

**T.C.
NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BOR KARBÜRÜN KARAKTERİZASYONU VE NANO B₄C
PARTİKÜLÜ ÜRETİMİ**

**Tezi Hazırlayan
Barış GÜNAY**

**Tezin Danışmanı
Prof. Dr. Bülent KURT**

**Metalurji Ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

**Ağustos 2017
NEVŞEHİR**

**T.C.
NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BOR KARBÜRÜN KARAKTERİZASYONU VE NANO B₄C
PARTİKÜLÜ ÜRETİMİ**

**Tezi Hazırlayan
Barış GÜNAY**

**Tezin Danışmanı
Prof. Dr. Bülent KURT**

**Metalurji Ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

**Ağustos 2017
NEVŞEHİR**

KABUL VE ONAY SAYFASI

Prof. Dr. Bülent KURT danışmanlığında **Barış GÜNAY** tarafından hazırlanan "**Bor Karbürün Karakterizasyonu ve Nano B₄C Partikülü Üretimi**" başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

../../2017

JÜRİ

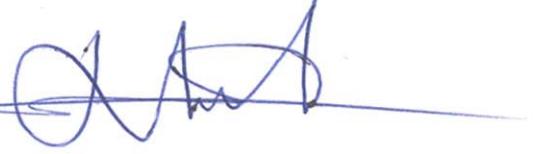
Başkan : Doç. Dr. Bilal DEMİREL



Üye : Prof. Dr. Bülent KURT



Üye : Yrd. Doç Dr. Cemal ÇARBOĞA



ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun **8/8/2017**...tarih ve **36-271**... sayılı kararı ile onaylanmıştır.



TEZ BİLDİRİM SAYFASI

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada yer alan bütün bilgilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu ve bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.



(İmza)

BARIŞ GÜNAY

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim ve tez çalışmam boyunca bana vermiş olduğu katkılarından ve her türlü desteğinden dolayı tez danışman hocam Prof. Dr. Bülent KURT'a, Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Öğretim Üyesi Yrd. Doç. Dr. Cemal ÇARBOĞA'ya, Araştırma Görevlisi Serkan DAL'a ve Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliğinin tüm öğretim üyelerine teşekkürü bir borç bilirim.

Deneysel çalışmalarım esnasında yardımını esirgemeyen Bartın Üniversitesi Öğretim Üyesi Yrd. Doç. Dr. Ali YARAŞ'a ve Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi çalışanlarına teşekkür ederim.

Yüksek Lisans Tez çalışmam kapsamında TÜBİTAK 0844.STZ.2014 nolu SANTEZ Projesiyle burs ve araştırma desteği sağlayan Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı ve TÜBİTAK'a desteklerinden ötürü teşekkür ederim.

Son olarak, eğitim öğretim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen aileme çok teşekkür ediyorum.

BOR KARBÜRÜN KARAKTERİZASYONU VE NANO B₄C PARTİKÜLÜ ÜRETİMİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Barış GÜNAY

NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AĞUSTOS 2017

ÖZET

Bu çalışmada, BOROPTİK Mühendislik Ar-Ge İmalat ve Ticaret A.Ş tarafından yaklaşık 10-20 Mikron aralığında elektrik ark yöntemi kullanılarak üretimi gerçekleştirilen bor karbür (B₄C) tozu partiküllerinin karakterizasyonu yapılmıştır. Karakterizasyon işleminde titrasyon yöntemi kullanılarak bor oranı tespiti ve karbon analizörü ile de karbon oranı tespit edilmiştir. Yine partikül boyut analizi fabrika bünyesinde mevcut olan lazer difrakometre yöntemi kullanılarak ve aynı zamanda SEM mikroskobu yöntemiyle yapılmıştır. Tez çalışması kapsamında karakterizasyonu yapılan mikron boyutlu B₄C partikülleri gezegen tipi bilyeli öğütücü kullanılarak çeşitli parametrelerde nano boyuta indirgenmeye çalışılmıştır. Bu kapsamda, mikron boyuttaki bor karbür tozları 1/5 ve 1/10 oranlarında WC bilye kullanılarak 12, 24, 36 ve 48 saatlik süreler kullanılarak 650 devir/dakikada öğütülme işlemine tabi tutulmuştur. Her bir parametrede öğütülen toz partikülleri nano boyut tespiti amacıyla SEM analizine tabi tutulmuş ve sonuçlar tartışılmıştır.

Anahtar kelimeler: B₄C, Nano, Karakterizasyon

Tez danışmanı: Prof. Dr. Bülent KURT

Sayfa adedi: 75

**CHARACTERIZATION OF BORON CARBIDE AND NANO B₄C PARTICLE
PRODUCTION**

(M. Sc. Thesis)

Barış GÜNAY

NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

August 2017

ABSTRACT

In this study, Characterization of boron carbide (B₄C) dust particles produced by BOROPTİK Engineering R & D Manufacturing and Trade Inc. using electric arc method in the range of about 10-20 microns. In the characterization process, the boron ratio was determined by titration method and carbon ratio was determined by carbon analyzer. Again, particle size analysis was carried out using the factory's existing laser diffractometer and SEM microscopy at the same time. In the thesis study, micron sized B₄C particles characterized by planet type ball mill were tried to be reduced to nano size in various parameters. In this context, boron carbide powders in micron size were subjected to grinding at 650 rpm using 12, 24, 36 and 48 hour periods using WC balls at 1/5 and 1/10 (Powder/ball) ratios. The dust particles grinded in each parameter were subjected to SEM analysis for nanoscale determination and the results were discussed.

Keywords: B₄C, Nano, Characterization

Thesis Supervisor: Prof. Dr. Bülent KURT

Page Number: 75

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY SAYFASI	i
TEZ BİLDİRİM SAYFASI	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLOLAR LİSTESİ	x
ŞEKİLLER LİSTESİ	xi
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	3
LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	3

2.1.	Bor Elementi	3
2.2.	Bor Elementinin Fiziksel-Kimyasal Özellikleri Ve Atomik Yapısı	4
2.3.2.	Bor Elementinin Türkiye'deki Rezervleri	10
2.4.	Bor Elementinin Kullanım Alanları.....	12
2.5.	Bor Karbür.....	18
2.6.	Bor Karbür'ün Fiziksel Ve Kimyasal Özellikleri	20
2.6.1.	Sertlik.....	20
2.6.2.	Aşınma Direnci	20
2.6.3.	Elektriksel Direnç	20
2.6.4.	Mekanik Özellikler	20
2.6.5.	Yoğunluk	21
2.6.6.	Kimyasal Özellikler	22
2.7.	B ₄ C Üretim Yöntemleri.....	23
2.7.1.	Karbotermal İndirgeme Yöntemiyle Bor Karbür Üretimi.....	23
2.7.2.	Kimyasal Buhar Çöktürme Yöntemiyle Bor Karbür Üretimi	23
2.7.3.	Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Yöntemiyle Bor Karbür Üretimi.....	24
2.7.4.	Sol-Jel Yöntemiyle Bor Karbür Üretimi	25
2.7.5.	Yardımcı İndirgeme (Co-Reduction) Yöntemiyle Bor Karbür Üretimi.....	26
2.8.	Bor Karbür Kullanım Alanları	26
2.9.	Bor Karbür Karakterizasyonu	28

2.10.	Nano Bor Karbür Üretim Yöntemleri.....	34
2.10.1.	Karbotermal Reaksiyon Yöntemiyle Bor Karbür Üretimi	35
2.10.2.	Yüksek Enerjili Mekanik Öğütme Sistemiyle Nano Boyutta Bor Karbür Üretimi	36
BÖLÜM 3		39
DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....		39
3.1.	Giriş	39
3.2.	Bor Karbür Üretimi ve Öğütme	39
3.3.	Mikron Boyutlu B ₄ C Üretimi Sonrası Gerçekleştirilen Karakterizasyon İşlemleri	41
3.3.1.	Bor Oranının Tespiti	41
3.3.2.	% Karbon Oranının Tespiti	42
3.3.3.	SEM Analizi	43
3.3.4.	XRD Analizi.....	44
3.4.	Nano B ₄ C Üretimi.....	44
BÖLÜM 4		46
DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA		46

4.1. Giriş	46
4.2. B ₄ C'nin Karakterizasyonu.....	46
4.3. Nano B ₄ C Üretimi.....	52
4.3.1. 12 Saat Süre ve 1/5 ve 1/10 (Toz/Bilye) Oranında Yapılan Üretim Sonuçları... 52	
4.3.2. 24 Saat Süre ve 1/5 ve 1/10 (Toz/Bilye) Oranında Yapılan Üretim Sonuçları 56	
4.3.3. 36 Saat Süre ve 1/5 ve 1/10 (Toz/Bilye) Oranında Yapılan Üretim Sonuçları 59	
4.3.4. 48 Saat Süre ve 1/5 ve 1/10 (Toz/Bilye) Oranında Yapılan Üretim Sonuçları 63	
4.3.5. Nano Öğütme EDS Analiz Sonuçları	67
4.4. Genel Değerlendirme ve Sonuç	69
KAYNAKLAR.....	71
ÖZGEÇMİŞ	75

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 2.1.	Bor ve bazı bileşiklerinin sertlikleri [14].....	5
Tablo 2.2.	Bor Elementinin Fiziksel Özellikleri [12]	5
Tablo 2.3.	Bor Elementinin Kimyasal Özellikleri [12].....	6
Tablo 2.4.	Bor Elementinin Atomik Yapısı [12].....	7
Tablo 2.5.	Borun kristal şekilleri ve parametreleri [14]	7
Tablo 2.6.	Dünya Bor Rezervlerinin Dağılımı [15]	10
Tablo 2.7.	Mineral bazında rezerv miktarları (2015) [18].....	11
Tablo 2.8.	2009 yılı Türkiye bor rezervlerinin maden sahalarına göre dağılımı [1]....	11
Tablo 2.9.	Dünya bor tüketiminin sektörel dağılımı [21]	13
Tablo 2.10.	Bor karbürün mekanik özellik değerleri [26]	21
Tablo 2.11.	Bor karbürün özellikleri [3]	22
Tablo 3.1.	Nano B ₄ C Öğütme Parametreleri	45
Tablo 4.1.	Mikron Boyutlu B ₄ C Tozunun Titrasyon İşlemi Sonrası % Bor Oranları .	52

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	a)Elementel borun görünüşü b) Bor'un kristal yapısı [3]	6
Şekil 2.2.	2014 Yılında Dünya Bor Üretimini Bölgelere Göre Dağılımı [16]	9
Şekil 2.4.	Bor karbürün yapısı [27].....	19
Şekil 2.5.	Bragg Kanunu.....	30
Şekil 2.6.	Numune parametreleri: a) küre b) pul c) yuvarlak düzensiz d) düzensiz ...	33
Şekil 2.7.	Gezegen bilyalı değirmenin şematik gösterimi [6].	37
Şekil 2.8.	Yüksek enerjili mekanik öğütmede gerçekleşen farklı darbe mekanizmaları [33]	37
Şekil 2.9.	12 ile 144 saat arası öğütülmüş B ₄ C tozlarını partikül boyut dağılımı [6]..	38
Şekil 3.1.	Bor Kabür (B ₄ C) Üretimini Yapıldığı 500 kg Şarj Kapasiteli Ark Ocağı	40
Şekil 3.3.	Jetmil Öğütme Sistemi ve elde edilen tozlar	41
Şekil 3.4.	Titrasyon İşlemi.....	41
Şekil 3.5.	Karbon Analizörü.....	43
Şekil 3.6.	TESCAN MAIA3 XMU model SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu)	43
Şekil 3.7.	RIGAKU MINIFLEX 600 model XRD cihazı	44
Şekil 3.8.	Fritsch Pulverisette marka bilyalı öğütücü ve Öğütme Haznesi	45
Şekil 4.1.	Mikron Boyuttaki B ₄ C Tozunun SEM Fotoğrafı (Üretim 1).....	47
Şekil 4.2.	Mikron Boyuttaki B ₄ C Tozunun SEM Fotoğrafı (Üretim 2).....	47
Şekil 4.3.	B ₄ C Tozunun SEM Fotoğrafı (CUI,2014).....	48

Şekil 4.4. XRD Sonucu (Üretim 1)	48
Şekil 4.5. XRD Sonucu (Üretim 2)	49
Şekil 4.6. XRD Sonucu (Üretim 3)	49
Şekil 4.7. XRD Sonucu (Üretim 4)	50
Şekil 4.8. XRD Sonucu (Üretim 5)	50
Şekil 4.9. Titrasyon İşlemi.....	51
Şekil 4.10. 12 Saat Süre ve 1/5 Toz/Bilye Oranı Kullanılarak Öğütülen Toz Numunenin SEM Fotoğrafi	54
Şekil 4.11. 12 Saat Süre ve 1/10 (Toz/Bilye) Oranı Kullanılarak Öğütülen Toz Numunenin SEM Fotoğrafi	56
Şekil 4.12. 24 Saat Süre ve 1/5 (Toz/Bilye) Oranı Kullanılarak Öğütülen Toz Numunenin SEM Fotoğrafi	57
Şekil 4.13. 24 Saat Süre ve 1/10 (Toz/Bilye) Oranı Kullanılarak Öğütülen Toz Numunenin SEM Fotoğrafi	59
Şekil 4.14. 36 Saat Süre ve 1/5 (Toz/Bilye) Oranı Kullanılarak Öğütülen Toz Numunenin SEM Fotoğrafi	61
Şekil 4.15. 36 Saat Süre ve 1/10 (Toz/Bilye) Oranı Kullanılarak Öğütülen Toz Numunenin SEM Fotoğrafi	63
Şekil 4.16. 48 Saat Süre ve 1/5 (Toz/Bilye) Oranı Kullanılarak Öğütülen Toz Numunenin SEM Fotoğrafi	65
Şekil 4.17. 48 Saat Süre ve 1/10 (Toz/Bilye) Oranı Kullanılarak Öğütülen Toz Numunenin SEM Fotoğrafi	66
Şekil 4.18. Nano Partikül EDS Analiz Sonucu	67

Şekil 4.19. Nano Partikül EDS Analiz Sonucu	68
Şekil 4.20. Nano Partikül EDS Analiz Sonucu	69

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Toplumların kalkınması, yer altı zenginlikleri ve bu zenginlikleri kullanım oranına ve bu zenginlikleri kullanarak ürettikleri ürün çeşitliliğine bağlı olarak doğrusallık göstermektedir. Dolayısıyla ülkemiz için önem arz eden zenginlik olan bor madenlerinden azami derecede yararlanmak son derece önemlidir [1]. Bazen ülkeler, sahip oldukları doğal zenginliklerinden dolayı potansiyel olarak avantajlı durumdadırlar [2]. Bu açıdan Bor mineralleri Türkiye'nin coğrafi konumu kadar büyük bir öneme sahiptir ve de stratejik bir madendir [3]. Dünyanın en önemli bor üreticileri; Eti Maden İşletmeleri (Türkiye) ile Rio Tinto (ABD)' dur. Bu iki kurum dünya bor üretiminin % 70'ini karşılamaktadır [4].

Bor elementinin en önemli bileşiği olan bor karbür (B_4C), elmas ve kübik bor nitrürden sonra en sert üçüncü malzemedir. B_4C , sahip olduğu 9.36 Mosh sertliği, 2350 °C ergime sıcaklığı ve 2.51 g/cm^3 yoğunluğuyla nötron absorblama, yarı iletken teknolojisi, düşük ısıl iletkenlik, yüksek aşındırma kabiliyeti, asit ve alkalilerle reaksiyona girmeme gibi birçok üstün özelliğe sahiptir [5]. B_4C üretim yöntemleri olarak öne çıkanlar elektrik ark, sol jel, kimyasal buhar biriktirme, karbotermal indirgeme, kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) ve mekanik alaşımlama yöntemleri verilebilir. Bu yöntemlerin avantajları olduğu gibi ayrıca dezavantajları da vardır. Bu dezavantajlardan en önemlisi ise yüksek enerji gereksinimidir [1]. Ayrıca, bor karbürün kırılmaya karşı hassasiyeti, yüksek ergime sıcaklığı ve güçlü kovalent bağlarından dolayı sinterlenmesindeki zorluklar üretimde dezavantaj olarak karşımıza çıkmaktadır [6].

Son yıllarda, nano boyutlu malzemeler üzerine yapılan çalışmalar başlı başına önemli bir alan olma yolunda büyük bir mesafe kat etmiştir. Boyutları 100 nm ve aşağısında bulunan tozlar olarak tanımlan nano partiküller, nano boyutlu malzemelerin dolayısıyla nano teknolojinin temelini oluşturmaktadır. Bu nano partiküller, diğer ticari malzemelerden genel olarak farklı ve üstün kabul gören özellikler sergilemektedir. Nano partikül özelliklerinin cazibesinin bilinen nedenleri, elektronik yapısının boyut bağımlılığı, kuantum boyut etkileri, yüksek yüzey/hacim oranı ve yüzey atomlarının

benzersiz karakterleri olarak ön plana çıkmaktadır [7]. Nano malzemeler, sahip olduğu yüksek alan-hacim oranından dolayı yeni uygulamalara yelken açmaktadır. Örnek verecek olursak silisyum makro seviyede yalıtkan durumdadır ama nano seviyede iletkenidir. Altın, makro ve mikro seviyede kimyasallara ve ortam şartlarına karşı pasif özellik sergilerken nano seviyede çok aktif bir elementtir. Nano malzemeleri araştıran ve geliştiren bir bilim dalı olan nano teknoloji, malzemelerin bu olağandışı özelliklerini kullanarak yeni malzeme, sistem ve cihaz geliştiren bir alanıdır. Nano teknoloji, ya imalat yöntemleri kullanılarak geliştirilen nano malzemelerin farklı özelliklerini kullanır, ya da büyük ölçekli malzemelerin içyapılarını atom düzeyinde, denetimli bir şekilde değiştirip ve bu sayede onlara olağandışı özellikler kazandırır [8]. Bu amaçla, Niihara and Kusunose Al_2O_3 / BN nanokompozit üretimi gerçekleştirmişlerdir [9]. Yine son zamanlarda yapılan bir lisansüstü çalışmada nano B_4C takviyeli Al kompozit üretimi gerçekleştirilmiştir [10].

Yapılan TEZ çalışmasının konusu olan B_4C partikülünün karakterizasyonu ve nano B_4C partikül üretimi için BOROPTİK Mühendislik, Ar-Ge, İmalat ve Ticaret A.Ş. firması tarafından üretilen 10-20 mikron boyutlu B_4C tozu kullanılmıştır. Karakterizasyon işleminde titrasyon yöntemi kullanılarak bor oranı tespiti ve karbon analizörü ile de karbon oranı tespit edilmiştir. Yine partikül boyut analizi fabrika bünyesinde mevcut olan lazer difraktometre yöntemi kullanılarak ve aynı zamanda SEM mikroskobu yöntemiyle yapılmıştır. Tez çalışması kapsamında karakterizasyonu yapılan mikron boyutlu B_4C partikülleri gezegen tipi bilyeli öğütücü kullanılarak çeşitli parametrelerde nano boyuta indirgenmeye çalışılmıştır. Bu kapsamda, mikron boyuttaki bor karbür tozları 1/5 ve 1/10 oranlarında WC bilye kullanılarak 12, 24, 36 ve 48 saatlik süreler kullanılarak 650 devir/dakikada öğütülme işlemine tabi tutulmuştur. Her bir parametrede öğütülen toz partikülleri nano boyut tespiti için SEM analizine tabi tutulmuş ve sonuçlar tartışılmıştır.

BÖLÜM 2

LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1 Bor Elementi

Bor ve türevleri dünyada uzun yıllardır kullanılmaktadır. Tarihçesine baktığımızda, Bor tuzlarının 4 bin sene öncesinde ilk defa Tibet'te kullanıldığı, Babillerde kıymetli eşyaların ergitilmesinde, Mısırlılarda mumyalama işleminde, Yunan ve Romalılar da ise yere serpilerek arena temizliği için kullanıldığı belirlenmiştir. 875 yılında ise, Araplar ilk kez bor tuzlarından ilaç yapmışlardır. Modern Bor Endüstrisi, 13. yy' da Marco Polo tarafından Tibet' ten Avrupa'ya getirilmesiyle başlamıştır. 1771 yılında, İtalya'nın Tuscani yerleşkesinde sıcak sularında Sassolit bulunduğu anlaşılmıştır. 1830 yılında ise İtalya'da borik asit üretimi başlamıştır. Ülkemizde ise ilk işletmenin 1861 yılında çıkartılan Maadin Nizannamesi dayanarak 1865 yılında bir Fransız şirketine 20 senelik işletme ayrıcalığı verilmesiyle başladığı belirtilmiştir. Borun saf elementi ilk defa, 1808 yılında Fransız kimyacı J.L. Gay-Lussac ve Baron L.J. Thenard ile İngiliz kimyacı H. Davy tarafından elde edilmiştir. Bor, dünyada yaygın olarak bulunan 51. elementtir. Bor doğada hiçbir zaman serbest halde bulunmamakla birlikte doğada yaklaşık 230 çeşit bor minerali var olduğu bilinmektedir [11].

Borun kimyasal özellikleri morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Mikron boyutundaki amorf bor kolaylıkla veya bazen şiddetli olarak reaksiyona uğrarken kristalin bor kolay reaksiyon vermez [12]. Kimyasal olarak bir ametal olan Kristal Bor, olağan sıcaklıklarda su, hava ve hidroklorik/hidroflorik asitler ile soy davranış göstermekte olup, sadece yüksek konsantrasyonlu nitrik asit ile sıcak ortamda Borik Asit'e dönüşebilmektedir. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda saf oksijen ile tepkime oluşturarak Bor Oksit(B_2O_3), aynı ortamlarda Nitrojen ile Bor Nitrit (BN), ayrıca bazı metaller ile Titanyum Diborit (TiB_2) ve Magnezyum Borit (Mg_3B_2) gibi endüstride kullanılan bileşikler oluşabilmektedir [2]. Bor, periyodik cetvelde simgesi B olup, atom numarası 5, atom ağırlığı 10,81 olan metalle ile ametal arası yarı iletken özelliği olan bir elementtir. Periyodik tabloda 3A grubunun ilk ve en hafif üyesidir. Temel hal elektron dizilimi ise $1s^2 2s^2 2p^1$,dir [12].

Bor, gruptaki diğer elementlerden çok daha küçük bir atomdur. Bundan dolayı ametal bor ve metal özellikteki diğer grup elemanları arasında belirli farklılıklara neden olmaktadır. Bor'un komplike ve essiz yapısı sayesinde atomlarındaki elektron noksanlığından kaynaklanmaktadır. Bor, oksijene olan büyük ilgisinden dolayı tabiatta arı halde bulunmamaktadır. Borun sabit olmayan saf haline ek olarak 4 allotropu bulunmaktadır ve bundan dolayı maddesel halini (katı, sıvı, gaz) bozmadan değişik yapılara geçiş yapabilir. Bu durumun görüldüğü başka bir örnek ise 2 allotropu bulunan karbon'dur (elmas, grafit).

Borun seçkin özellikleri nanoteknolojinin kullanımı ile daha da geliştirilebilir. Buna en iyi örneklerden biriside NNT tarafından üretilen ve aşırı sertliğinden dolayı sürtünme azaltıcı etken olarak kullanılan bor elmas tozudur (MCDP).

Bu durum yalnızca kristallerin çok küçük olması ve yuvarlanan bilyeler gibi yüzeyi çizmeden çalışmasıyla gerçekleşebilmektedir [13].

2.2 Bor Elementinin Fiziksel-Kimyasal Özellikleri Ve Atomik Yapısı

Tabiatta genelde beyaz ve beyaza yakın renkte bulunana bor bileşikleri insanlık tarihinin en eski teknolojilerinden günümüze kadar kullanılmıştır. Günümüzde kullanım alanları çok daha fazla gelişmekte olup özellikle 400'den fazla endüstriyel alanlarda uygulama alanı ve 230 çeşit bor mineralin varlığı bilinmektedir. Bor, karbon ve silisyum elementlerine benzerliği en fazla olan elementtir [14].

Bor elementi ^8B , ^{10}B , ^{11}B , ^{12}B , ^{13}B izotoplarından oluşmaktadır. En kararlı izotopları ise ^{10}B ve ^{11}B ,dir. Bu izotopların doğada var olma oranları sırasıyla % 19.1-20.3 ve % 79.7-80.9'dir. ^{10}B izotopu, çok yüksek termal nötron tutucu özelliği göstermektedir. Böylece nükleer malzemeler ve nükleer enerji santrallerinde kullanılabilir. Ülkemizde ^{10}B izotop oranı yüksek bor cevher yatakları bulunmaktadır. Çeşitli metal veya ametal elementlerle yaptığı bileşiklerin gösterdiği farklı özellikler, bor bileşiklerinin birçok endüstride kullanılmasında olanak sağlamaktadır. Bor, bileşiklerinde metal dışı bileşikler gibi davranıp, farklı olarak saf bor, karbon gibi

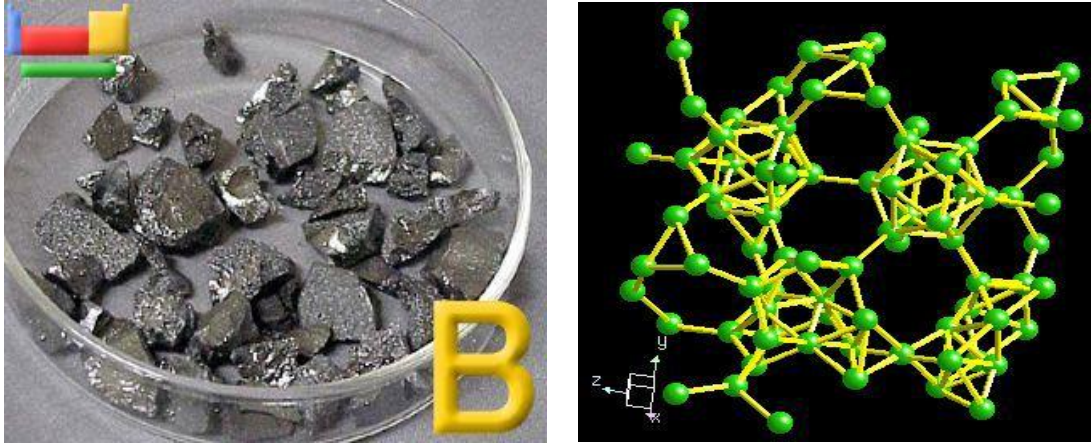
elektrik iletkenidir. Kristalize bor, görüntü ve optik özelliklerinden dolayı elmasa benzer ve neredeyse elmas kadar da serttir [12].

Tablo 2.1. Bor ve bazı bileşiklerinin sertlikleri [14]

Malzeme	Mohs Sertliği
Bor	9,3
Bor Karbür	9,32
Bor Nitrür	9,34
Elmas (Standart)	10

Tablo 2.2. Bor Elementinin Fiziksel Özellikleri [12]

FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ	
Atomik Kütle	10.811
Kaynama Noktası	4275 K - 4002°C - 7236°F
Termal Genleşme Katsayısı	0.0000083 cm/cm/°C (0°C)
Yoğunluk	2.34 g/cc @ 300K
Görünüş	Sarı-Kahverengi ametallik kristal
Elastik Modülü	Bulk: 320/GPa
Sertlik	Mohs: 9.3
Ergime Noktası	2573 K - 2300°C - 4172°F



Şekil 2.1. a)Elementel borun görünüşü b) Bor'un kristal yapısı [3]

Tablo 2.3. Bor Elementinin Kimyasal Özellikleri [12]

KİMYASAL ÖZELLİKLERİ	
Elektrokimyasal Eşdeğer	0.1344 g/amp-hr
Elektronegativite (Pauling)	2.04
Füzyon Isısı	50.2 kJ/mol
İyonizasyon potansiyeli	Birinci: 8.298 İkinci: 25.154 Üçüncü: 37.93
Valans elektron potansiyeli (-eV)	190

Tablo 2.4. Bor Elementinin Atomik Yapısı [12]

ATOMİK ÖZELLİKLERİ	
Atomik Çapı	1.17 Å
Atomik Hacmi	4.6 cm ³ /mol
Kristal yapısı	Rhombohedral
Elektron Konfigürasyonu	1s ² 2s ² p ¹
İyonik Çapı	0.23 Å
Elektron Sayısı (yüksüz)	5
Nötron Sayısı	6
Proton sayısı	5
Valans Elektronları	2s ² p ¹

Tablo 2.5. Borun kristal şekilleri ve parametreleri [14]

Kristal Şekli	Kafes Parametresi (°A)	
	a = b	c
Tetragonal	8,13	8,57
Hegzagonal	9,54	11,98

Bor tabiatta serbest olarak bulunmamakla birlikte, yapay bor ise amorf ve kristal yapıda olmak üzere iki şekilde elde edilmektedir. Amorf bor 2,34 gr/cm³ yoğunlukta siyah veya kahverengi toz şeklinde, kristal bor ise 2,33 gr/cm³ yoğunlukta parlak siyah renkte, sert ve kırılğan yapıdadır. Kristal bor hekzagonal ve tetragonal kristal kafes yapısına sahiptir(Tablo 2. 5.). Su ile 100 °C üzerinde, oksijenle 700 °C de, hidrojenle ise 840 °C de reaksiyona girmektedir. Borun elektrik iletkenliği oda sıcaklığında çok düşük olmasına rağmen ısıtıldıkça hızlı bir şekilde artar. Bu metallere özgü özellik değildir.

Ergimiş iken soğutulduğunda çok sert ve kırılğan bir madde halini alır. Alevde ise yeşil renkte yanar[14].

2.3 Bor Elementinin Dünya Ve Türkiye'deki Rezervleri

2.3.1 Bor Elementinin Dünya'daki Rezervleri

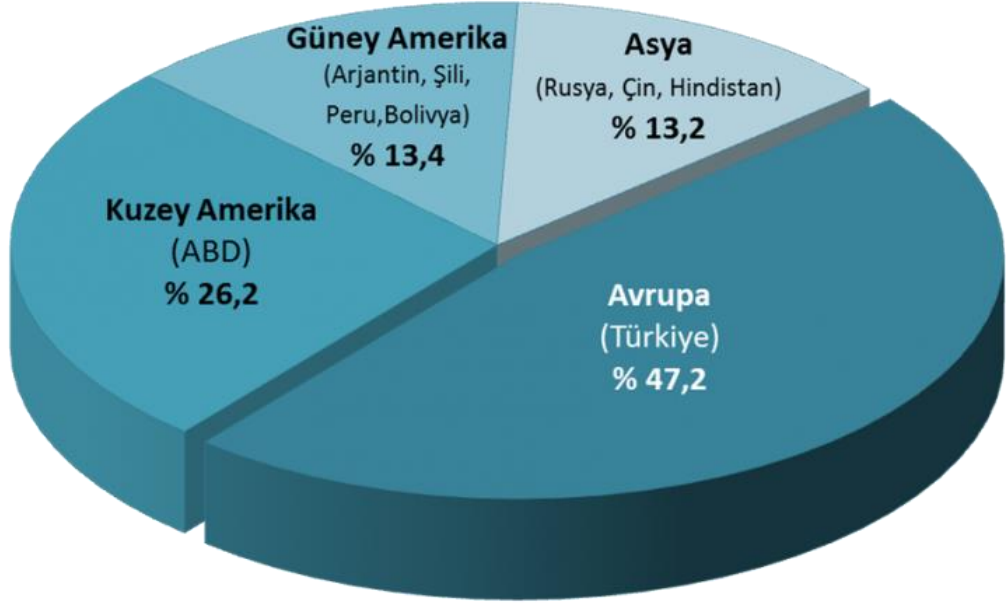
Dünyadaki en önemli bor yatakları Türkiye, ABD ve Rusya'da olmakta ve dünya ticari bor rezervleri 4 bölgede toplanmaktadır. Bunlar; ABD Kaliforniya Eyaleti'nin güneyinde yer alan "Mojave Çölü" , Güney Amerika'da yer alan "And Kemer" , Türkiye'nin de içinde bulunduğu "Güney-Orta Asya Orojenik Kemer" ve Doğu Rusya'dır [15].

Bor, ana karada toprak, kayalar ve de suda yaygın var olan bir elementtir. Toprağın bor içeriği 10-20 ppm civarında olup ABD'nin batı bölgelerinde ve Akdeniz'den orta asyaya kadar uzanan bölgede yüksek konsantrasyonlarda bulunmaktadır. Deniz suyunda 0,5-9,6 ppm, tatlı sularda ise 0,01-1,5 ppm civarındadır. Yüksek konsantrasyonda ve ekonomik boyutlardaki bor yatakları, borun oksijen ile bağlanmış bileşikleri olarak daha çok Türkiye ve ABD'nin volkanik, kurak ve hidrotermal aktivite miktarının çok yüksek olduğu bölgelerde bulunmaktadır [1].

Ülkemiz haricinde diğer önemli bor rezervlerinin bulunduğu bor yataklarının rezerv dağılımı farklı kaynaklardan alınan bilgilere göre şöyledir;

- Boron (Kramer) Yatakları, Kuzey Amerika
- Searles Lake Yatağı, Kaliforniya
- Fort Cady Kalsiyum Bor Yatağı, Mojave Desert, Kaliforniya
- Death Valley Bor Yatakları/Billie Mine
- Sırbistan
- Güney Amerika Bor Yatakları
- Tincalayu, Arjantin
- Salar de Olaroz, Arjantin
- Salar de Surire Bor Cevheri Yatağı, Şili

- Salar de Uyuni, Bolivya
- Salar de Carcote ve Salar de Ascotan, Kuzey Şili
- Asya Bor Yatakları
- Rusya Bor Yatakları [15].



Şekil 2.2. 2014 Yılında Dünya Bor Üretiminin Bölgelere Göre Dağılımı [16]

Tablo 2.6. Dünya Bor Rezervlerinin Dağılımı [15]

ÜLKELER	TOPLAM REZERVLER (BİN TON B ₂ O ₃)	TOPLAM REZERVLER (YÜZDE B ₂ O ₃)
Türkiye	953.300	72,8
Rusya	100.000	7,6
A.B.D.	80.000	6,1
Çin	47.000	3,6
Sili	41.000	3,1
Sırbistan	24.000	1,8
Peru	22.000	1,7
Bolivya	19.000	1,5
Kazakistan	15.000	1,1
Arjantin	9.000	0,7
TOPLAM	1.310.300	100,0

2014 senesine ait tablo 2.6’da görüldüğü üzere dünya bor pazarının %72 lik kısmı ile ilk sıra Türkiye’ye aittir. Bugün ki tüketime baktığımız da ise dünyada çok uzun yıllar bor madeni sıkıntısı yaşanmayacağını göstermektedir.

2.3.2 Bor Elementinin Türkiye’deki Rezervleri

Türkiye’de bor madeni üretimi Balıkesir (Bigadiç), Bursa (Kestelek), Kütahya (Emet) ve Eskişehir (Kırka)’da ki sahalarda gerçekleştirilmektedir [15].Türkiye’de rezerv olarak en çok bulunan bor cevherleri kolominat ve tinkal’dır. Türkiye’de en önemli tinkal yatakları Emet ve Bigadiç tarafında bulunmaktadır.

Bunlara ilaveten, Bigadiç'te az miktarda üleksit rezervi mevcut olup Kestelek'te zaman zaman üleksit yan ürün olarak elde edilmektedir. Rezerv miktarları mineral bazında aşağıda verilmiştir. Türkiye dünya bor rezervlerinin %72'sine sahiptir [17].

Tablo 2.7. Mineral bazında rezerv miktarları (2015) [18]

Cevher cinsi	Toplam (milyon ton)	Pay (%)
Kolemanit [Bigadiç]	591,6	18,0
Üleksit [Bigadiç]	45,5	1,39
Tinkal [Kırka]	832,7	25,3
Kolemanit + Propertit + Üleksit [Emet]	1.815,3	55,3
Toplam	3.285,1	100

Tablo 2.8. 2009 yılı Türkiye bor rezervlerinin maden sahalarına göre dağılımı [1]

Maden Sahası	Tabii Borat	Toplam Rezerv (Bin Ton)	%B ₂ O ₃
Bigadiç, Balıkesir	Kolemanit Üleksit	623,459	29-31
Emet, Kütahya	Kolemanit	1.682,562	28-30
Kestelek, Bursa	Kolemanit	6,995	29
Kırka, Eskişehir	Tinkal	750,620	26

Ülkemizde bor madeninin işletimi sadece ETİ Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü tarafınca yürütülmektedir. ETİ Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü'nün ham ürün olarak pazarladığı ve rafine ürün üretiminde kullandığı iki tür konsantre bor cevheri bulunmaktadır; kolemanit konsantre ve tinkal konsantre. Üleksit Türkiye'de sadece konsantre ürün olarak satılmaktadır [1].

Mevcut Dünya bor üretiminin değişmeyeceğini varsayarsak, Ülkemizdeki bor rezervlerinin Dünya bor ihtiyacını 400 yıl karşılayacağını; ABD ve Rusya'daki

rezervlerin ise ancak ve ancak 70 yıl kadar yetebileceği söylenebilir. Bu rezervler dikkate alınır, Dünya bor tüketimi açısından Türkiye'nin ne kadar önemli görülmektedir [19].

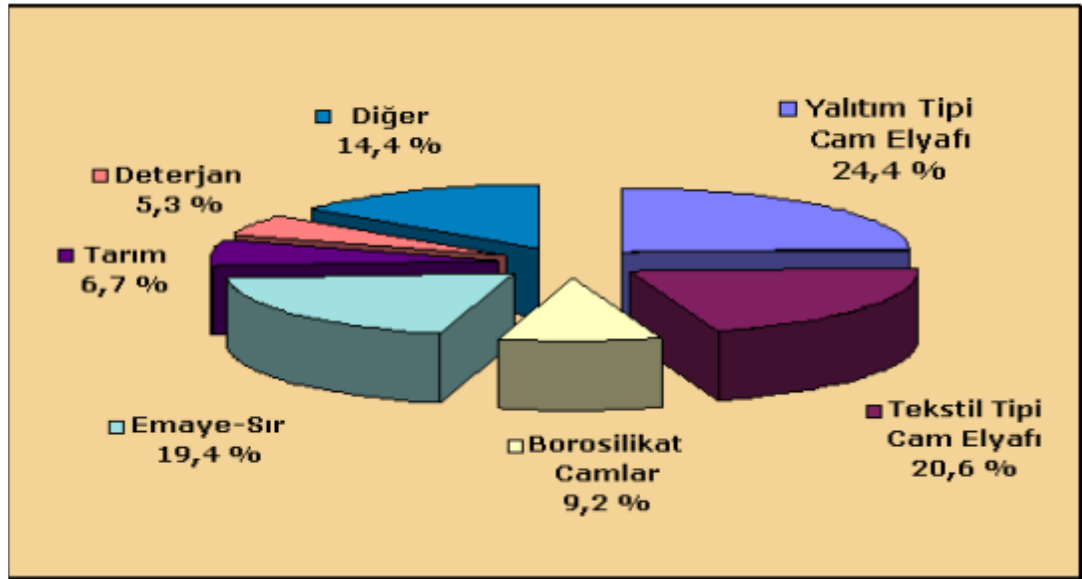
2.4 Bor Elementinin Kullanım Alanları

Sanayide kullanılan bor ürünleri, üretim aşamaları ve prosesleri ile kullanım alanları dikkate alınarak, ham bor, rafine bor ürünleri ve uç ürünler şeklinde 3 gruba ayrılmıştır [19]. Ham ve rafine ürünler haricinde genellikle yüksek teknolojiye ihtiyaç duyulan metotlar ile rafine bor ürünleri olarak kullanılan dünyada ticari olarak üretilen ve bor dünyasında nihai ürün olarak da sınıflandırılan “Özel Bor Bileşikleri” bulunmaktadır. Bu özel bor bileşiklerinin her biri farklı bölgelerde belirli amaçlar için kullanılmaktadır [3]. Bor mineralleri ve bileşikleri birçok endüstri alanlarında çok farklı malzeme ve ürünlerin üretiminde kullanılmakta olup, metalik malzemeler üzerine bor kaplama işlemi ve bor bileşiklerinin kullanımı, insanlık tarihinin en eski teknolojilerinden biri olup bugüne kadar gelmiştir ve hala kullanılmaktadır [20]. Bor mineralleri kullanım alanı olan sektörlerde çoğunlukla bor kimyasalları şeklinde tüketildiği gibi konsantre bor olarak doğrudan da tüketilmektedir [21]. Bor ürünleri uzay ve hava araçları, yakıtlar, nükleer uygulamalarda, askeri araçlarda, iletişim sektöründe, tarım alanında, cam sanayide, deterjan sektöründe, seramik ve polimerik malzemelerde, nanoteknolojilerde, otomotiv sektöründe, enerji sektöründe, metalürji ve inşaat gibi yaklaşık 500'e yakın alanda kullanılmaktadır [14]. Pek çok alanda tüketilen bor mamullerinin % 85'e yakını Tablo 2.9'da cam, seramik – frit, tarım ve deterjan sektörlerinde yoğunlaşmıştır.

Tablo 2. 9. Dünya bor tüketiminin sektörel dağılımı [21]

Kullanım Alanı	Dağılım	
	Miktar (Bin Ton B ₂ O ₃)	% Pay
Yalıtım Tipi Cam Elyafı	440	24,4
Tekstil Tipi Cam Elyafı	370	20,6
Borosilikat Camlar	165	9,2
Emaye-Sır	350	19,4
Tarım	120	6,7
Deterjan	95	5,3
Diğer Alanlar	260	14,4
Toplam	1.800	100

Borun genel kullanım alanlarının Şekil 2.3. de % dağılım oranları görülmektedir.



Şekil 2.3. Bor tüketiminin nihai kullanım alanlarına göre dağılımı [21]

Bor ve ürünlerinin kullanım alanlarını aşağıdaki gibi gruplayabiliriz:

- Cam Endüstrisi: Borsilikat Camlarında, İzole Cam Elyafında, Tekstil Cam Elyafında, Optik Liflerde, Cam Seramiklerinde, Şişe ve Diğer Düz Camlarda,
- Seramik Sanayisinde: Sır Porselen Boyaları ve Emaye vb.
- Nükleer Sanayisinde: Reaktör Kontrol Çubukları, Nükleer Kazalarda Güvenlik Amaçlı ve Nükleer Atık Depolayıcı olarak,
- Uzak ve Havacılık Sanayisinde: Sürtünmeye-Aşınmaya ve Isıya Dirdençli Malzemeler, Roket Yakıtlarında
- Askeri ve Zırhlı Araçlar: Zırh Plakalarda vb.
- Elektronik – Elektrik ve Bilgisayar Sanayiinde: Bilgisayarların Mikro çiplerinde, CD-Sürücülerinde, Bilgisayar Ağlarında; Isıya ve Aşınmaya Dayanıklı Fiber Optik Kablolar, Yarı İletkenler, Vakum Tüpler, Dielektrik Malzemeler, Elektrik Kondansatörleri, Gecikmeli Sigortalar, vb.
- İletişim Araçlarında: Cep Telefonları, Televizyonlar vb.
- İnşaat Alanında (Çimento Sektöründe): Mukavemet Artırıcı ve İzolasyon Amaçlı olarak,
- Metalurjide: Paslanmaz ve Alaşımli Çelik, Sürtünmeye-Aşınmaya Karşı Dirençli Malzemelerde, Metalurjik Flaks, Refrakterler, Briket Malzemelerinde, Lehimleme, Döküm Malzemelerinde Katkı Maddesi olarak, Kesiciler vb.
- Enerji Sektöründe: Güneş Enerjisinin Depolanması ve Güneş Pillerinde Koruyucu olarak vb.
- Otomobil Sanayisinde: Hava Yastıklarında, Hidroliklerde, Plastik Aksamda, Yağlarda ve Metal Aksamlarda, Isı ve Yalıtımı Sağlamak Amacıyla Antifrizler vb.
- Tekstil Sektöründe: Isıya Dayanıklı Kumaşlar, Yanmayı Geciktirici ve Önleyici Selülozik Malzemeler, Yalıtım Malzemeleri, Tekstil Boyaları Deri Renklendiricileri, Suni İpek Parlatma Malzemeleri, vb.
- İlaç ve Kozmetik Sanayisinde: Dezenfekte Ediciler olarak, Antiseptikler, Diş Macunları, vb.

- Tıp Alanında: Ostrepoz Tedavilerinde, Alerjik Hastalıklarda, Psikiyatride, Kemik Gelişiminde ve Artiretti, Menopoz Tedavisinde Beyin Kanserlerinin Tedavisinde vb.
- Kimya Sanayisinde: Bazı Kimyasalların İndirgenmesi, Elektrolitik İşlemler, Flatasyon İlaçları, Banyo Çözeltileri, Katalizörler, Atık Temizleme Amaçlı olarak, Petrol Boyaları, Yanmayan ve Erimeyen Boyalar, Tekstil Boyaları vb.
- Temizleme ve Beyazlatma Sanayisinde: Toz Deterjanlar, Toz Beyazlatıcılar, Parlaticılar vb.
- Tarım Sektöründe: Gübreler Böcek-Bitki Öldürücüler, vb.
- Kağıt Sanayisinde: Beyazlatıcı olarak,
- Kauçuk ve Plastik Sanayisinde: Naylon vb. Plastik Malzemeler vb.
- Koruyucu: Ahşap Malzemeler ve Ağaçlarda Koruyucu olarak Boya ve vernik Kurutucularında vb.
- Patlayıcı Maddelerde: Fişek vb.
- Fotoğrafçılık Sektöründe
- Zımpara ve Aşındırıcılarda
- Yapıştırıcılarda
- Kompozit malzemelerde
- Spor Malzemelerinde
- Manyetik Cihazlarda
- Mumyalama Tekniğinde

İlerleyen teknolojiler, Bor'un kullanımını ve Bor' a bağlılığı artırmakta, borun son derece stratejik mineral olma özelliği git gide daha da belirginleşmekte olup dünyada üretilen bor minerallerinin %10'a yakın bir kısmı doğrudan mineral olarak, geriye kalan kısmı rafine ürünler elde etmek amacıyla tüketilmektedir [22].

- **Cam elyafı**

Fiyatının düşük olması, hafif olması gerilmeye olan dayanımı ve kimyevi etkileşime dayanıklılığından dolayı plastiklerde, elyaf vb. de, lastik ve kâğıtta kendine yer edinmiş olan cam elyaf, kullanıldığı malzemelere mukavemet kazandırmaktadır. Böylelikle

sertleşen plastikler otomotiv sektöründe, havacılık sektöründe, çelik ve diğer metallerin yerini almaya başlamıştır

- **Borosilikat camlarda kullanımı**

Camın ısıya dayanıklı olmasını, cam üretimi esnasında çabuk erimesini ve kristalleşmesinin engellenmesini sağlayan bor; yansıtma, kırma, parlama gibi özelliklerini de arttırmaktadır. Bor, camı asite ve çizilmelere karşı korumaktadır. Cam modeline bağlı olarak; cam eriğinin % 0,5 ile % 23'ü bor oksitten oluşmaktadır.

- **Seramikte kullanımı**

Emayelerin akışkanlığını ve de doygunlaşma ısısını azaltan bor oksit % 20'ye kadar kullanılabilir. Özellikle emayeye katılan hammaddelerin % 17 - 32'si borik oksit olup, sulu boraks tercih edilmektedir. Bazı durumlarda bor oksit veya susuz boraks da kullanılmakta olup ve metalle kaplanan emaye onun paslanmasını önler ve görünüşüne güzellik katar. Çelik, alüminyum, altın, gümüş ve bakır emaye ile kaplanmaktadır. Ayrıca emaye asite karşı dayanıklılığı arttırmaktadır ve mutfak aletlerinin çoğu emaye kaplamalıdır.

- **Temizletme ve beyazlatma sanayinde kullanımı**

Sabun ve deterjanlarda mikrop öldürücü ve su yumuşatıcı etkisinden dolayı % 10 boraks dekahidrat ve beyazlatıcı etkisini artırmak için de toz deterjanlara % 10 - 20 civarında sodyum perborat katılmaktadır.

- **Enerji üretimi ve ısı depolama**

Bor, demir ve nadir toprak elementlerinin birleşimi % 70 enerji tasarrufu sağlamaktadır. Bu güçlü manyetik ürün; bilgisayar disk sürücülerinde, ev eşyaları ile taşınabilir güç aletlerinde kullanılmaktadır. Son zamanlarda, bor elementinin piller/aküler de kullanılmasıyla maliyetler düşürülüp ve çevre dostu piller/aküler üretilmeye başlanmıştır.

- **Sağlık**

BNCT (Boron Neutron Capture Therapy) kanser tedavisinde kullanılmaktadır. Özellikle, beyin kanserlerinin tedavisinde hasta hücrelerin seçilip imha edilmesine yaraması ve sağlıklı hücrelere zararının minimum düzeye indirilmesi sebebiyle tercih sebebi olabilmektedir. Metabolizmada bulunan bor, fosfor, magnezyum ve kalsiyum dengesini ayarlar. Sağlıklı kemiklerin oluşmasına, kasların ve beyin fonksiyonlarının gelişmesine yardım etmektedir.

- **Otomobil hava yastıkları, antifriz**

Bor elementi hava yastıklarının çabuk şişmesini sağlamak amacıyla kullanılmakta olup çarpma esnasında, elementel bor ile potasyum nitrat toz karışımı elektronik sensör ile harekete geçirilip sistemin devreye girmesi ve hava yastıklarının harekete geçirilmesi için geçen toplam süre 40 milisaniyedir.

- **İnşaat-Çimento sektöründe kullanımı**

Mukavemet artırıcı ve izolasyon amaçlı (Daha sağlam, daha hafif ve depreme-ısıya dayanıklı binaların yapılmasında, yalıtımda) kullanılmaktadır.

- **Yanmayı önleyici (Geciktirici) maddeler**

Borik asit ve boratlar selülozik maddelere ve ateşe karşı mukavemet sağlamaktadır. Tutuşma sıcaklığına gelmeden önce selülozda bulunan su moleküllerini uzaklaştırıp, oluşan kömürün yüzeyini kaplayarak daha ileri bir yanmayı engellerler. Bor bileşikleri plastiklerde yanmayı engelleyici olarak giderek artan oranlarda kullanılmaktadır. Bunun için kullanılan bor bileşiklerinin başında baryum metaborat, amonyum fluoborat ve çinko borat gelmektedir.

- **Tarımda kullanımı**

Bor mineralleri bitki örtüsünün gelişimini arttırmak veya engellemek amacıyla kullanılmaktadır. Bor elementi, değişken ölçülerde, pek çok bitkinin ana besin

maddesidir. Bor eksikliği görülen bitkiler içerisinde yumru köklü bitkiler, meyve ağaçları, kaba yoncalar, armut, kahve, zeytin, pamuk ve tütün sayılmaktadır.

Bunun gibi durumlarda boraks pentahidrat ve susuz boraks içeren karışık bir gübre kullanılmaktadır. Bunu da, suda çabuk eriyebilen sodyum pentaborat ($\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) veya disodyum okta boratın ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$) tarım ürününün üstüne püskürtülmesi şartıyla uygulanmaktadır. Bor elementi bitkilerin köklerinin ve yapraklarının gelişmesine, çiçek açmasına, filizin gelişmesine, polen üretimine, tohum ve meyve vermesine yardımcı olur [14].

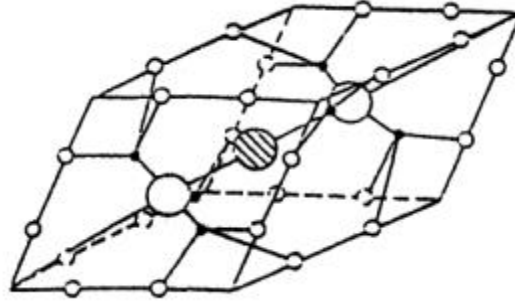
2.5 Bor Karbür

İleri teknoloji seramikleri içinde mühim bir yere sahip olan bor karbür; elmas ve kübik bor nitrürün ardından dünyada en sert üçüncü malzemedir ve üretilebilirliği bakımından ise en sert malzeme olarak literatürde kendine yer bulmuştur [23]. Bor karbürün içyapısı ve bileşimi ilk kez 1934 yılında Ridgway tarafından tanımlanmıştır. Bor-karbon sistemindeki en kararlı bileşiktir ve geniş bir çözünürlük aralığında tek fazlı bir madde olarak bulunur ve yaklaşık % 9 ila % 20 C'de kabul edilir [24]. Bor karbür dünyada ki en kararlı bileşiklerden biri olup asit ve bazlar ile kolay kolay tepkimeye girmez. Bilinen diğer pek çok karbür ve nitrürlerin erimeden doğrudan buharlaşma yoluyla bozulma eğilimi göstermektedir. Ancak bor karbür ; 2450°C 'de eriyerek sıvı faz oluşumu gösteren nadir bileşiklerdendir [25].

Ticari bor karbürün kompozisyonu B:C=4:1 oranındadır. 1300°C üzerinde olduğu zaman elmadan daha sert bir maddedir. Bor karbür SiC ve grafitle neredeyse aynı olan düşük ısı iletkenlik değerine sahip olup diğer seramik malzemelerdeki gibi sıcaklık ile azalmaktadır. Bor karbürün ısı ve elektriksel özellikleri B:C oranı ve safsızlık miktarı ile değişir. Yoğunluğu $2,51 \text{ g/cm}^3$, kaynama noktası 3500°C , erime noktası 2450°C , eğilme mukavemeti 345 N/mm^2 , çekme dayanımı 155 N/mm^2 (980°C)- 162 N/mm^2 (1425°C) ve basma mukavemeti 2850 N/mm^2 olan bor karbür, sadece HF, H_2SO_4 , HNO_3 karışımlarında yavaş da olsa çözünebilmekte olup bazı metaller, metal hidrürler ve metal oksitlerle borürler oluşturmaktadır. 3A ve 6A grubunun bazı metalleri,

lantanitler ve aktinitler bor ve karbonla güçlü bor karbür fazlar oluştururken 4A ve 5A diborürleri bor karbürle tepkimeye girmezler [1].

Bor karbür rombohedral kristal yapısına sahip olduğu uzunca bir zamandır bilinmektedir. Rombohedral birim hücre kristal yapısı $B_{12}C_3$ şeklinde 15 atoma sahiptir. Atomik yüzdede karbon oranı %20'yi geçmemektedir. Bor Karbür, karbon konsantrasyonu %8.8-20 arasında olan tek faz halinde bulunmaktadır. IR absorpsiyon spektroskopisini kullanarak Thevenot (1990), C-B-C zincirlerinin B_4C ve $B_{5.52}C$ bileşikleri şeklinde oluştuğunu belirtmiştir [26]. Rombohedral kristal yapıdaki bor karbür'ün, atomik yapısında her bir karbon atomu, dört veya daha fazla bor atomu ile bağlanmaktadır. Joll (1883) ve Moissan arkadaşlar saf halde bor karbürü sentezlemişler ve değişik kompozisyonlarda tanımlamışlardır [27].



Şekil 2.4. Bor karbürün yapısı [27]

Şekil 2.4'de ki yapı $B_{12}C_3$ veya basitleştirilmiş haliyle B_4C şeklinde tanımlanır. Diyagonalin iki tarafında bulunan 2 tip karbon bölgesi vardır ve bunlara A-B-A denir. Her A karbon atomu 1 adet yakın karbon komşuya, diğer taraftan B karbon atomu 2 eş yerleşmiş karbon komşulara sahiptir [27].

B_4C 'de bor konsantrasyonu % 78,25'den % 85 bor'a kadar değişmektedir. En çok kullanılan ticari B_4C ikinci faz olarak grafit içerir ve bu durum mukavemeti sınırlamaktadır. Bir diğer mukavemeti sınırlayıcı durumsa B_4C içinde bulunan ince, uzun ve geniş formdaki lamel grafitir, bu da yüksek dayanım matrikslerde düzensizliklere ve gevrek yapılı seramiklere yol açar [27].

2.6. Bor Karbür'ün Fiziksel Ve Kimyasal Özellikleri

2.6.1. Sertlik

Bor karbür bileşikleri için literatürde belirtilen sertlik değerleri 20 GPa 'dan 78 GPa 'ya kadar değişiklik göstermektedir. B₄C kompozisyonu için genel olarak kabul görülen Vickers sertliği 32 GPa değerindedir. Karşılaştırma yapmak istersek nitrürlenmiş çeliğin sertliği yaklaşık değeri 21GPa 'dır [25].

Bor karbür, seramiklerin arasında kübik bor nitrür ve elmasa oranla üçüncü en sert malzeme olmakla birlikte üretilebilirliği açısından ise, en sert olanıdır [27]. Karbon miktarının sertliğe olan etkileri mevzusunda birbirinden farklı sonuçlar öne sürülmektedir. Yüksek sıcaklıkta sertlik ölçümlerinde 1300⁰C'ye kadar olan sıcaklıklar için sertlikte değerinde herhangi bir azalma gözlenmemiştir [25].

2.6.2. Aşınma Direnci

Çok yüksek sertliğinden dolayı bor karbür'ün aşınma direnci de bir o kadar yüksektir. Diğer sert malzemelerle karşılaştırdığımızda elmas sertlik sklasında 0,613 ile en üst sırada kendine yer bulurken B₄C 0,422 ve SiC 0,314 ile aynı skalada yer alırlar [25].

2.6.3. Elektriksel Direnç

Elektriksel direnci, grafit ve SiC' e benzer değişim göstermektedir. Oda sıcaklığında silisyum karbür için elektriksel direnci 0,2- 10 ohmxcm aralığında olurken, bor karbür için 0,1-10 ohmxcm' dir. Bor karbür silisyum karbürle karşılaştıracak olursak daha yüksek akım geçirebilme özelliğine de sahiptir. Oda sıcaklığında 10 ohmxcm elektriksel dirence sahip olan bor karbür 1600⁰C'de 0,2 ohmxcm elektriksel değere kadar düşüş sergilemektedir [25].

2.6.4. Mekanik Özellikler

Kristal yapısındaki atomların kuvvetli kovalent bağlarla birbirlerine bağlı olmasından dolayı bor karbür yüksek mukavemete sahiptir. Ölçülen mukavemet değerleri mikroyapı stokiometrisine ve sıcak presleme sıcaklığına bağlıdır. Sinterlenmiş numunelerde 150-

350 MPa arasında eğme mukavemeti göstermekte olup sıcak preslenmiş numunelerde ise bu değerler 300-500 MPa seviyelerine çıktığı görülmektedir [6].

Tablo 2.10. Bor karbürün mekanik özellik değerleri [26]

Özellik	Sıcaklık (°K)	Özellik Değerleri
Bükme dayancı	298	323-346 (x10 ⁶ Nm ²)
Basma dayancı	297	2752 x10 ⁶ Nm ²
Darbe dayancı	298	Çentikli: 0.003-0.0028J Çentiksiz: 0.26-0.31J
Young modülü	298	362-400 (x10 ⁹ Nm ²)
Kesme modülü	298	165-206 x 10 ⁹ Nm ²
Poisson oranı	298	0.19
Mikrosertlik (Vickers 100g. Yükte)	298	2800 kg mm ⁻²

2.6.5. Yoğunluk

Bor karbürün yoğunluğu düşük olup ısıl dayanımı yüksektir. İçerik bakımından yaklaşık % 80 Bor ihtiva eder ve bileşiğin yüksek ergime noktası ve çok iyi kimyasal ve fiziksel kararlılığı sayesinde nötronların absorbe edilmesinde bor karbür daha etkin ve daha hesaplıdır [3].

Yoğunluğu 2,37 g/cm³ ile 2,52 g/cm³ arası olup yoğunluk değişimine sahiptir [14].Bilinen bazı bor karbür stokiometrik ara bileşikleri için yoğunluk değerleri B₁₃C₂ için 2,488 g/cm³, B_{10.5}C için 2,465 g/cm³ ve B₄C için 2,52 g/cm³ olarak hesaplanmıştır. Yapıdaki karbon miktarının artması ile yoğunlukta da bir artışın görülmesinin nedeni elementel bor atom ağırlığının karbona göre daha küçük olmasıdır [6].

2.6.6. Kimyasal Özellikler

Bor karbür bilinen en kararlı bileşiklerden birisi olup standart oluşum entalpisi 9,3 ile 17,1 kcal/mol arasında bulunmatadır. Asit ve bazlarla kolaylıkla reaksiyon girmez [25]. Bor karbür sadece HF, H₂SO₄, HNO₃ karışımlarında yavaşta olsa çözünebiliyor, bazı metaller, metal hidrürler ve metal oksitlerle borürler oluşturmaktadır. 3A ve 6A grubundan bazı metalleri, lantanitler ve aktinitler bor ve karbonla güçlü borkarbür fazlar oluştururlar. 4A ve 5A diborürleri bor karbürle tepkimeye girmezler [28]. Çok çok ufak tane boyutlarına sahip olan bor karbür tozları nemli ortamlarda bir miktar oksitlenip yüzey tabakasında bor oksit, borik asit filmi oluşabilir [25].

Tablo 2.11. Bor karbürün özellikleri [3]

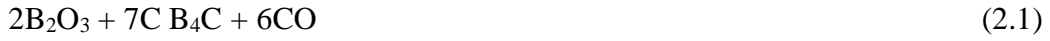
Görünümü	Siyah, parlak toz
Kimyasal Formülü	B _{4,9} C, B _{4,3} C (B ₄ C)
Molekül Ağırlığı (g)	54,17-58,50 (55,26)
Bor İçeriği (%)	77,83 – 79,47 (78,26)
Kristal Yapısı	Rombohedral
Özgül Ağırlığı (g/cm ³)	2,51
Ergime Noktası °C	2450
Kaynama Noktası °C	>3500
Sertlik Mohs Skala Knoop (0,1) Nmm ²	9,5+3000
Isı Geçirgenliği (25°C) W/ m ² K	35
Isı Değişme Genliği ¹ /°C	5/10 ⁶
Elektrik Direnci (25 °C) ohmcm ⁻¹	0,1-10
Mikroskobik karşılama kesiti (termik nötronlar) barn	600

2.7. B₄C Üretim Yöntemleri

Bor karbür birçok farklı yöntemle üretilmektedir. Bu yöntemlerden bazıları Karbotermal İndirgeme Yöntemiyle Bor Karbür Üretimi, Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık (SHS) Yöntemiyle Bor Karbür Üretimi, Kimyasal Buhar Çöktürme (KBC) Yöntemiyle Bor Karbür Üretimi, Sol-Jel Yöntemiyle Bor Karbür Üretimi, Yardımcı İndirgeme (Co-Reduction) Yöntemiyle Bor Karbür Üretimi'dir.

2.7.1. Karbotermal İndirgeme Yöntemiyle Bor Karbür Üretimi

Karbotermik redüksiyon yönteminde bor karbür, borik asidin ısıl dönüşüm ile bor okside çevrilmesi ve karbon ile reaksiyonu sonucunda eşitlik 2.1'de belirtilen tepkimeyle üretilir.



Yüksek miktarda karbon monoksit ortaya çıkaran endotermik bir reaksiyon sonunda bor karbür meydana gelir [6]. Reaksiyon 2300°C üzerinde gerçekleşir [29]. Ayrıca 1812 kJ/mol veya 9,1 kWh/kg enerji harcanarak, elektrik ark fırınlarında veya Acheson fırınlarında gerçekleştirilmektedir. Reaksiyon için başlangıç karışımı bor oksit ve karbondan ibarettir. Karbon kaynağı olarak ise kok kömürü veya grafit de kullanılabilir [6]. Bu prosesle üretilen bor karbürün öğütülme sonrasında tane boyutu 0,5-5 nanometre arasındadır [29].

2.7.2. Kimyasal Buhar Çöktürme Yöntemiyle Bor Karbür Üretimi

Kimyasal buhar çöktürme (KBC) yöntemi ile bor karbür üretimi ve üretim esnasında kaplama uygulamaları için uygun bir yöntemdir. Bu yöntemde tepkime sonucunda kaplama oluşturacak başlangıç maddeleri reaktöre gönderilir. Tepkime gazları çoğunlukla organometaller ve halojenürlerdir. Serbest radikaller haline geçen elementler kimyasal reaksiyon oluşturarak ısı farkının oluşturulmasıyla kaplanacak malzeme üstüne yönlendirilerek kaplama oluştururlar. Kimyasal Buhar Çöktürme prosesinde reaksiyon başlangıcı olarak çoğunlukla halojenürler, karboniller, organometalik

bileşikler, hidrürler, hidrokarbonlar ve karboran gibi bileşikler kullanılır. Hidrojen indirgen olarak kullanılıp kaplanacak malzeme soğutularak ısı seçicilik sağlanır [1].

Kimyasal Buhar Çöktürme Yönteminin avantajları ve dezavantajlarına gelecek olursak;

Kimyasal Buhar Çöktürme Yönteminin Avantajları

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

Kimyasal Buhar Çöktürme Yönteminin Dezavantajları

- Korozif, toksik veya neme duyarlı işlem kimyasalları kapalı sistem gerektirir.
- Fazla miktarda madde sarfiyatı vardır.
- 300°C'un altında tepkime sınırlıdır [3].

2.7.3. Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Yöntemiyle Bor Karbür Üretimi

Oksit olmayan seramik toz üretimi ancak yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir. Bu işlemlerde, sistemden gaz geçirilerek reaksiyon sağlanır [25].

SHS (self-propagating high temperature synthesis) diğer proseslerde karşılaşılan zorlukları ortadan kaldırmaktadır. Bu proses, sistemde yer alan bileşenler arasında meydana gelen ekzotermik reaksiyon sonucunda nihai ürünün yoğunlaşmasını sağlamaktadır. Tepkime sırasında kendiliğinden ısı ortaya çıktığından yüksek sıcaklık fırınına ihtiyaç duyulmaz. İşlem süresi geleneksel işlemlerde saat/gün mertebesinde olmasına rağmen bu işlemde saniye/dakika mertebesinde. Ayrıca SHS prosesiyle üretilen ürünler, işlem esnasında sıcaklığın etkisiyle meydana gelen buharlaşma

sebebiyle, başlangıçtaki malzemelere kıyasla daha saftır. SHS yönteminin diğer üstünlükleri, prosesin çok basit olması ve işlemin az enerji gerektirmesidir [25].

SHS prosesi için üç ana koşulun yerine gelmesi gerekmektedir.

- a) Reaksiyon şiddetli ekzotermik olmalıdır. Genellikle 10 kkal/mol mertebesindeki reaksiyon ısısı yeterlidir.
- b) Tepkime sırasında difüzyonu hızlandırmak için sıvı faz oluşmalıdır. Optimum şartlar, hesaplanan adibiyatik sıcaklığın (Tad) elde edilen ürünün erime sıcaklığına eşit veya üzerinde olduğu zaman sağlanmaktadır
- c) İlerleyen reaksiyon dalgasına ait ısı yayılması, toz boyutu, kütlenin yoğunluğu ve yüzey/hacim arasındaki oranla yakından ilgilidir.

Tepkime sonunda katı malzemenin eldesi, SHS işlemini diğer pirokimyasal teknolojilerinden ayıran önemli farktır. Oysa diğer pirokimyasal işlemlerde nihai ürün genellikle ısı, radyasyon veya gazdır. Nihai ürün genellikle gözenekli olduğundan yoğunlaşma gerektirmektedir. Bunun için sinterleme, presleme, izostatik presleme, dökümden yararlanılır [1].

2.7.4. Sol-Jel Yöntemiyle Bor Karbür Üretimi

Sol-jel gibi yöntemleri içeren çözelti süreçleri inorganik maddelerin sentezinde güçlü tekniklerdir. Mikro yapıli kompleks malzemelere talep hızlı bir şekilde arttığından dolayı son on yılda bu yöntemlerin popülaritesi artmıştır. Bu süreç, bir çözücüde bulunan metal-okso polimerlerin büyüyüp gelişmesinden yararlanarak makro moleküllerin elde edildiği bir yöntemdir. Sol, hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarına uğrayan değişik reaktanların bir çözeltisidir.

Moleküler bir öncülden başlayarak, bu öncülün kimyasal dizaynı ile kontrol edilebilen hidroksilasyon-kondenzasyon reaksiyonları üzerinden makro moleküler bir oksit ağı elde edilebilmektedir. Böylece, saydam metal oksit sol ve jelleri sentezlenebilmektedir.

Sol-jel sürecinde metal oksitlerin üretimi için koloidal sollar farklı şekillerde hazırlanabilir. Örneğin, metal tuzların sulu çözeltileri ve metal alkoksitlerin çözeltileri

hidroliz ve poli kondenzasyon reaksiyonlarıyla metal oksitleri oluştururlar. Süreçte solün oluşması farklı metal tuzlarının hidrolizi ile meydana gelir.

Bir sol-jel süreci kullanılan öncülün tipine göre organik yada inorganik olmak üzere iki kısımda sınıflandırılabilir. İnorganik sol-jel yönteminde, metal tuzların sulu zelteleri kullanılmaktadır. Organik sol-jel yönteminde ise bir organik çözücüde çözünen alkoks grup olarak organik ligandlar tarafından etrafı sarılan metal atomları kullanılmaktadır. Metal alkoksit çözeltisine su ilavesiyle metal hidroksit (M-OH) oluşarak hidroliz olayı gerçekleşmektedir [1].

2.7.5. Yardımcı İndirgeme (Co-Reduction) Yöntemiyle Bor Karbür retimi

Henüz çok yeni bir üretim yöntemi olan yardımcı indirgeme işlemi, düşük sıcaklıkta bor karbür üretimini mümkün kılmaktadır. Başlangıç maddesi olarak BBr₃, CCl₄ ve metalik sodyumun kullanıldığı bu yöntemde en uygun tepkime sıcaklığı ve tepkime sresinin sırasıyla 450°C ve 8 saattir. Bu yöntemin düşük sıcaklık, dolayısıyla da düşük enerji gerektirmesi çok önemli bir olumlu nokta olarak görülmelidir. Günümüzde sadece deneysel ölçekte başarılmış olan bu üretim yöntemi ilerisi için umut verici bir yöntemdir [1].

2.8. Bor Karbür Kullanım Alanları

Bor karbürün birçok kullanım alanı mevcuttur, bunlar:

- **Aşınmaya dayanıklı malzeme olarak:**

Bor karbür fiziksel özelliklerine bağlı olarak birçok yerde kullanılmaktadır [25]. Bor karbür temel olarak endüstride aşındırıcı grit ve toz olarak kullanılmaktadır. Partikül büyüklüğü 1 µm'dan 10 mm.'ye kadar değişmekte olup çeşitli semente karbürlerin, teknik seramiklerin vs. parlatma, traşlama ve aşındırma ortamlarında kullanılır [26]. Bor karbürün bir diğer kullanım alanı ise aşınmaya karşı makine parçalarının üretimidir. Örneğin; kumlama ve su jeti ile kullanılan nozullar [25].

- **Zırh yapımında:**

Bor karbür yüksek sertlik, mukavemet ve düşük yoğunluğa sahip olmasından dolayı zırh malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bor karbür esaslı bir zırh sisteminin geleneksel sistemlerle kıyasladığımızda %20 hafif olması günümüz tank ve helikopterlerinde daha kolay hareket ve manevra yeteneği demektir.

Al alaşımlarının basınçsız olarak gözenekli B₄C altlıklara Ar ortamında emdirilmesi ile yoğun (\geq %98) B₄C – Al kompozitleri üretilmiştir. Oluşan fazların türü ve miktarı proses koşullarına bağlı olarak değişmektedir. Başlangıç tozların pasive edilmesi veya silika (SiO₂) ile kaplanması sonucu B₄C–Al tepkime hızı önemli oranlarda yavaşlamaktadır. Üretilen malzemenin uygun bir zırh malzemesi olacağını söylemekte mümkündür [25].

- **Kimyasal Olarak Kullanımı:**

Bor karbür tozları florürle aktive edilerek çelik yüzeylerinde bor difüze etmede kullanılır. Böylece 10-200 µm kalınlığında Fe₂B elde edilir ve bu katman çok serttir (24GPaVickers Sertliği 1N) ve aşınmaya karşı dayanıklıdır. Belirli bazı durumlarda kırılma özelliğindeki iki fazlı demir borit (FeB-Fe₂B) katmanını da uygundur, burada amaç Fe₂B’i tek faz halinde üretebilmektir [30].

- **Elektriksel Uygulamaları-Bor Karbür/Grafit Termocouple’ı:**

Termocouple, grafit tüpten, B₄C çubuktan ve aralarında BN gömlekten oluşmaktadır. Asal gaz veya vakumlu atmosferde 2200°C gibi sıcaklıklarda kullanılmakta olup burada 600-2200°C’de voltaj ve sıcaklık arasında bir doğrusal ilişki mevcuttur [29].

- **Nükleer Uygulamalarda:**

Bor karbürün en yaygın kullanım alanlarından birisi de nükleer enerji santrallerinde radyasyondan korunma amaçlı ve yakıt yükleme çubuğu olarak kullanımınıdır. Günümüz nükleer santrallerinin %95 ’inde kontrol çubuğu olarak Ag – In - Cd alaşımı ve bor karbürden mamul malzemeler kullanılmaktadır. Bor karbürün nötron absorblama yeteneği yapısındaki bor izotopundan ileri gelmektedir. Nükleer amaca yönelik olarak

kullanılan bor karbürün yüksek miktarda bor ihtiva etmesi gereklidir. Bu sınırlar içerisine düşen bor karbür tane boyutuna göre klasifikasyon sokulur ve -16 +20 mesh, -60 +80 mesh ve -200 +325 mesh gruplarına ayrıldıktan sonra her bir gruptan sırasıyla %40-%20-%40 oranında oranında karıştırılarak toz yoğunluğu 1,6 gr/cm³ olacak şekilde hazırlanır. Bu karışım kontrol çubuğu üretimine uygun bir boyut dağılımı verir [25].

- **Refrakter malzeme olarak:**

Magnezya- karbon refrakterlerinde antioksidan katkısı olarak kullanılmaktadır [25].

2.9 Bor Karbür Karakterizasyonu

Bor karbürün karakterizasyonu genellikle X-ışını kırınımı, Fourier Transform infrared spektrumu, Termogravimetrik Analiz, Tanecik Boyut Dağılımı ve SEM/EDS Analizleriyle yapılmaktadır. Aşağıda bu analizler hakkında bilgiler yer almaktadır.

- **X- ışını kırınımı (XRD)**

X-ışını kırınımı (XRD) kristalin bileşiklerin niteleyici olarak tanınmasında kullanılır. İnorganikler, organikler, mineraller, metaller, alaşımlar, adli malzemeler ve diğer türlerin listesini içeren kütüphanesindeki verileri tarayarak katı bir numunede kristal yapısı hakkında bilgi vermektedir.

İlk kez Alman Fizikçi olan Von Laue 1912 senesinde, kristalin içindeki atomların düzenlerini incelemek için X-ışınlarını deneylerinde kullanmıştır. Kristalde X ışınlarının kırınımına uğramasını bulmasıyla kristal yapının özelliklerini inceleme ortamı açığa çıkmıştır. X-ışınları, çekirdek etrafındaki elektronlar tarafından belli oranlarda saçılmaya uğratılırlar. Çok elektronlu ağır atomların tespitinde oldukça etkili olmalarına rağmen, hafif atomların tespitinde pek etkili sayılmazlar. X-ışınları kısa dalga boylu elektromanyetik dalgalar olup yüksek enerjili elektronların hızının birden yavaşlaması sonucu ortaya çıkar.

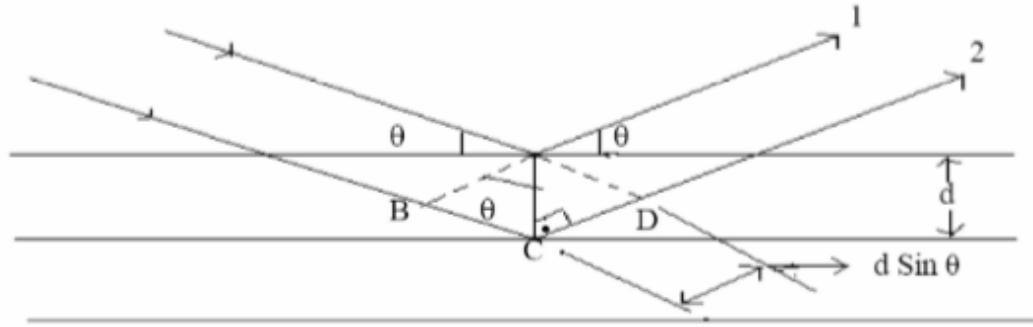
X-ışını kırınım metodu sayesinde toz veya kristal yapı analizi yapılabilmektedir. Tek kristal uygulamalarında Bragg metodu olarak da bilinmektedir. Bu teknikte numune dönebilen bir tabla üzerine uygun bir şekilde yerleştirildikten sonra X-ışınları tüpüne 30–40 kV (~50 mA) uygulanarak hızlandırılan elektronlar, Cu veya Mo hedeflere çarptırılarak X ışını çıkarılırlar. Hedeften çıkan ışınlar farklı dalga boylarında oluşur. X-ışınları tek renkli değildirler, bunları tek renkli hale getirmek için ince metal film filtreleri kullanılır. Bu filtreler sayesinde monokromatik bir X ışını gönderilmektedir. Kristal düzlemlerinden yansıyan ışınlar detektörle kaydedilmektedir. Elektronlar yüklü tanecikler olduklarından atomlardaki elektronlarla şiddetli bir şekilde etkileşirler ve bu nedenle de kristalin içine pek giremezler. Bu sebepten dolayı elektronlarla bir kristalin yüzeyi veya ince filmler incelenebilir.

Nötronlar, yüksüz ve elektronlara göre çok ağır olduklarından çekirdeğin etrafındaki elektronlardan pek etkilenmemektedirler. Daha çok atomun çekirdeği ile etkileşim göstermektedirler. Nötronların esnek olmayan saçılmaları, kristalin yapı ve termik örgü titreşimleri hakkında bize bilgi vermektedir. Aynı zamanda nötronlar bir manyetik momente sahip olmalarından dolayı, bir kristalin manyetik yapısının incelenmesinde de kullanılır. Bir kristal tarafından kırınıma uğratılan X ışınları için, İngiliz Fizikçi Bragg ilgili bağıntılar bulmuştur. Bu bağıntıya göre, kristal içerisinde birbirine paralel olarak atom düzlemleri düşünülmüştür. Gelen ışınlar her düzlemden bir miktar yansıtılarak kırınıma uğramakta ve yansıyan bu ışınların birbirini yok etmemeleri için bazı şartlar gerekir. Şekil 2.5’de ki 1 ve 2 ışınları arasındaki yol farkı $BC + CD$ ’dir. Bu yol farkı dalga boyunun tam katları ise saçılan ışınlar birbirini destekler. Böylece Bragg kanunu aşağıda gösterildiği gibi bulunmuştur.

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (\text{Bragg Kanunu})$$

Burada Şekil 2.5’de de gösterildiği gibi d düzlemler arası uzaklık, θ düzlemle yapılan açı ve n ise pozitif sabit sayılar olup (1, 2, ...) dalga boyunun tam katlarını ifade etmektedir. Bragg Kanunu $\lambda \leq 2d$ olması halinde gerçekleşmekte olup bu kanun kristal örgüde ortaya çıkan periyodikliğin sonucudur.

Bir kristal üzerine düşen her tek renkli bir ışın için Bragg Kanunu gerçekleşmez. Bu şartın oluşması için θ açısı ya da λ dalga boyu sürekli olarak değiştirilmelidir. Bu değişkenlerin belirli değerleri için Bragg Kanunu sağlanır. X ışını kırınım metodunda λ değerleri sabit iken θ değerleri değiştirilmektedir.



Şekil 2.5. Bragg Kanunu

Günümüzde kullanılan modern X-ışını (XRD) cihazları bilgisayar kontrollüdür ve sonuçlar çok çok hassas bir şekilde tespit edilebilmektedir. Bir XRD analizinde sonuçlar şiddet - açı (2θ) diyagramı şeklinde verilir. Ortaya çıkan sonuçlar, analiz edilen malzemenin mikro yapısı hakkında da bize ipuçları vermektedir. Örnek verecek olursak çok ince taneli bir malzemenin analizinde kırınım çizgilerinin genişliği artar. Yani tane boyutu küçüldükçe kırınım çizgileri kabalaşır. Bu kabalaşma genellikle kırınım çizgisinin yarı maksimum genişliği şeklinde ölçülür [1].

- **Fourier transform infrared spektrumu (FTIR)**

Infrared ışınlarının molekülün titreşim hareketleri tarafından absorplanmasından dolayı titreşim spektroskopisi de denilmektedir. Bir molekülün infrared ışını absorplayabilmesi demek molekülün titreşim veya dönme hareketi sonucunda, molekülün dipol momentinde net bir değişme meydana gelmesi demektir. Sadece bu şartlar altında, ışının değişen elektrik alanı ile molekül etkileşebilir ve moleküldeki hareketlerin birinin genliğinde bir değişmeye neden olur. Eğer ışının frekansı molekülün doğal titreşim frekansına uyarsa, moleküler titreşimin genliğinde bir değişme meydana getiren net bir enerji alışverişi gerçekleşir, bu da ışının absorpsiyonu demektir. FT-IR spektroskopisi,

moleküllerin elektromanyetik spektrum görünür bölge ile mikrodalga bölgeleri arasındaki bölgede kendilerine has dalga boylarında absorpsiyon yapma özelliklerine dayanır [3].

- **Termogravimetrik Analiz**

Termal analiz yönteminde, bir maddenin kontrollü biçimde ısıtılması veya soğutulması anındaki fiziksel özellik değişimlerinin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü ve yorumlandığı bir grup teknikten ibarettir [3].

Tam bir termal analiz sisteminde maddenin kütle kaybı, dönüşüm sıcaklıkları ve enerjileri, boyut değişimleri, viskoelastik özellikleri gözlenip bu ölçümler kimyasal reaksiyonların ve dinamik özelliklerin aydınlatılması, bileşim analizi, ürün kalite kontrolü açısından çok yararlı olmaktadır. Bu yöntemler polimer, ilaç, killer ve mineraller, metaller ve alaşımlar gibi pek çok çeşitli endüstri ürünlerinin hem kalite kontrolü hem de araştırma çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Termal analizin en geniş uygulandığı alanlar arasında seramik malzeme, plastikler, yakıtlar, toprak ve kil endüstrisi gösterilmektedir [3].

Termogravimetrik analiz yönteminde kontrol edilen atmosferdeki bir numunenin kütlesi, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak artan sıcaklığa zamanla doğrusal bir biçimde kaydedilir. Kütlelenin veya kütle yüzdesinin zamana karşı grafiği termogram veya termal bozunma eğrisi olarak adlandırılmaktadır [1].

Termogravimetride kullanılan fırınların çoğunda sıcaklık aralığı oda sıcaklığından 1500°C'a kadar uzanmaktadır. Fırını ısıtma ve soğutma hızları için, sıfırdan biraz daha büyük değerden 200°C/min kadar bir aralık arasında seçilebilir. Fırın ısıısının teraziye aktarımından kaçınmak için fırın yalıtılır ve dışından soğutularak azot veya argon fırına gönderilerek numunenin yükseltgenmesi önlenir [1].

Termogravimetrik yönteminden elde edilen bulgular, diğer termal analiz yöntemlerinden elde edilenlere oranla kıyaslırsak daha sınırlı olup, bunun başlıca sebebi olarak sıcaklık değişiminin analitin kütlelerinde bir değişim oluşturması

gerektirdiğidir. Bu sebepten ötürü termogravimetrik yöntemler büyük ölçüde bozunma ve yükseltgeme reaksiyonları ile buharlaşma, süblimleşme ve desorpsiyon gibi fiziksel işlemlerle sınırlandırılır [1].

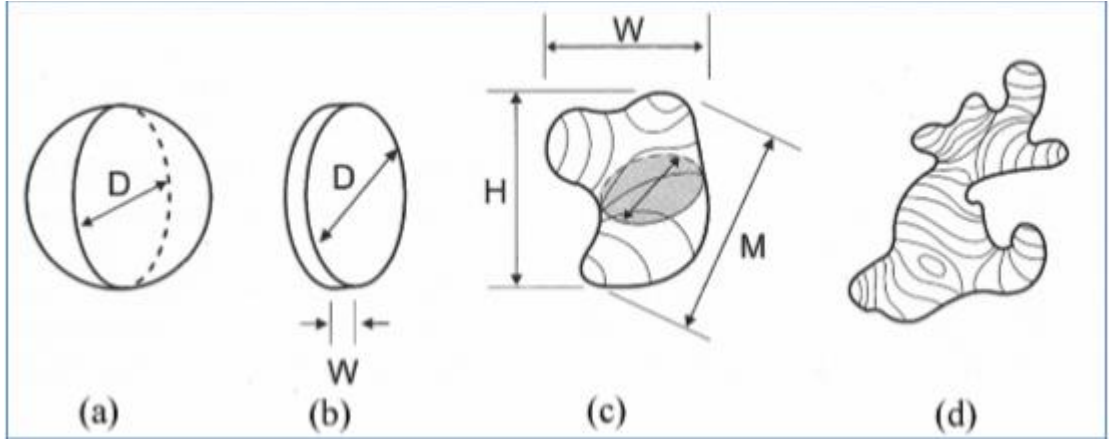
Termogravimetrik yöntemlerin uygulamalarının yoğunlaştığı en önemli alan, polimerlerle ilgili çalışmalar olarak gösterilmektedir. Termogramlar, hazırlanan çeşitli polimer ürünleri için bozunma mekanizmaları hakkında bize bilgiler sunar. Bunlara ilaveten, bozunma şekilleri her bir polimer için karakteristik olduğundan dolayı, bunların tanınmalarında da kullanılabilir [1].

- **Tanecik Boyut Dağılımı**

Toz numunenin parçacık boyut dağılımının analizinin yapılabilmesi için ilk yapılması gereken şey numune almaktır. Bu işlem yapılırken üretilen tozun tamamını temsil edebilecek, homojen bir numune almak önemli bir aşamadır [1].

Parçacık boyutunun ölçülmesi, bir parçacığın boyutlarının belirlenmesidir. Fakat bu belirleme ölçüm tekniğine, ölçülen özgül parametreye ve parçacık şekline bağlıdır. Parçacık boyut analizi birçok tekniklerle gerçekleştirilebilmektedir. Ancak, ölçülen parametrelerdeki farklılıklar sebebiyle, çeşitli parçacık boyut analiz tekniklerinin çoğunlukla aynı sonucu vermediği bilinmelidir. Parçacık boyutunu ölçen cihazların çoğu tek bir geometrik parametreyi ölçmekte ve parçacık şeklinin küresel olduğunu kabul etmektedir. Parçacık yüzey alanı, izdüşüm alanı, en büyük uzunluk, en küçük kesit alanı veya hacmi, analizlerde genellikle kullanılan parametrelerdir. Sonuçları yeterince anlamak için, varsayılan parçacık şekli ve ölçülen parametre ile ilgili ek bilgiler gereklidir [1].

Şekil 2.6'da örnek ebat değişkenleri gösterilmiştir. Küresel bir parçacığı ele alırsak ebat tek bir parametre olmakta olup, çap olarak verilmektedir. Fakat, parçacık figürü daha kompleks olduğu zamanda, boyutu bir tek parametre ile belirleyebilmek zordur. Yassı veya pul şeklinde bir parçacık göz önüne alınırsa (Şekil 2.6.); boyutu tanımlamamız için çap ve genişliğin ikisi de gerekli olmaktadır. Şekil daha düzensiz durumda olduğunda, muhtemel boyut parametrelerinin sayısı artmaktadır.



Şekil 2.6. Numune parametreleri: a) küre b) pul c) yuvarlak düzensiz d) düzensiz

Aşağıda maddeler halinde parçacık boyutunu elde edebilmek için birçok ölçüm teknikleri sıralanmaktadır. Boyut; ölçülen özelliğe bağlılığından, çeşitli aygıtlar kullanılarak elde edilmiş olup, ölçüm sonuçlarında farklılıklar bulunması yaygın olmaktadır.

- Mikroskop ile inceleme
- Eleme
- Sedimentasyon
- Işık saçılımı ve kırınımı
- Elektriksel alan algılaması
- Işık engelleme
- X-ışını teknikleri

Lazerle boyut ölçme biriminde, tek renkli, yoğun ve paralel ışınlar üretmek amacıyla lazer kaynağı, ışın genişletici, ölçüm hücresi, Fourier merceği ve dedektör vardır. Örnek numune hazırlama biriminde mekanik mikser, santrifüjlü pompa ve ultrasonik enerji uygulama özellikleri mevcuttur. Ultrasonik enerji, topakların dağılması amacıyla; mekanik mikser analiz süresince süspansiyonun her yerde aynı kalmasını ve pompa ise süspansiyonun lazer ışınlarının önünden geçirilmesini görevini üstlenmektedir. Haznenin içinde 1 litre civarında suyla karışık halde bulunan örneğin, lazer ışınlarının önünde devamlı dolaşım yapması sağlanmaktadır. Bu esnada tanelere çarparak belli bir açıda kırılan lazer ışınları, Fourier merceğinden geçip dedektörün üzerine düşmektedir.

Dedektörün üstüne düşen ışınlar, bilgisayara bağlı olan analog-dijital dönüştürücü aracılığıyla aynı zamanda sayısal değere dönüştürülerek bilgisayara aktarılır ve özel bir uygulamayla ışınların kırınım açısından tane boyutu, yoğunluğundan ise hacimce tane yüzdeleri hesaplanmaktadır [30]. Tanelerin boyutları ile tanelere çarparak kırılan ışınların kırınım açısı arasında ters orantılı bir bağlantı vardır. Büyük taneler küçük açı ile kırılmaktadır küçük taneler ise büyük açıyla kırılmaktadır [31].

- **SEM Ve EDS Analizleri**

Elektron mikroskobu yüzey topografyasını karakterize etmek amacıyla kullanılmaktadır. Elektron mikroskobu görevi numunenin yüzeyindeki elektronların dağılımını ölçerek malzemenin topografyasını çıkarmaktır [1].

EDS analizlerinde ise üretilen malzemelerin yüzey yapısında malzemeyi meydana getiren bileşenlerin birbirleri içinde dağılımları renklendirilmiş bir halde gözlenebilir. Ayrıca bileşenlerin yüzdeleri elde edilebilir [1].

2.10. Nano Bor Karbür Üretim Yöntemleri

Nano boyutlu malzemeler olarak ifade edilen yapıların; nano kristaller, nano parçacıklar, nano tüpler, nano teller, nano çubuklar veya nano ince filmler üstüne ilgi ve alanının artmasının başlıca ana nedeni maddelerin belirli bir boyut aralığında hacimsel yapılarından ayrı olarak muazzam özellikler ve fonksiyonlara sahip olmalarıdır. 1-100 nanometre arasında bulunan tozlar veya parçacıklar olarak ifade edilen nano parçacıklar nano boyutlu ürünlerin ve nano biliminin temelini oluşturmaktadır [7].

Nanoteknoloji'nin son noktasını oluşturan nanopartikül malzemeler geniş bir kimyasal yelpazede ve morfolojide üretilebilirler. Günümüzde çekirdek-kabuk, katkılı, sandviç, boşluklu, küresel, çubuk benzeri ve çok yüzlü gibi değişik yapılara sahip metal, metal alaşımı, seramik ve polimer esaslı veya bunların birleşiminden istenen özellikleri olan nano partiküller hazırlanabilmektedir [31].

Nano partikül üretim yönteminde yukarıdan-aşağı (top-down) ve aşağıdan-yukarı (bottom-up) olmak koşuluyla iki tutum ortaya çıkmıştır. Yukarıdan-aşağıya

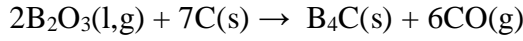
yönteminde malzemenin tane boyutunu büyükten nano düzeye indirilirken, aşağıdan-yukarı üretiminde ise atomik seviyeden başlanarak nano malzeme üretilmektedir [31].

Nano partikül üretiminde kullanılan yöntemlerin yukarıda ifade edilen (top-down ve bottom-up) ayrışım haricinde fiziksel veya kimyasal kökenli olarak da iki ayrı şekilde sınıflandırmak mümkün olmaktadır. Mekanik enerjinin kullanıldığı durumlarda fiziksel özellikler ortaya çıktığı için fiziksel ve kimyasal tepkimelerin ortaya çıktığı durumlarda ise kimyasal temelli olarak kabul edilmektedir [31].

2.10.1. Karbotermal Reaksiyon Yöntemiyle Bor Karbür Üretimi

Karbotermal reaksiyon yöntemiyle bor karbür üretimi için kullanılması gerekenler borik asit veya bor oksit bileşikleridir. Tepkimenin sonunda ortaya çıkan bor karbürlerin yapısal özellikleri ve yüzey karakteristikleri epeyce iyidir. Ürünler içerisinde amorf yapıya karbon var olma ihtimalinden dolayı mamüllerin çeşitli arılaştırma uygulamaları görmesi gerekmektedir.

Tepkimenin kimyasal formülasyonu aşağıdaki gibidir;



Formülden de görüldüğü gibi bu bir endotermik tepkimedir. Ortaya çıkan bu tepkimenin düzgün bir şekilde meydana gelebilmesi amacıyla sisteme devamlı dışarıdan ısı verilip ortam sıcaklığının homojen bir şekilde yayılması sağlanmalıdır. Bor karbürün tane büyüklüğünün etkileyen faktörlerden biri de sıcaklıktır. Ark fırınlarından çoğunlukla dışarıdan ısı kaynağı olacak şekilde yararlanılmaktadır.

Bu uygulama günümüzde nano boyutta bor karbür elde etmek amacıyla yapılan işlerde kullanılan tek yöntemdir. Bor karbürleri nano boyutta elde etmek için gerekli olan bor oksit tozları, karbon nano malzemelerle karbotermal tepkimeye sokulup, kapsüle edilmiş bor karbür veya bor karbür nano ürünlerinin ortaya çıkışı sağlanmaktadır [32].

2.10.2. Yüksek Enerjili Mekanik Öğütme Sistemiyle Nano Boyutta Bor Karbür Üretimi

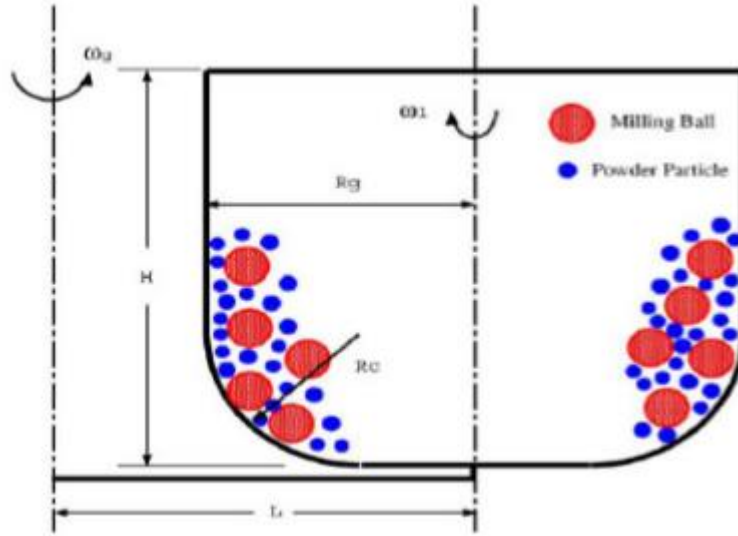
Refrakter malzemelerin büyük bir bölümü kontrollü bir atmosferde yüksek sıcaklık ve yüksek pres altında birleştirilir. Her zaman homojen bölge oluşmamaktadır. Ama çoğu zaman ürünün birleşimi sırasında tepkimeye girmemiş heterojen bir kısım oluşur. Geleneksel usullerle imalat yapmak hem maliyet açısından hem de vakit kaybı olarak büyük sıkıntılar meydana getirmektedir. Günümüzde pahalı lakin bunun yanı sıra daha hızlı üretim imkanı veren, bilyalar, partiküller ve kabın etkileşiminden dolayı malzemenin öğütülmesi temeline dayanan, yüksek enerjili mekanik öğütme sistemleri sayesinde malzemeler epeyce verimli bir şekilde sentezlenebilmektedir. Şekil 2.7’de gezegen bilyalı değirmenin çalışma prensibinin şematik hali gösterilmektedir [6].

Öğütülme işlemindeki temel prensip bulunduğu kap ve üzerinde oturtulan diskin ters yönlerde döndürülüp kuvvetli santrifüj oluşturarak kap içerisinde bulunan tozlar, bilya ve kap arasında veya bilyalar arasında darbe kuvvetinin etkisiyle oluşturulan öğütülme sistemine dayanmaktadır [6].

Yüksek enerjili öğütme sistemleri atritörler, SPEX öğütücüler ve gezegen bilyalı değirmenler ile nano malzeme ve çeşitli alaşımların katı hal birleşimini sağlamak amacıyla geliştirilmiş mekanik üretim sürecidir. Yüksek enerjili mekanik öğütme sistemleri sayesinde intermetalik tozlar, nanokristal tozlar, kompozit ve nanokompozit tozlar ile nanomalzemeler üretilebilmektedir. Prosesin dikkat çekilmesi gerekli en mühim ayrıntılardan birisi de öğütme anında öğütme sürelerinin aşılp öğütülen tozların yeniden kaynaşmasıdır.

Sistemin parametreleri:

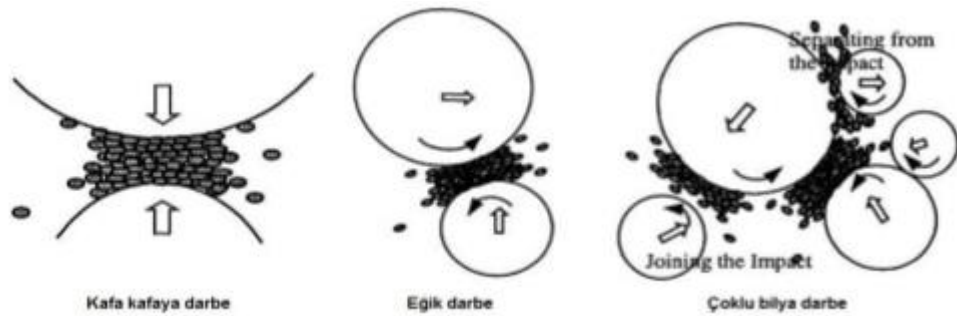
- Öğütücü topların sayısı,
- Boyutları ve şemali
- Öğütülecek tozun özellikleri,
- Top ile tozların ağırlık ve hacim oranı
- Mikser kabının şekli
- Mikserin karıştırma hızı [6].



Şekil 2.7. Gezegen bilyalı değirmenin şematik gösterimi [6].

Bilyalarla tozların çarpışma ve sürtünme düzenekleri üç farklı şekilde gerçekleşmektedir:

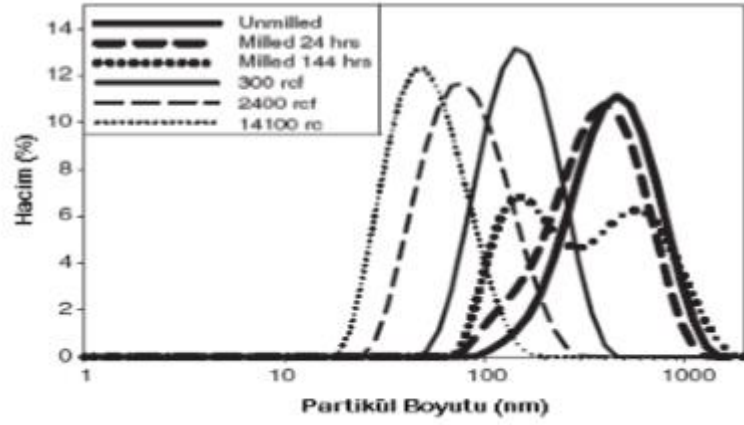
- Kafaya Darbe Mekanizması
- Eğik Darbe Mekanizması
- Çoklu Bilya Darbe Mekanizması (Şekil 2.8) [33]



Şekil 2.8. Yüksek enerjili mekanik öğütmede gerçekleşen farklı darbe mekanizmaları [33]

Literatürde M.W. Mortensen, P.G. Sorensen, O. Bjorkdahl, M.R. Jensen, H.J.G. Gundersen ve T. Bjørnholm'in 2005 senesinde yapmış olduğu "Preparation and Characterization of Boron Carbide Nanoparticles for Use as a Novel Agent in T Cell Guided Boron Neutron Capture Therapy" adlı araştırmada FRITSCH gezegen

modeli öğütücü ile WC bir kap ve 2 cm çaplı 9 adet WC bilya kullanıp B₄C tozlar 200 devirde 12-144 saat zaman aralığında öğütülmüştür. İşlemler belli boşluklarla durdurularak örnek numune alınmıştır. Öğütme işlemi argon ve azotlu ortamlarda yapılmaktadır. Şekil 2.9'da öğütülmüş tozların partikül boyut dağılımı grafiği verilmiştir. Öğütme işlemi anında 100 nanometre partikül boyutu düzeyine inilmiştir [6].



Şekil 2.9. 12 ile 144 saat arası öğütülmüş B₄C tozlarının partikül boyut dağılımı [6]

BÖLÜM 3

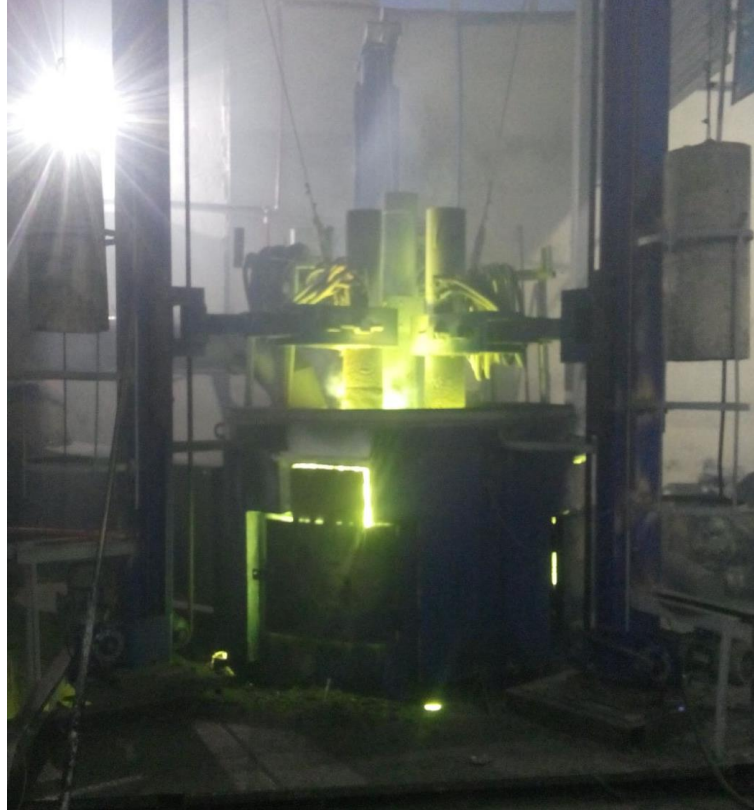
DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Giriş

Yapılan çalışmada, BOROPTİK Mühendislik, Ar-Ge, İmalat ve Ticaret A.Ş. firması tarafından üretilen 10-20 mikron boyutlu B₄C tozu kullanılmıştır. Karakterizasyon işleminde titrasyon yöntemi kullanılarak bor oranı tespiti ve karbon analizörü ile de karbon oranı tespit edilmiştir. Yine partikül boyut analizi fabrika bünyesinde mevcut olan lazer difraktometre yöntemi kullanılarak ve aynı zamanda SEM mikroskobu yöntemiyle yapılmıştır. Tez çalışması kapsamında karakterizasyonu yapılan mikron boyutlu B₄C tozu gezegen tipi bilyeli öğütücü kullanılarak çeşitli parametrelerde nano boyuta indirgenmeye çalışılmıştır. Bu kapsamda, mikron boyuttaki bor karbür tozları 1/5 ve 1/10 oranlarında WC bilye kullanılarak 12, 24, 36 ve 48 saatlik süreler kullanılarak 650 devir/dakikada öğütülme işlemine tabi tutulmuştur. Her bir parametrede öğütülen toz partikülleri nano boyut tespiti için SEM analizine tabi tutulmuştur.

3.2. Bor Karbür Üretimi ve Öğütme

BOROPTİK Mühendislik, Ar-Ge, İmalat ve Ticaret A.Ş. tarafından imal edilen mikron boyuttaki bor karbür (B₄C) üretimi için öncelikle 500 kg şarj kapasiteli ark ocağında büyük kütleler halinde üretim gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.1). Ark ocağından büyük kütleler halinde çıkarılan B₄C, soğutma işleminin ardından önce kaba kırıcılar sayesinde milimetrik boyutlara getirilmiştir (Şekil 3.2).



Şekil 3.1. Bor Kabür (B₄C) Üretimini Yapıldığı 500 kg Şarj Kapasiteli Ark Ocağı



Şekil 3.2. Bor Kabür (B₄C) kütlesi

Çeneli kırıcı sayesinde milimetrik boyuta getirilen B₄C, Jetmil öğütme sistemi kullanılarak yaklaşık 10-20 mikron boyutlarına öğütülmüştür (Şekil 3.3).

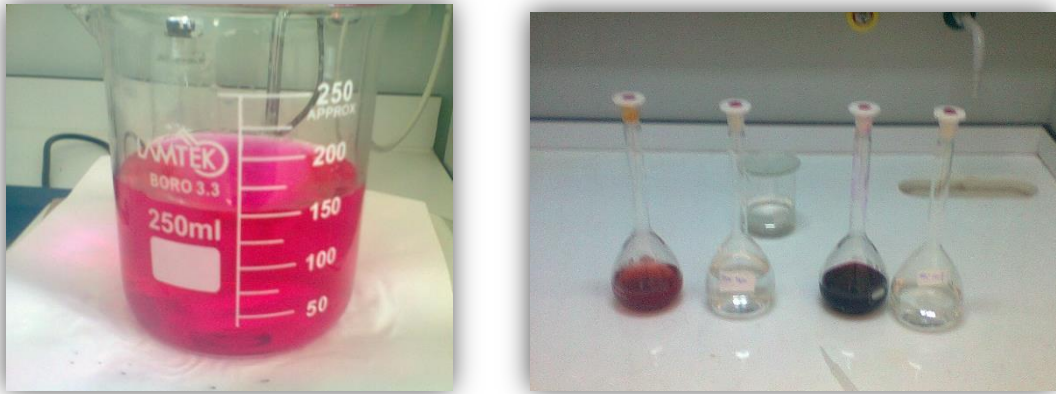


Şekil 3.3. Jetmil Öğütme Sistemi ve elde edilen tozlar

3.3. Mikron Boyutlu B₄C Üretimi Sonrası Gerçekleştirilen Karakterizasyon İşlemleri

3.3.1. Bor Oranının Tespiti

Firma tarafından Farklı günlerde üretilen 10-20 mikron boyutundaki 5 farklı B₄C tozunun % Bor oranının tespiti için ASTM C791 standardına uygun olarak bir dizi titrasyon testi işlemi gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.4).

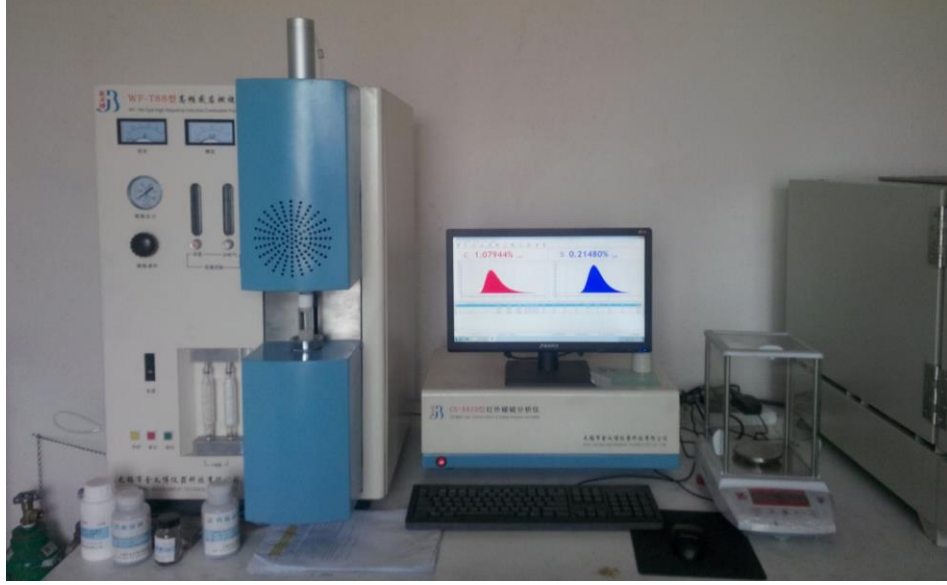


Şekil 3.4. Titrasyon İşlemi

B₄C toz numunelerin titrasyon yardımıyla bor tayininde 200 mg B₄C tozu, 3 gr susuz sodyum karbonat ve 0.1 gr potasyum nitrat karıştırıldıktan sonra alümina pota içerisine yerleştirilmiş ve üzeri 1 gr susuz sodyum karbonat ile örtülmüştür. Daha sonra, pota, kül fırın içerisine yerleştirilmiş ve 650 °C'de 30 dakika, 750 °C'de 1 saat ve 900 °C'de 30 dakika bekletilerek bor karbürün çözündürme işlemi gerçekleştirilmiştir. Sonra pota çıkarılır ve eriyen malzemenin pota iç kısmına yapışmaması için döndürülür. 100 mL (15+85) HCl li 250 mL deney şişesinin içine konuldu. Daha hızlı erimesi için çalkalandı. Hazırlanan numuneden 50 mL alınarak 250 mL deney kabına kondu ve suyla 70-80 mL ye kadar seyreltildi. Bir damla metil kırmızı indikatörü ilave edildi. Karbon dioksit kabarcıkları oluşana kadar yavaş yavaş kalsiyum karbonat ilave edildi. Kaynayana kadar 5-10 dakika ısıtıldı. Orta filtre kağıdından geçirilip süzüntüyü 500mL'li konik kaba toplandı. Deney kabı sıcak su ile 3-4 kez yıkandı, çökelti 10-12 kez yıkanıp hacmi 160 mL'ye kadar konsantre olacak, çözelti kırmızı renk alana kadar (1+1) HCl damlatıldı. Tekrar 5-10 dakika kaynatılıp sonra oda sıcaklığında soğutuldu. Kırmızı renkten sarı renge dönene kadar 0,15 N sodyum hidroksit çözeltisi damlatıldı. 10-15 damla fenolfitalin damlatılarak 2-3 gram manitol ilave edildi. Eğer kırmızı renk kaybolursa tekrar kırmızı renge dönüşene kadar 0,15 N sodyum hidroksit çözeltisi damlatılır. Bu işlem kırmızı renk hiç kaybolmayacak şekilde olana kadar edilir.

3.3.2. % Karbon Oranının Tespiti

Üretilen B₄C toz numunelerinin % C içeriklerinin tespiti amacıyla Şekil 3.5'de görülen karbon analizörü kullanılmıştır. Testler her bir numune için 5 kez yapılmış ve elde edilen sonuçların ortalaması alınmıştır.



Şekil 3.5. Karbon Analizörü.

3.3.3. SEM Analizi

Mikron boyutlarında üretilen B₄C'nin toz boyutu ve morfolojisini belirlemek amacıyla TESCAN marka MAIA3 XMU model SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) cihazı (Şekil 3.6) kullanılarak SEM analizleri Bartın Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında (BARTIN) gerçekleştirilmiştir. Aynı zamanda, nano üretim sonrasında da toz dağılımı ve morfolojisi açısından numuneler SEM analizine tabi tutulmuştur.



Şekil 3.6. TESCAN MAIA3 XMU model SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu)

3.3.4. XRD Analizi

Mikron boyutlarında üretilen B₄C'nin XRD analizleri RIGAKU marka, MINIFLEX 600 model XRD cihazı kullanılarak Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Bilim-Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (NEVŞEHİR) gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. RIGAKU MINIFLEX 600 model XRD cihazı

3.4. Nano B₄C Üretimi

Karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilen yaklaşık 10-20 µm boyutlarına öğütülmüş B₄C hammaddeleri Bartın Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında (BARTIN) bulunan Fritsch Pulverisette marka öğütücüde 10 mm çapında WC (Tungsten karbür) bilyalar kullanılarak 1/5 ve 1/10 (Toz/Bilye) oranlarında 650 devir/dakikada 12-24-36-48 saat sürelerle nano öğütme işlemine tabi tutulmuştur (Tablo 3.1)



Şekil 3.8. Fritsch Pulverisette marka bilyalı öğütücü ve Öğütme Haznesi

Tablo 3.1. Nano B₄C Öğütme Parametreleri

Numune Toz/Bilye	Süre (saat)			
	1/5	12	24	36
1/10	12	24	36	48

Tablo 3.1'deki parametreler kullanılarak öğütülmüş olan nano B₄C numuneleri boyut, dağılım ve toz morfolojisinin tespiti amacıyla SEM analizine tabi tutulmuştur.

BÖLÜM 4

DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

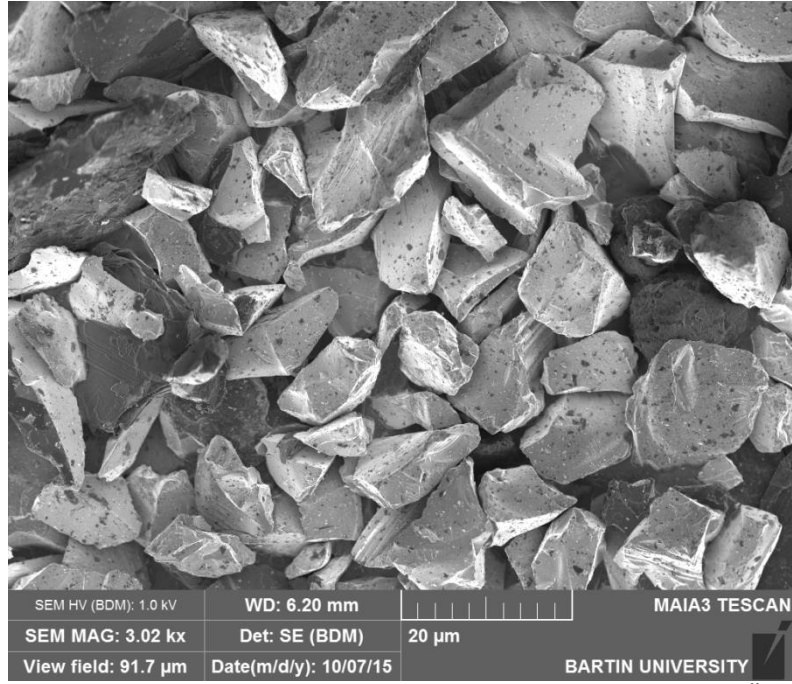
4.1. Giriş

Çalışmasının konusu olan B₄C partikülünün karakterizasyonu ve nano B₄C partikül üretimi için BOROPTİK Mühendislik, Ar-Ge, İmalat ve Ticaret A.Ş. firması tarafından üretilen 10-20 mikron boyutlu B₄C tozu kullanılmıştır. Karakterizasyon işleminde titrasyon yöntemi kullanılarak bor oranı tespiti ve karbon analizörü ile de karbon oranı tespit edilmiştir. Yine partikül boyut analizi fabrika bünyesinde mevcut olan lazer sistemi kullanılarak ve aynı zamanda SEM mikroskobu yöntemiyle yapılmıştır. Tez çalışması kapsamında karakterizasyonu yapılan mikron boyutlu B₄C partikülleri gezegen tipi bilyeli öğütücü kullanılarak çeşitli parametrelerde nano boyuta indirgenmeye çalışılmıştır. Bu kapsamda, mikron boyuttaki bor karbür tozları 1/5 ve 1/10 oranlarında WC bilye kullanılarak 12, 24, 36 ve 48 saatlik süreler kullanılarak 650 devir/dakikada öğütülme işlemine tabi tutulmuştur. Her bir parametrede öğütülen toz partikülleri nano boyut tespiti için SEM analizine tabi tutulmuş ve sonuçlar tartışılmıştır.

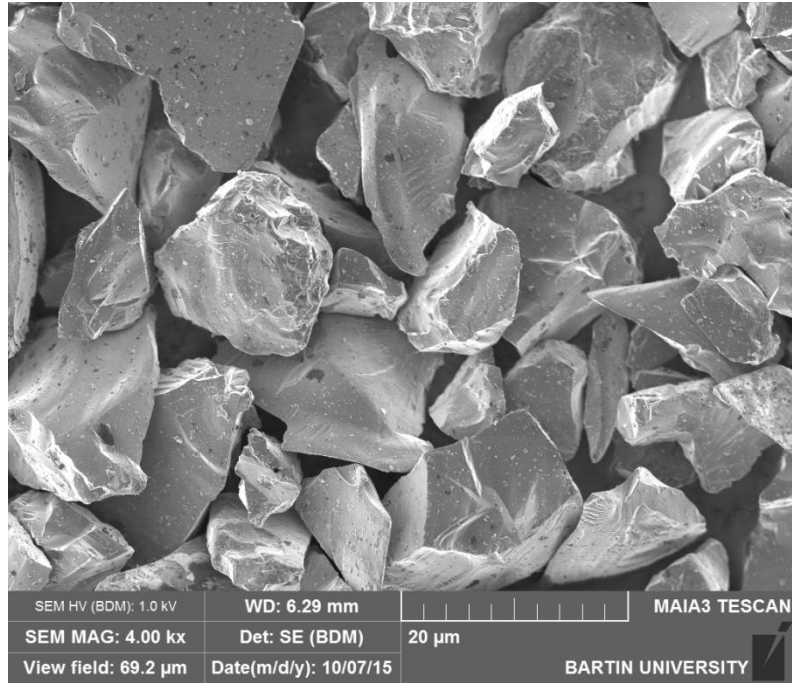
4.2. B₄C'nin Karakterizasyonu

B₄C partikülünün karakterizasyonu amacıyla, farklı günlerde BOROPTİK Mühendislik, Ar-Ge, İmalat ve Ticaret A.Ş. firması tarafından elektrik ark yöntemi kullanılarak üretilen, jet-mil sistemi kullanılarak öğütülen ve lazer difraktometre yöntemi kullanılarak boyutsal sınıflandırmaya tabi tutulan 10-20 mikron boyutlu 5 farklı potada üretilen B₄C tozu karakterizasyon numunesi olarak kullanılmıştır.

B₄C toz partikülleri öncelikli olarak tane boyutu ve toz morfolojisinin tespiti amacıyla Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizine tabi tutulmuştur. Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de Üretim 1 ve Üretim 2 nolu numunelerden alınan SEM fotoğrafları görülmektedir.



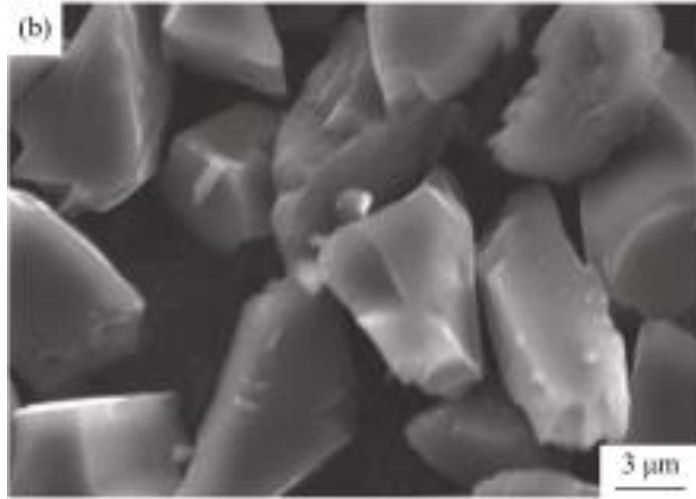
Şekil 4.1. Mikron Boyuttaki B₄C Tozunun SEM Fotoğrafi (Üretim 1)



Şekil 4.2. Mikron Boyuttaki B₄C Tozunun SEM Fotoğrafi (Üretim 2)

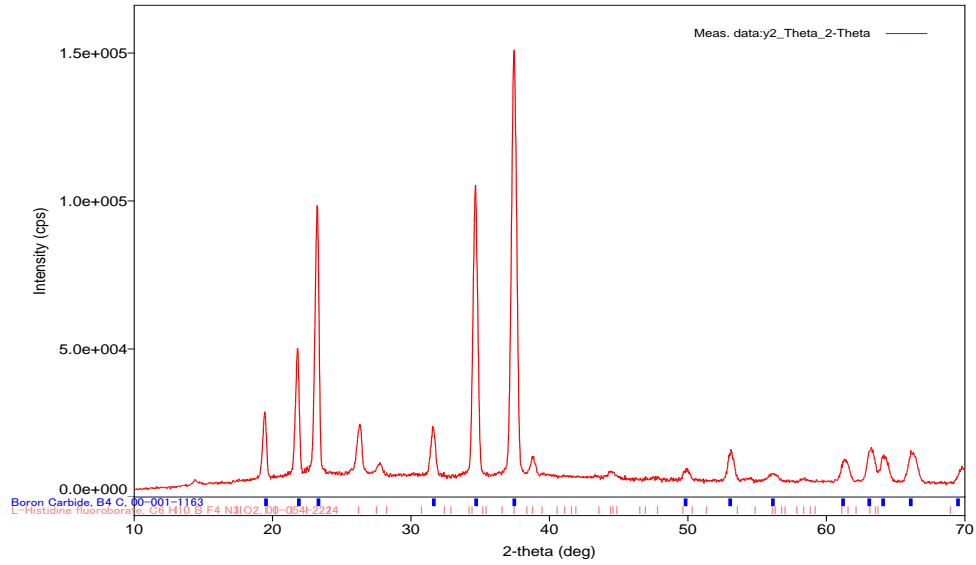
SEM mikroyapı fotoğraflarından her iki üretim de de partikül tane boyutunun 10-20 mikron aralığında olduğu görülmektedir. Partikül şeklinin keskin köşeli, parlak ve yoğun bir görünüme sahip olduğu açıkça ortadadır. Elde edilen B₄C toz morfolojisi

literatür ile karşılaştırıldığında benzer bir toz morfolojisinin elde edildiği görülmektedir (Şekil 4.3). Böylece üretilen ve karakterizasyon numunesi olarak kullanılan B₄C partiküllerinin literatüre uygun olduğu tescillenmiştir.

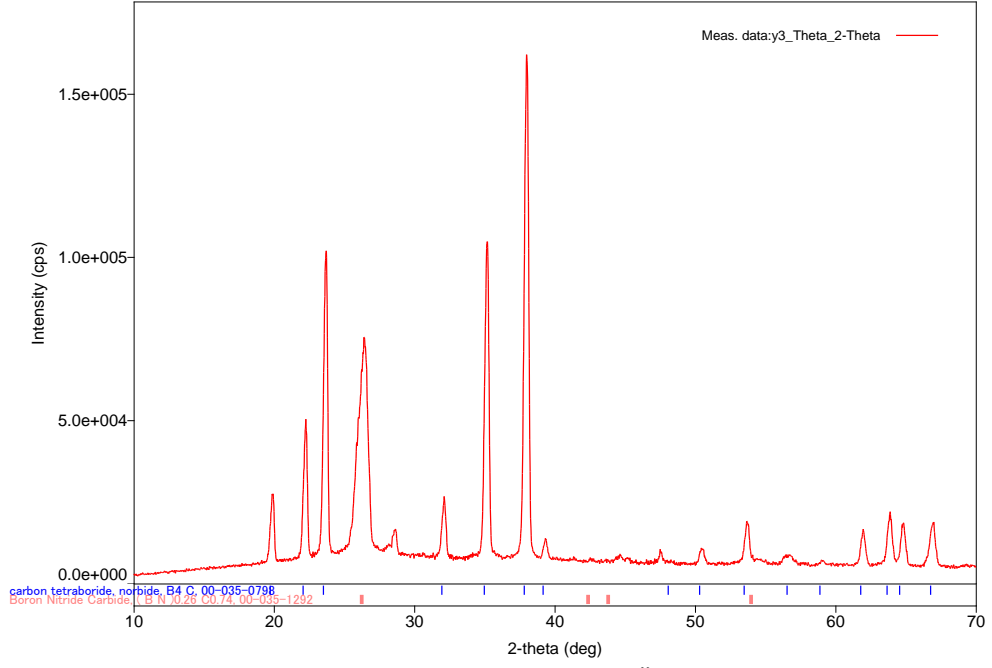


Şekil 4.3. B₄C Tozunun SEM Fotoğrafi (CUI,2014)

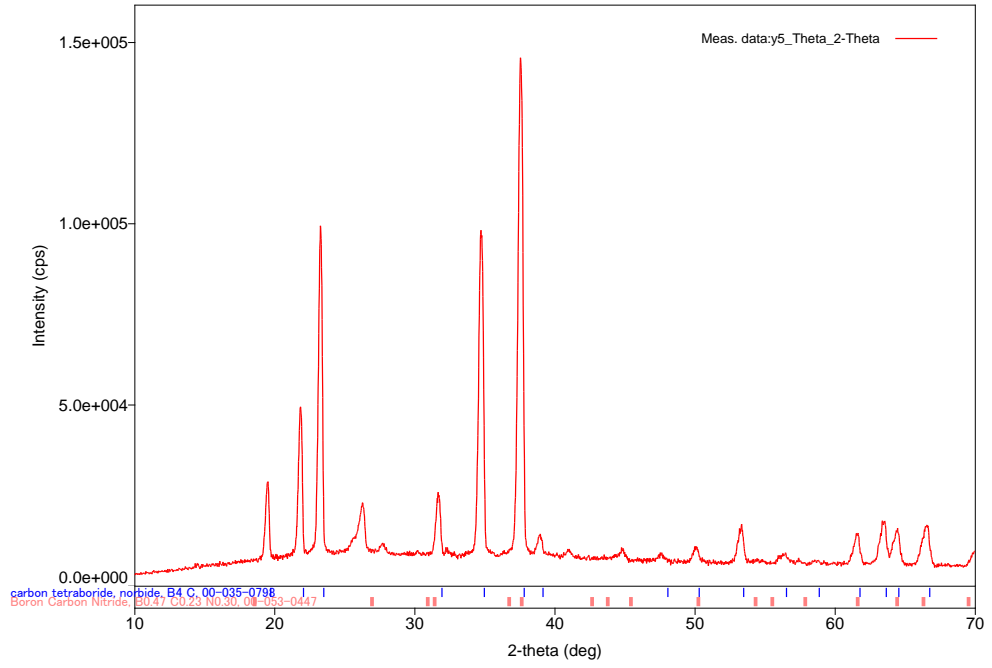
BOROPTİK firması tarafından 5 farklı potada üretilen B₄C partikülünün faz yapısının tespiti amacıyla yapılan XRD analiz sonuçları Şekil 4.4 – 4.8’de verilmiştir.



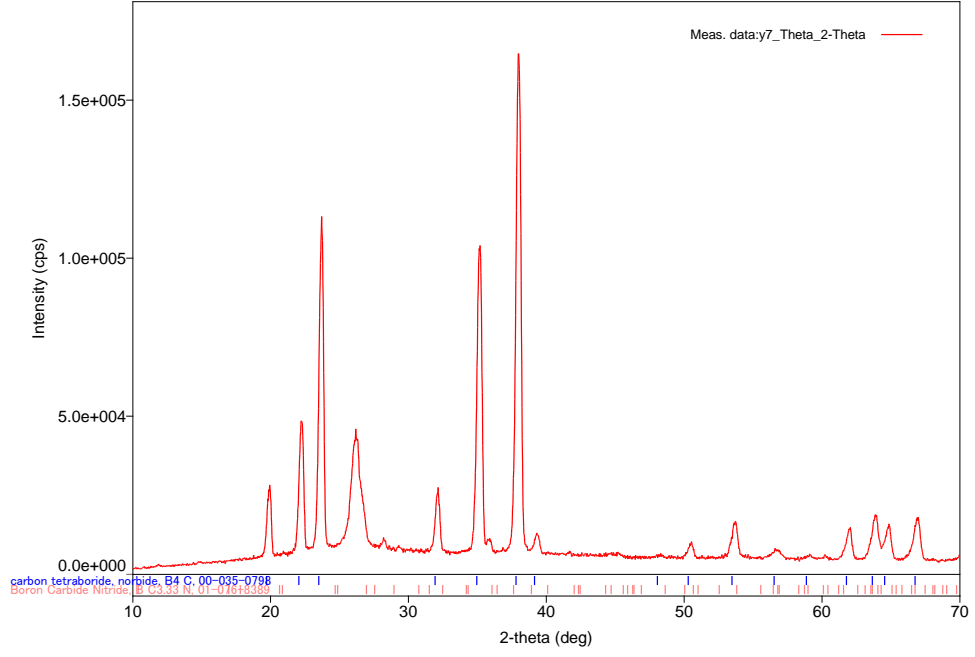
Şekil 4.4. XRD Sonucu (Üretim 1)



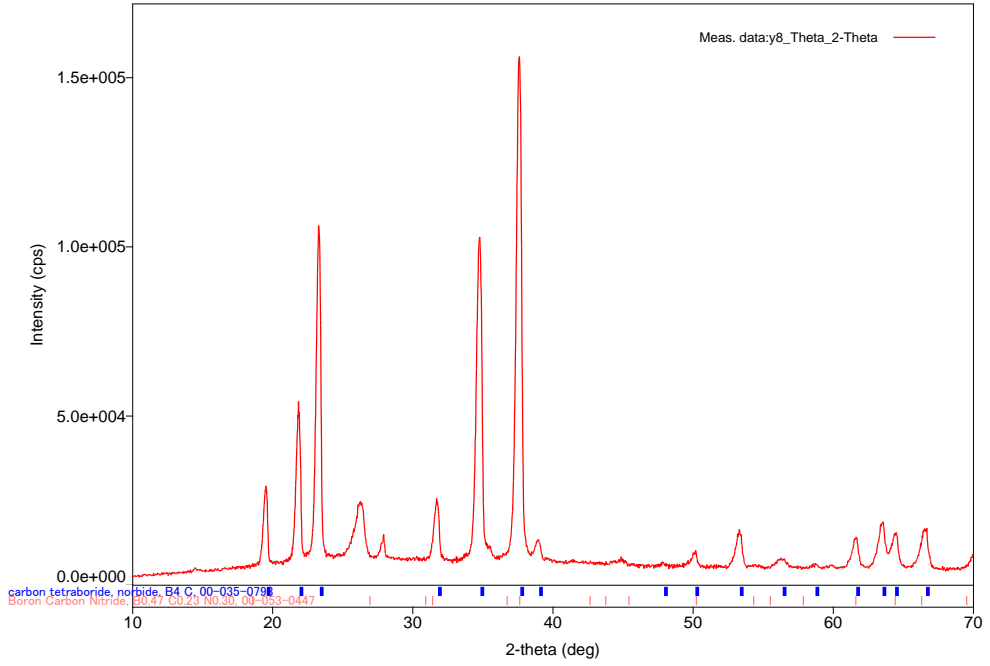
Şekil 4.5. XRD Sonucu (Üretim 2)



Şekil 4.6. XRD Sonucu (Üretim 3)



Şekil 4.7. XRD Sonucu (Üretim 4)



Şekil 4.8. XRD Sonucu (Üretim 5)

XRD analiz sonuçlarından her 5 numunede de ana fazın B₄C olduğu ve üretilen numunelerde eser miktarda da olsa bor karbonitrür bileşiğinin de bulunduğu görülmektedir.

SEM ve XRD analizi yapılan B₄C numuneler % Bor oranının tespiti için ASTM C791 standardına uygun olarak bir dizi titrasyon testine tabi tutulmuştur.



Şekil 4.9. Titrasyon İşlemi

B₄C toz numunelerin titrasyon yardımıyla bor tayininde 200 mg B₄C tozu, 3 gr susuz sodyum karbonat ve 0.1 gr potasyum nitrat karıştırıldıktan sonra alümina pota içerisine yerleştirilmiş ve üzeri 1 gr susuz sodyum karbonat ile örtülmüştür. Daha sonra, pota, fırın içerisine yerleştirilmiş ve 650 °C'de 30 dakika, 750 °C'de 1 saat ve 900 °C'de 30 dakika bekletilerek bor karbürün çözündürme işlemi gerçekleştirilmiştir. B₄C tozlarından alınan 5 adet toz numune ve ticari olarak satılan standart B₄C tozunun bir dizi titrasyon işlemi sonrası elde edilen % bor oranları ve karbon analizörü ile yapılan % C oranları tablo halinde verilmiştir.

Tablo 4.1. Mikron Boyutlu B₄C Tozunun Titrasyon İşlemi Sonrası % Bor Oranları

Numune	Toplam Bor (%)	C (%)
Ticari B ₄ C	88.5	12.1
Üretim 1	73.2	26.3
Üretim 2	85.1	14.7
Üretim 3	78.1	22.0
Üretim 4	79.5	20.2
Üretim 5	82.7	17.0

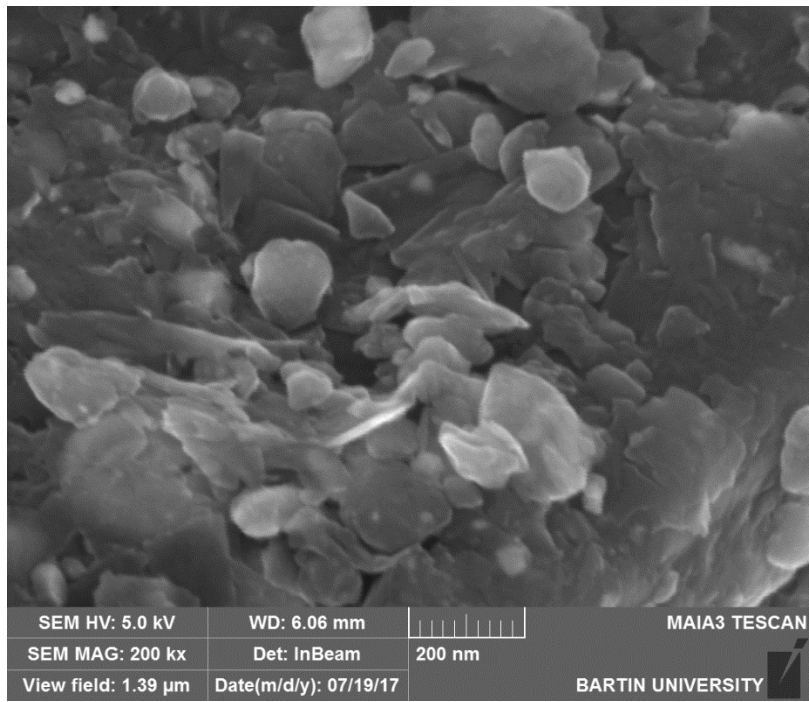
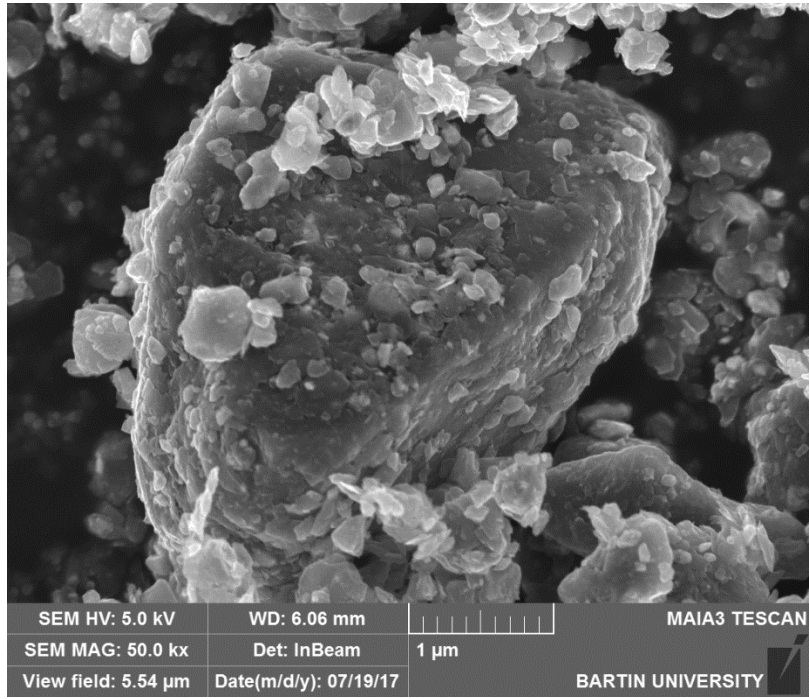
Tablo 4.1.'den görüldüğü üzere ticari olarak üretilmiş ve BOROPTİK Mühendislik, Ar-Ge, İmalat ve Ticaret A.Ş. firması tarafından farklı zamanlarda üretilen B₄C tozlarının bor oranları karşılaştırıldığında ticari olarak üretilen B₄C değerlerine çok yakın, hatta Üretim-2 değerinin neredeyse aynı olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

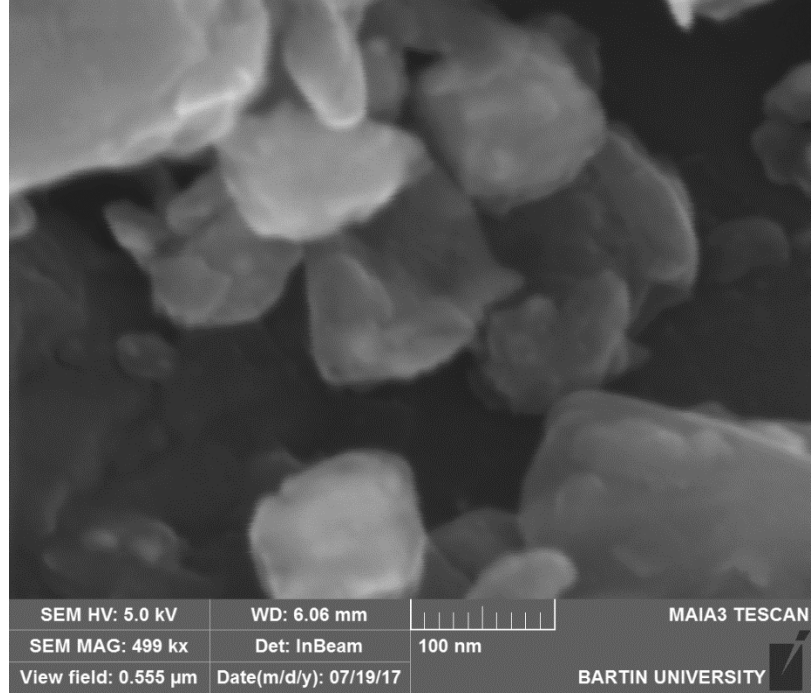
4.3. Nano B₄C Üretimi

Tez çalışması kapsamında karakterizasyonu yapılan mikron boyutlu B₄C partikülleri gezegen tipi bilyeli öğütücü kullanılarak çeşitli parametrelerde nano boyuta indirgenmeye çalışılmıştır. Bu kapsamda, mikron boyuttaki bor karbür tozları 1/5 ve 1/10 oranlarında WC bilye kullanılarak 12, 24, 36 ve 48 saatlik süreler kullanılarak 650 devir/dakikada öğütülme işlemine tabi tutulmuştur. Her bir parametrede öğütülen toz partikülleri nano boyut tespiti için SEM analizine tabi tutulmuş ve sonuçlar tartışılmıştır.

4.3.1. 12 Saat Süre ve 1/5 ve 1/10 (Toz/Bilye) Oranında Yapılan Üretim Sonuçları

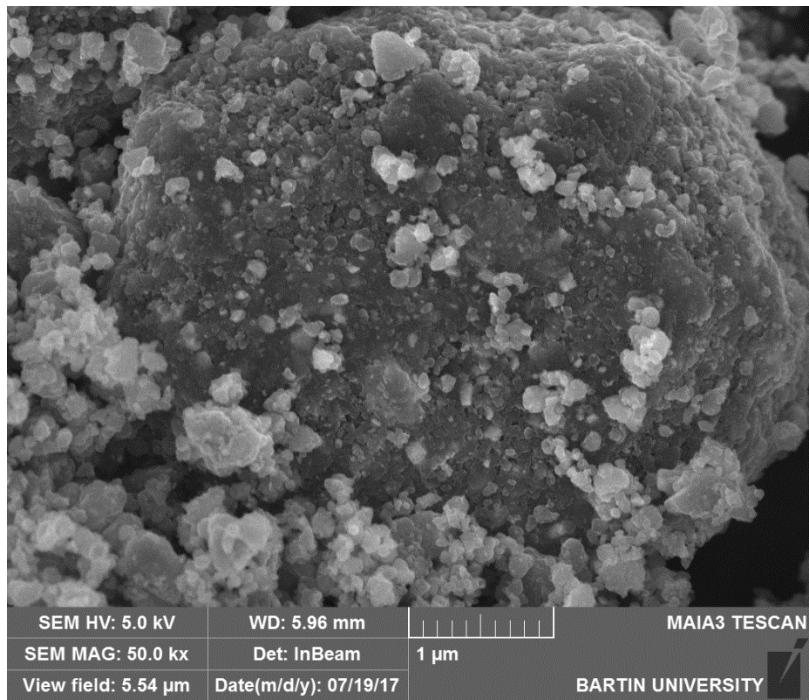
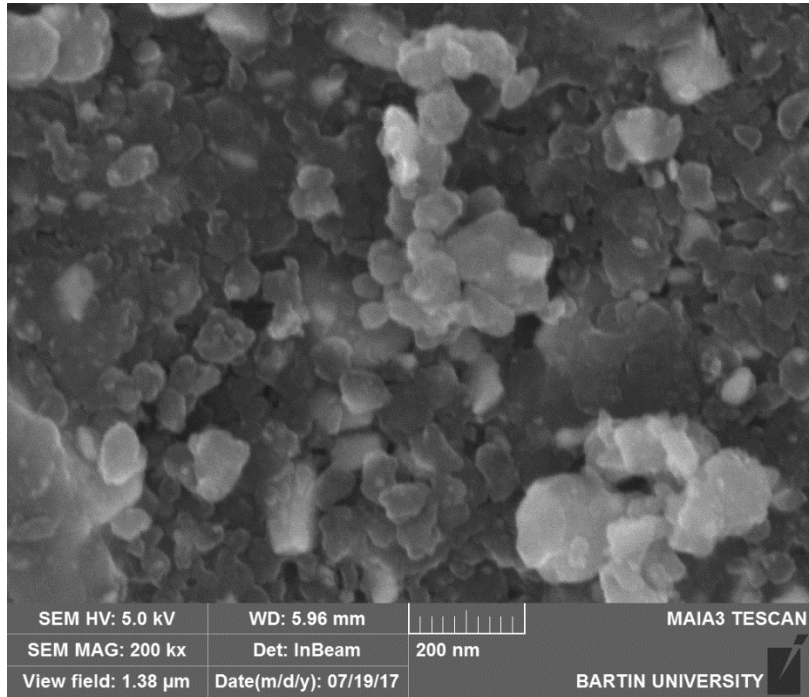
Bilyeli gezegen tipi öğütücü kullanılarak 1/5 ve 1/10 (Toz/bilye) oranı ve 650 devir/dakikada 12 saat süreyle öğütülen B₄C partiküllerinin öğütme işlemi sonrası boyut ve toz morfolojisinin tespiti amacıyla yapılan SEM analizleri sonucunda elde edilen SEM fotoğrafları Şekil 4.10'da, yine 1/10 Toz/bilye oranında elde edilen SEM fotoğrafları da Şekil 4.11' de görülmektedir.

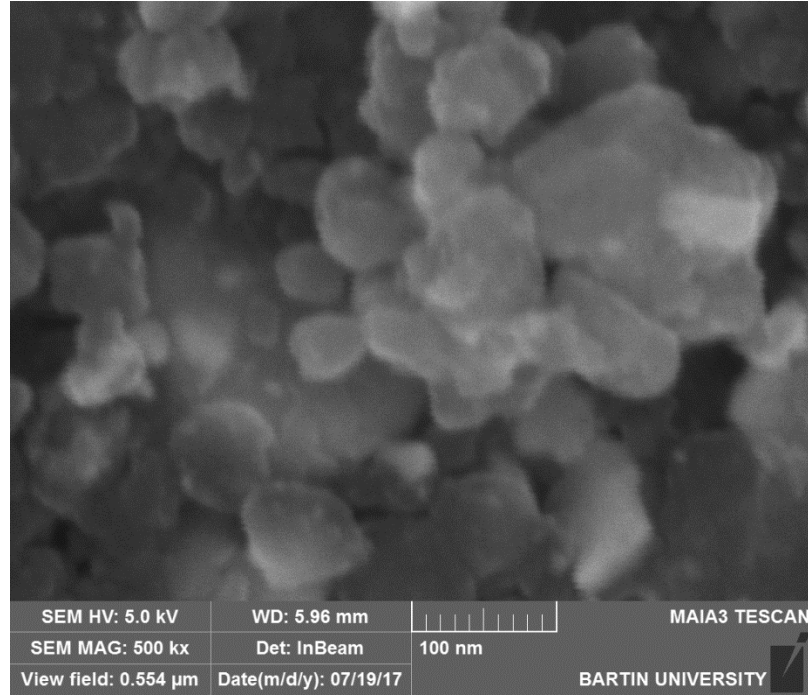




Şekil 4.10. 12 Saat Süre ve 1/5 Toz/Bilye Oranı Kullanılarak Öğütülen Toz Numunenin SEM Fotoğrafı

1/5 (Toz/Bilye) oranında 12 saat öğütme sonrası elde edilen SEM fotoğraflarından hala 5 µm boyutunda toz partiküllerinin bulunduğu buna karşın 100 nm boyutunda tam küresel şekil almamış partiküllerinde elde edilmeye başladığı görülmektedir.



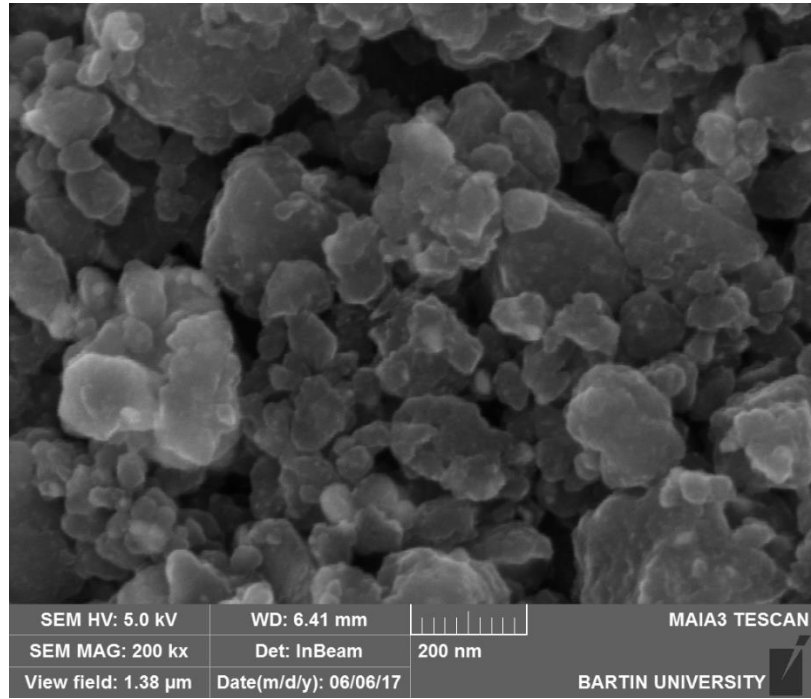
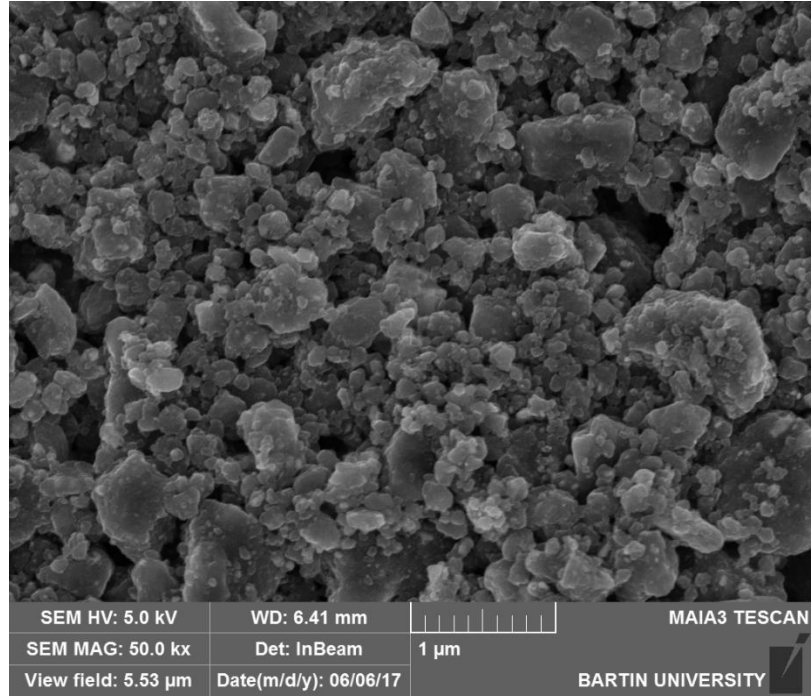


Şekil 4.11. 12 Saat Süre ve 1/10 (Toz/Bilye) Oranı Kullanılarak Öğütülen Toz Numunenin SEM Fotoğrafi

1/10 (Toz/Bilye) oranında 12 saat öğütme sonrası elde edilen SEM fotoğraflarından genellikle 100 nm boyutunda toz partiküllerinin bulunduğu buna karşın 50 nm ve altında da toz partiküllerinin elde edildiği görülmektedir. Aynı zamanda toz morfolojisinin küreselliğe çok yakın olduğu görülmektedir.

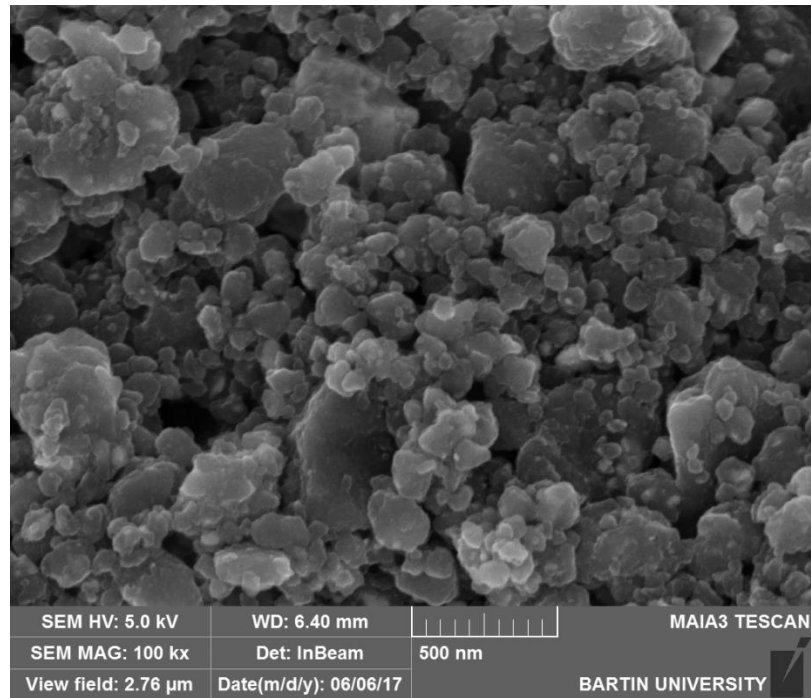
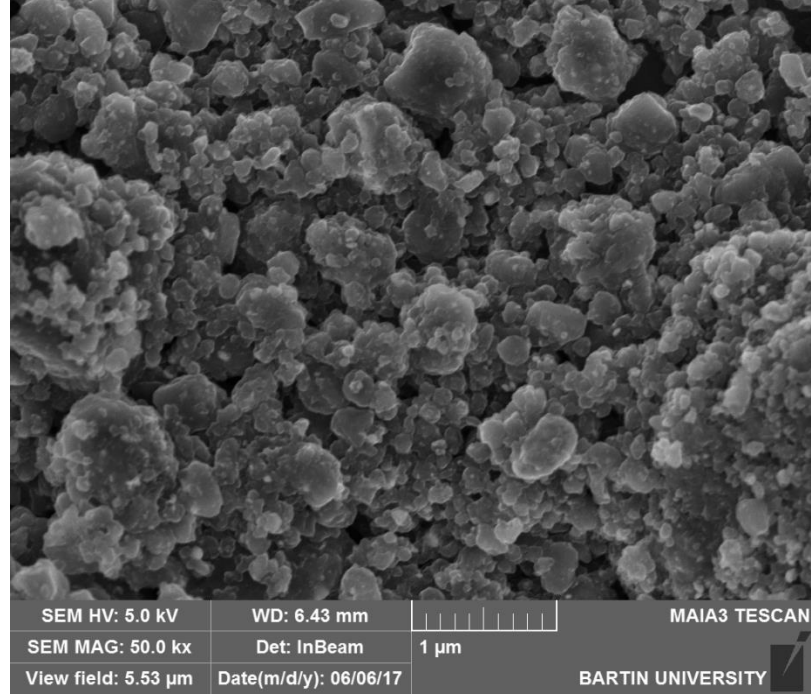
4.3.2. 24 Saat Süre ve 1/5 ve 1/10 (Toz/Bilye) Oranında Yapılan Üretim Sonuçları

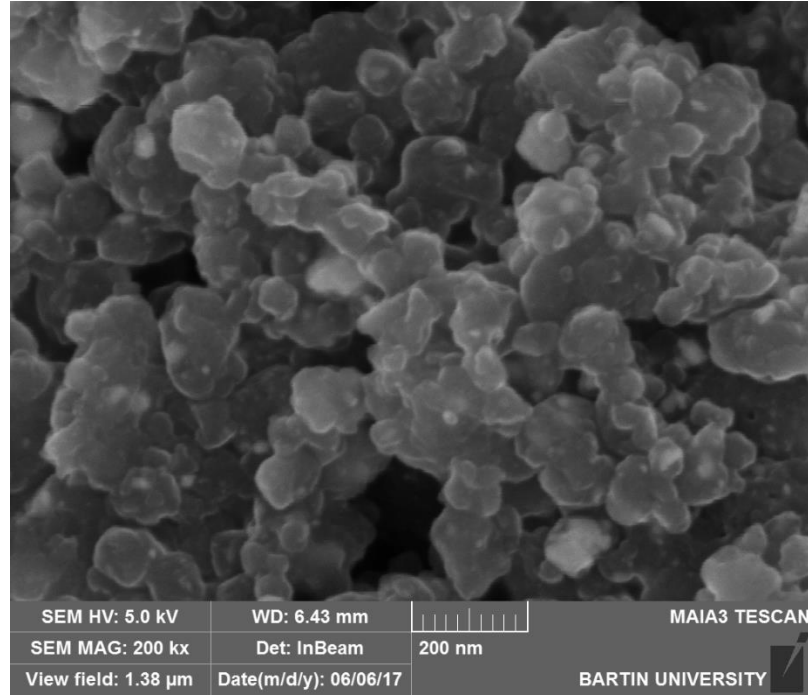
Bilyeli gezegen tipi öğütücü kullanılarak 1/5 ve 1/10 (Toz/bilye) oranı ve 650 devir/dakikada 24 saat süreyle öğütülen B₄C partiküllerinin öğütme işlemi sonrası boyut ve toz morfolojisinin tespiti amacıyla yapılan SEM analizleri sonucunda elde edilen SEM fotoğrafları Şekil 4.12’de, yine 1/10 Toz/bilye oranında elde edilen SEM fotoğrafları da Şekil 4.13’ de görülmektedir.



Şekil 4.12. 24 Saat Süre ve 1/5 (Toz/Bilye) Oranı Kullanılarak Öğütülen Toz Numunenin SEM Fotoğrafi

24 saat öğütme sonrası 1/5 (Toz/Bilye) oranı kullanılarak yapılan öğütme sonrasında elde edilen SEM fotoğraflarından genellikle 100 - 200 nm aralığında toz partiküllerinin bulunduğu ve toz morfolojisinin küreselliğe çok yakın ancak tam küresel bir form almadığı görülmektedir.



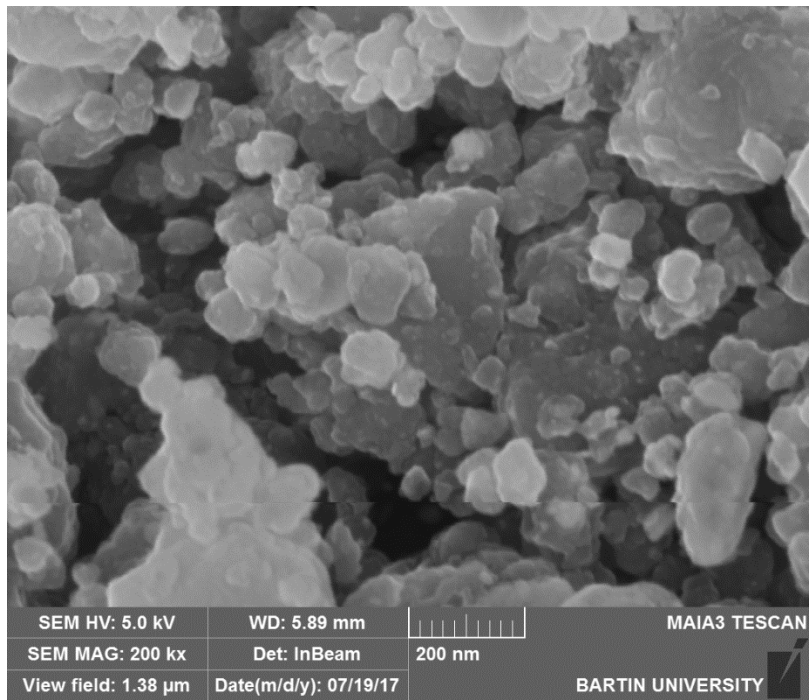
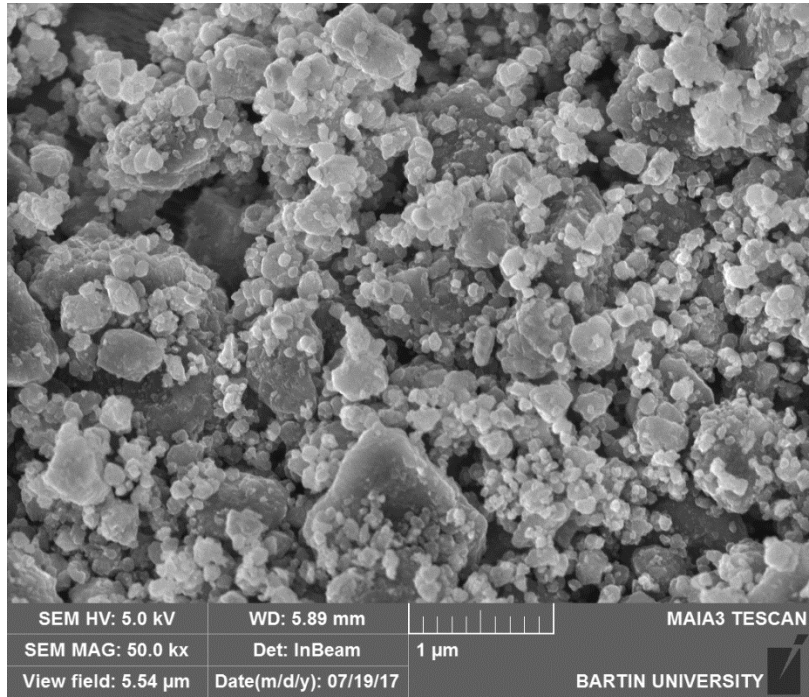


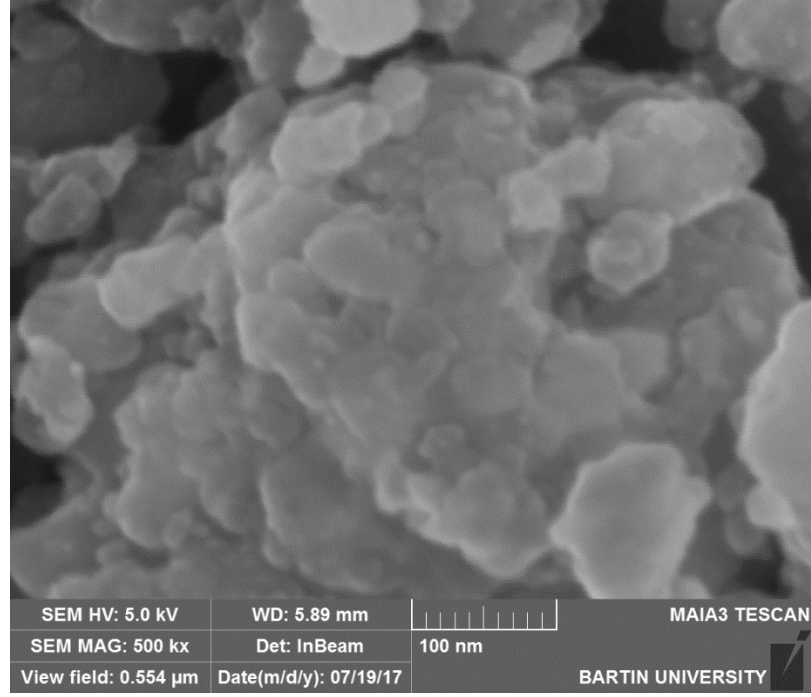
Şekil 4.13. 24 Saat Süre ve 1/10 (Toz/Bilye) Oranı Kullanılarak Öğütülen Toz Numunenin SEM Fotoğrafi

24 saat öğütme ve 1/10 (Toz/Bilye) oranında sonrası elde edilen SEM fotoğraflarından genellikle 50 - 100 nm boyutunda toz partiküllerinin bulunduğu ve toz morfolojisinin küreselliğe çok yakın olduğu görülmektedir. Aynı zamanda toz partiküllerinin boyut dağılımında homojen bir dağılıma yaklaşıldığı görülmektedir.

4.3.3. 36 Saat Süre ve 1/5 ve 1/10 (Toz/Bilye) Oranında Yapılan Üretim Sonuçları

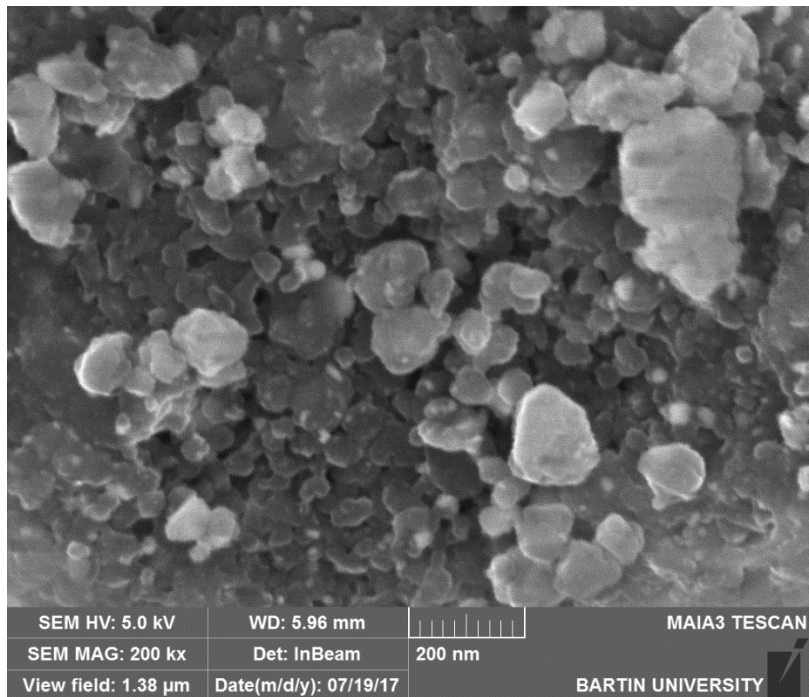
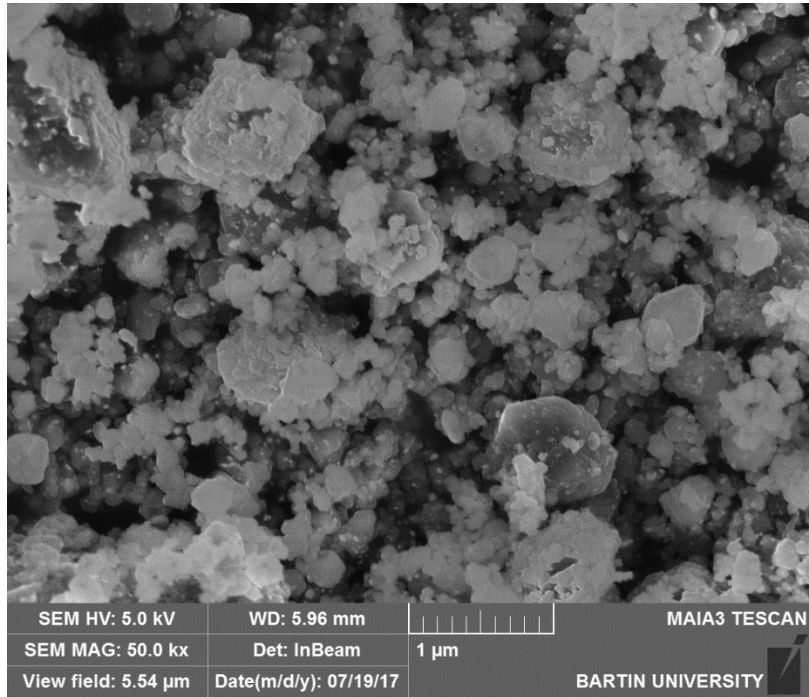
Bilyeli gezegen tipi öğütücü kullanılarak 1/5 ve 1/10 (Toz/bilye) oranı ve 650 devir/dakikada 36 saat süreyle öğütülen B₄C partiküllerinin öğütme işlemi sonrası boyut ve toz morfolojisinin tespiti amacıyla yapılan SEM analizleri sonucunda elde edilen SEM fotoğrafları Şekil 4.14'de, yine 1/10 Toz/bilye oranında elde edilen SEM fotoğrafları da Şekil 4.15' de görülmektedir.

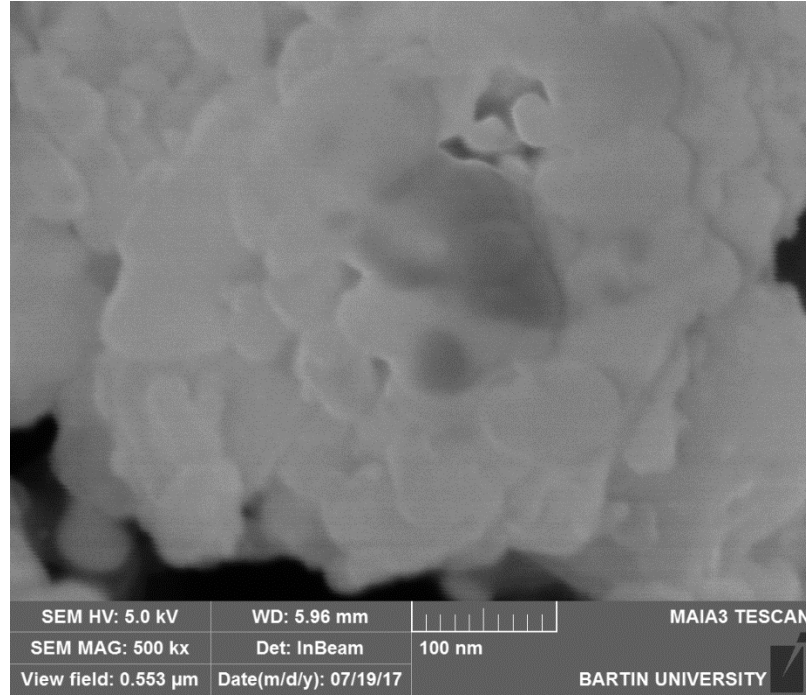




Şekil 4.14. 36 Saat Süre ve 1/5 (Toz/Bilye) Oranı Kullanılarak Öğütülen Toz Numunenin SEM Fotoğrafı

36 saat öğütme ve 1/5 (Toz/Bilye) oranında sonrası elde edilen SEM fotoğraflarından genellikle toz boyut dağılımının homojen olmadığı 1 µm - 50 nm aralığında toz partiküllerinin bulunduğu ve yine toz morfolojisinin tane boyutu küçüldükçe küreselliğe çok yakın olduğu görülmektedir.



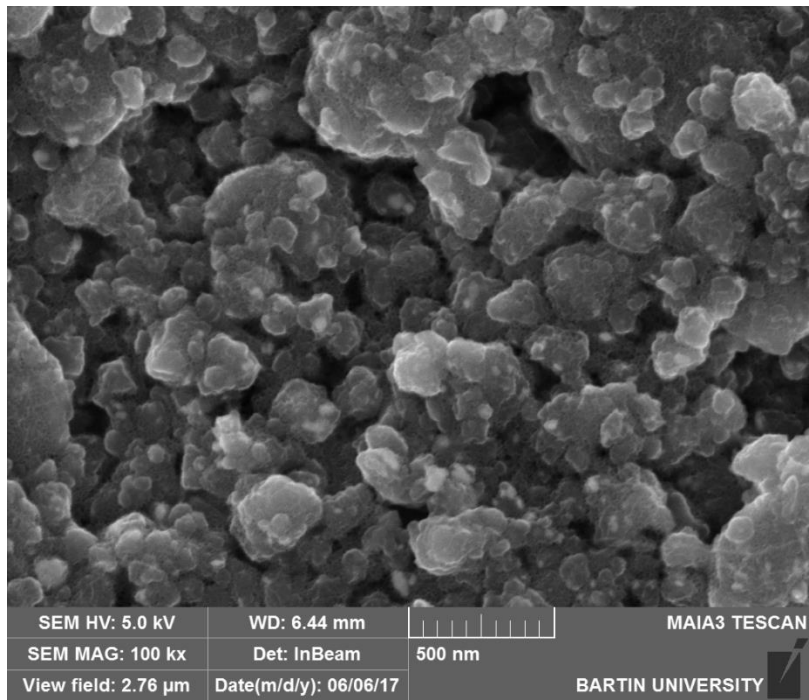
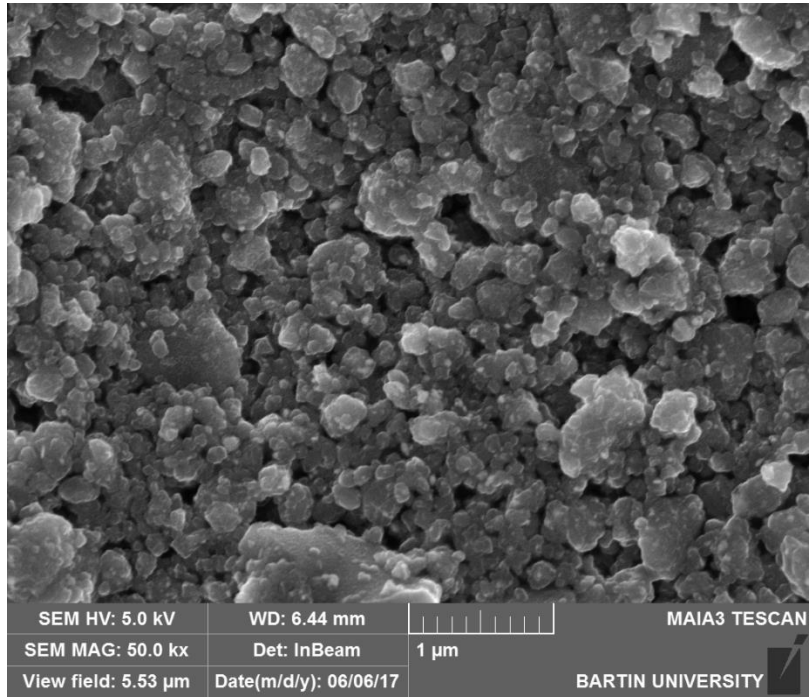


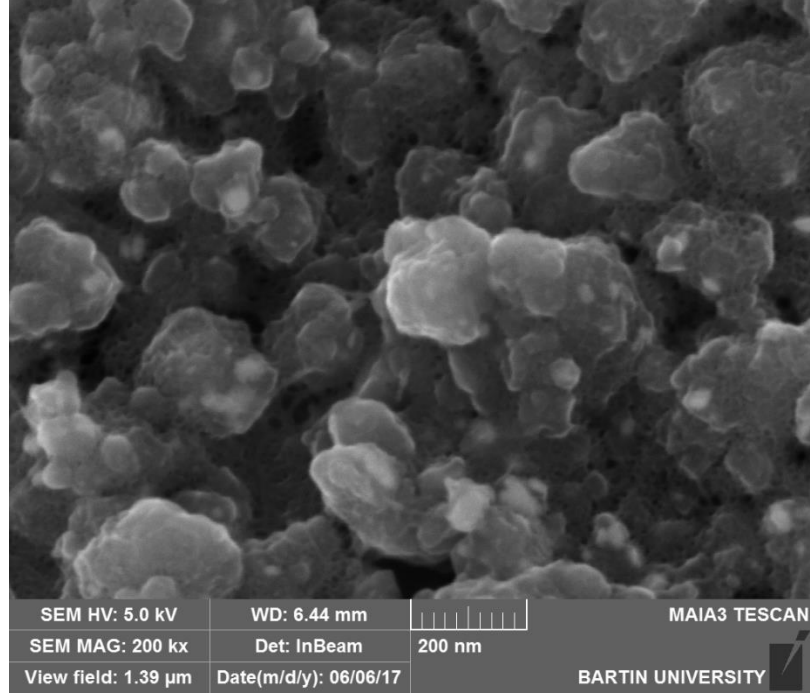
Şekil 4.15. 36 Saat Süre ve 1/10 (Toz/Bilye) Oranı Kullanılarak Öğütülen Toz Numunenin SEM Fotoğrafı

36 saat öğütme ve 1/10 (Toz/Bilye) oranında sonrası elde edilen SEM fotoğraflarından genellikle toz boyut dağılımının 150 - 50 nm aralığında toz partiküllerinin bulunduğu ve yine toz morfolojisinin tane boyutu küçüldükçe küreselliğe çok yakın olduğu görülmektedir. Nano boyutta toz partiküllerinin aglomere olmaya başladığı özellikle 100 nm ölçekli SEM fotoğrafında açıkça görülmüştür.

4.3.4. 48 Saat Süre ve 1/5 ve 1/10 (Toz/Bilye) Oranında Yapılan Üretim Sonuçları

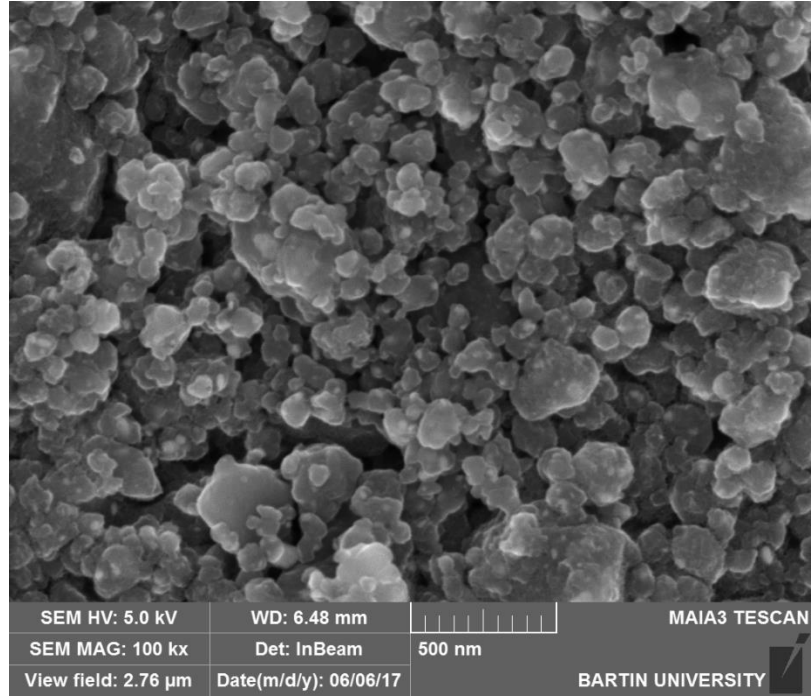
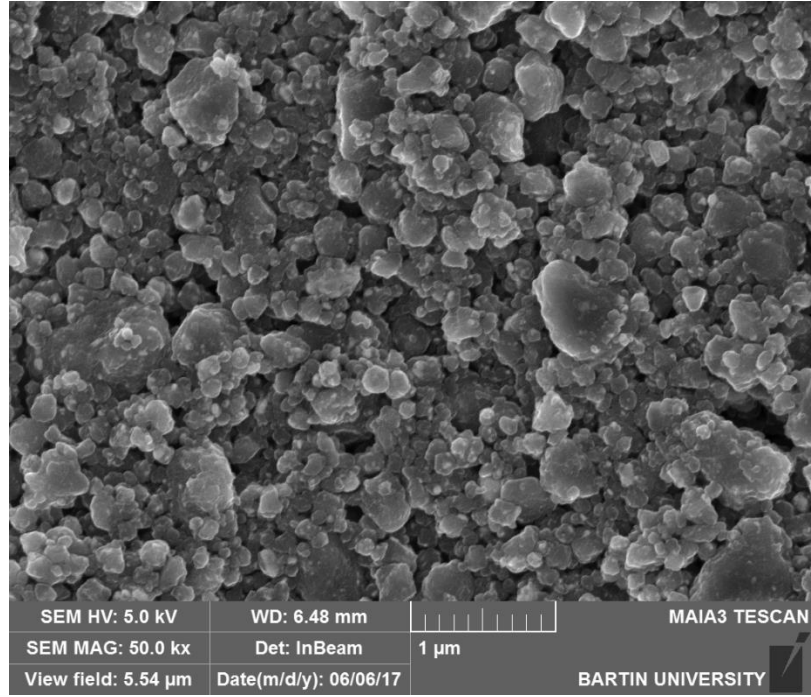
Bilyeli gezegen tipi öğütücü kullanılarak 48 saat süreyle 1/5 ve 1/10 (Toz/bilye) oranı ve 650 devir/dakikada öğütülen B₄C partiküllerinin öğütme işlemi sonrası boyut ve toz morfolojisinin tespiti amacıyla yapılan SEM analizleri sonucunda elde edilen SEM fotoğrafları Şekil 4.16'da, yine 1/10 Toz/bilye oranında elde edilen SEM fotoğrafları da Şekil 4.17' de görülmektedir.





Şekil 4.16. 48 Saat Süre ve 1/5 (Toz/Bilye) Oranı Kullanılarak Öğütülen Toz Numunenin SEM Fotoğrafi

48 saat öğütme ve 1/5 (Toz/Bilye) oranında sonrası elde edilen SEM fotoğraflarından genellikle toz boyut dağılımının 100 nm ve altında olduğu ve yine toz morfolojisinin küresel ve küreselliğe çok yakın olduğu görülmektedir. Aynı zamanda nano boyutlu tozların kısmen aglomere olduğu da görülmektedir.

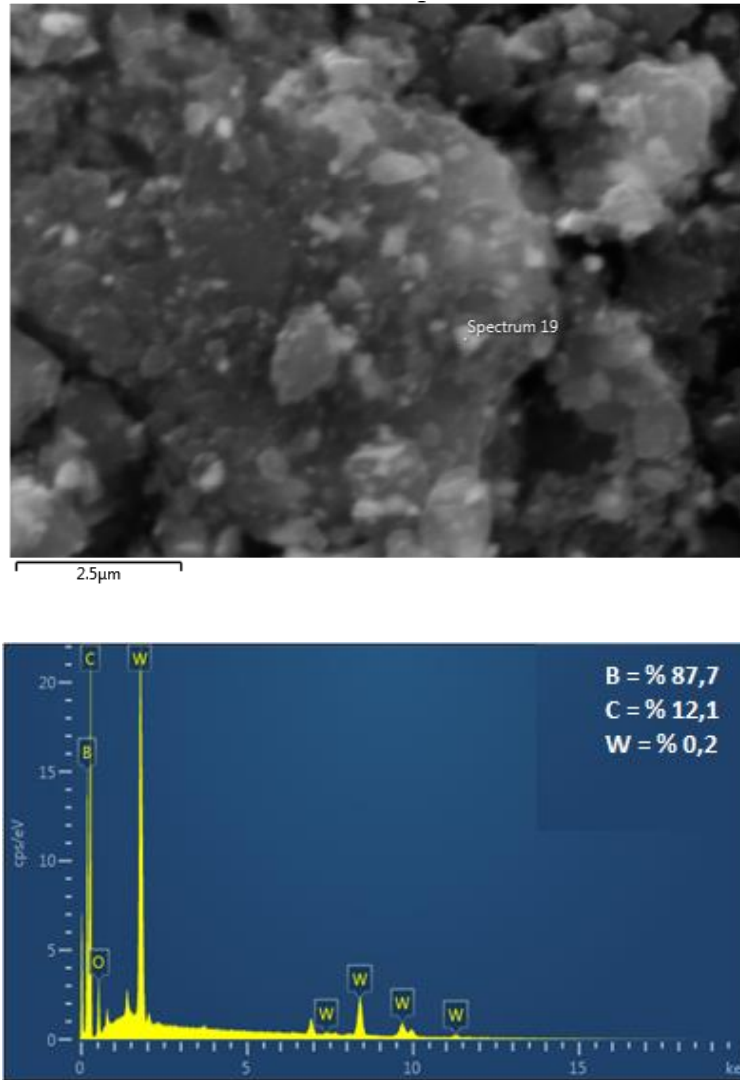


Şekil 4.17. 48 Saat Süre ve 1/10 (Toz/Bilye) Oranı Kullanılarak Öğütülen Toz Numunenin SEM Fotoğrafi

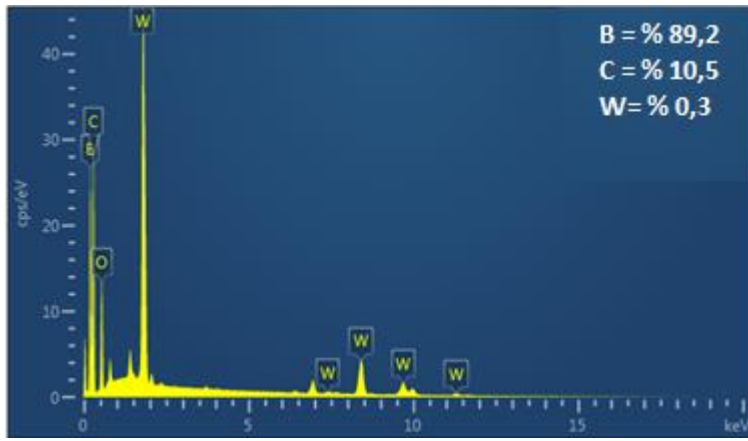
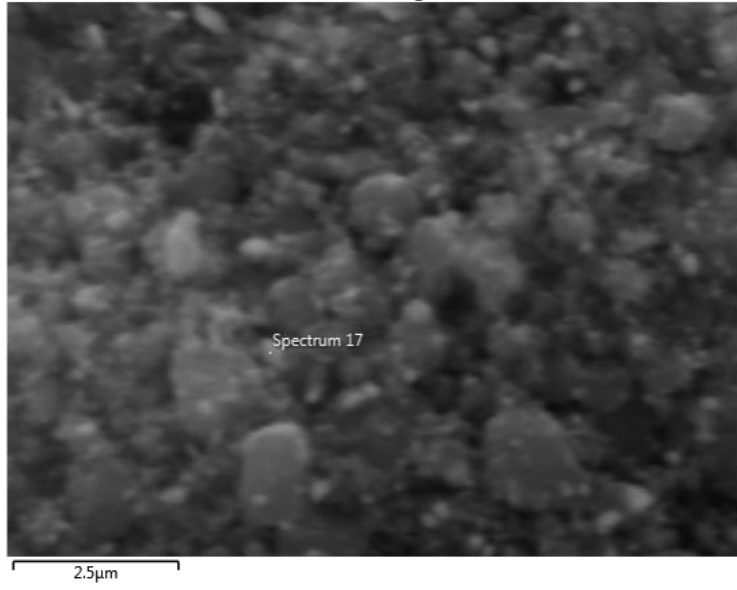
48 saat öğütme ve 1/10 (Toz/Bilye) oranında sonrası elde edilen SEM fotoğraflarından genellikle toz boyut dağılımının diğer parametrelere nazaran daha homojen ve genellikle 100 nm'nin altında küresel nano partiküllerin oluştuğu görülmektedir

4.3.5. Nano Öğütme EDS Analiz Sonuçları

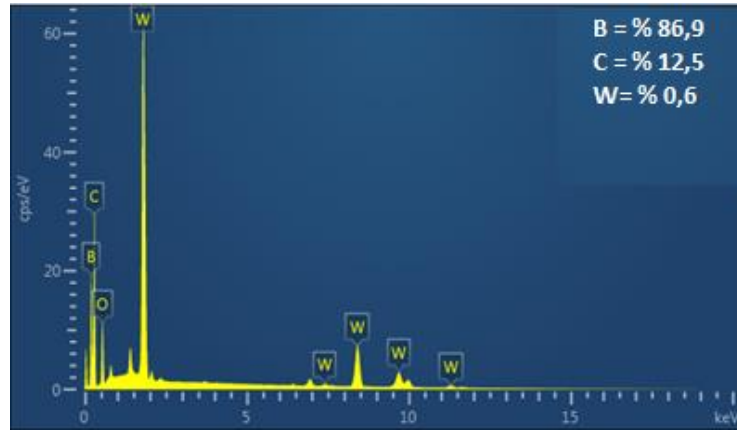
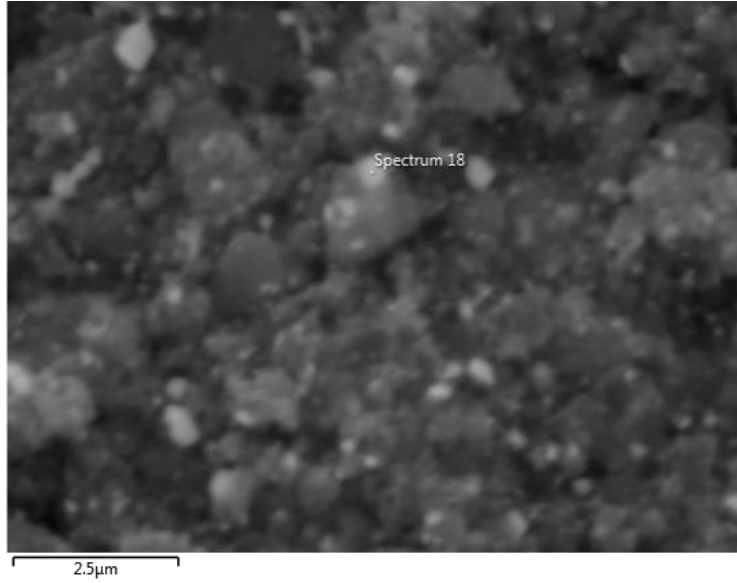
Çeşitli parametreler kullanılarak nano öğütme işlemine tabi tutulan toz numunelerin SEM analizleri esnasında nano partiküller üzerinde yapılan EDS analiz sonuçları Şekil 4.18- 4.20'de görülmektedir.



Şekil 4.18. Nano Partikül EDS Analiz Sonucu



Şekil 4.19. Nano Partikül EDS Analiz Sonucu



Şekil 4.20. Nano Partikül EDS Analiz Sonucu

B₄C nano partiküller üzerinden alınan EDS analizleri sonucunda bor oranının beklendiği gibi % 80'in üzerinde olduğu ve öğütme işleminde kullanılan WC bilyelerden kaynaklı eser miktarda W elementine rastlandığı görülmektedir.

4.4. Genel Değerlendirme ve Sonuç

Çalışmada, yaklaşık 10-20 Mikron aralığında elektrik ark yöntemi kullanılarak üretimi gerçekleştirilen bor karbür (B₄C) tozunun karakterizasyonu ve gezegen tipi bilyeli öğütücü kullanılarak 1/5 ve 1/10 (Toz/Bilye) oranı, 12, 24, 36 ve 48 saatlik süreler ve 650 devir/dakikada öğütülme işlemiyle nano B₄C üretimi gerçekleştirilmiştir.

Yapılan karakterizasyon işlemleri sonucunda farklı günlerde üretimi gerçekleştirilen B₄C tozlarından standart B₄C tozuna çok yakın B ve C oranlarının elde edildiği ve aynı zamanda yapılan XRD analizlerinin tamamında B₄C fazının meydana geldiği sonucuna ulaşılmıştır. Çeşitli toz/bilye oranları ve sürelerde nano partikül elde etme yönünde yapılan deneyler sonucunda optimum toz/bilye oranının 1/10 olduğu ve artan öğütme süresiyle birlikte nano toz partiküllerinin daha homojen ve 100 nm'nin altında elde edildiği sonucuna ulaşılmıştır. Aynı zamanda artan öğütme süresiyle birlikte nano partiküllerin küresel bir form kazandığı da açıkça görülmüştür.

KAYNAKLAR

1. ALP, E., “Düşük Sıcaklıkta Bor Karbür Üretimi ve Karakterizasyonu”, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, Ankara, 2015.
2. İnternet: Maden Mühendisleri Odası “Bor raporu”, http://www.maden.org.tr/genel/bizden_detay.php?kod=109&tipi=5&sube=0.
3. Karaçay, E., “Bor Karbür Üretimi ve Karakterizasyonu”, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, Ankara, 2008.
4. Şahin. U., “Bor Karbür Ve Titanyum Tozlarından Hareketle Spark Plazma Sinterleme Tekniği ile Bor Karbür Esaslı Kompozit Üretimi ve Karakterizasyonu”, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul, 2015.
5. Yeşilkaya, B., İbişoğlu, G., “Bor Karbür Ön Fizibilite Raporu”, *ETİ HOLDİNG A.Ş. Genel Müdürlüğü*, ANKARA, Mayıs 2003.
6. Aktop, S., “Mikron Altı Bor Karbür Katkısının ve Reaksiyon Sinterlemenin Bor Karbür-Titanyum Diborür Kompozitlerine Etkilerinin İncelenmesi”, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul, 2010.
7. İnternet: Prof. Dr. Gürmen, S., Arş. Gör. Ebin, Burçak., “Nanopartiküller ve Üretim Yöntemleri – 1”, https://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi150/d150_3138.pdf
8. Ateş, H., “Nano Parçacıklar ve Nano Teller”, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, s.437-438, 2015.
9. Jiang, T., Jin, Z., Yang, J., Qiao, G., “Investigation on the Preparation and Machinability of the B₄C/BN Nanocomposites By Hot-Pressing Process ”, *Journal of Materials Processing Technology*, 209 (2009), 561–571.
10. Umur, H., “Nano B₄c Partikül Takviyeli Alüminyum Matrisli Kompozit Üretimi”, *Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, Nevşehir, 2017.
11. İnternet: Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü, “Bor Tarihçesi”, <http://www.boren.gov.tr/tr/bor/bor-tarihcesi>

12. İnternet: Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü, “Bor Elementi”, <http://www.boren.gov.tr/tr/bor/bor-elementi>
13. İnternet: Nano Teknoloji A.Ş, “Bor Kimyası”, <http://www.nnt.com.tr/bor/bor-kimyasi.php>
14. Çarboğa, C., “Düşük Karbonlu Çeliklere Bor İlavesinin Mikroyapı Ve Mekanik Özellikler Üzerine Etkisi”, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, Ankara, 2010.
15. İnternet: Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü, “Bor Rezervleri”, <http://www.boren.gov.tr/tr/bor/br-rezervleri>
16. İnternet: Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü, “Bor Üretimi” <http://www.boren.gov.tr/tr/bor/bor-uretimi>
17. İnternet: Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü, “Bor Üretimi”, <http://www.etimaden.gov.tr/tr/page/uretim-dunya-bor-rezervleri>
18. İnternet: Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, “Türkiye Bor Rezervleri”, <http://www.etimaden.gov.tr/tr/page/uretim-turkiye-bor-rezervleri>
19. İnternet: Prof. Dr.-carkan, N., “Bor Ürün Çeşitleri ve Kullanım Alanları”, http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/0ae4561193dbf6e_ek.pdf
20. Çalık, A., “Türkiye’nin Bor Madenleri ve Özellikleri”, *Mühendis ve Makine Dergisi*, Sayı 508, 2002.
21. İnternet: Eti Maden İşl. Gen. Müd. “2008 Bor Sektör Raporu”, Ankara, 2008. http://www.enerji.gov.tr/File/?path=ROOT%2F1%2FDocuments%2FSekt%C3%B6r%20Raporu%2FSektor_Raporu_ETI_MADEN.pdf
22. Uzun, H.A., “Borlama İle Yüzeyleri Sertleştirilen Çeliklerin Aşınma ve Korozyona Karşı Dayanımları” *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, Isparta, 2002.
23. Pierson. O.H., “Characteristics and Properties of Silicon Carbide and Boron Carbide”, Handbook of Refractory Carbides and Nitrides., *Noyes Publications*, New Jersey, s. 142-144, 1996.

24. Conde, O., Silvestre, A.J., Oliveira. J.C., “Influence Of Carbon Content On The Crystallographic Structure Of Boron Carbide Films”, *Surface and Coatings Technology*, 125-126, 2000.
25. Karabaş, K., “Bor Karbür Üretimi”, *9 Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, İzmir, 2006.
26. Tellioglu, Ş.K., “Seramik Zırh Plakası Üretimi”, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, Afyon, 2007.
27. Ergün, N., “Borkarbür-Silisyumkarbür Kompozitlerinin Reaktif Sıcak Presleme İle Üretilmesi”, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul, 2006.
28. TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası, “Bor Raporu”, *TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası Dergisi*, Ankara, s.7-8, 2003.
29. Sepin, O.A., “Bor Karbür- Titanyum Diborür Kompozitlerinin Sıcak Presleme ile Üretimi”, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul, 2004.
30. Thevenot, F.,. “Boron Carbide-A Comprehensive Review”, *Journal of the European Ceramic Society*, 6, 205-225, 1990.
31. Özçelik, B., “Sprey Piroliz Yöntemi ile Zn, Fe ve B Esaslı Oksit ve Oksit Dışı Nano Partikül Üretimi”, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, İstanbul, 2014.
32. Karabulut, S.E., “Bor Karbür Nanopartiküllerin Ve Karbon Nanotüplerin Sentezlenmesi Ve Karakterizasyonu”, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi* Konya, 2009.
33. Zhang, D.L., “Processing of Advanced Materials Using High-Energy Mechanical Milling”, *Progress in Material Science*, 49, 537-560, 2004.

Boşluk

Özgeçmiş

ÖZGEÇMİŞ