kristalinitesini ve mukavemetini düşürür. Stres yönü boyunca yönlendirilen takviye parçacıklarının LDPE'nin gerilme mukavemetini arttırabileceği literatürde yer almaktadır [105]. Bununla birlikte, takviye partiküllerinin boyutu ve şekli, polimerik matris içindeki dağılımları, takviye

partikülleri ve polimer matris arasındaki ara yüzey etkileşimi de kompozit malzemelerin mekanik özellikleri için belirleyici faktörlerdir. Önceki çalışmaların bazıları polietilen matrise bor karbür partiküllerinin eklenmesinin kompozitlerin gerilme mukavemetini ve Young modülünü büyük ölçüde azalttığını bildirmiştir [107,108]. Tersine, bazı araştırmacılar bor karbür partiküllerinin eklenmesiyle mekanik mukavemetin arttığını bildirmişlerdir [109,110]. Çelişkili sonuçların nedenleri, yukarıda verilen belirleyici faktörlerdeki farklılıklar olabilir. Sonuç olarak, seçilen matris malzemesinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin yanı sıra takviye parçacıklarının özellikleri de hesaba katılmalıdır.



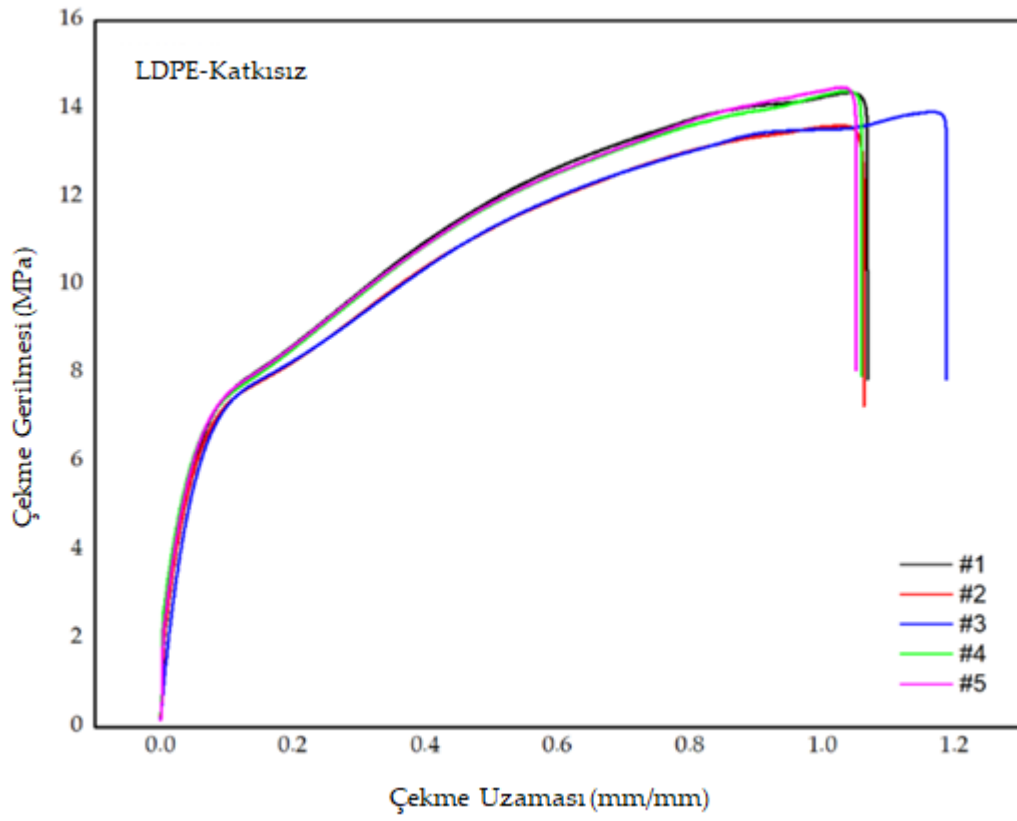
Şekil 6.7 Örneklerin ortalama darbe dayanımı değerlerinin karşılaştırmalı sunumu

Üretilmiş kompozitlerin çekme testi sonuçları Tablo 6.7'de sunulmuştur. LDPE-saf kodlu numunenin elde edilen çekme mukavemeti değeri, literatürde yer alan çalışmalarla tutarlıdır [111,105,108]. Charpy darbe testi sonuçlarında gözlemlenen eğilime benzer şekilde, LDPE matrise yüzey modifikasyonu (LDPE-0.6-B₄C) uygulanmamış bor karbür partiküllerinin takviye edilmesi, çekme mukavemetinin ve sünekliğin azalmasına neden olmuştur. Yüzey modifikasyonu uygulanmış bor

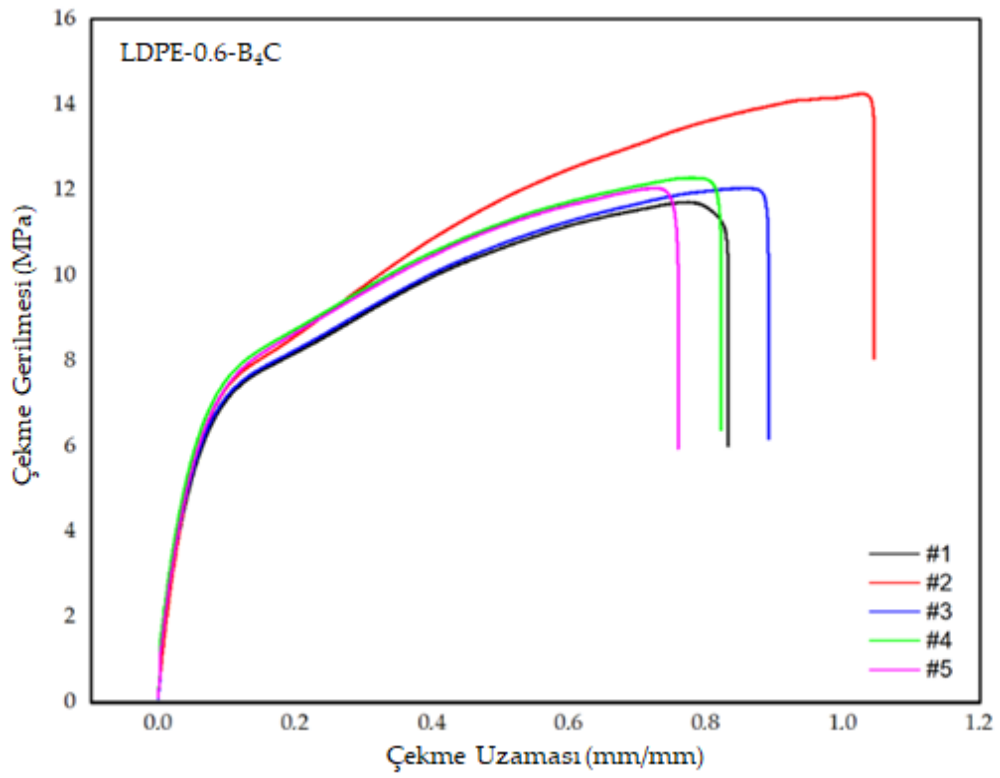
karbür partikülleri ile takviye edilmiş tüm kompozitlerin çekme dayanımı ve çekme gerinimi değerleri LDPE-0.6-B₄C'den daha yüksektir. Çekme mukavemeti açısından LDPE-saf ve LDPE-0.6-I-G, LDPE-0.6-I-B, LDPE-0.6-II-G, LDPE-0.6-II-B kodlu kompozit numuneler arasında önemli bir fark gözlenmemiştir. Yüzey modifikasyon yolu III (III-G ve III-B) ile modifiye edilen bor karbür partiküllerin, kompozitlerin çekme mukavemeti değerini azaltmıştır. Kırılma değerinde maksimum çekme gerilimi, II-G ve III-B tozları kullanılarak üretilen numunelerden elde edilmiştir.

Numunelerin gerilme-gerinim grafikleri Şekil 6.8-15'te sunulmuştur. Her örnek seti 5 örnek içerir ve grafiklerde 5 ölçümün tüm sonuç eğrilerini sunulmuştur. Ölçüm 3 haricinde, LDPE-saf numunesi ile diğer tüm ölçümlerine ait gerilme-gerinim eğrilerinin aynı olduğu gözlemlenmiştir. Aksine, bor karbür takviyeli kompozit setlerinin her bir ölçümü için kırılma gerilimi ve gerinimi farklılık göstermiştir. Bu farklı sonuçlar, üretilen numunelerin bazılarında gözeneklerin mevcut olduğuna ve takviye partiküllerin topaklaştığına işaret edebilir. Dolgu ile matris arasındaki zayıf ara yüzey etkileşimi sebebi ile kompozitlerin yük altında boyut değişimi gerçekleşirken sert takviye partiküllerinin yer değiştirmesi ve polimer matrisi deforme etmesi de gözlemlenen farklı ölçümlerin sebebi olabilir.

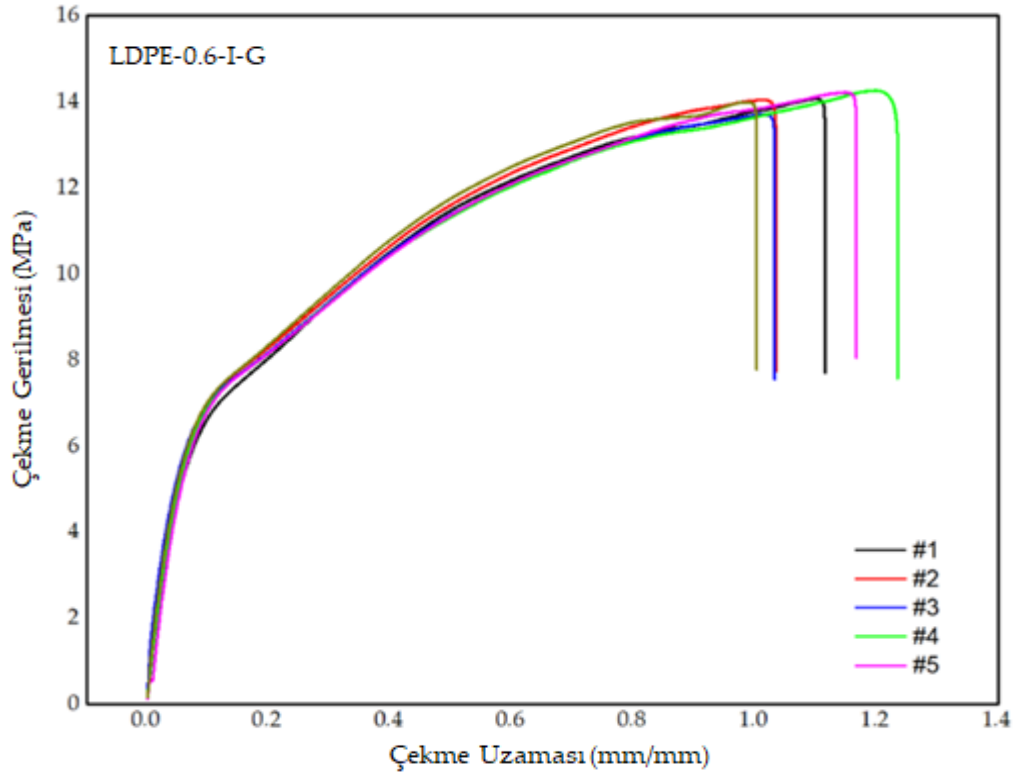
Yüzeyi modifikasyonu uygulanmış bor karbür tozları ile hazırlanan kompozit numunelerin gerilme-gerinim eğrileri, uygulanmamış partiküller ile hazırlanan LDPE-0.6-B₄C kodlu numune ile karşılaştırıldığında, aynı parti içindeki her bir kompozit numunenin gerilim-gerinim eğrisindeki değişim önemli ölçüde azalmıştır. Bu gözlem, bor karbür takviyesine yüzey modifikasyonu işleminin uygulanmasının önemini de desteklemektedir. Yüzey modifikasyonu, parçacıklar ve matris arasında daha güçlü etkileşim sağlar, böylece çekme gerilimi altında rasgele kusur ve gözenek oluşumu önlenabilir. Artan ara yüzey etkileşimi ile, takviye partiküllerine daha yüksek derecede uygulanan gerilim aktarılabilir, bu da çekme mukavemeti artırır.



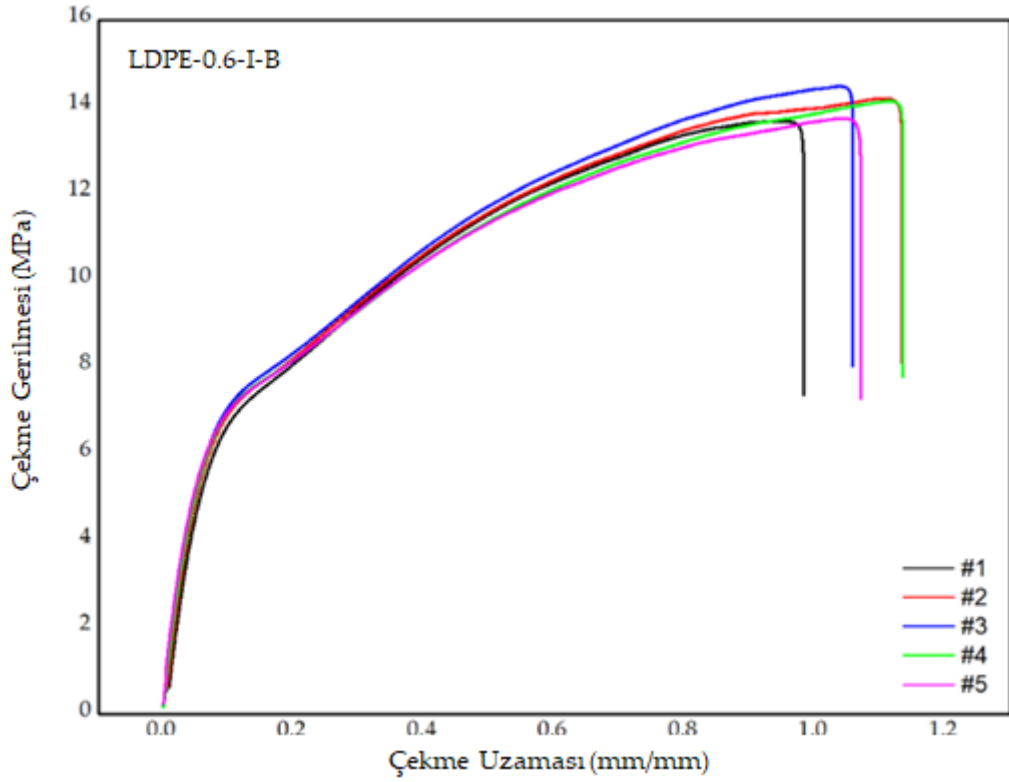
Şekil 6.8 LDPE-saf kodlu numunenin gerilme-gerinim eğrileri



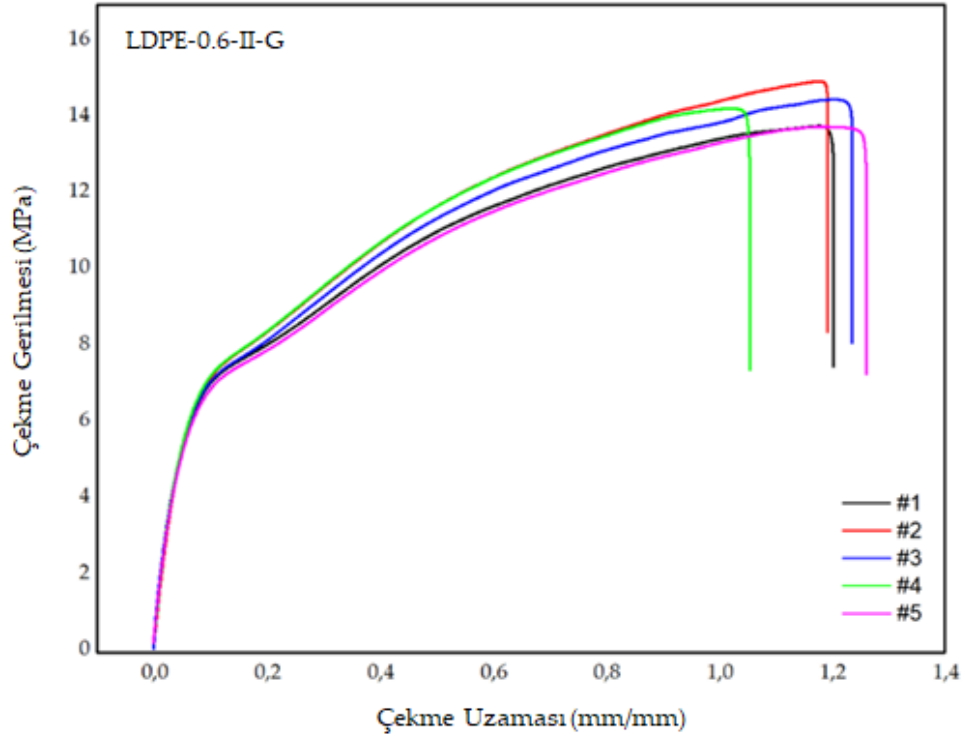
Şekil 6.9 LDPE-0.6-B₄C kodlu numunenin gerilme-gerinim eğrileri



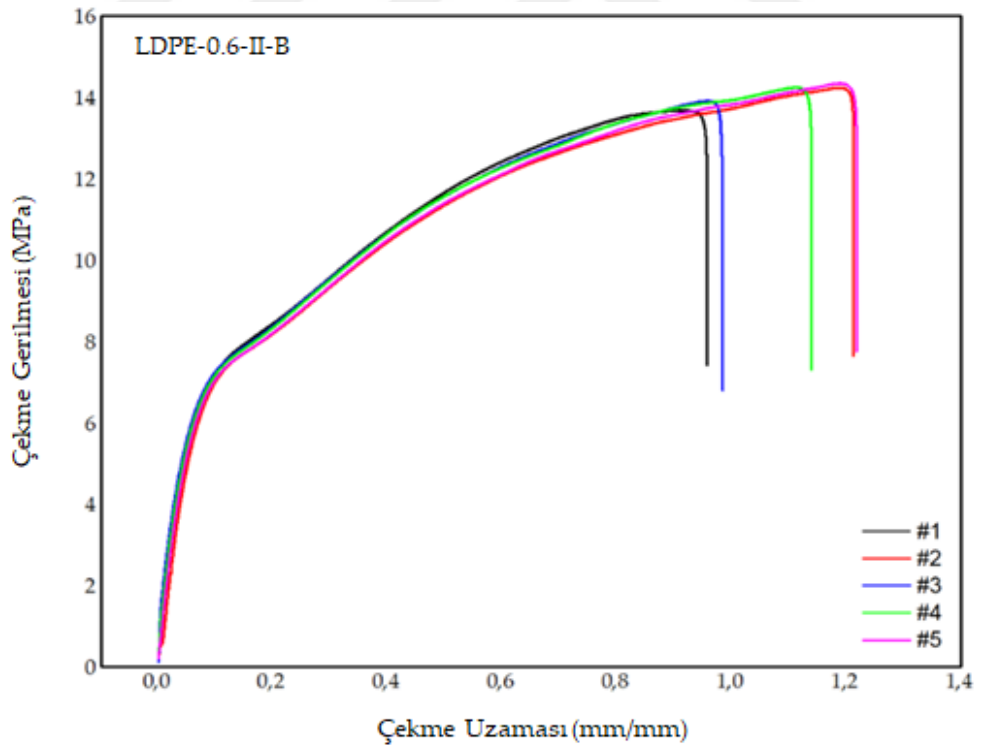
Şekil 6.10 LDPE-0.6-I-G kodlu numunenin gerilme-gerinim eğrileri



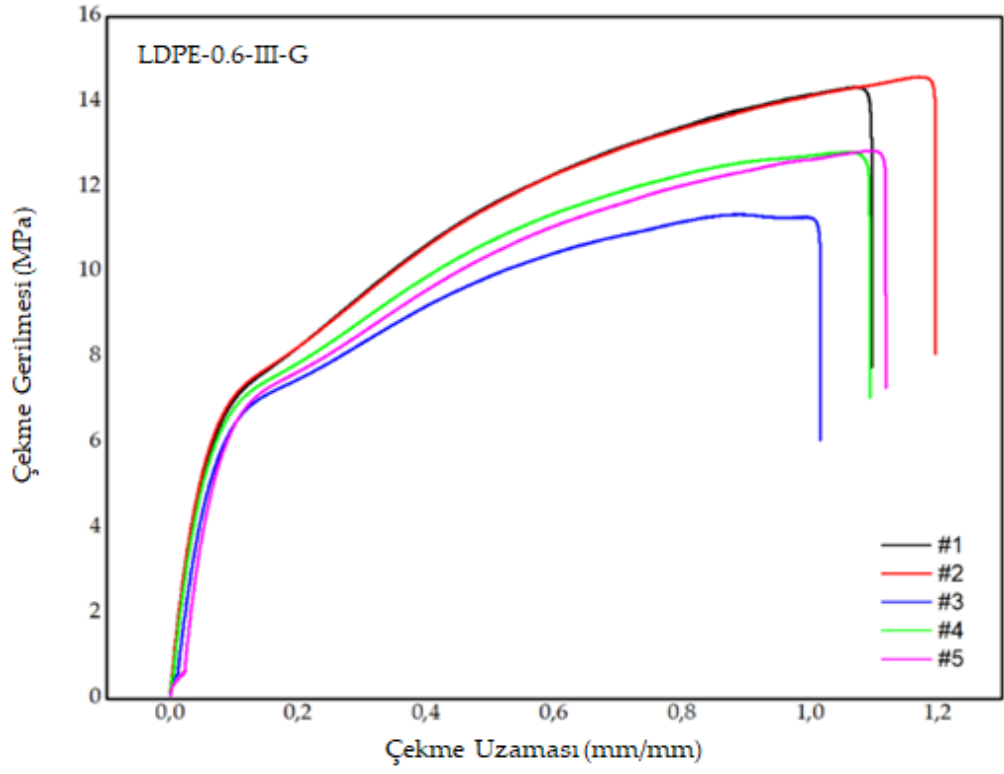
Şekil 6.11 LDPE-0.6-I-B kodlu numunenin gerilme-gerinim eğrileri



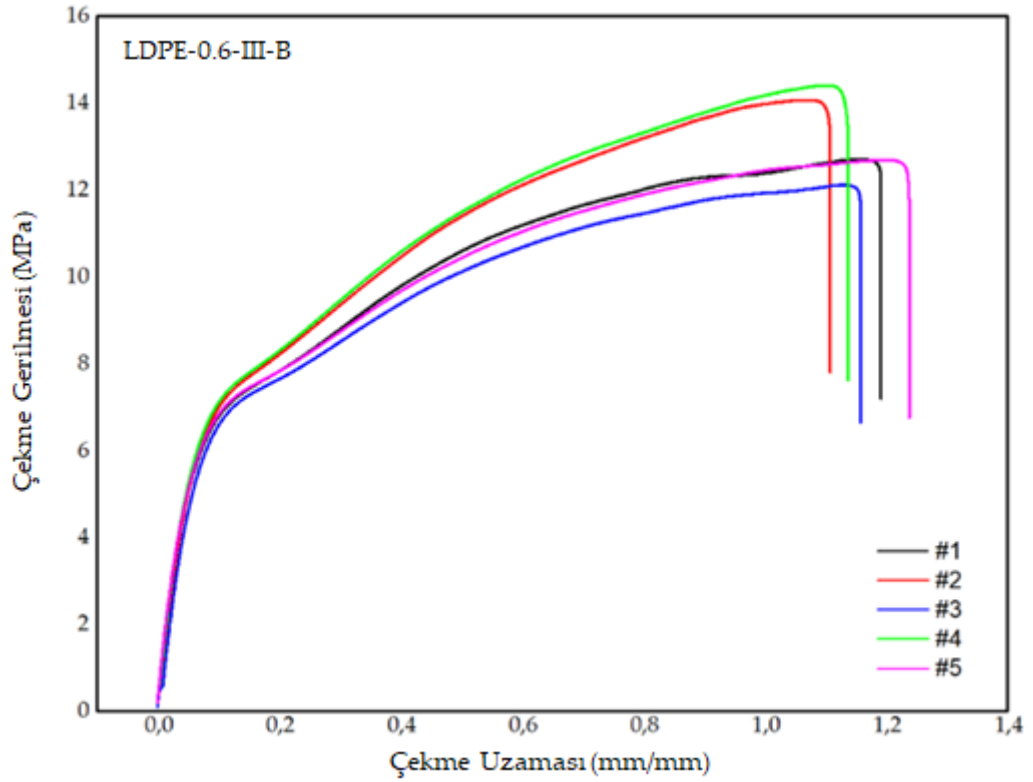
Şekil 6.12 LDPE-0.6-II-G kodlu numunenin gerilme-gerinim eğrileri



Şekil 6.13 LDPE-0.6-II-B kodlu numunenin gerilme-gerinim eğrileri



Şekil 6.14 LDPE-0.6-II-G kodlu numunenin gerilme-gerinim eğrileri



Şekil 6.15 LDPE-0.6-III-B kodlu numunenin gerilme-gerinim eğrileri

Tablo 6.7 Çekme testi sonuçları

Numune Kodu		Çekme Mukave- meti (MPa)	Elastisite Modülü (0.0005 mm/mm - 0.0025 mm/mm) (MPa)	Kopma Uzaması (%)	Kopma Gerilmesi (MPa)	Maksimum Yük (N)
LDPE-Saf	Ort.	14.2	163.3	110	13	145.89
	S.D.	0.372	16.631	5.333	0.590	3.861
LDPE-0.6- B4C	Ort.	12.5	198.5	87.4	11.1	126.35
	S.D.	1.017	18.858	10.738	1.346	11.658
LDPE-0.6- I-G	Ort.	14.0	140.7	110	13	144.56
	S.D.	0.186	14.532	6.515	0.265	1.842
LDPE-0.6- I-B	Ort.	14.0	149.9	110	13	144.92
	S.D.	0.336	6.500	6.407	0.521	3.280
LDPE-0.6- II-G	Ort.	14.3	138.9	120	13	147.08
	S.D.	0.498	5.542	8.043	0.817	5.030
LDPE-0.6- II-B	Ort.	14.1	136.6	110	13	145.08
	S.D.	0.280	6.608	12.147	0.664	2.788
LDPE-0.6- III-G	Ort.	13.2	145.9	110	12	135.97
	S.D.	1.311	37.391	6.673	1.286	13.838
LDPE-0.6- III-B	Ort.	13.2	135.6	120	12	136.36
	S.D.	0.985	19.755	5.079	0.811	10.287

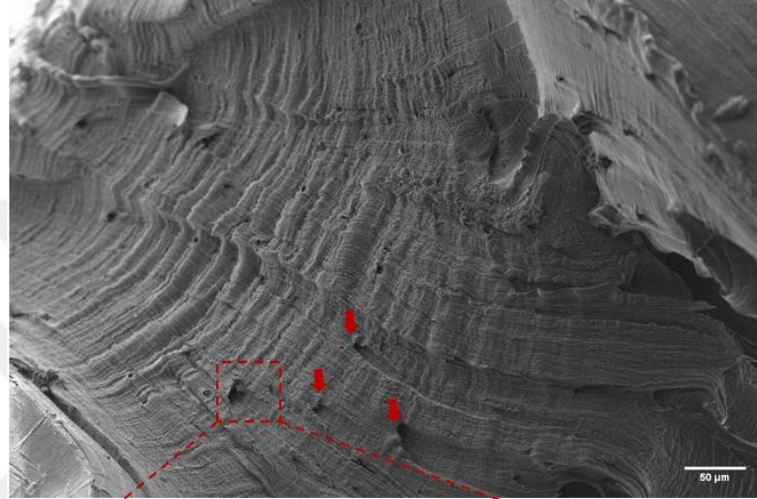
Çekme testinden sonra numunelerin kopma yüzeyleri HR-SEM tekniği ile incelenmiştir. LDPE-0.6-B₄C kodlu numunenin görüntüleri Şekil 6.16'da sunulmuştur. LDPE-0.6-B₄C'nin kopma yüzeyinde önemli sayıda boşluk (çukur) gözlenmiştir. Bu çukurların, takviye B₄C partiküllerin orijinal konumları olduğu ve çekme testi sırasında matrsten ayrılması nedeniyle oluştuğu düşünülmektedir. Bazı çukurlar kırmızı oklarla işaretlenmiştir. Çukurların arkasındaki kuyruk benzeri izlerin, polimer matrisin çekme testi esnasında yükleme yönü boyunca plastik akışı ile birlikte bor karbür parçacıklarının yer değiştirmesi nedeniyle oluştuğu ve bu hareket esnasında sert bor karbür partiküllerinin yumuşak polimer matrisi deforme ettiği sonucuna varılabilir. Daha yüksek büyütmede çekilen görüntülerde bor karbür parçacıklarının etrafındaki plastik deformasyon açıkça görülmektedir (Şekil 6.16-b). Bu bulgular, LDPE-0.6-B₄C kodlu kompozit numunenin ölçülen düşük

gerilme mukavemeti ile tutarlıdır, bu da yüzey modifikasyonu olmadan B₄C partiküllerin polimer matrise güçlü bir şekilde bağlanamadığını göstermektedir.

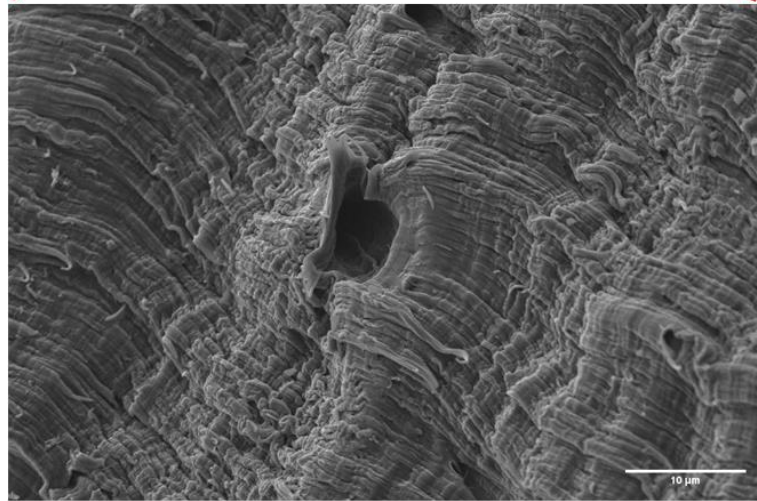
Yüzey modifikasyon rotası II ile modifiye edilmiş bor karbür partikülleri kullanılarak üretilen kompozitin HR-SEM görüntüleri Şekil 6.17'de sunulmuştur. Çekme testinden sonra LDPE-0.6-II-G'nin kopma yüzeyi Şekil 6.17'de gösterilmiştir. Kopma yüzeyinde gerçekleşmiş olan yüksek miktardaki plastik deformasyon açıkça görülmektedir (Şekil 6.17-a). Bu görüntülerde LDPE-0.6-B₄C kodlu numunenin aksine, polimer matrise güçlü bir şekilde bağlanmış B₄C partiküllerin varlığı tespit edilmiştir. Şekil 6.17-b'de LDPE matrise güçlü bir şekilde bağlanmış bir bor karbür partikülü kesikli çizgilerle işaretlenmiştir. Bor karbür partikülünün kopma bölgesinde varlığının görülmüş olması ve LDPE ile bor karbür partikül arasındaki güçlü bağın göstergesi olabilir. Kopma yüzeyinin başka bir bölümünde yine bor karbür parçacıklarının oluşturduğu topağın çekme testinden sonra kopma yüzeyinde matrise bağlı kaldığı tespit edilmiştir (Şekil 6.17-c). Bu gözlemler, 3-(Triethoxysilyl)-propylamine kullanılarak gerçekleştirilen yüzey modifikasyonunun, bor karbür partiküller ile LDPE matrisi arasındaki bağı güçlendirdiğini göstermektedir. Özetle, LDPE matrise takviye elemanı olarak yüzey modifikasyonu uygulanmamış bor karbür partiküller kullanıldığında, polimer matris ve partikül arasındaki bağlanmanın zayıf olması nedeni ile çekme gerilimi altında polimer matrisinden bor karbür partiküllerin kopmasına ve boşlukların oluşmasına neden olmuştur. Çukurların arkasındaki kuyruk benzeri izler bu çıkarımı desteklemektedir. Diğer taraftan yüzeyi modifikasyonu uygulanmış bor karbür parçacıklar kullanılarak üretilen kompozit numunenin (LDPE-0.6-II-B) kırılma yüzeyinde nispeten daha az sayıda çukur gözlenmiştir. Sonuçlar, partiküllerin yüzey modifikasyonunun, B₄C partikülleri ile LDPE matrisi arasındaki ara yüzey bağlanma mukavemetini iyileştirdiğini göstermektedir.

Şekil 6.18'de LDPE-0.6-II-B kodlu kompozit numuneye ait bir SEM görüntüsü ve EDX nokta analizi sonuçları yer almaktadır. Görüntüde plaka benzeri ve eş eksenli parçacıkların varlığı tespit edilmiştir (Şekil 6.18-a). SEM-EDX nokta analizi sonuçları, gözlemlenen her iki partikülün de bor karbür olduğunu doğrulamaktadır (Şekil 6.18-b ve c). En yüksek karbon konsantrasyonuna sahip olan Spektrum 3

noktası, LDPE matrisin elementel bileşimini gösterir (Şekil 6.18-d). Bu numunenin kopma yüzeyi de LDPE-0.6-II-G kodlu numunenin kopma yüzeyine benzemektedir; bu görüntüde de her iki bor karbür partikülünün, LDPE matrise güçlü bir şekilde bağlanmış olduğu ve çekme testi sonrasında hala matrisete kalabilmiş olduğu görülmektedir. Bu gözlem de silan grupları ile yüzey modifikasyonu uygulanmasının polimer matris-bor karbür partikülleri arası bağlanma mukavemetini arttırdığını destekler.

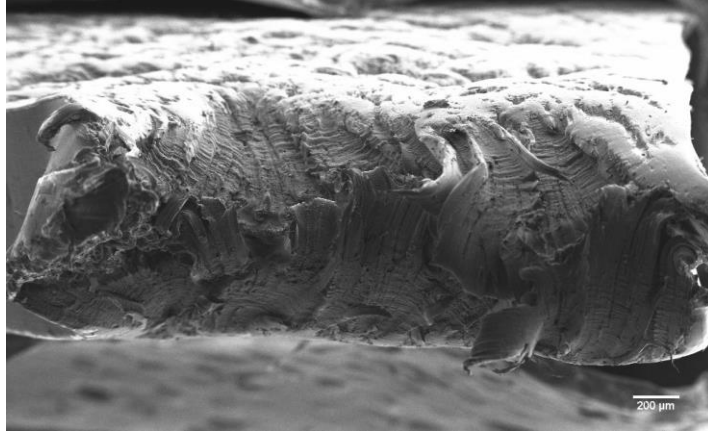


(a)

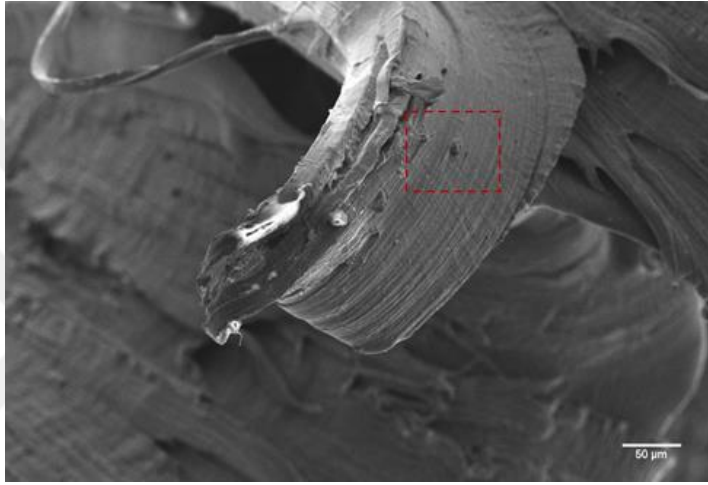


(b)

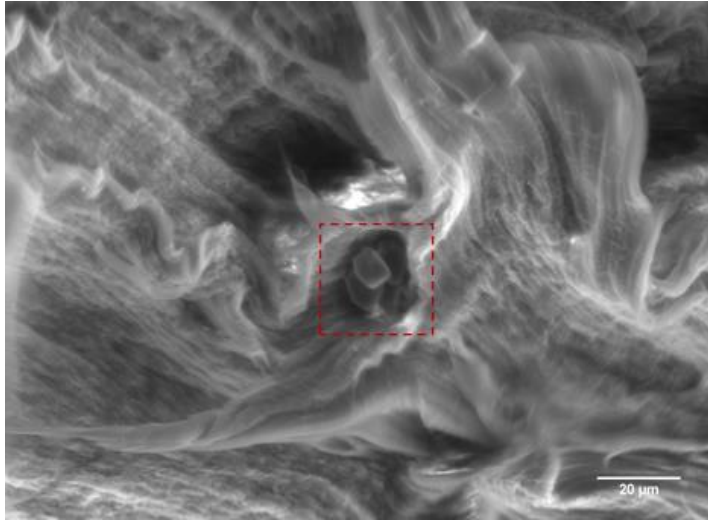
Şekil 6.16 LDPE-0.6-B₄C kodlu kompozit numunenin kopma yüzeyinin FE-SEM görüntüleri



(a)

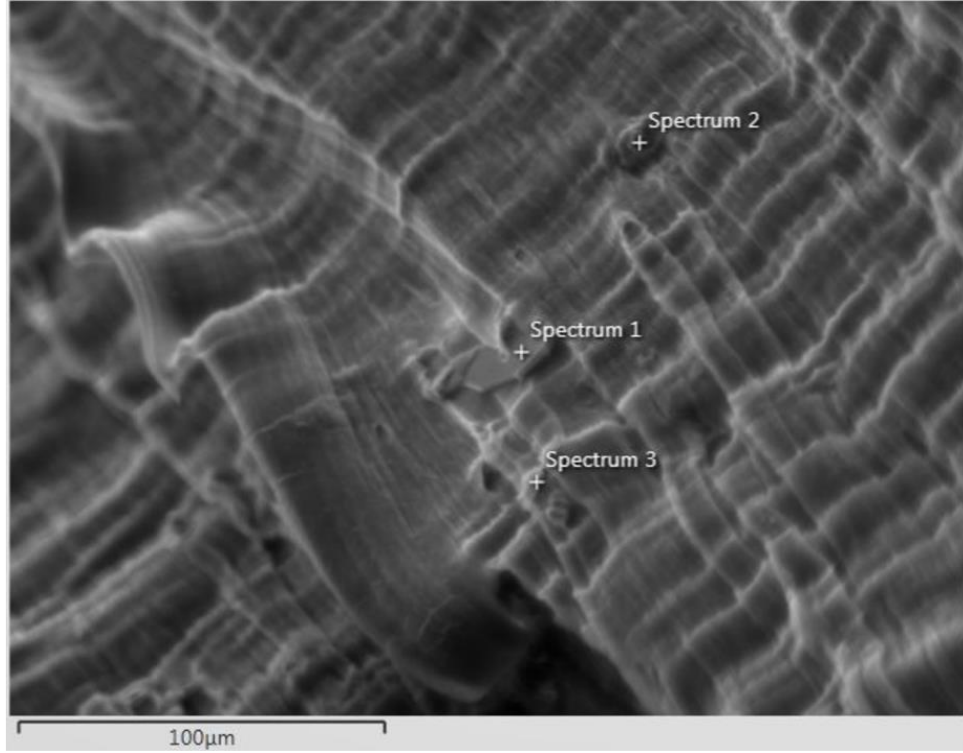


(b)

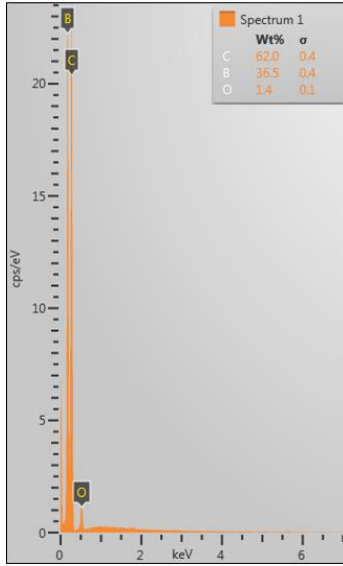


(c)

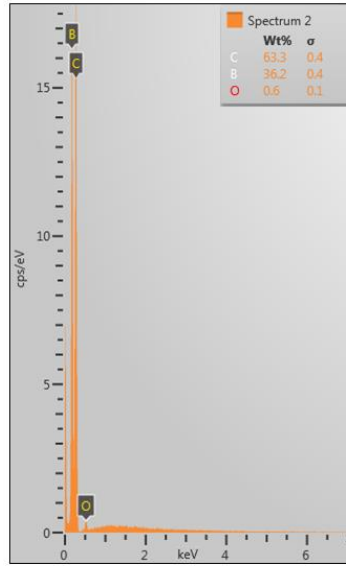
Şekil 6.17 LDPE-0.6-II-G kodlu kompozit numunenin kopma yüzeyinin FE-SEM görüntüleri



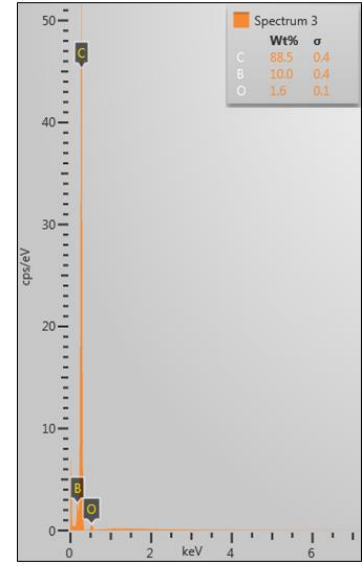
(a)



(b)



(c)

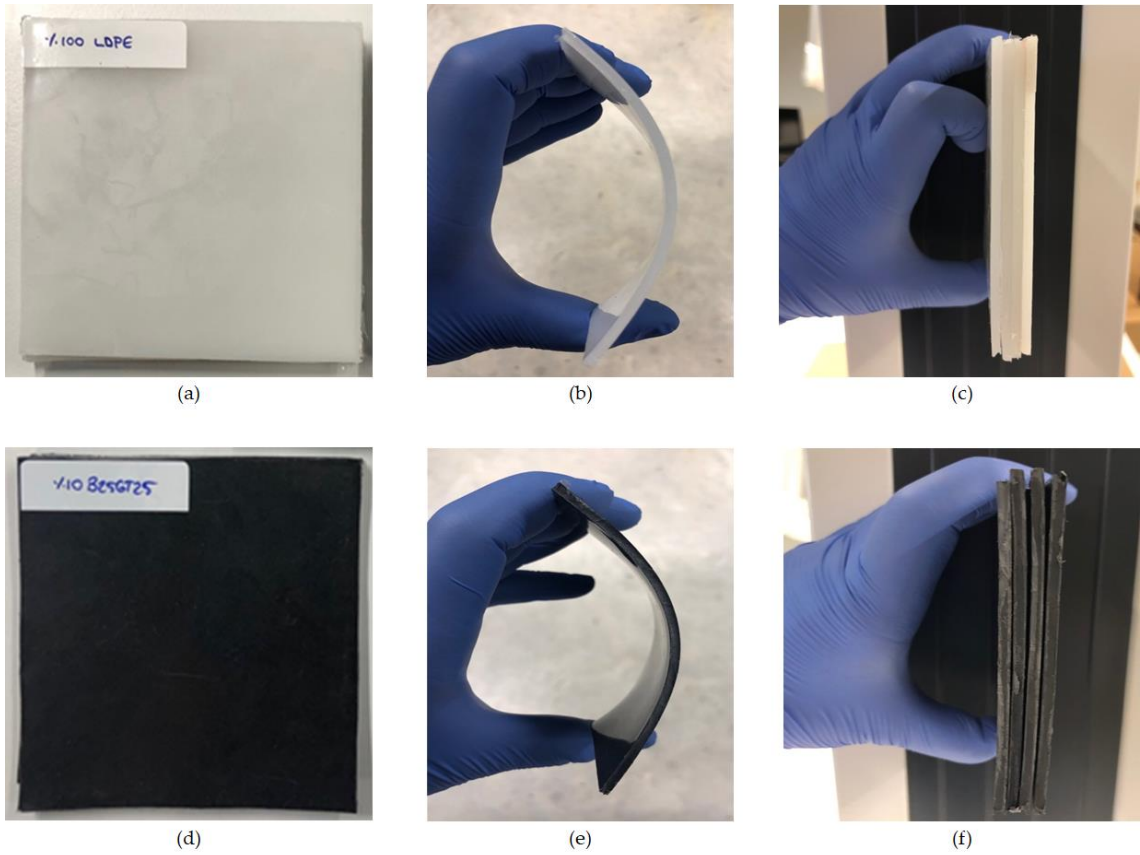


(d)

Şekil 6.18 LDPE-0.6-II-B kodlu kompozit numunenin kopma yüzeyinin SEM görüntüsü (a) ve EDX nokta analiz sonuçları

6.4 LDPE-B₄C Kompozitlerin Nötron Kalkanlama Performansının İncelenmesi

Çalışmanın bu bölümünde LDPE-B₄C kompozitlerin nötron kalkanlama performansı, B₄C partikül takviyesi miktarı ve plaka kalınlığının bir fonksiyonu olarak araştırılmıştır. Şekil 6.19'da sıcak presleme yöntemi ile üretilmiş olan plakaların resimleri yer almaktadır. Üretilmiş kompozit plakaların nötron kalkanlama performanslarının incelenmesi için hazırlanan numuneler ve kodları tablo 6.8'de yer almaktadır.



Şekil 6.19 Sıcak presleme yöntemi ile üretilmiş olan LDPE-saf (a-c) ve LDPE-B₄C kompozit plakaların fotoğrafları

2.5 mm ve 5 mm kalınlığındaki plakalardan ölçülen nötron akışı sırasıyla Şekil 6.20 ve 21'de karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Dedektör önüne herhangi bir kompozit plaka yerleştirilmeden boş alınan ölçümden saptanan nötron akışı $2289 \text{ cm}^{-1}\text{s}^{-1}$ dir.

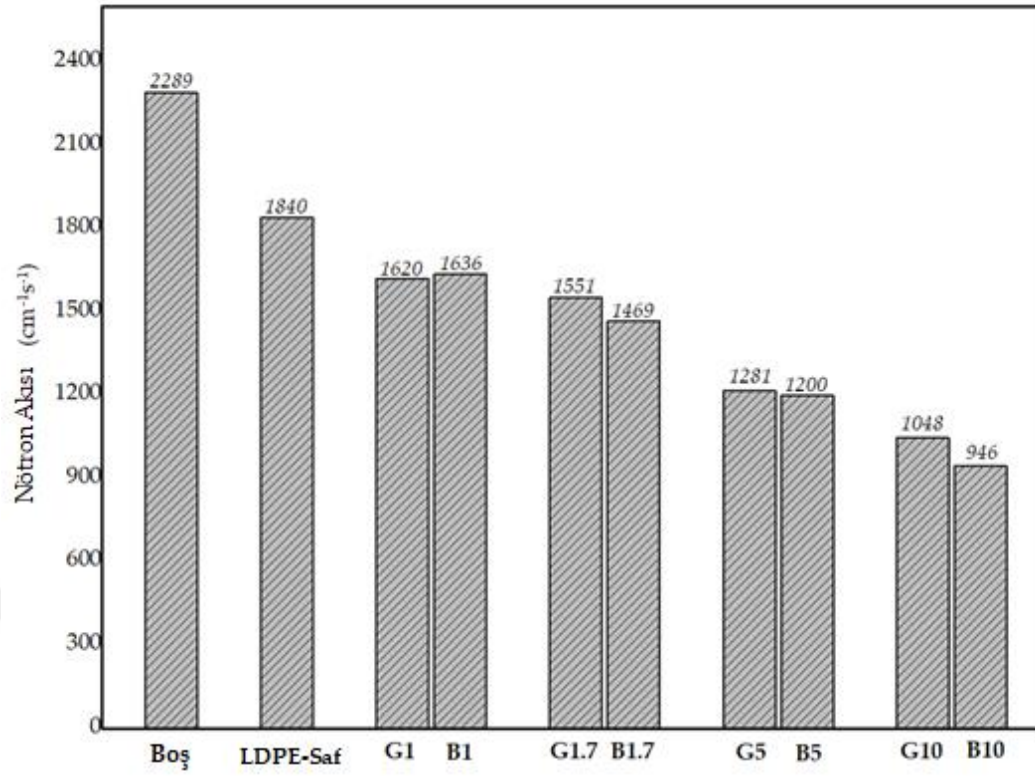
Tablo 6.8 Nötron kalkanlama performansının incelenmesi için hazırlanan kompozit plaka örneklerinin kodları

Kompozit Numune Kodu	Matris	Toz Kodu	Dolgu Oranı (ağ. %)
LDPE-Saf	LDPE	None	0
G1	LDPE	GT25	1
B1	LDPE	B25GT25	1
G1.7	LDPE	GT25	1.7
B1.7	LDPE	B25GT25	1.7
G5	LDPE	GT25	5
B5	LDPE	B25GT25	5
G10	LDPE	GT25	10
B10	LDPE	B25GT25	10

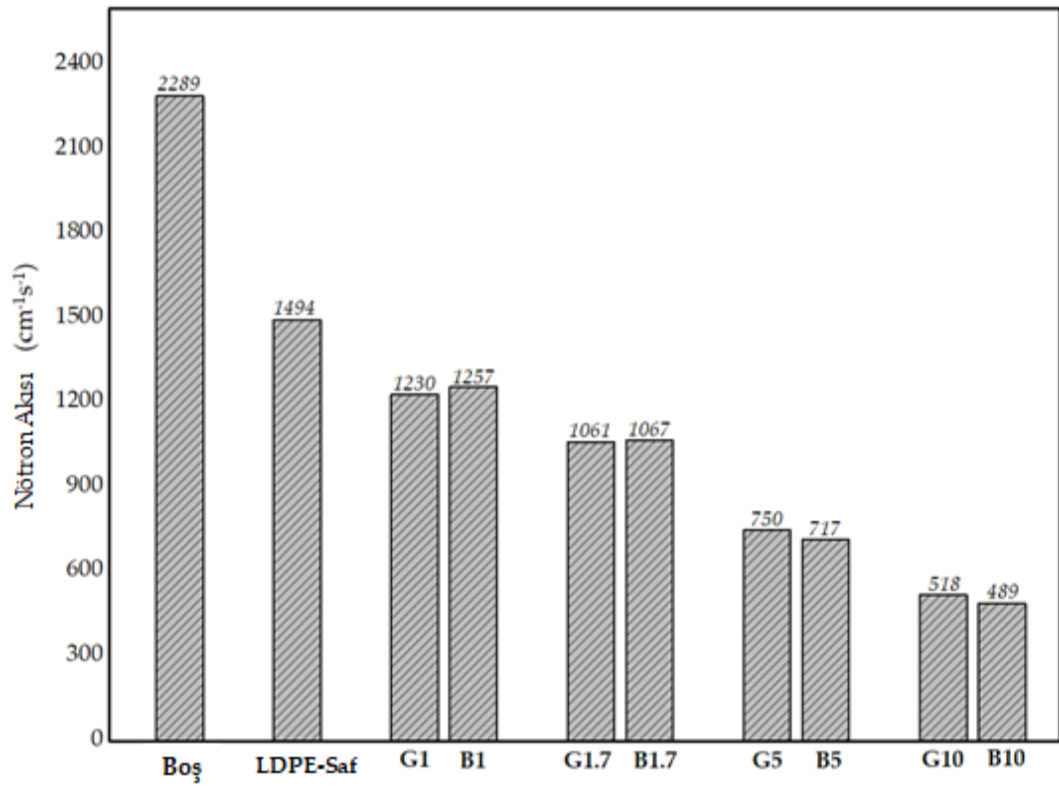
LDPE-saf plakadan boş ölçüme kıyasla daha düşük bir nötron akış gerçekleştiği tespit edilmiştir. 2.5 ve 5 mm kalınlığındaki LDPE-saf plaklardan gerçekleşen nötron akışı miktarı, sırasıyla 1840 ve 1494 $\text{cm}^{-1}\text{s}^{-1}$ olarak ölçülmüştür. Sonuçlara göre, LDPE-saf plaka kalınlığını 2,5 mm arttırılması ile iletilen nötron akısının %15,11'i elimine edilmiştir. Saf LDPE plakada B₄C partikül takviyesi olmasa da LDPE'in yüksek hidrojen içeriği nedeniyle, nötron akısının bir kısmını soğurmuştur. Hidrojen atomlarının varlığı yoluyla yüksek enerjili nötronların yavaşlatılması nötron kalkanı uygulamaları için oldukça etkili bir yöntemdir [112]. Nötron akışında daha fazla azalma, LDPE matrisin sentezlenmiş B₄C parçacıklarıyla takviye edilmesi ile elde edilmiştir. Nötron akısının, bor karbür takviye miktarının ağırlıkça %1'den ağırlıkça %10'a çıkarılmasıyla kademeli olarak azaldığı tespit edilmiştir. Aynı eğilim, kompozit levha kalınlığı 2,5 mm'den 5 mm'ye çıkarılması ile de gözlenmiştir. Nötron akışının yaklaşık %50'si, LDPE matrise (G1.7 ve B1.7) yalnızca ağırlıkça %1,7'lik bor karbür takviyesi ile elimine edilmiştir. Ağırlıkça %1'den fazla miktarda B₄C partikül ile takviye edilmiş kompozit plakalarda B25GT25 kodlu tozun GT25'e kıyasla daha iyi performans gösterdiği tespit edilmiştir. Dolgu miktarı ağırlıkça %10'a (B10) çıktığında, nötron akışının %58,43'ü ve %78,18'i sırasıyla 2.5 mm ve 5 mm'lik kompozit plakalar tarafından bloke edilmiştir. Ağırlıkça %10 GT25 tozu

(G10) içeren kompozit plaka, B25GT25 (B10) ile karşılaştırıldığında %5 daha az nötron koruması gerçekleştirmiştir. Bu durumun temel sebebi B25GT25 kodlu tozun özelliklerinin birinci sınıf nükleer kalite toz özelliklerine daha yakın oluşudur. Bir diğer sebebi ise B25GT25 kodlu tozların GT25'e kıyasla daha düşük tane boyutuna sahip olması olabilir.

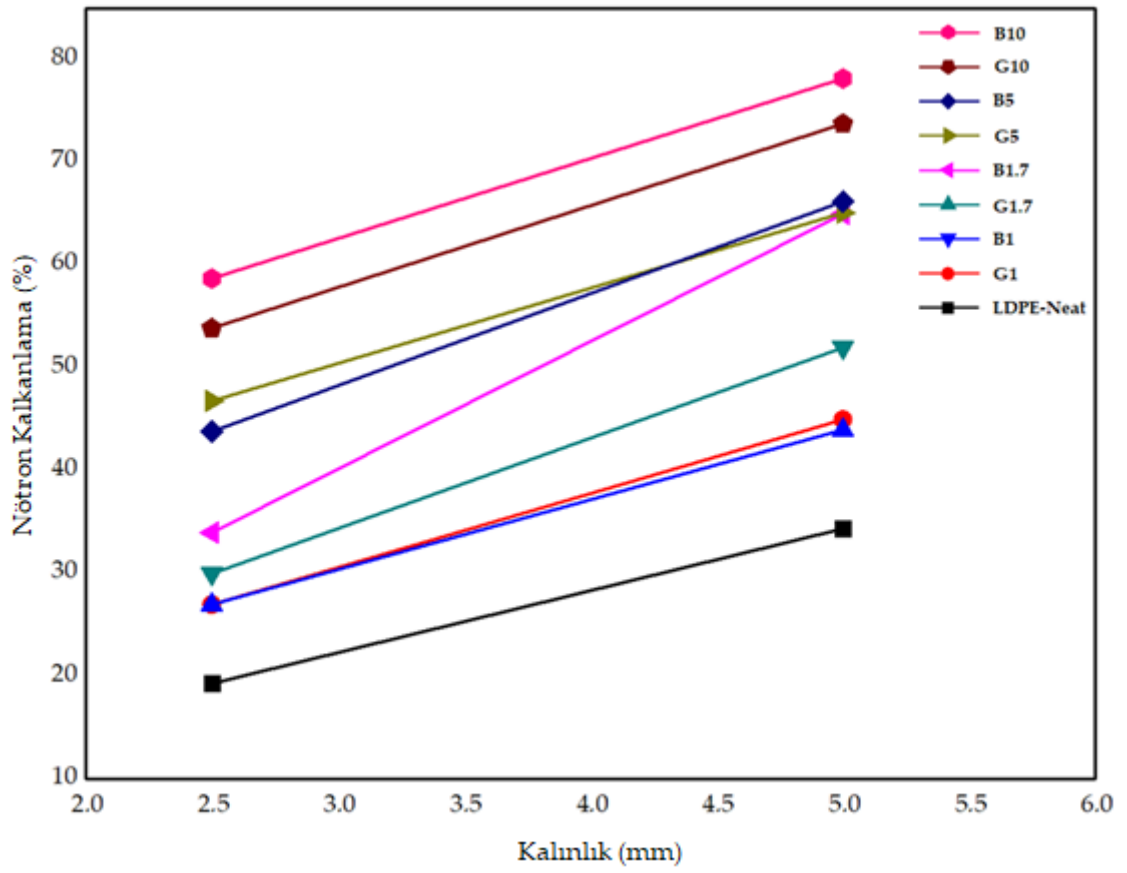
Literatürde yer alan çalışmalar, polimer matris kompozitlerin nötron koruma verimliliğinin, takviye partiküllerin tane boyutunun azalması ile birlikte arttığını bildirmektedir. Takviye partiküllerinin boyutunun azalması ile birlikte kompozit içerisindeki konsantrasyonu ve bileşenlerin nötron soğurma kesiti artar [113,114]. Kompozit malzemenin nötron yakalama yeteneği, nötron soğurma kesitlerinin toplamına dayanır. L. Koops, nötron soğurma kesitinin takviye partiküllerin yarıçapına bağlı olduğunu ve partikül boyutunun nano ölçeğe indirgenmesiyle daha yüksek soğurma kesit elde edilebileceğini göstermiştir [114]. Toplam nötron soğurma kesiti olarak da anılan makroskopik kesit tabiri, birim hacim başına tüm hedef parçacıkların toplam "eşdeğer alanına" karşılık gelen etkileşim olasılığını karakterize etmek için kullanılır. Toplam nötron kesiti ne kadar yüksekse radyasyon kalkanlama performansı o kadar artar [115]. Nano boyuttaki takviye partikülleri birim hacim başına mikro boyutlu benzerlerinden kıyasla daha yüksek bir eşdeğer alanı kaplayabilir. Başka bir deyişle, mikron ölçeğinde boyuta sahip takviye partiküllerinin kullanılması yerine, nispeten daha düşük miktarda nano boyutlu takviye partikülü kullanılarak aynı miktarda dolgu maddesi hacmi elde edilebilir. Bu nedenlerden dolayı, kompozit malzemenin kalkanlama performansı dolgu maddelerinin yarıçapına bağlıdır. Ek olarak, nano boyutlu takviye partiküllerinin kullanılması, hafif ve yüksek kalkanlama performansına sahip kompozitlerin üretimine imkân sağlar. B25GT25 tozunun daha iyi nötron kalkanlama performansında, kıyasla daha düşük partikül boyutuna sahip olmasının da etkileri olduğu düşünülmektedir.



Şekil 6.20 2,5 mm kalınlığındaki B4C-LDPE kompozit plakalardan nötron aksı



Şekil 6.21 5 mm kalınlığındaki B4C-LDPE kompozit plakalardan nötron aksı



Şekil 6.22 Kompozit plakaların kalkanlama performansı

Sonuç olarak nötron kalkanlama performansının analizi için gerçekleştirilen ölçümlere göre, sol-jel yöntemi ile düşük sıcaklıkta polimerik öncülerden sentezlenmiş tip 2 nükleer sınıf bor karbür (B_4C) tozları kullanılarak üretilen LDPE- B_4C kompozitlerin plakaların kalkanlama performansının litertürde yer alan çalışmalara kıyasla daha iyi olduğu tespit edilmiştir [110,107,109].

7.1 Başlangıç Kompozisyonunun ve Süreç Parametrelerinin Sol-Jel Yöntemi İle Bor Karbür Üretimi Üzerine Etkilerine Dair Genel Sonuçlar ve Öneriler

Bu tez çalışmasında ilk olarak modifiye edilmiş sol-jel tekniği ile polimerik öncülerden düşük sıcaklıkta nükleer kalite bor karbür (B_4C) tozun sentezi için üretimin süreç parametreleri ve başlangıç kompozisyonu optimizasyonu üzerine yoğunlaşmıştır. Çalışmada 26 farklı başlangıç kompozisyonu tasarlanmış, bu kompozisyonlar ile elde edilen polimerik öncü maddelere tüp fırın içerisinde 1300-1500 °C sıcaklıkta 5 saat argon atmosferi altında ısıtma işlemi uygulanması sonucunda bor karbür tozlar elde edilmiştir.

Süreç parametrelerinin optimizasyonu sonucunda polimerik öncü maddelerin 1400 ve 1500 °C sıcaklıkta ısıtma işlemi sonucunda yüksek saflıkta (artık amorf karbon, grafit ya da bor oksit içermeyen) ve yüksek kristaliniteye sahip bor karbür tozlar elde edilmiştir.

1300°C sıcaklıkta gerçekleştirilen ısıtma işleminin tam bor karbür dönüşümü için yeterli olmadığı son ürün tozun artık amorf karbon, grafit ve bor oksit içerdiği tespit edilmiştir. 1300°C ısıtma işlem sıcaklığında bor karbür dönüşümünü arttırmak için polimerik jelin sentez sonrası mekanik karıştırılması, yakma işlemi sonrası elde edilen öncü maddenin agat havan yerine halkalı değirmende öğütülmesi ve öncü madde tozun preslenerek şekillendirilmesi gibi üretim sürecine ek basamakları eklenmiştir. Polimerik jele mekanik karıştırma uygulanması işlemi ile 1300°C ısıtma işlem sıcaklığında bor karbür dönüşümünün oldukça yüksek oranda arttığı fakat son ürün tozun yine de artık amorf karbon, grafit ve bor oksit fazlarını içerdiği tespit edilmiştir. Diğer taraftan, yakma işlemi sonrası elde edilen öncü madde tozun agat havan yerine halkalı değirmende öğütülmesi ile öncü madde partikül boyutu

276,9 μ m'den 25,8 μ m'ye küçültülmüştür. Bu sayede 1300°C ısıtma işlem sıcaklığında bor karbür dönüşümünün tamamlandığı, artık amorf karbon ve bor oksit'in elimine edildiği ve artık grafit miktarının %5 $\pm$ 5'in altına düşürüldüğü tespit edilmiştir.

Jel sentezi aşamasında, yüksek su kaybı ve yoğunlaşma reaksiyonu verimi için sentez süresi ve sıcaklığı optimize edilmiştir. Sentezlenen jellerin polimerik ağ yapısı FT-IR analizleri ile karakterize edilmiş, sonuçlar tüm kompozisyonlar ile 150°C sıcaklıkta 30 dakika süre sonunda borat esterler (B-O-C) bağlarını içeren polimerik jellerin başarılı bir şekilde elde edildiğini göstermiştir. Polimerik ağ yapısının modifikasyonu için başlangıç kompozisyonuna dahil edilen karboksilik asitlerin cinsi ve miktarının polimerik jelin ağ yapısı üzerine etkileri FT-IR ve C-NMR analizleri ile araştırılmıştır. Sonuçlar gliserin, borik asit ve karboksilik asitlerin su kaybı ve yoğunlaşma reaksiyonu ile polimerik ağ yapısını meydana getirdiğini ve yapıda borat esterler (B-O-C) bağlarının mevcut olduğunu göstermiştir. Karboksilik asit miktarının %25'ten %50'ye çıkarılması ile birlikte B-OH bağının titreşim ve eğilme bantları, ayrıca BO₃ ve BO₂ titreşimlerine ait piklerin şiddetinde azalma, borat ester (B-O-C) bağlarına ait pikin şiddetinde artış gözlemlenmiştir. Fakat aynı zamanda kompozisyondaki karboksilik asit miktarının artışı ile birlikte C=O bağına ait pikin şiddetinde de dramatik bir artış meydana geldiği tespit edilmiştir. Sentezlenen jellerin ısıtma özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), diferansiyel termal analiz (DTA) ve termogravimetrik (TG) analiz yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Sonuçlar polimerik jelin karboksilik asitler ile modifikasyonun düşük sıcaklıkta bor karbür dönüşümünü arttırdığını göstermiştir. Karboksilik asit katkısı içermeyen, sadece gliserin ve borik asit esaslı jelden (G1) üretilen bor karbür tozda ise 1400°C ısıtma işlem sıcaklığında bile yüksek miktarda amorf karbon, grafit ve bor oksit kaldığı tespit edilmiştir. Jelin karboksilik asitler ile modifikasyonu sonucu (hem tartarik (GT25, GT50) hem de sitrik asit (GC25, GC50) katkılı kompozisyonlarda 1400 ve 1300°C ısıtma işlem sıcaklıklarında bor karbür dönüşümünde yüksek miktarda artış tespit edilmiştir. Tartarik asit katkısı, sitrik aside kıyasla bor karbür dönüşümünü daha fazla arttırmıştır. 1400°C ısıtma işlem sıcaklığında tartarik asit katkılı kompozisyonlar ile sadece %1 $\pm$ 5 oranında grafit içeren bor karbür tozlar elde edilmiştir. Fakat XRD sonuçlarından yararlanılarak gerçekleştirilen Rietveld analizleri sonuçlarında sitrik asit katkılı kompozisyonların

1400°C sıcaklıkta gerçekleştirilen ısı işlem ile elde edilen bor karbür tozların daha yüksek oranda grafit (%15-30±5) ve bor oksit (%4-9±5) içerdiği bulunmuştur. Tartarik asit moleküllerinin sitrik asit moleküllerine kıyasla daha çizgisel olması nedeni ile moleküler seviyede daha homojen polimerik jellerin elde edilmesini sağladığı, daha yüksek oranda borik asidin su kaybı ve yoğunlaşma reaksiyonuna katılmasını desteklediği ve reaksiyon (esterifikasyon) verimini artırarak daha yüksek oranda çapraz bağlanmaya sahip polimerik ağ yapısının oluşmasına imkân sağladığı düşünülmektedir. Tartarik asit katkılı jellerin sitrik asit katkılılara kıyasla daha sert ve koyu renkli olması bu yaklaşımları desteklemektedir. Ayrıca XRD analizi sonuçları başlangıç kompozisyonundaki karboksilik asit miktarı artışı ile (hem tartarik asit hem de sitrik asit katkılı kompozisyonlarda) 1300 ve 1400°C sıcaklıkta gerçekleştirilen ısı işlem sonucunda bor karbür dönüşümünün arttığı tespit edilmiştir. Bu bulgular da karboksilik asit katkısı ile polimerik ağ yapısının modifikasyonu ve esterifikasyon derecesinin bor karbür dönüşümü üzerine etkili olduğunu göstermektedir. Tartarik ve sitrik aside kıyasla moleküler yapısı daha karmaşık ve büyük olan tannik asit katkısı kullanılarak hazırlanan kompozisyonlar diğerleri ile aynı miktarda B:C oranına sahip olmasına rağmen tannik asit katkılı numunelerin 1500°C sıcaklığında gerçekleştirilen ısı işleminden sonra bile yüksek miktarda amorf karbon ve grafit içerdiği tespit edilmiştir. Bu bulgular da katkı olarak kullanılan asitlerin molekül yapısının ve jelin bozunma sıcaklığına etkisinin sol-jel yöntemi ile bor karbür üretiminde oldukça önemli olduğunu kanıtlamaktadır. Sonuç olarak moleküler seviyede daha homojen karışmış polimerik jel ile düşük sıcaklıkta daha yüksek bor karbür dönüşümü elde edilmiştir. Fakat belirtmek gerekir ki molce %50 oranının üzerinde karboksilik asit katkısı içeren çoklu kompozisyonlar ile üretilen tozların XRD sonuçlarında yüksek miktarda amorf karbon ve grafit tespit edilmiştir. Bu nedenle yüksek saflıkta bor karbür üretimi için karboksilik asit katkısının oranının molce %50'den fazla olmaması gerektiği söylenebilir.

Sentezlenen bor karbür tozların partikül morfolojisi SEM, HR-SEM, STEM ve TEM analizleri ile incelenmiştir. Sonuçlar bor karbür partiküllerin genel olarak çok-yüzlü ve eş-eksenli morfolojide oluştuğunu göstermektedir. Farklı kompozisyonlar kullanılarak sentezlenen bor karbür tozların morfolojisi incelendiğinde karboksilik

asit cinsi ve miktarının bor karbür partikül morfolojisi üzerine oldukça etkili olduğu, çok-yüzlü ve eş-eksenli partiküllerin yanı sıra yüksek miktarda rombohedral plaka, nano-kemer, küresel, fiber ve nano-kablo şeklinde bor karbür partiküllerin olduğu tespit edilmiştir. Molce %25 tartarik asit katkılı başlangıç kompozisyonu (GT25) kullanılarak sentezlenen bor karbür tozların çok-yüzlü ve eş-eksenli partikül morfolojisine sahip olduğu tespit edilmiştir. Kompozisyondaki karboksilik asit katkısı miktarının molce %25'ten 50'ye çıkarılması anizotropik şekle sahip partiküllerin oluşumunu teşvik etmiştir. Molce %50 tartarik asit katkısı içeren GT50 kompozisyonu ile üretilen bor karbür tozlarda rombohedral plaka ve çubuksu bor karbür partiküllerin olduğu görülmüştür. Modifiye edici asit olarak sitrik asidin kullanıldığı kompozisyonlardan sentezlenen bor karbür tozlarda çok-yüzlü ve eş-eksenli bor karbür partiküllerin yanı sıra oldukça yüksek miktarda rombohedral plaka, nano-kemer, fiber ve nano-kablo şeklinde bor karbür partiküllerin olduğu gözlemlenmiştir. Sitrik asit katkılı kompozisyonlarda da karboksilik asit miktarının molce %25'ten 50'ye çıkarılması ile son ürün bor karbür tozda daha yüksek miktarda plakamsı ve kemer yapıda partiküllerin olduğu tespit edilmiştir. Karboksilik asit katkısının yanı sıra jel üretiminde kullanılan çözücü türünün de bor karbür morfolojisi üzerine etkili olduğu görülmüştür. Gliserinin yanı sıra çözücü olarak etilen glikol içeren kompozisyon ile üretilen bor karbür tozda küresel yapıda partiküllerin olduğu tespit edilmiştir. Tez çalışmasında elde edilen sonuçlar sol-jel yöntemi ile bor karbür tozun sentezinde polimerik jelin moleküler ağ yapısının ve ısı bozunma davranışının partikül morfolojisi üzerine etkili olduğunu göstermiştir.

7.2 Elementel Nano Bor Partikül Katkısının Sol-Jel Yöntemi İle Bor Karbür Üretimi Üzerine Etkilerine Dair Genel Sonuçlar ve Öneriler

Tez çalışması kapsamında elementel nano bor katkısının sol-jel yöntemi ile polimerik öncülerden bor karbür sentezi üzerine etkileri incelenmiş ve nükleer kalite bor karbür tozların üretimi için başlangıç kompozisyonu ve süreç parametreleri optimize edilmiştir. Bu amaçla öncelikle üretim sürecinin ilk basamağı olan polimerik jelin sentezi sırasında elementel nano bor partiküllerinin polimerik ağ yapısına etkileri FT-IR ve C-NMR teknikleri ile araştırılmış, sonuçlar

tezin 3. ve 4. bölümlerinde sunulmuştur. Sonuçlar elementel nano bor partiküllerinin borat ester bağlarının oluşmasına katkı sağlamadığını ancak kompozisyondaki miktarının artışı ile birlikte jel viskozitesindeki düşüşün su kaybı ve yoğunlaşma reaksiyonu sonucu gerçekleşen borat ester bağlarının oluşum verimini arttığını göstermiştir. Elementel nano bor katkısının polimerik jellerin kutu fırın içerisinde 675°C sıcaklıkta yakma işlemi sonrası elde edilen öncü madde özellikleri üzerine etkileri incelendiğinde, elementel nano bor katkısı miktarının artışı ile öncü madde C/B₂O₃ oranında artış ve öncü madde mikroyapısında yakma sonrası ortamda bulunan nem sebebiyle borik asit geri dönen bor oksit miktarında azalma meydana geldiği tespit edilmiştir. Bu sonuçlar elementel nano bor partiküllerinin 675°C sıcaklıkta uygulanan yakma işlemi esnasında tamamen oksitlenmediğini, öncü madde polimer matrisinde varlığını koruduğunu göstermektedir. Elementel nano bor katkısı içeren kompozisyonlar ile üretilen öncü maddelerin tezin üçüncü bölümünde rapor edilen XRD analiz sonuçlarında borik asit veya bor oksit fazının görülmemiş olması da bu çıkarımı desteklemektedir.

Elementel nano bor katkısının bor karbür dönüşüm hızı ve sıcaklığına, ayrıca son ürün bor karbür tozun faz içeriği ve morfolojisi üzerine etkileri incelenmiştir. Bir veya birden fazla karboksilik asit içeren kompozisyonların elementel nano bor katkılı türevleri geliştirilmiş, bu kompozisyonlardan farklı ısı işlem sıcaklıkları ile (1300, 1400 ve 1500 °C) bor karbür toz üretimi gerçekleştirilmiştir. Numunelerin analiz sonuçları kıyaslanarak tartışılmıştır. XRD analizi sonuçları elementel bor katkısının 1300°C ısı işlem sıcaklığı ile üretilen numunelerde daha yüksek bor karbür dönüşümü elde edilmesini sağladığını göstermektedir. 1400°C ısı işlem sıcaklığında artık amorf karbon ya da bor oksit içermeyen, %1-5±5'ten daha az miktarda artık grafit içeren yüksek saflığa ve kristaliniteye sahip bor karbür tozlar molce %25-50 elementel nano bor katkısı ile üretilmiştir. DTA/TG ve DSC analiz sonuçları elementel nano bor partiküllerin bor oksidin bor alt oksitlere indirgenmesine destek olduğunu, bor karbür dönüşümünün daha düşük sıcaklıkta başlamasına yardımcı olduğunu ve bor karbür çekirdeklerin oluşum hızını arttırdığını göstermiştir. Mikroyapı analizi sonuçları elementel nano bor katkısının bor karbür partikül morfolojisini değiştirmediğini göstermiştir. Elementel nano bor

katkısı içeren kompozisyonlardan üretilen bor karbür tozların SEM, HR-SEM, STEM ve TEM analizleri sonucunda bor karbür partiküllerin çok-yüzlü ve eş eksenli morfolojiye sahip olduğu tespit edilmiştir. Elementel nano bor katkısının sentezlenen bor karbür partiküllerin tane boyutunu düşürdüğü ve tane boyut dağılımını daralttığı da tespit edilmiştir. Molce %25 ve 50 elementel nano bor katkısı içeren kompozisyonlar ile 1500°C ısıtma işlem sıcaklığında ortalama tane boyutu 1µm'den daha düşük bor karbür nano partiküller sentezlenmiştir. TEM görüntülerinde boyutu 10 nm'den daha düşük olan birincil bor karbür partiküllerin varlığı tespit edilmiştir. TEM-sead desenleri nano partiküllerin tek kristalin olduğunu ve yüksek kristaliniteye sahip olduğunu göstermiştir.

Sonuç olarak polimerik jel yapısına elementel nano bor partiküllerin ilavesi (molce %5, 10, 25 ve 50) ile bor karbür dönüşümü ve kinetiği önemli ölçüde geliştirilmiştir. Elementel nano bor partiküllerin bor karbür sentezinde karbonun yanı sıra ek bir indirgeme ajanı olarak görev yaptığı ve bor karbür çekirdeklerin oluşması için yüksek yüzey alanına sahip reaktif bölgeler oluşturduğu böylece B₄C dönüşümüne yardımcı olduğu sonucuna varılmıştır. Tez çalışması ile sunulan bu özgün geliştirilmiş sol-jel yaklaşımı, bor karbür tozlarının düşük sıcaklıkta seri üretimi için uygun bir yöntem olabilir.

7.3 Sol-Jel Yöntemi İle Sentezlenen Bor Karbür Partiküllerin Morfolojik Gelişiminin Kontrolüne Dair Genel Sonuçlar Ve Öneriler

Tez çalışmasının 5. bölümünde, düşük sıcaklıkta katalizör kullanılmadan bor karbür fiberlerin üretimine imkân sağlayan özgün bir sentez yolu sunulmuştur. Bu yöntem ile düşük miktarda (ağırlıkça <%1±5) serbest karbon içeren yüksek kristaliniteye sahip bor karbür partiküller, polimerik öncü maddenin 1500°C'de tamamen dönüştürülmesiyle elde edilmiştir. Sentezlenen bor karbür partiküllerinin morfolojisi, öncü maddenin yapısının düzenlenmesi ile kontrol edilmiştir. 675°C'de kutu fırın içerisinde gerçekleştirilen yakma işlemi süresinin 2 saatten 12 saate yükseltilmesinin bir fonksiyonu olarak polimerik jellerin karbon miktarı kademeli olarak azaltılmıştır. Böylece öncü madde yüzey amorf B₂O₃ ile ortam neminin reaksiyonu sonucu oluşan H₃BO₃ partikülleri ile dekore edilmiştir. Bu yapı son ısıtma işlem sırasında bölgesel süperdoyma farklılığının oluşmasına yol açmıştır. Sonuçlar,

çok-yüzlü eş eksenli, eşkenar dörtgen levha, nanokemer ve fiber morfolojisine sahip bor karbür partiküllerin sırasıyla yüksek, orta, düşük ve daha düşük aşırı doymuş öncülerden elde edildiğini göstermektedir. SEM ve HR-SEM incelemeleri, çok-yüzlü-eş eksenli bor karbür partiküllerin çekirdeklerinin yüksek derecede aşırı doymuş öncü madde matrisinde oluştuğunu ve büyümelerinin sıvı-katı ara yüzünde, esas olarak normal büyüme mekanizması ile ilerlediğini ortaya çıkarmıştır. Diğer taraftan, kıyasla daha düşük süperdoyma sağlayabilen bor oksit bakımından zengin bölgelerde oluşan bor karbür çekirdekleri, esas olarak yanal büyüme ve dislokasyonla ilerleyen büyüme mekanizmaları ile anizotropik şekillerle (eşkenar dörtgen plakalar, nanokemerler ve lifler gibi) büyümüştür. Öncü madde yapısının optimizasyonu ile nihai ürünlerde oluşan bor karbür fiberlerin miktarı artırılmış ve çok-yüzlü eş eksenli parçacıkların miktarı azaltılmıştır. En az %50 bor karbür fiber içeren tozlar, 12 saat süre ile yakılan öncüler kullanılarak elde edilmiştir.

Kuşkusuz, bu çalışmada sunulan sentez yöntemi, bor karbür fiber ve kayış benzeri yapıların yerli kaynaklar kullanılarak büyük ölçekli, düşük maliyetli üretimini mümkün kılacak bir potansiyele sahiptir. Bor karbür partiküllerinin yanal ve dislokasyona bağlı büyüme davranışının derin bir şekilde anlaşılabilmesi bu tür büyüme mekanizmalarının kontrolü ile partikül morfolojisinin tasarlanabilmesine imkân sağlamaktadır. Tez çalışmasının bu bölümünde, literatürde bor karbür partiküllerin morfoloji kontrolü alanında eksik ya da oldukça karmaşık olarak sunulduğu düşünülen büyüme mekanizmaları deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen veriler ışığında mümkün olduğu kadar yalın ve uygulanabilir bir biçimde sunulmaya çalışılmıştır. Bor karbür partiküllerin kontrol edilebilir morfolojide ve yüksek saflıkta üretilebilmesi, bor karbürün yaygın olarak kullanıldığı yapısal ve fonksiyonel uygulamaların yanı sıra katı hal hidrojen depolama sistemleri, süper kapasitörler ve hidrojen üretimi için fotokatalistler gibi çeşitli fonksiyonel enerji uygulamalarında da kullanılabilme potansiyelini arttıracaktır.

7.4 Bor Karbür Katkılı LDPE Polimer Matris Nano Kompozitlerin Üretimi ve Özelliklerine Dair Genel Sonuçlar Ve Öneriler

Bu tez çalışmasında son olarak nükleer sınıf bor karbür partikül takviyeli hafif ve esnek polimer matris nanokompozitlerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Bor karbür partiküllere uygulanan yüzey modifikasyon işleminin LDPE matris kompozitlerin mekanik özelliklerine ve bor karbür takviyesi miktarının kompozit plakaların nötron kalkanlama performansına etkileri incelenmiş ve tartışılmıştır. Sonuçlar tezin 6. ve son bölümünde rapor edilmiştir.

Kompozitler için biri elementel nano bor içeren diğeri ise içermeyen iki farklı kompozisyondan sol-jel tekniği ile polimerik öncülerden bor karbür partiküller sentezlenmiştir. Karakterizasyon çalışmaları sonucunda elde edilen veriler ASTM (C750-09) standardına göre nükleer kalite tip iki sınıfına giren bor karbür tozların üretiminin gerçekleştirildiği tespit edilmiştir. Ardından sentezlenmiş bor karbür tozlar üç farklı yöntem ile silan gruplarıyla fonksiyonelleştirilmiştir. Yüzey modifikasyon işlemi sonrası tozlar FT-IR and SEM-EDX nokta analizleri ile karakterize edilmiştir. FT-IR analiz sonuçları $\nu(\text{B-O-Si})$ ve $\nu(\text{Si-OH})$ bağlarının oluştuğunu, dahası 3-(Triethoxysilyl)-propylamine uygulamasından önce bor karbürün NaOH ile modifikasyonunun silan gruplarının partikül yüzeyine bağlanma verimini arttırdığını göstermektedir. SEM-EDX nokta analizleri sonuçlar ile yıkama işlemlerinden sonra partiküllerin yüzeyinde silisyum içeren yüzey katmanının stabil kaldığı tespit edilmiştir. Dolayısı ile elde edilen sonuçlar bor karbür partiküllerin 3-(Triethoxysilyl)-propylamine ile başarılı bir şekilde fonksiyonelleştirildiğini göstermektedir.

Yüzey modifikasyon işlemi uygulanan ve uygulanmayan bor karbür tozlar ağırlıkça farklı miktarlarda (ağ. %0,6-10) LDPE matrise takviye elemanı olarak katılmış ve sıcak presleme yöntemi ile kompozit plakaların üretimi gerçekleştirilmiştir. Bor karbür takviye miktarının kompozit plakaların nötron soğurma kabiliyetine etkileri araştırılmış ve tartışılmıştır. Ayrıca bor karbür takviyesinin ve yüzey modifikasyonunun üretilen kompozitlerin mekanik özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. Yüzey modifikasyonu uygulanmış tozlar kullanılarak üretilen kompozitlerin darbe dayanımının ve çekme mukavemetinin yüzey modifikasyonu

uygulanmamış tozlar ile üretilenlere kıyasla sırasıyla yaklaşık 11 kJ/m² ve 1.7 MPa daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Kompozitlerin çekme testinden sonra kopma yüzeylerinin morfolojisi HR-SEM analizleri ile incelenmiştir. Görüntüler, yüzey modifikasyonunun bor karbür parçacıklar ile LDPE matrisi arasındaki bağlanma mukavemetini arttırdığını ortaya çıkarmıştır. Yüzey modifikasyonu uygulanmamış bor karbür partiküllerin LDPE matrise yüklenmesi ile elde edilen kompozitlerde çekme testi sırasında partiküllerin polimer matristen koptuğu, kopma esnasında sert bor karbür partiküllerin LDPE matriste deformasyona neden olduğu HR-SEM görüntülerinden tespit edilmiştir. Katkısız LDPE numunelere kıyasla, yüzey modifikasyonu uygulanmamış bor karbür partiküller ile takviye edilmiş kompozitlerin darbe dayanımı ve çekme mukavemetinin daha düşük olmasının bor karbür partikülleri ile LDPE matris arasındaki zayıf bağlanma olduğu tespit edilmiştir. Diğer taraftan, yüzey modifikasyonu uygulanmış bor karbür partiküller ile üretilen kompozitlerin kopma yüzeylerinde LDPE matrise çekme testinden sonra bağlı kalmış bor karbür partikülleri görüntülenmiştir. Sonuç olarak bor karbür partiküllere yüzey modifikasyonu işlemi uygulanmasının, bor karbür takviyeli LDPE matris kompozitlerin mekanik özelliklerini iyileştirdiği tespit edilmiştir.

Son olarak, kompozit plakaların nötron kalkanlama performansları, B₄C partikül yüklemesinin ve plaka kalınlığının bir fonksiyonu olarak araştırılmıştır. Ölçülen nötron akışı, plaka kalınlığının 2,5 mm'den 5 mm'ye çıkarılmasıyla tüm numunelerde yaklaşık olarak %20 daha fazla absorblanmıştır, bu da kompozit kalınlığının korumada önemli bir faktör olduğunu göstermektedir. Kompozit plakaların nötron kalkanlama performansının plaka kalınlığın yanı sıra bor karbür partikül takviyesinin miktarı ile de doğru orantılı olarak arttığı tespit edilmiştir. En yüksek nötron kalkanlama performansı, LDPE matrisin elementel nano bor kullanılarak sentezlenen bor karbür partikülleri ile takviye edilmesiyle üretilen kompozitlerden elde edilmiştir. Ağırlıkça %10 (B10) oranında B25GT25 kodlu bor karbür tozu ile takviye edilmiş LDPE matris kompozit plakaların, nötron akısının %78'ini soğurduğu tespit edilmiştir.

Sonuç olarak, üretilen hafif ve esnek LDPE-B₄C nötron kalkanı kompozit plakalar, kişisel koruyucu giysiler için veya nükleer tıp ve moleküler görüntüleme

merkezlerinde radyasyon koruyucu paneller olarak kullanılabilir. Daha yüksek kalkanlama performansı, kompozit plakaların kalınlığının ve bor karbür takviye miktarının arttırılması ile, ya da daha düşük tane boyutuna sahip bor karbür partiküllerin takviye olarak kullanılması ile elde edilebilecektir.

7.5 Gelecek Çalışmalar

Tez kapsamında elde edilen bulgular ve gözlemler yeni çalışma konularının ortaya çıkmasına sebep olmuştur. Gelecekte çalışılması planlanan konulardan bazıları aşağıda listelenmiştir.

- Tez çalışması esnasında sol-jel tekniği ile bor karbür üretiminde karbon nano tüp ve grafen gibi nano yapıların şablon olarak kullanılması ile bor karbür nano yapıların üretilebilirliği üzerine ön denemeler gerçekleştirilmiştir. İlerleyen çalışmalarda farklı morfolojilerde nano yapılar şablon olarak kullanılarak bor karbür partiküllerin morfolojisi kontrol edilmeye çalışılabilir.
- Tez çalışması esnasında ısıtma işlemi atmosferi olarak argon yerine azot kullanılarak BxNyCz sentezi için de ön denemeler yapılmış ve BxNyCz tozların sol-jel yöntemi ile üretilebilme potansiyelinin oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir. İlerleyen çalışmalarda özellikle enerji alanındaki uygulamalar için yüksek yüzey alanına sahip BxNyCz tozların üretimi gerçekleştirilebilir.
- Yüksek oranda fiber, plaka ve kayış yapılarına sahip bor karbür tozlar seramik, metal ve polimer matris kompozitlerde takviye elemanı olarak kullanılarak yüksek nötron absorblayabilme potansiyeline sahip olmasının yanı sıra iyileştirilmiş mekanik özelliklere de sahip kompozit malzemeler üretilebilir.
- Tez çalışması kapsamında tasarlanmış üretim yönteminde bor kaynağı olarak ^{10}B izotopuna zenginleştirilmiş borik asit kullanımı ile daha yüksek nötron absorblama potansiyeline sahip bor karbür toz ve bu tozların takviyesi ile kompozit malzemeler geliştirilebilir.

- [1] Baumann, R. C. ve Smith, E. B., "Neutron-induced boron fission as a major source of soft errors in deep submicron SRAM devices," *2000 IEEE international reliability physics symposium proceedings*, 2000 IEEE International Reliability Physics Symposium Proceedings. 38th Annual, San Jose, CA, USA, 10-13 Nisan 2000, IEEE, 2000, pp. 152–157.
- [2] Nakahara, Y., Ito, H., Masuoka, J., ve Abe, T., "Boron Neutron Capture Therapy and Photodynamic Therapy for High-Grade Meningiomas," *Cancers*, Vol. 12, No. 5, 2020.
- [3] ETİ Holding A.Ş., *Bor Sektör Raporu*, 2020.
- [4] Thévenot, F., "Boron carbide—A comprehensive review," *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 6, No. 4, 1990, pp. 205–225. doi: 10.1016/0955-2219(90)90048-K
- [5] Rigdway, R. R., "Boron carbide. A new crystalline abrasive and wear-resisting product," *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, Vol. 66, 1934, pp. 117–133.
- [6] Suri, A. K., Subramanian, C., Sonber, J. K., ve Murthy, T. S. R. C., "Synthesis and consolidation of boron carbide: a review," *International Materials Reviews*, Vol. 55, No. 1, 2010, pp. 4–40.
- [7] Glaser, F. W., Moskowitz, D., ve Post, B., "An Investigation of Boron Carbide," *Journal of Applied Physics*, Vol. 24, No. 6, 1953, pp. 731–733.
- [8] Domnich, V., Reynaud, S., Haber, R. A., ve Chhowalla, M., "Boron Carbide: Structure, Properties, and Stability under Stress," *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 94, No. 11, 2011, pp. 3605–3628.
- [9] Borovinskaya, I. P., *Concise encyclopedia of self-propagating high-temperature synthesis. History, theory, technology, and products / edited by Inna P. Borovinskaya, Alexander A. Gromov, Evgeny A. Levachov, Yuri M. Maksimov, Alexander S. Mukasyan, Alexander S. Rogachev*, Elsevier, Amsterdam, 2017.
- [10] Gray, E. G., "Process for the Production of Boron Carbide," *Amerika Birleşik Devletleri Patent (Patent numarası: 2834651)*, 1953.
- [11] Atasoy, A., "The aluminothermic reduction of boric acid," *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 28, No. 5, 2010, pp. 616–622,
- [12] Danks, A. E., Hall, S. R., ve Schnepp, Z., "The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis," *Materials Horizons*, Vol. 3, No. 2, 2016, pp. 91–112.

- [13] Rudisill, S. G., Shaker, S., Terzic, D., Le Maire, R., Su, B.-L., vd., "Generalized approach to the microstructure direction in metal oxide ceramics via polymerization-induced phase separation," *Inorganic chemistry*, Vol. 54, No. 3, 2015, pp. 993–1002.
- [14] Harris, G. L. ve Parsons, D. S., Method of producing boron carbide from water alcohol solution of carbon source, US patent no. 3 885 022, 1975, US patent no. 3 885 022.
- [15] Mondal, S. ve Banthia, A. K., "Low-temperature synthetic route for boron carbide," *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 25, 2-3, 2005, pp. 287–291.
- [16] Sinha, A., Mahata, T., ve Sharma, B.P., "Carbothermal route for preparation of boron carbide powder from boric acid–citric acid gel precursor," *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 301, 2-3, 2002, pp. 165–169,
- [17] Economy J. ve Matkovich, I., "Boron carbide fiber production", US patent no. 3 825 469, 1974.
- [18] Cihangir, S., Ergun, C., Yılmaz, S., ve Şahin, F. Ç., "Synthesis of B₄C/SiC Composite from Sugar Based Precursor," *Defect and Diffusion Forum*, 283-286, 2009, pp. 268–272.
- [19] Tahara, N., Kakiage, M., Yanase, I., ve Kobayashi, H., "Effect of addition of tartaric acid on synthesis of boron carbide powder from condensed boric acid–glycerin product," *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 573, 2013, pp. 58–64.
- [20] Yanase, I., Ogawara, R., ve Kobayashi, H., "Synthesis of boron carbide powder from polyvinyl borate precursor," *Materials Letters*, Vol. 63, No. 1, 2009, pp. 91–93.
- [21] Bigdeloo, J. A. ve Hadian, A. M., "Synthesis of High Purity Micron Size Boron Carbide Powder from B₂O₃/C Precursor," *International Journal of Recent Trends in Engineering*, Vol. 1, No. 5, 2009, pp. 176–180.
- [22] Kakiage, M., Tahara, N., Yanase, I., ve Kobayashi, H., "Low-temperature synthesis of boron carbide powder from condensed boric acid–glycerin product," *Materials Letters*, Vol. 65, No. 12, 2011, pp. 1839–1841.
- [23] Karaçay, e., Alp, E., ve Cabbar, C., "Sol-Jel Yöntemiyle Bor Karbür Üretimi ve Karakterizasyonu," *Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der.*, Vol. 27, No. 2, 2012, pp. 417–428.
- [24] Hadian, A. M. ve Bigdeloo, J. A., "The Effect of Time, Temperature and Composition on Boron Carbide Synthesis by Sol-gel Method," *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol. 17, No. 1, 2008, pp. 44–49. doi: 10.1007/s11665-007-9125-0

- [25] Kakiage, M., Tominaga, Y., Yanase, I., ve Kobayashi, H., "Synthesis of boron carbide powder in relation to composition and structural homogeneity of precursor using condensed boric acid-polyol product," *Powder Technology*, Vol. 221, 2012, pp. 257-263.
- [26] Gunnewiek, R. F. K., Souto, P. M., ve Kiminami, R. H. G. A., "Synthesis of Nanocrystalline Boron Carbide by Direct Microwave Carbothermal Reduction of Boric Acid," *Journal of Nanomaterials*, Vol. 2017, 2017, pp. 1-8.
- [27] LaSalvia, J. C., Wang, J., ve Kirihaara, S., *Advances in ceramic armor XI. A collection of papers presented at the 39th International Conference on Advanced Ceramics and Composites January 25-30, 2015 Daytona Beach, Florida*, The American Ceramic Society; Wiley, Hoboken, New Jersey, 2016.
- [28] Rafi-ud-din, Zahid, G. H., Asghar, Z., Maqbool, M., Ahmad, E., vd., "Ethylene glycol assisted low-temperature synthesis of boron carbide powder from borate citrate precursors," *Journal of Asian Ceramic Societies*, Vol. 2, No. 3, 2014, pp. 268-274.
- [29] ETİ Holding A.Ş., "Bor karbür ön fizibilite etüdü," 2003.
- [30] TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası, "Bor Raporu," 2003.
- [31] Crangle, R. D., *U.S. Geological Survey, 2011 Minerals Yearbook-boron*, U.S. Department of the Interior, 2013.
- [32] Global Industry Analysts, "Global boron nitride and boron carbide market," 2020, p. 118.
- [33] U.S. Nuclear Regulatory Commission, "Radiation Basics," URL: <https://www.nrc.gov/about-nrc/radiation/health-effects/radiation-basics.html> [ulaşım tarihi: 1 Kasım 2020].
- [34] Harrison, C., Weaver, S., Bertelsen, C., Burgett, E., Hertel, N., vd., "Polyethylene/boron nitride composites for space radiation shielding," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 109, No. 4, 2008, pp. 2529-2538.
- [35] Celli, M., Grazzi, F., ve Zoppi, M., "A new ceramic material for shielding pulsed neutron scattering instruments," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, Vol. 565, No. 2, 2006, pp. 861-863.
- [36] Abdel-Aziz, M. M., Gwaily, S. E., Makarious, A. S., ve El-Sayed Abdo, A., "Ethylene-propylene diene rubber/low density polyethylene/boron carbide composites as neutron shields," *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 50, No. 2, 1995, pp. 235-240.
- [37] Yasin, T. ve Khan, M. N., "High density polyethylene/boron carbide composites for neutron shielding," *e-Polymers*, Vol. 8, No. 1, 2008.

- [38]Salimi, M., Ghal-Eh, N., ve Amirabadi, E. A., "Characterization of a new shielding rubber for use in neutron-gamma mixed fields," *Nuclear Science and Techniques*, Vol. 29, No. 3, 2018, p. 301.
- [39]Harrison, C., Burgett, E., Hertel, N., Grulke, E., ve El-Genk, M. S., "Polyethylene/Boron Composites for Radiation Shielding Applications," *AIP Conference Proceedings*, 008, Albuquerque (New Mexico), 10-14 February 2008, AIP, 10 Feb 2008, pp. 484-491.
- [40]Chen, X. W., Dong, S. M., Kan, Y. M., Zhou, H. J., Hu, J. B., vd., "Effect of glycerine addition on the synthesis of boron carbide from condensed boric acid-polyvinyl alcohol precursor," *RSC Advances*, Vol. 6, No. 11, 2016, pp. 9338-9343.
- [41]Mansur, H. S., Sadahira, C. M., Souza, A. N., ve Mansur, A. A.P., "FTIR spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde," *Materials Science and Engineering: C*, Vol. 28, No. 4, 2008, pp. 539-548.
- [42]Shigemasa, Y., Matsuura, H., Sashiwa, H., ve Saimoto, H., "Evaluation of different absorbance ratios from infrared spectroscopy for analyzing the degree of deacetylation in chitin," *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 18, No. 3, 1996, pp. 237-242.
- [43]Li, D. ve Xia, Y., "Electrospinning of Nanofibers: Reinventing the Wheel?," *Advanced Materials*, Vol. 16, No. 14, 2004, pp. 1151-1170.
- [44]Siqueira, R. L., Yoshida, I. V. P., Pardini, L. C., ve Schiavon, M. A., "Poly(borosiloxanes) as precursors for carbon fiber ceramic matrix composites," *Materials Research*, Vol. 10, No. 2, 2007, pp. 147-151.
- [45]Romanos, J., Beckner, M., Stalla, D., Tekeei, A., Suppes, G., vd., "Infrared study of boron-carbon chemical bonds in boron-doped activated carbon," *Carbon*, Vol. 54, 2013, pp. 208-214.
- [46]Zachariasen, W. H., "The crystal structure of monoclinic metaboric acid," *Acta Crystallographica*, Vol. 16, No. 5, 1963, pp. 385-389.
- [47]Freyhardt, Wiebcke, ve Felsche, "The monoclinic and cubic phases of metaboric acid (precise redeterminations)," *Acta crystallographica. Section C, Crystal structure communications*, 56 (Pt 3), 2000, pp. 276-278.
- [48]Balci, S., Sezgi, N. A., ve Eren, E., "Boron Oxide Production Kinetics Using Boric Acid as Raw Material," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 51, No. 34, 2012, pp. 11091-11096.
- [49]Li, Y. Q. ve Qiu, T., "Oxidation behaviour of boron carbide powder," *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 444, 1-2, 2007, pp. 184-191.

- [50] Gulbransen, E. A., Andrew, K. F., ve Brassart, F. A., "The Oxidation of Graphite at Temperatures of 600° to 1500°C and at Pressures of 2 to 76 Torr of Oxygen," *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 110, No. 6, 1963, p. 476.
- [51] Xu, F.-F. ve Bando, Y., "Formation of Two-Dimensional Nanomaterials of Boron Carbides," *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 108, No. 23, 2004, pp. 7651–7655.
- [52] Su, L. T., Xie, S. S., Guo, J., Tok, A. I. Y., ve Vasylykiv, O., "A novel non-catalytic synthesis method for zero- and two-dimensional B₁₃C₂ nanostructures," *CrystEngComm*, Vol. 13, No. 5, 2011, pp. 1299–1303.
- [53] Ahmed, M. K., McLeod, M. P., Nézivar, J., ve Giuliani, A. W., "Fourier transform infrared and near-infrared spectroscopic methods for the detection of toxic Diethylene Glycol (DEG) contaminant in glycerin based cough syrup," *Journal of Spectroscopy*, Vol. 24, No. 6, 2010, pp. 601–608.
- [54] Halpern, J. M., Urbanski, R., Weinstock, A. K., Iwig, D. F., Mathers, R. T., vd., "A biodegradable thermoset polymer made by esterification of citric acid and glycerol," *Journal of biomedical materials research. Part A*, Vol. 102, No. 5, 2014, pp. 1467–1477.
- [55] El-Sheikh, S. M., Ahmed, Y. M. Z., Ewais, E. M. M., Abd Allah, A. A.-E.-B., ve Anwar, S., "Nanocrys Talline Boron Carbide Powder Synthesized Via Carbothermal Reduction Reaction," *Advances in ceramic armor XI. A collection of papers presented at the 39th International Conference on Advanced Ceramics and Composites Haziran 25-30, 2015 Daytona Beach, Florida*, J. C. LaSalvia, J. Wang and S. Kirihaara, The American Ceramic Society; Wiley, Hoboken, New Jersey, 2016, pp. 63–74.
- [56] Manuel G. Rodríguez, "Formation of Boron Carbide Nanofibers and Nanobelts From Heated by Microwave," *Rev. Adv. Mater. Sci.*, Vol. 7, No. 1, 2004
- [57] Yang, G., Zhao, J., Cui, L., Song, S., Zhang, S., vd., "Tribological characteristic and mechanism analysis of borate ester as a lubricant additive in different base oils," *RSC Advances*, Vol. 7, No. 13, 2017, pp. 7944–7953.
- [58] Rodrigues, N. V. S., Cardoso, E. M., Andrade, M. V. O., Donnici, C. L., ve Sena, M. M., "Analysis of Seized Cocaine Samples by using Chemometric Methods and FTIR Spectroscopy," *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2013.
- [59] Kakiage, M., Tahara, N., Tominaga, Y., Yanagidani, S., Yanase, I., vd., "Effect of Molecular Structure of Polyols with Different Molecular Characteristics on Synthesis of Boron Carbide Powder," *Key Engineering Materials*, Vol. 534, 2013, pp. 61–65.

- [60]Cheng, C., Reddy, K. M., Hirata, A., Fujita, T., ve Chen, M., "Structure and mechanical properties of boron-rich boron carbides," *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 37, No. 15, 2017, pp. 4514–4523.
- [61]Xie, K. Y., Domnich, V., Farbaniec, L., Chen, B., Kuwelkar, K., vd., "Microstructural characterization of boron-rich boron carbide," *Acta Materialia*, Vol. 136, 2017, pp. 202–214.
- [62]Gao, S., Li, X., Wang, S., Xing, P., kong, J., vd., "A low cost, low energy, environmentally friendly process for producing high-purity boron carbide," *Ceramics International*, Vol. 45, No. 3, 2019, pp. 3101–3110.
- [63]Khanra, A. K., "Production of boron carbide powder by carbothermal synthesis of gel material," *Bulletin of Materials Science*, Vol. 30, No. 2, 2007, pp. 93–96.
- [64]Kocakuşak, S., Akçay, K., Ayok, T., Koöroğlu, H. J., Koral, M., vd., "Production of anhydrous, crystalline boron oxide in fluidized bed reactor," *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, Vol. 35, No. 4, 1996, pp. 311–317.
- [65]Smith, R. A., "Boric Oxide, Boric Acid, and Borates," *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2000, Part A, Section.
- [66]Aghili, S., Panjepour, M., vd Meratian, M., "Kinetic analysis of formation of boron trioxide from thermal decomposition of boric acid under non-isothermal conditions," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 131, No. 3, 2018, pp. 2443–2455.
- [67]Hernández, M. F., Suárez, G., Cipollone, M., Conconi, M. S., Aglietti, E. F., vd., "Formation, microstructure and properties of aluminum borate ceramics obtained from alumina and boric acid," *Ceramics International*, Vol. 43, No. 2, 2017, pp. 2188–2195.
- [68]Jacobson, N. S. ve Myers, D. L., "High-temperature vaporization of B₂O₃(l) under reducing conditions," *The journal of physical chemistry. B*, Vol. 115, No. 45, 2011, pp. 13253–13260.
- [69]Thiele, M., Hermann, M., Müller, C., Gestrich, T., ve Michaelis, A., "Reactive and non-reactive preparation of B₆O materials by FAST/SPS," *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 35, No. 1, 2015, pp. 47–60.
- [70]Rentzepis, P., White, D., ve Walsh, P. N., "THE REACTION BETWEEN B₂O₃ (l) AND C(s): HEAT OF FORMATION OF B₂O₂ (g) *," *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 64, No. 11, 1960, pp. 1784–1787
- [71]Inghram, M. G., Porter, R. F., ve Chupka, W. A., "Mass Spectrometric Study of Gaseous Species in the B–B₂O₃ System," *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 25, No. 3, 1956, pp. 498–501.

- [72]Rizzo, H. F., "Oxidation of Boron at Temperatures between 400 and 1300°C in Air," *Boron Synthesis, Structure, and Properties. Proceedings of the Conference on Boron*, edited by J. A. Kohn, W. F. Nye and G. K. Gaulé, Springer US; Imprint; Springer, Boston, MA, 1960, pp. 175–189.
- [73]Baek, C. G., Kim, M., Kwon, O. H., Choi, H. W., ve Yang, Y. S., "Formation of Ba₂NaNb₅O₁₅ Crystal and Crystallization Kinetics in BaO–Na₂O–Nb₂O₅–SiO₂–B₂O₃ Glass," *Crystal Growth & Design*, Vol. 17, No. 11, 2017, pp. 5684–5690.
- [74]Arora, A., Shaaban, E. R., Singh, K., ve Pandey, O. P., "Non-isothermal crystallization kinetics of ZnO–BaO–B₂O₃–SiO₂ glass," *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 354, No. 33, 2008, pp. 3944–3951.
- [75]Ghasemzadeh, M., Nemati, A., Nozad, A., Hamnabrad, Z., ve Baghshahi, S., "Crystallization kinetics of glass-ceramics by differential thermal analysis," *Ceramics Silikaty*, Vol. 55, No. 2, 2011, pp. 188–194.
- [76]*Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, 2000.
- [77]Foroughi, P. ve Cheng, Z., "Understanding the morphological variation in the formation of B₄C via carbothermal reduction reaction," *Ceramics International*, Vol. 42, No. 14, 2016, pp. 15189–15198
- [78]Watts, J. L., Talbot, P. C., Alarco, J. A., ve Mackinnon, I. D.R., "Morphology control in high yield boron carbide," *Ceramics International*, Vol. 43, No. 2, 2017, pp. 2650–2657.
- [79]Bhushan, B., "Modern Tribology Handbook, Two Volume Set," 2000.
- [80]Ata, O. N., Çolak, S., Çopur, M., ve Çelik, C., "Determination of the Optimum Conditions for Boric Acid Extraction with Carbon Dioxide Gas in Aqueous Media from Colemanite Containing Arsenic," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 39, No. 2, 2000, pp. 488–493.
- [81]Xie, K. Y., Domnich, V., Farbaniec, L., Chen, B., Kuwelkar, K., vd., "Microstructural characterization of boron-rich boron carbide," *Acta Materialia*, Vol. 136, 2017, pp. 202–214.
- [82]Ungár, T., "Microstructural parameters from X-ray diffraction peak broadening," *Scripta Materialia*, Vol. 51, No. 8, 2004, pp. 777–781.
- [83]Li, X., Lei, M., Gao, S., Nie, D., Liu, K., vd., "Thermodynamic investigation and reaction mechanism of B₄C synthesis based on carbothermal reduction," *International Journal of Applied Ceramic Technology*, Vol. 17, No. 3, 2020, pp. 1079–1087.

- [84]Xin, F., Jun, J., Chao, L., Zhi-Yang, Y., Lea, S., vd., "Re-entrant-Groove-Assisted VLS Growth of Boron Carbide Five-Fold Twinned Nanowires," *Chinese Physics Letters*, Vol. 26, No. 8, 2009, p. 86110.
- [85]Avcioglu, S., Kaya, F., ve Kaya, C., "Effect of elemental nano boron on the transformation and morphology of boron carbide (B_4C) powders synthesized from polymeric precursors," *Ceramics International*, Vol. 46, No. 11, 2020, pp. 17938–17950.
- [86]Foroughi, P. ve Cheng, Z., "From Micron-Sized Particles to Nanoparticles and Nanobelts: Structural Non-Uniformity in the Synthesis of Boron Carbide by Carbothermal Reductionreaction," *Advances in ceramic armor XI. A collection of papers presented at the 39th International Conference on Advanced Ceramics and Composites, January 25-30, 2015, Daytona Beach, Florida*, edited by J. C. LaSalvia, J. Wang and S. Kiriara, Wiley, Hoboken, New Jersey, 2016, pp. 51–62.
- [87]Li, J., Tilbury, C. J., Kim, S. H., ve Doherty, M. F., "A design aid for crystal growth engineering," *Progress in Materials Science*, Vol. 82, 2016, pp. 1–38.
- [88]Vajtai, R., *Springer Handbook of Nanomaterials*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013.
- [89]Artemev, S., "Investigation of mechanisms of the crystal growth process (Kossel model)," *Technology audit and production reserves*, Vol. 3, 3(41), 2018, pp. 4–10.
- [90]Uwaha, M., "Growth Kinetics," *Handbook of crystal growth. Volume 1, Fundamentals*, edited by T. Nishinaga, Elsevier, Amsterdam, 2015, pp. 359–399.
- [91]Lovette, M. A., Browning, A. R., Griffin, D. W., Sizemore, J. P., Snyder, R. C., vd., "Crystal Shape Engineering," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 47, No. 24, 2008, pp. 9812–9833.
- [92]Rubbo, M., "Basic concepts in crystal growth," *Crystal Research and Technology*, Vol. 48, No. 10, 2013, pp. 676–705.
- [93]Dandekar, P., Kuvadia, Z. B., ve Doherty, M. F., "Engineering Crystal Morphology," *Annual Review of Materials Research*, Vol. 43, No. 1, 2013, pp. 359–386.
- [94]Lee, A. Y., Erdemir, D., ve Myerson, A. S., "Crystals and Crystal Growth," *Handbook of industrial crystallization*, edited by A. S. Myerson, D. Erdemir and A. Y. Lee, Cambridge University Press, Cambridge, New York, NY, 2019, pp. 32–75.
- [95]Fu, X. ve Yuan, J., "Cyclic twinning and internal defects of boron-rich nanowires revealed by three-dimensional electron diffraction mapping," *Nanoscale*, Vol. 5, No. 19, 2013, pp. 9067–9072.
- [96]Fu, X., Jiang, J., Liu, C., ve Yuan, J., "Fivefold twinned boron carbide nanowires," *Nanotechnology*, Vol. 20, No. 36, 2009, p. 365707.

- [97] Meng, F., Morin, S. A., ve Jin, S., "Growth of Nanomaterials by Screw Dislocation," *Springer Handbook of Nanomaterials*, edited by R. Vajtai, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013, pp. 639–664.
- [98] Yang, F., Wang, M., Zhang, D., Yang, J., Zheng, M., vd., "Chirality Pure Carbon Nanotubes: Growth, Sorting, and Characterization," *Chemical Reviews*, Vol. 120, No. 5, 2020, pp. 2693–2758.
- [99] Hamilton, D. R. ve Seidensticker, R. G., "Propagation Mechanism of Germanium Dendrites," *Journal of Applied Physics*, Vol. 31, No. 7, 1960, pp. 1165–1168.
- [100] Chen, G. Y. ve Lan, C. W., "On the growth orientation of twin-related faceted dendrites," *Scripta Materialia*, Vol. 125, 2016, pp. 54–57.
- [101] Chen, G. Y., Lin, H. K., ve Lan, C. W., "Phase-field modeling of twin-related faceted dendrite growth of silicon," *Acta Materialia*, Vol. 115, 2016, pp. 324–332.
- [102] Velamakanni, A., Ganesh, K. J., Zhu, Y., Ferreira, P. J., ve Ruoff, R. S., "Catalyst-Free Synthesis and Characterization of Metastable Boron Carbide Nanowires," *Advanced Functional Materials*, Vol. 19, No. 24, 2009, pp. 3926–3933.
- [103] C26 Committee, "Specification for Nuclear-Grade Boron Carbide Powder," ASTM International, West Conshohocken, PA.
- [104] Rodrigues, D. D. ve Broughton, J. G., "Silane surface modification of boron carbide in epoxy composites," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Vol. 46, 2013, pp. 62–73.
- [105] Chee, C. Y., Song, N. L., Abdullah, L. C., Choong, T. S. Y., Ibrahim, A., vd., "Characterization of Mechanical Properties: Low-Density Polyethylene Nanocomposite Using Nanoalumina Particle as Filler," *Journal of Nanomaterials*, Vol. 2012, 2012, pp. 1–6.
- [106] Rong, M. Z., Zhang, M. Q., ve Ruan, W. H., "Surface modification of nanoscale fillers for improving properties of polymer nanocomposites: a review," *Materials Science and Technology*, Vol. 22, No. 7, 2006, pp. 787–796.
- [107] Yasin, T. ve Khan, M. N., "High density polyethylene/boron carbide composites for neutron shielding," *e-Polymers*, Vol. 8, No. 1, 2008.
- [108] Gaska, K., Xu, X., Gubanski, S., ve Kádár, R., "Electrical, Mechanical, and Thermal Properties of LDPE Graphene Nanoplatelets Composites Produced by Means of Melt Extrusion Process," *Polymers*, Vol. 9, No. 1, 2017.
- [109] Harrison, C., Burgett, E., Hertel, N., Grulke, E., ve El-Genk, M. S., "Polyethylene/Boron Composites for Radiation Shielding Applications," *AIP Conference Proceedings*, 008, Albuquerque (New Mexico), 10–14 February 2008, AIP, 10 Feb 2008, pp. 484–491.

- [110] Uddin, Z., Yasin, T., Shafiq, M., Raza, A., ve Zahur, A., "On the physical, chemical, and neutron shielding properties of polyethylene/boron carbide composites," *Radiation Physics and Chemistry*, Vol. 166, 2020, p. 108450.
- [111] Elhrari, W., "The Influence of LDPE Content on the Mechanical Properties of HDPE/LDPE Blends," *Research & Development in Material Science*, Vol. 7, No. 5, 2018.
- [112] Celli, M., Grazzi, F., ve Zoppi, M., "A new ceramic material for shielding pulsed neutron scattering instruments," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, Vol. 565, No. 2, 2006, pp. 861–863.
- [113] Azman, N. Z. N., Siddiqui, S. A., ve Low, I. M., "Characterisation of micro-sized and nano-sized tungsten oxide-epoxy composites for radiation shielding of diagnostic X-rays," *Materials science & engineering. C, Materials for biological applications*, Vol. 33, No. 8, 2013, pp. 4952–4957.
- [114] Schrempp-Koops, L., "Size Effects on the Efficiency of Neutron Shielding in Nanocomposites — A Full-Range Analysis," *International Journal of Nanoscience*, Vol. 12, No. 03, 2013, p. 1350015.
- [115] Malkapur, S. M. ve Narasimhan, M. C., "10- Virgin and waste polymer incorporated concrete mixes for enhanced neutron radiation shielding characteristics," *Use of recycled plastics in eco-efficient concrete*, edited by F. P. Torgal, J. M. Khatib, F. Colangelo ve R. Tuladhar, Woodhead Publishing, Oxford, 2018, pp. 215–247.

İletişim Bilgisi: sunaavcioglu@gmail.com

Projeler

1. TÜBİTAK 1003 Öncelikli Alanlar Ar-Ge Projeleri Destekleme Programı (Bor Araştırmaları): 216M145-Nükleer Tıp Tesislerinde Yapısal ve Kişisel Radyasyon Kalkanlama Malzemesi Olarak Kullanılabilecek Bor Karbür Takviyeli Hafif ve Esnek Polimer Nanokompozitlerin Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu, Projedeki Görevi: Bursiyer, Proje Yürütücüsü: Prof. Dr. Figen KAYA (Yıldız Teknik Üniversitesi)

2. Yıldız Teknik Üniversitesi-BAP: FDK-2017-3138, Mezoparoz Nano Yapıların Üretimi ve Karakterizasyonu, Projedeki Görevi: Araştırmacı, Proje Yürütücüsü: Prof. Dr. Figen KAYA

Uluslararası Kitap Bölümü

1. Suna AVCIOĞLU, Merve BULDU, Figen KAYA ve Cengiz KAYA, "Synthesis of Nuclear Grade Nano Boron Carbide Powders and Its Application in LDPE Matrix Composites for Neutron Shielding" Composite Materials: Manufacturing, Properties and Applications, 2020, Elsevier (Basım aşamasında)

Uluslararası Makale

1. Suna AVCIOĞLU, Merve BULDU, Figen KAYA, Cem Bülent ÜSTÜNDAĞ, Erol KAM, Yusuf Ziya MENCELOĞLU, Hayri Yılmaz KAPTAN, Cengiz KAYA, "Processing and properties of boron carbide (B₄C) reinforced LDPE composites for radiation shielding" Ceramics International, 46(1), 2019, 343-352 (SCI/Q1)

2. Suna AVCIOĞLU, Figen KAYA, Cengiz KAYA, "Non-catalytic synthesis of boron carbide (B₄C) nano structures with various morphologies by sol-gel process", Materials Letters, 249, 2019, 201-205 (SCI/Q1)

3. Suna AVCIOĞLU, Figen KAYA, Cengiz KAYA, "Effect of elemental nano boron on the transformation and morphology of boron carbide (B₄C) powders synthesized from polymeric precursors" Ceramics International, 46 (11), 2020, 17938-17950 (SCI/Q1)

4. Suna AVCIOĞLU, Figen KAYA, Cengiz KAYA, "Morphological Evolution of Boron Carbide Particles: Non-catalytic Synthesis of B₄C Fibers via Sol-Gel Technique" (Değerlendirme Aşamasında)

Konferans Bildirileri

1. Cengiz KAYA, Suna AVCIOĞLU, Figen KAYA, "Processing and Properties of Novel Nano Boron Carbide (B₄C) Structures" International Conference on Advanced Materials Research and Manufacturing Technologies (AMRMT 2018), 11-13 Ağustos 2018, Şanghay/Çin.

2. Suna AVCIOĞLU, Figen KAYA, Cengiz KAYA, "Synthesis of High Purity Boron Carbide Powders via Sol-Gel Method", 19th International Metallurgy and Materials Congress (IMMC 2018), 25-27 Ekim 2018, İstanbul/Türkiye

3. Suna AVCIOĞLU, Figen KAYA ve Cengiz KAYA, "Low Temperature Synthesis of B₄C: Influence of Citric acid Addition" The International Conference on Materials Science, Mechanical and Automotive Engineerings and Technology (IMSMATEC'18), 10-12 Nisan 2018, Çeşme/İzmir.

4. Cengiz KAYA, Suna AVCIOĞLU, Figen KAYA, "Low Temperature Synthesis and Characterization of High Purity Nano Boron Carbide (B₄C) Structures" IV. Uluslararası Seramik, Cam, Emaye, Sır ve Boya Kongresi (SERES'18), 10-12 Ekim 2018, Eskişehir/Türkiye.

5. Figen KAYA, Suna AVCIOĞLU, Cengiz KAYA, "Tailoring the Morphology and Composition of Sol-Gel Synthesized Boron Carbide (B₄C) Powders by Controlling the Gel Network", IV. Uluslararası Seramik, Cam, Emaye, Sır ve Boya Kongresi (SERES'18), 10-12 Ekim 2018, Eskişehir/Türkiye.

6. Cengiz KAYA, Suna AVCIOĞLU, Figen KAYA, "Novel Boron Carbide (B₄C) Structures with Controlled Morphology for Shielding Applications" Collaborative Conference on Materials Research (CCMR), 25-29 Haziran 2018, Seul/Güney Kore.

7. Suna AVCIOĞLU, Figen KAYA, Cengiz KAYA, "Optimization of Sol-Gel Synthesized Preceramic Polymer Precursors for Fabrication of High Purity Boron Carbide (B₄C)

Powders”, Uluslararası Bor Sempozyumu (BORON2019), 17-19 Nisan 2019, Nevşehir/Türkiye.

8. Cengiz KAYA, Suna AVCIOĞLU, Merve BULDU, Figen KAYA, Cem Bülent ÜSTÜNDAĞ, Erol KAM, Yusuf Z. MENCELOĞLU, “Processing and Properties of New Generation Radiation Shielding Nano Composites”, Collaborative Conference on Materials Research (CCMR 2019), 03-07 Haziran 2019, South Korea.

9. Cengiz KAYA, Suna AVCIOĞLU, Merve BULDU, Yusuf Z. MENCELOĞLU, Cem B. ÜSTÜNDAĞ, Erol KAM, H. Yılmaz KAPTAN ve Figen KAYA, “Nano Boron Carbide (B_4C) “Reinforced Polymer Matrix Composites for Shielding and Engineering Applications: Issues and Challenges”, The International Conference on Traditional and Advanced Ceramics (ICTA 2019), 28-29 Ağustos 2019, Bangkok/Thailand.

10. Cengiz KAYA, Merve BULDU, Yusuf MENCELOGLU, Figen KAYA and Suna AVCIOĞLU, “Processing of Surface Modified Nano Boron Carbide (B_4C) Containing Flexible Composites as Shielding Materials Flexible Composites as Shielding Materials”, The 2nd International Conference on Material Strength and Applied Mechanics (MSAM 2019) 27-30 Mayıs 2019, Kiev/Ukrayna.

11. Cengiz KAYA, Suna AVCIOĞLU, Merve BULDU, Figen KAYA, Cem B. ÜSTÜNDAĞ, Erol KAM ve Yusuf Z. MENCELOGLU, “Processing of nano boron carbide reinforced flexible polymer composites with improved shielding properties”, 6th Global Conference on Polymer and Composite Materials (PCM 2019) 8-11 Haziran 2019, Bangkok/ Tayland.

12. Figen KAYA, Suna AVCIOĞLU, Merve BULDU, Cem Bülent ÜSTÜNDAĞ, Hayri Yılmaz KAPTAN ve Cengiz KAYA, “Sustainable Production of Nuclear Grade Boron Carbide (B_4C) Powders and its Application as Radiation Shielding, Türk Fizik Derneği 35. Uluslararası Fizik Kongresi, 4-9 Eylül 2019, Bodrum/Türkiye.

13. Suna AVCIOĞLU, Figen KAYA, Cengiz KAYA “Fabrication of nuclear grade boron carbide (B_4C) powders by modified sol-gel technique” International Materials Technologies and Metallurgy Conference (MTM 2019) 31 Ekim-01 Kasım 2019, İstanbul/Türkiye.

14. Suna AVCIOĞLU, Figen KAYA, Cengiz KAYA “Fabrication of Boron Carbide (B_4C) Nanofibers via Sol-Gel Technique” International Workshop on Advanced Materials (IWAM) Şubat 23-25, 2020 Dubai/Birleşik Arap Emirlikleri

Ödüller

1. Suna AVCIOĞLU, Figen KAYA, Cengiz KAYA ve Gülcan ÇORAPCIOĞLU, MİKRO DÜNYA FOTOĞRAF YARIŞMASI 3.lük ödülü, BOR KARBÜRÜN DÜZENİ isimli HR-SEM görüntüsü. IV. Uluslararası Seramik, Cam, Emaye, Sır ve Boya Kongresi (SERES'18), 10-12 Ekim 2018

