

## DÜŞÜK SICAKLIKTA BOR KARBÜR ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

**Erdem ALP, Ebru KARAÇAY, H. Canan CABBAR\***

\*Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara, 06570

[erdemalp@gazi.edu.tr](mailto:erdemalp@gazi.edu.tr), [ebrukarakuzu@hotmail.com](mailto:ebrukarakuzu@hotmail.com), [hcabbar@gazi.edu.tr](mailto:hcabbar@gazi.edu.tr)

(Geliş/Received: 27.08.2012; Kabul/Accepted: 31.01.2013)

### ÖZET

Bor karbür, yüzlerce bor bileşiği arasında yüksek pazar hacmine sahip önemli bir bor uç ürünüdür. İleri teknolojik seramik malzemesi olan bor karbür yüksek sertliği, düşük yoğunluğu, kimyasallara karşı direnci, ısıya dayanımı ve yüksek nötron absorplama özellikleri nedeni ile birçok askeri ve sivil uygulama alanı bulmuştur. Bor karbür üretmek için pek çok yöntem bulunmaktadır. Bunlardan bazıları; sol jel, kimyasal buhar biriktirme, kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık ve karbotermal indirgeme yöntemleridir. Bu yöntemlerin ortak yanı yüksek enerji gereksinimine ihtiyaç duymalarıdır. Bu çalışmada amaç, yardımcı indirgeme (co-reduction) yöntemiyle düşük sıcaklıklarda bor karbür tozu sentezlemektir. Başlangıç maddeleri olarak  $BBr_3$ ,  $CCl_4$  ve yardımcı indirgeyici olan Na kullanılmıştır. Çalışmada  $400^\circ C$ ,  $450^\circ C$  ve  $500^\circ C$  olmak üzere 3 farklı sentez sıcaklığı ve 2 ile 10 saat arasında 5 farklı tepkime süresi ile tepkime gerçekleştirilmiştir. Nihai ürünlerin karakterizasyon işlemleri FT-IR, TGA/DTA, XRD, SEM/EDS ve parçacık boyut dağılımı analizi ile yapılmıştır. Sonuç olarak  $450^\circ C$  ve 8 saat boyunca gerçekleştirilen tepkime ile elde edilen toz ürünün mikron boyutunda olduğu ve bu tozun bir bor karbür öncül maddesi olduğu anlaşılmıştır. Bu toz ürün  $700^\circ C$ 'da 3 saat boyunca sinterlendikten sonra yapılan XRD analizi, kristal bor karbür oluşumunun başladığını göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Bor karbür, karakterizasyon, yardımcı indirgeme yöntemi

## LOW TEMPERATURE PRODUCTION OF BORON CARBIDE AND ITS CHARACTERIZATION

### ABSTRACT

Boron carbide is a significant product among hundreds boron compounds which has high market capacity. Boron carbide has a special place in advanced technology ceramic materials. It has many military and civil application areas with its properties such as high neutron absorption capacity, extreme hardness, low density, inert with chemicals, heat resistance. Various methods are available for production of boron carbide. Some of those are sol-gel, chemical vapor deposition, self propagating high temperature synthesis and carbotermal reduction. Common point of these methods is the requirement of high energy. In this work, the aim is synthesise of boron carbide powder at low temperatures with co-reduction method.  $BBr_3$ ,  $CCl_4$  and Na (which is co-reductant) was used as raw materials. In this work, reaction was performed at 3 different temperatures ( $400^\circ C$ ,  $450^\circ C$ ,  $500^\circ C$ ) and 5 different reaction times from 2 to 10 hours. Characterization of end products was carried out with FT-IR, TGA/DTA, XRD, SEM/EDS and particle size distribution analyses. As a result, powder which was obtained at  $450^\circ C$  and 8 hours, is a micron size powder and this powder is a boron carbide precursor material. After sintering 3 hours at  $700^\circ C$ , XRD analysis was performed and this analysis was showed that crystallization of boron carbide has begun.

**Keywords:** Boron carbide, characterization, co-reduction method

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Bor karbür, SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, elmas, alümina gibi önemli sert ametal grubunda özel bir yere sahip, oksit olmayan bir seramik malzemedir. Kimyasallara karşı yüksek kararlılığı, iyi mukavemet özellikleri, nötron emme kabiliyeti, düşük yoğunluğu gibi birçok üstün özelliğiyle zırh uygulamaları, nükleer reaktörlerde kontrol çubuğu, kesici ve delici uçlar, aşındırıcılar gibi birçok kullanım alanına sahiptir. Bor karbür, elmas ve kübik bor nitrür (cBN)'den sonra en sert üçüncü malzemedir.

Bor karbürün kristal yapısı uzun zamandır bilinmektedir. Rombohedral birim hücre, B<sub>12</sub>C<sub>3</sub>'e tekabül eden 15 atom içerir. İlerleyen yıllarda yapılan NMR çalışmalarında, merkezi konumdaki C-C-C zincirinin kısmi olarak bor tarafından işgal edildiği görülmüştür ve IR absorpsiyon spektroskopisi çalışmasıyla da C-B-C zincirinin varlığı tespit edilmiştir. Bor karbürler 12 atomlu ikosahedral kümelerin, kovalent bağlar ve 3 atomlu ikosahedraller arası zincirlerle bağlanmasıyla meydana gelir. Bor karbürler, atomca yaklaşık %8,8–20 arasında karbon derişiminde tek bir faz oluşturmasıyla bilinirler. Bu karbon derişimi aralığı, ikosahedraller arası zincirde ve ikosadehrallerde bor ve karbon atomlarının bir diğeriyle yer değiştirebilmesini mümkün kılar. Toplam 15 bor ve karbon atomu için 4 farklı yerleşimin uygun olduğu belirtilmiştir. En yaygın olarak kabul edilen yapısal model, B<sub>11</sub>C ikosahera ve C-B-C ikosahedraller arası zincirdir [1].

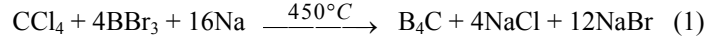
Bor karbür, dünyada yüzlerce bor kimyasalı arasında yüksek pazar hacmine sahip önemli bir bor uç ürünüdür. Bor karbür üretimi için literatürde pek çok yöntem bulunmaktadır. Bunlardan bazıları; karbotermal indirgeme [2-4], sol jel [5-9], kimyasal buhar biriktirme (CVD) [10-12] ve kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık (SHS) [13] yöntemleridir. Bu yöntemlerin çeşitli avantajları yanında bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Bu dezavantajlardan en önemlisi ise yüksek enerji gereksinimidir. Bu çalışmadaki amaç, yardımcı indirgeme (co-reduction) yöntemiyle 450°C gibi diğer yöntemlere göre düşük bir sıcaklıkta bor karbür tozu sentezlemektir. Başlangıç maddeleri olarak BBr<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub> ve yardımcı indirgeyici olan Na kullanılmıştır. Çalışmada sentez sıcaklığı ve tepkime süresi olmak üzere iki farklı parametre çalışılmıştır. Nihai ürünlerin karakterizasyon işlemleri FT-IR, TGA/DTA, XRD, SEM/EDS ve parçacık boyut dağılımı analizi ile yapılmıştır.

## 2. YÖNTEM (METHOD)

Deneysel çalışmada yardımcı indirgeme (co-reduction) yöntemiyle bor karbür tozu üretilmiştir. Bu yöntem için kullanılan başlangıç maddeleri BBr<sub>3</sub> (Merck firmasından, %99 saflıkta temin edilmiştir),

CCl<sub>4</sub> (Merck firmasından %99.8 saflıkta temin edilmiştir) ve elementel sodyumdur (Alfa Aesar firmasından %99 saflıkta temin edilmiştir). Öncelikle bu başlangıç maddeleri atmosfer kontrollü ortamda, argon gazı ile dolu olan glove box adlı cihaz içerisinde reaktöre yerleştirilmiştir. Daha sonra reaktör düşey konumda bulunan döner tüp fırın içerisine konulmuştur. Bu aşamadan sonra fırın sıcaklığı istenen değere ayarlanmış ve belli tepkime süreleri için tepkimelerin tamamlanması beklenmiştir. Çalışmalar, farklı sıcaklık ve farklı tepkime süreleri için tekrarlanmıştır. Tepkimeler tamamlandıktan sonra reaktörün oda sıcaklığına kadar soğuması beklenmiş ve toz ürünler elde edilmiştir. Reaktörden çıkan bu toz ürünler, seramik havan içerisinde karıştırılarak homojen bir dağılıma sahip olacak hale getirilmiştir. Daha sonra bu toz ürünler çeşitli karakterizasyon teknikleriyle incelenmiş, bor karbür üretiminin gerçekleştirilip gerçekleştirilemediği sorgulanmıştır.

Paslanmaz çelikten yapılmış reaktörün hacmi yaklaşık 90 ml'dir. BBr<sub>3</sub> ve CCl<sub>4</sub>'ün tepkime süresince buharlaşması nedeniyle ortam basıncı yüksek bir değere çıkacağından daha önce de belirtildiği gibi yüksek basınca dayanıklı reaktör kullanımı yanında başlangıç miktarları da bu husus göz önüne alınarak belirlenmiştir. Basıncın deney düzeneği için tehlikeli seviyelere kadar yükselmemesi amacıyla başlangıçta reaktöre 1 ml BBr<sub>3</sub>, 0,25 ml CCl<sub>4</sub> ve 1,24 g Na konulmuştur. 500°C'da, ideal gaz varsayımı yapılarak reaktör içerisindeki en yüksek basıncın, yukarıda verilen başlangıç maddelerinin miktarları dikkate alınarak yaklaşık 9,5 atm olacağı hesaplanmıştır. Literatürde yapılan çalışmalara bakıldığında fazla sodyum miktarının bir yandan oluşan bor karbürün kristalliğini arttırırken diğer yandan da tepkime entalpisini absorpladığı ve böylece daha düşük tepkime sıcaklıklarında tepkimenin oluşmasını sağladığı, ayrıca ürün topaklaşmasını önlediği ileri sürülmüştür [14]. Bu nedenlerden dolayı yapılan deneysel çalışmalarda stokiyometrik olarak gerekli sodyum miktarından %30 fazlası kullanılmıştır. Başlangıç maddeleri inert ortamda reaktöre yüklendikten sonra reaktör kapatılmış ve döner tüp fırın içerisine yerleştirilmiştir. Döner tüp fırın içerisinde reaktör düşey yönde sabit tutulmuştur. 10°C/dk ısıtma hızıyla fırının sıcaklığı 400, 450 ve 500°C'a kadar çıkartılmıştır. Fırın hedeflenen sıcaklığa getirildikten sonra 2, 3, 5, 8 ve 10 saat gibi 5 farklı bekleme süresi ile deneyler tekrarlanmıştır. Bekleme süreleri ve tepkime sıcaklıklarına göre ürün kodları Tablo 1'de verilmiştir. Planlanan deneysel şartlar gerçekleştirildikten sonra, fırının oda sıcaklığı seviyesine kadar soğuması beklenmiştir ve toz numuneler reaktörün içerisinden alınmıştır. FT-IR analizlerine göre en uygun sonucun elde edildiği şartlar olan 450°C'da 8 saatlik tepkime sonrası oluşan ürün sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. Bu amaçla toz ürün öncelikle Ar atmosferi ortamında, glove box



**Tablo 1.** Ürünlerin sıcaklık ve tepkime sürelerine göre kodları (Product codes with respect to temperatures and reaction periods)

Sıcaklık, °C	Bekleme Süresi, saat	Ürün Kodu
400	2	400-2
	3	400-3
	5	400-5
	8	400-8
	10	400-10
450	2	450-2
	3	450-3
	5	450-5
	8	450-8
	10	450-10
500	2	500-2
	3	500-3
	5	500-5
	8	500-8
	10	500-10

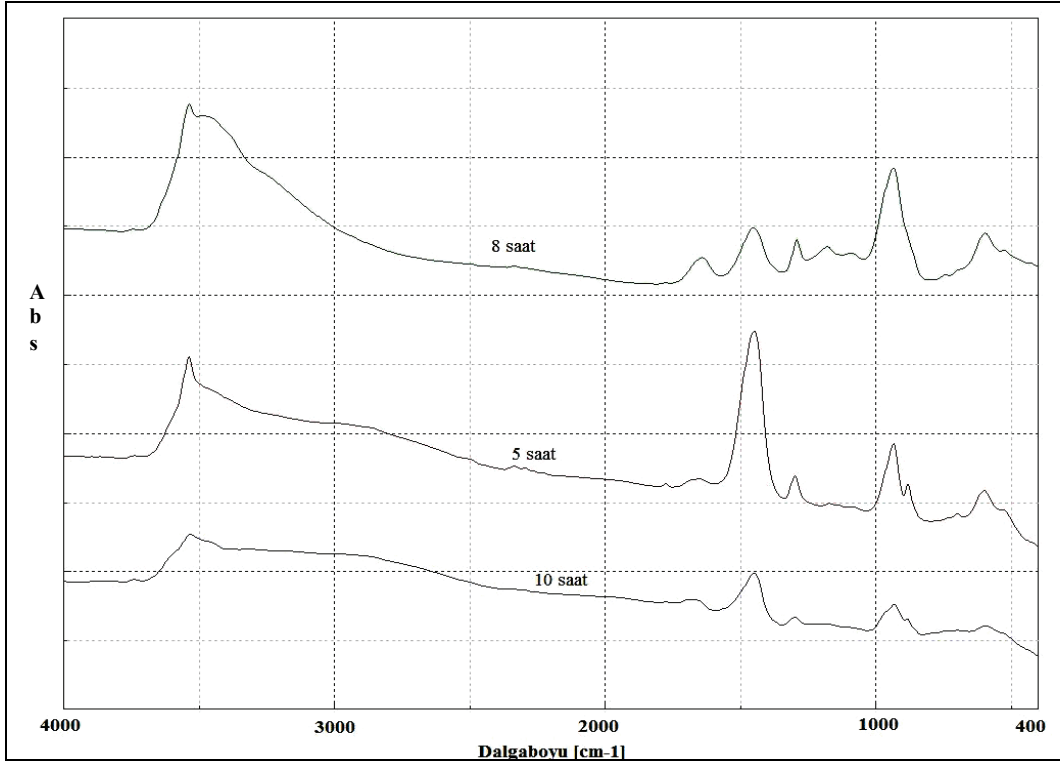
adlı cihaz içerisinde, seramik kroze yüklenmiş ve seramik kroze de reaktör içerisine konulmuştur. Reaktörün kapağı kapatılmış ve döner tüp fırın içerisine yerleştirilmiştir. Fırın 10°C/dk ısıtma hızıyla 700°C'a kadar ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 3 saat beklenerek 3 saatin sonunda aynı hızla oda sıcaklığına soğutulmuştur. Böylece sinterleme işlemi tamamlanmıştır. Elde edilen toz halindeki ürün seramik havanda öğütülüp XRD analizine tabi tutulmuştur. 400°C, 450°C ve 500°C'da elde edilen ürünlerin karakterizasyonu için FT-IR analizi, 450°C'da 8 saat bekleme sonrasında oluşan ürün için de FT-IR, TGA/DTA, XRD, SEM/EDS ve parçacık boyut analizleri yapılmıştır.

FT-IR analizi için Jasco FT-IR 480+ marka FT-IR cihazı kullanılmıştır. Ölçümler 4000-400 cm<sup>-1</sup> dalgaboyu aralığında, 16 cm<sup>-1</sup> çözünürlükte gerçekleştirilmiştir. TGA analizi ile numunelerin sıcaklıkla birlikte yapılarında meydana gelen değişiklik incelenmiştir. Bu analiz, 450-8 numunesi ve NaCl için yapılmıştır. Analizler, N<sub>2</sub> atmosferinde, 10°C/dk ısıtma hızıyla, 25-1500°C aralığında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlardan ürünlerin ısıl özellikleri belirlenmiştir. Ayrıca 450-8 kodlu ürünün tane boyutunun belirlenebilmesi amacıyla Malvern Mastersizer-E marka parçacık boyut analiz cihazı ile karakterizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonunda ürünlerin kristal yapısını belirlemek amacıyla X-Işınları Difraktometresi ile Cu, Kα ışınları kullanılarak, 0,05 derece/s hızla, 0<2θ<90 aralığında XRD grafikleri çekilmiştir. 450-8 numunesinin mikroyapısı ve taneciklerin boyutları SEM ve EDS fotoğrafları çekilerek incelenmiştir. Jeol JSM 6060 LV model EDS destekli taramalı elektron mikroskobu ile SEM ve EDS analizleri gerçekleştirilmiştir.

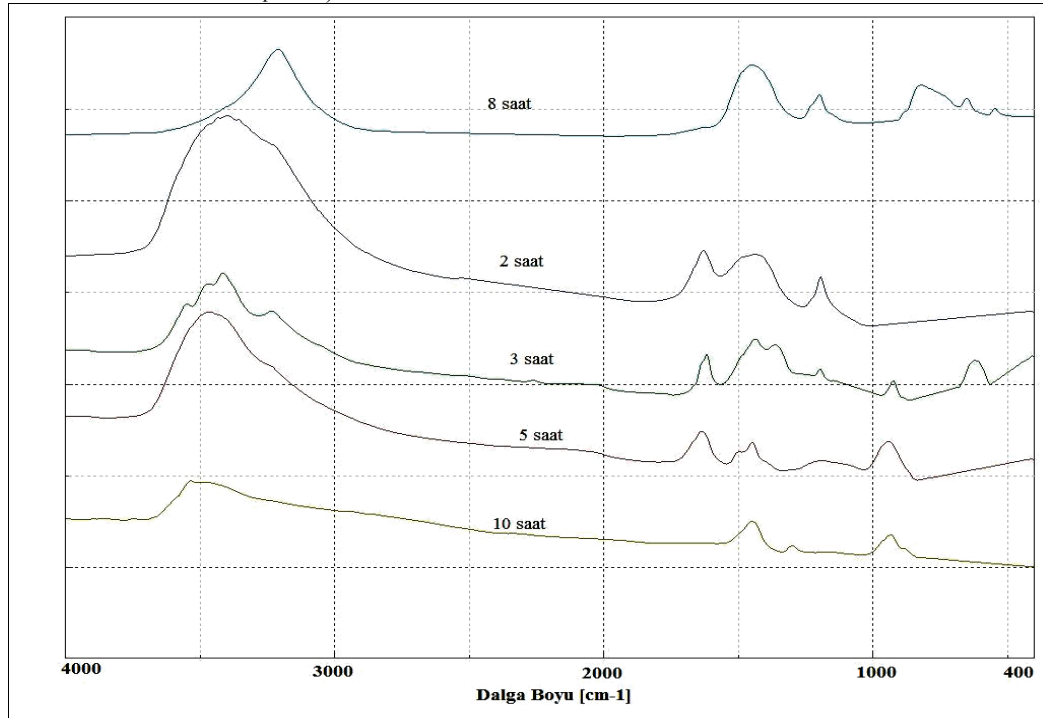
### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen toz numunenin yapısındaki bağların görülebilmesi ve bor-karbon bağlarının yapıda bulunup bulunmadığının anlaşılabilmesi için ilk olarak bu numunelerin FT-IR analizleri yapılmıştır. Bu analizlerden yola çıkılarak diğer karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Şekil 1'de 400°C'da 3 farklı bekleme süresince elde edilmiş ürünlerin FT-IR spektrumları görülmektedir. 400°C sıcaklıkta yapılan çalışmalarda 2 saat ve 3 saat bekleme sürelerinde tepkimenin tamamlanamadığı gözlenmiştir. Bu şartlarda yapılan deneysel çalışmalarda reaktörden alınan numunelerin toz formda olmadığı, hatta bu numunelerin reaktör kapağı açıldığında tepkimeye girmemiş olan sodyumdan dolayı alev aldığı görülmüştür. Dolayısıyla bu numunelerin FT-IR analizi yapılamamıştır. Diğer bekleme süreleri sonucunda elde edilen numunelerin FT-IR analizleri Şekil 1'de verilmiştir. Şekilde görülen piklerin nem, NaBr ve NaCl'e ait olduğu tespit edilmiştir. O-H bağının 3600-3400 cm<sup>-1</sup> dalgaboyunda, Na-Cl bağının ise 650 cm<sup>-1</sup>'den daha düşük dalgaboylarında pik verdiği bilinmektedir [15]. Ancak bor-karbon bağına işaret eden dalgaboyunda (1190 cm<sup>-1</sup>) herhangi bir pik elde edilememiştir. Bu sıcaklıkta (400°C) tepkime için gerekli olan enerji karşılanmadığından bor karbür veya bor karbür eldesine yönelik bir öncül madde elde edilememiştir. Sonuç olarak, beklenen tepkime 400°C sıcaklıkta gerçekleşmemiştir. Şekil 1'de görülen piklere (nem, NaBr, NaCl) ek olarak, 450°C'da yapılan çalışmalarda 1195 cm<sup>-1</sup> dalga boyunda görülen pikler, bor-karbon bağı varlığının bir göstergesidir [8]. 450°C'da farklı bekleme sürelerinin karşılaştırılması Şekil 2'de görülmektedir. Bekleme sürelerinin çok



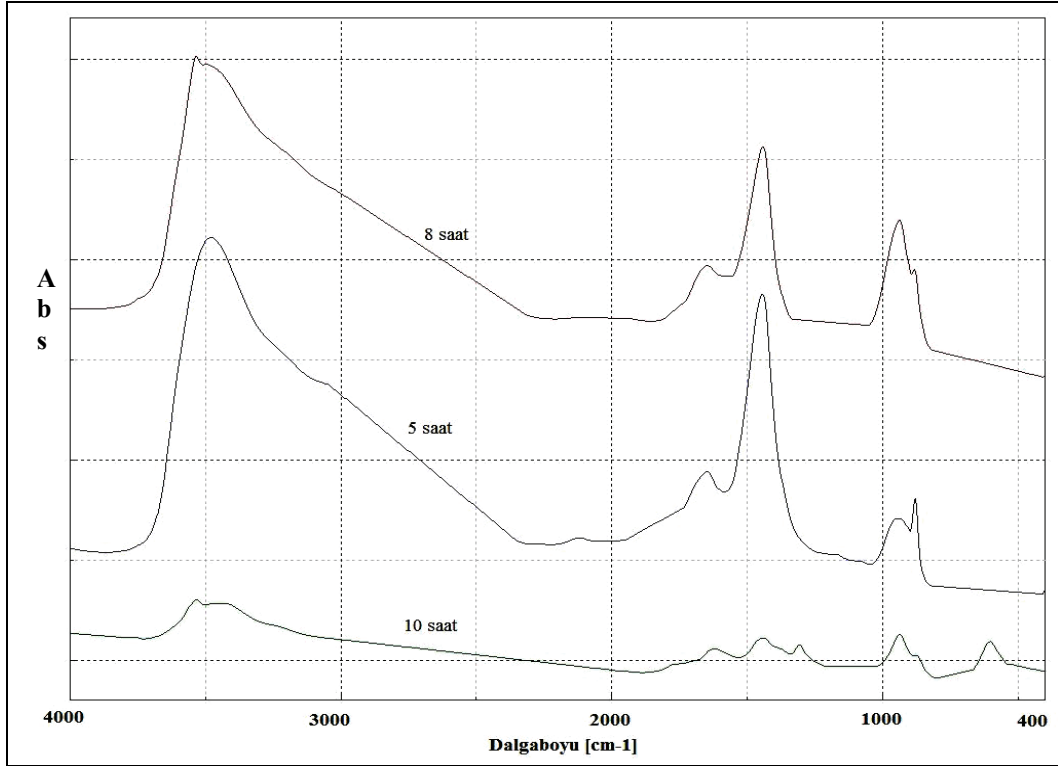
**Şekil 1.** 400°C’da farklı tepkime sürelerinde elde edilmiş ürünlerin FT-IR spektrumları (FT-IR spectra of products obtained at 400°C and various reaction periods)



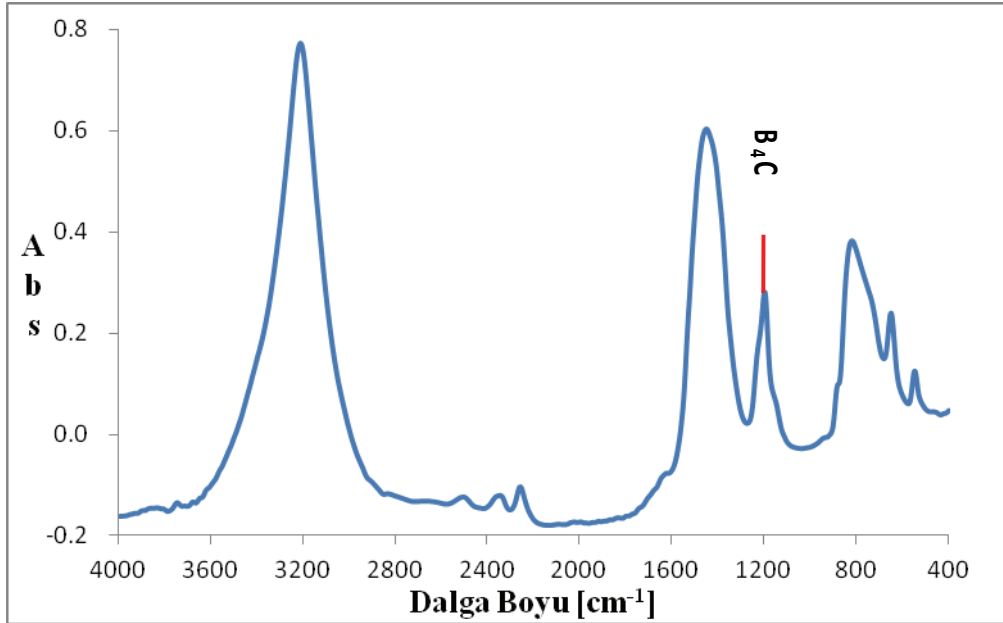
**Şekil 2.** 450°C’da farklı tepkime sürelerinde elde edilmiş numunelerin FTIR spektrumları (FT-IR spectra of products obtained at 450°C and various reaction periods)

etkili olduğu deneysel çalışmalar esnasında gözlenmiştir. Gerek 2 saat gerekse 3 saat bekleme süresi sonucunda elde edilen numuneler reaktörden alındığında, reaktörde bulunan sodyumun alev aldığı gözlenmiştir. Bu numunelerin reaktörden alınmasında zorluklar yaşanmıştır. Bu gözlemler sonucunda bu sürelerin (2 ve 3 saat) reaksiyonun tamamlanması için

yeterli olmadığı düşünülmüştür. Dolayısıyla 5, 8 ve 10 saatlik çalışma süreleri daha uygun görülmüştür. Bu süreler içerisinde de 8 saat tepkime süresine sahip 450-8 numunesi en şiddetli bor-karbon pikini vermektedir. Buradan yola çıkılarak en uygun parametrelere sahip numune 450-8 numunesi olarak tespit edilmiştir ve karakterizasyon çalışmaları bu



**Şekil 3.** 500°C'da farklı tepkime sürelerinde elde edilmiş numunelerin FT-IR sepktrumları (FT-IR spectra of products obtained at 500°C and various reaction periods)

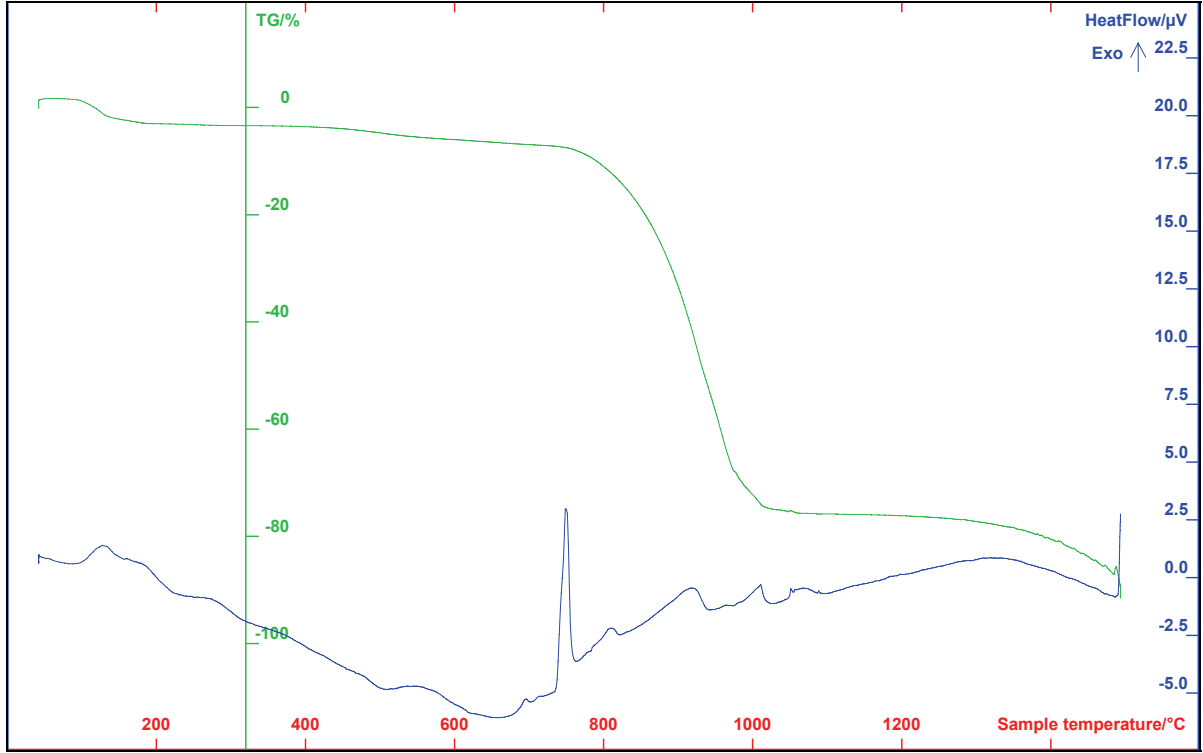


**Şekil 4.** 450°C'da 8 saat tepkime süresinde elde edilmiş numunenin FTIR spektrumu (FT-IR spectra of product obtained at 450°C and reaction period of 8 h)

numune üzerine yoğunlaştırılmıştır. 500°C'da aynı deneysel çalışma 5, 8 ve 10 saat bekleme sürelerinde tekrarlanmış ve ürünlerin FT-IR spektrumlarına bakılmıştır. 5, 8 ve 10 saat bekleme sürelerinde yapılan çalışmalarda 1190  $\text{cm}^{-1}$  dalgaboyu civarında bir pike rastlanmamıştır. 450°C'da elde edilen bu pikin 500°C sıcaklıkta elde edilememesinin nedeni muhtemel bir seri tepkimeden dolayı bor-karbon bağlarının oluşmaması şeklinde yorumlanabilir.

500°C'da 5, 8 ve 10 saat bekleme süresi için FT-IR spektrumları Şekil 3'de verilmiştir.

Yapılan FT-IR analizleri sonucu sıcaklık ve bekleme parametresi olarak en iyi sonuç 450-8 numunesinden elde edilmiştir. Bu nedenle, bu aşamadan sonraki karakterizasyon işlemleri, yardımcı indirgeme yöntemiyle bor karbür üretimi için en uygun sıcaklık ve bekleme süresi parametrelerine sahip 450-8 numunesi üzerinde yoğunlaşmıştır. Şekil 2'de



Şekil 5. 450-8 numunesine ait TGA termogramı (TGA thermogram of 450-8 sample)

karşılaştırmalı verilen FT-IR spektrumlarında bulunan 450-8 numunesinin detaylı FT-IR spektrumu Şekil 4’de verilmiştir. Burada,  $1190\text{ cm}^{-1}$ deki B-C piki açıkça görülmektedir.

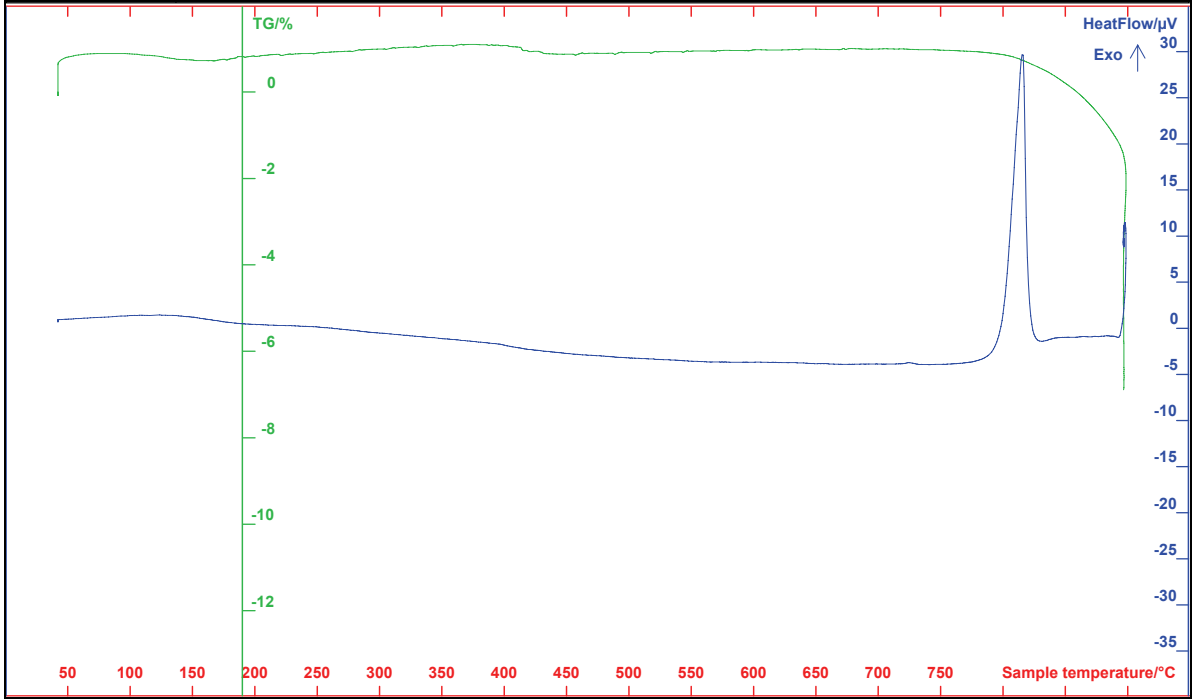
Şekil 5’te 450-8 numunesine ait TGA termogramı görülmektedir. 450-8 numunesinin TGA analizi için yapılan çalışma  $\text{N}_2$  atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Numune  $10^\circ\text{C}/\text{dk}$  ısıtma hızı ile  $1500^\circ\text{C}$ ’a kadar ısıtılmış ve kütle kaybı ile ısı akışı gözlemlenmiştir.

Bu termogramda ısı akışına bakıldığında  $750^\circ\text{C}$ ’da ekzotermik bir pik görülmektedir. Yine bu sıcaklık civarında kütle kaybı görülmeye başlanmaktadır. Bu kütle kaybı yaklaşık  $1000^\circ\text{C}$ ’a kadar devam etmektedir. Toplamda yaklaşık %70’e varan kütle kaybı bulunmaktadır. Fazladan kullanılan sodyum, yapıdaki B-C bağlarına saldırmakta ve daha sonra bu sodyumlu yapılar parçalanmakta ve  $800^\circ\text{C}$  civarında ekzotermik pik oluşmasına neden olmaktadır. Ürünlerden NaBr’ün ve NaCl’ün erime sıcaklıklarının sırasıyla  $755^\circ\text{C}$  ve  $801^\circ\text{C}$  olduğu ve sodyumun kaynama sıcaklığının  $883^\circ\text{C}$  olduğu düşünülürse aynı anda endotermik pik görülmesi de beklenmektedir. Yaklaşık  $800^\circ\text{C}$ ’dan sonra görülen ufak endotermik ve ekzotermik pikler bu durumu açıklamaktadır.  $1000^\circ\text{C}$ ’dan sonra kayda değer bir kütle kaybı bulunmamasının, yapıdaki bor-karbon bağlarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Tepkime sonrası oluşan ürünlerden biri olan NaCl için bir TGA/DT analizi gerçekleştirilmiştir (Şekil 6). Sadece NaCl’ün TGA analizi yapıldığında  $800^\circ\text{C}$ ’dan sonra 450-8 numunesine ait termogramdakine benzer bir kütle

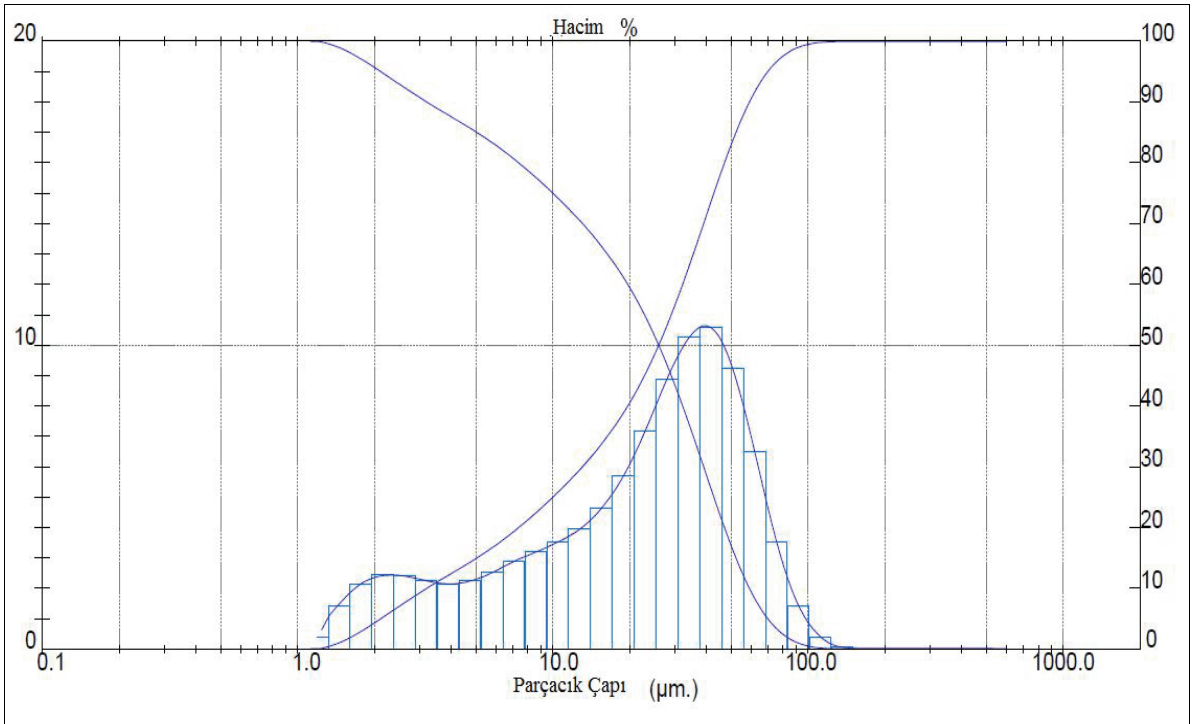
kaybı ve bir ekzotermik pik görülmektedir. Buradaki benzerlikten, yapıda NaCl olduğu anlaşılmaktadır. Benzer ısıl özellikler gösteren NaBr ve NaCl’ün erime sıcaklıkları sırasıyla  $755^\circ\text{C}$  ve  $801^\circ\text{C}$ ’dur.

Elde edilen 450-8 kodlu ürünün parçacık boyut analizi Şekil 7’de verilmektedir. Bu şekilde de görüldüğü gibi parçacık boyut analizinde ikili dağılıma rastlanmıştır. Bu analiz sonucunda homojen bir parçacık dağılımı sağlandığı görülmüştür. Şekil 7’ye göre ortalama parçacık çapı ( $d_{0.5}$  değeri)  $26\ \mu\text{m}$ ’dir. Hiçbir öğütme işlemine tabi tutulmaksızın üretilen toz ürünün mikron boyutunda olması dikkat çekmektedir. Ayrıca SEM/EDS analizlerine bakıldığında parçacık çapının çok daha küçük olduğu anlaşılmıştır. Bunun nedeni, parçacık boyut analizi esnasında meydana gelen topaklaşmadır. Dolayısıyla elde edilen tozun ortalama parçacık çapının  $26\ \mu\text{m}$ ’den daha da az olduğu söylenebilir.

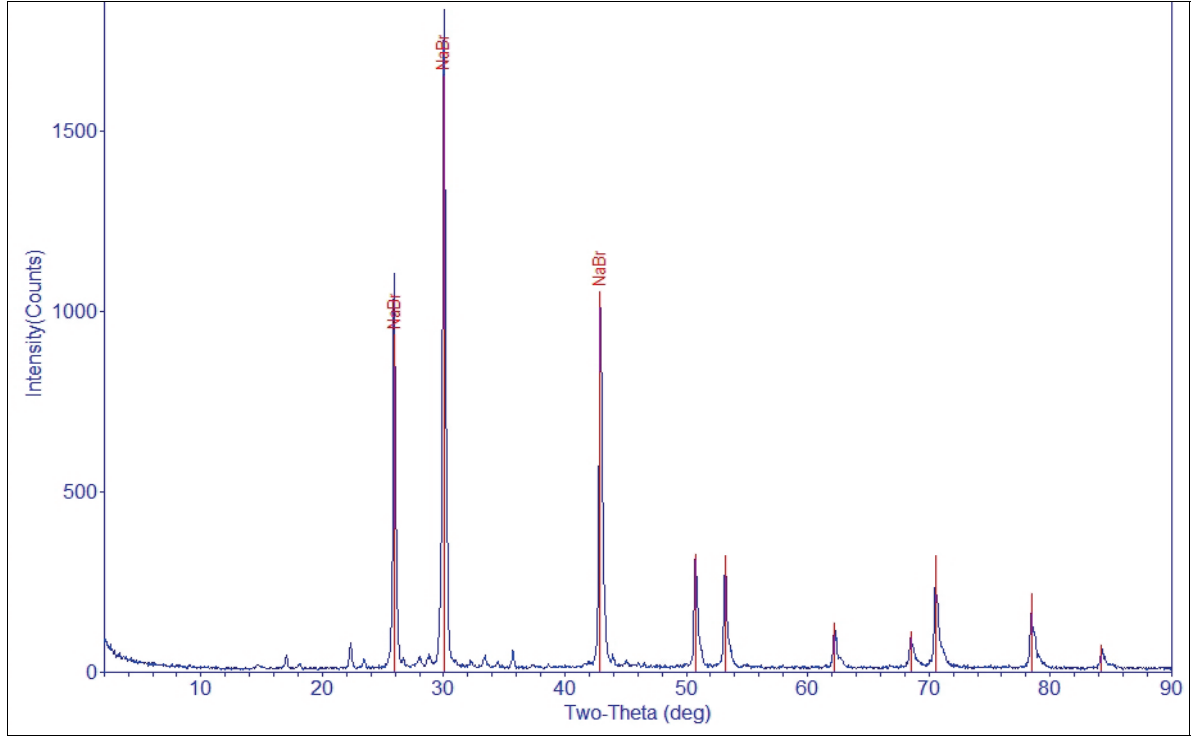
450-8 numunesinin hiçbir işleme tabi tutulmadan XRD analizi (Şekil 8) yapılmıştır.  $450^\circ\text{C}$  sıcaklıkta oluşan bor karbürün kristal yapıya sahip olmadığı, bu sıcaklığın kristal bor karbür oluşumu için yeterli olmadığı anlaşılmıştır. Bu nedenle yapılan XRD analizinde bor karbür oluşumu görülmemiştir. Elde edilen 450-8 toz numunesinde kristal yapının sağlanabilmesi amacıyla  $700^\circ\text{C}$  sıcaklıkta 3 saat boyunca sinterleme işlemi yapılmıştır. Bu numunenin XRD analizi yapılmış ve kristal yapıdaki bor karbür oluşumu görülmüştür. Şekil 9’da sinterlenmiş numunenin XRD grafiği verilmiştir.



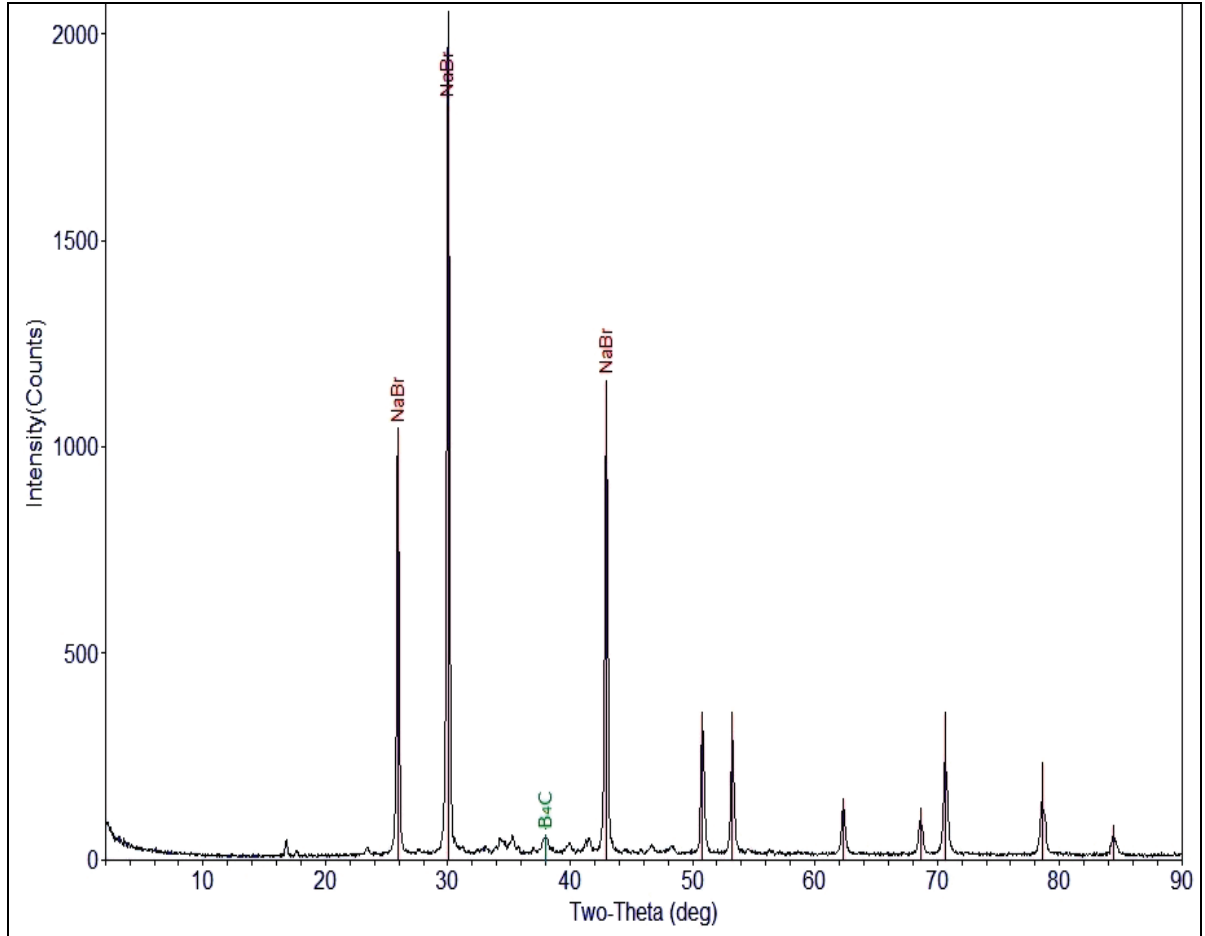
Şekil 6. Sodyum klorüre ait TGA termogramı (TGA thermogram of sodium chloride)



Şekil 7. 450-8 numunesinin parçacık boyut analizi (Particle size analyze of 450-8 sample)



Şekil 8. 450-8 numunesinin XRD grafiği (XRD pattern of 450-8 sample)



Şekil 9. 700°C'da 3 saat sinterlenen numunenin XRD grafiği (XRD pattern of sample which is sintered at 700°C and 3 hours)



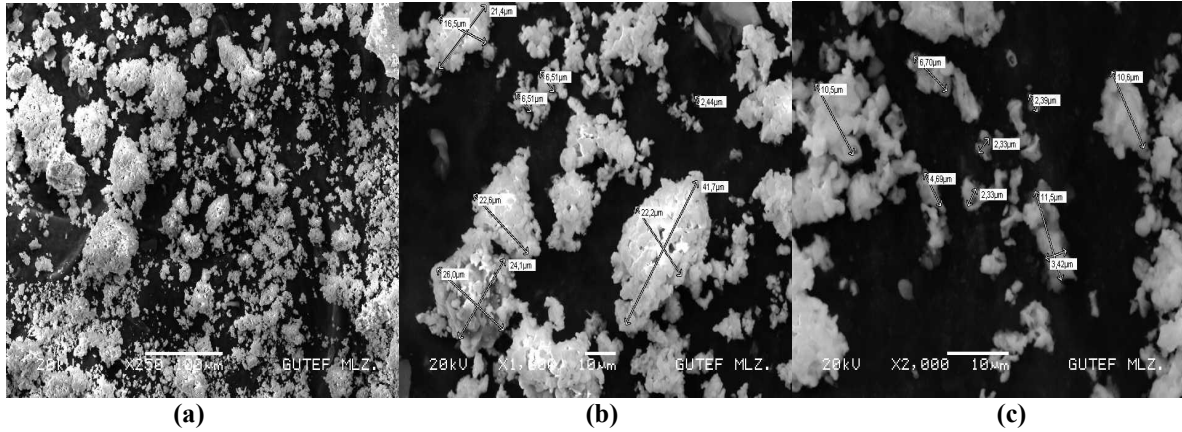
X-ışını kırınımı kristal bileşiklerin kalitatif olarak tanınmasında kullanılır. XRD cihazı, kristal yapıda X ışınlarının kırınımına uğramasıyla kristal yapının özelliklerini inceleme imkanı yaratmıştır. X-ışını kırınım yöntemi, her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınları karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Her bir kristalin faz için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlar. Şekil 8 ve Şekil 9'daki XRD grafikleri beraber incelendiğinde 450°C'da kristallenmenin olmadığı, 700°C'da ise kristallenmenin başladığı görülmüştür. Erime sıcaklığına yakın bir sıcaklıkta yapılan sinterleme ile kristallenme sağlanabilir. Erime sıcaklığı yüksek olan bor karbürün kristallenmesi de zordur. Tepkimede (Eş. 1) yan ürün olan sodyum bromür pikinin XRD analizlerinde görülmesi, tepkimenin gerçekleştiğinin bir ispatıdır. Dolayısıyla tepkime tamamlanmış, 450°C'da bor karbür yapısı amorf halde kalmışken, 700°C'da kristal yapı sağlanmıştır. Şekil 10'da 450-8 numunesinin 250, 1000 ve 2000 büyütme ile çekilmiş SEM görüntüleri verilmiştir. Parçacık boyut analizinde oluşan topaklaşmadan ötürü ortalama parçacık boyutu 26 µm olarak analiz edilmişti ancak SEM görüntülerinden görülmüştür ki, elde edilen ürünün parçacık çapı 26 µm'den daha küçüktür. 2000

büyütme ile yapılan EDS analizi sonucu aşağıda verilmiştir. Yapılan EDS analiziyle yapıdaki B, C, Na, Br, Cl gibi elementler tespit edilmiştir (Şekil 11). Bu elementlerin tespiti beklenen bir sonuçtur. Fakat bazı noktalarda bor elementinin küçük atomik çapından dolayı cihaz tarafından bu element tespit edilememiştir.

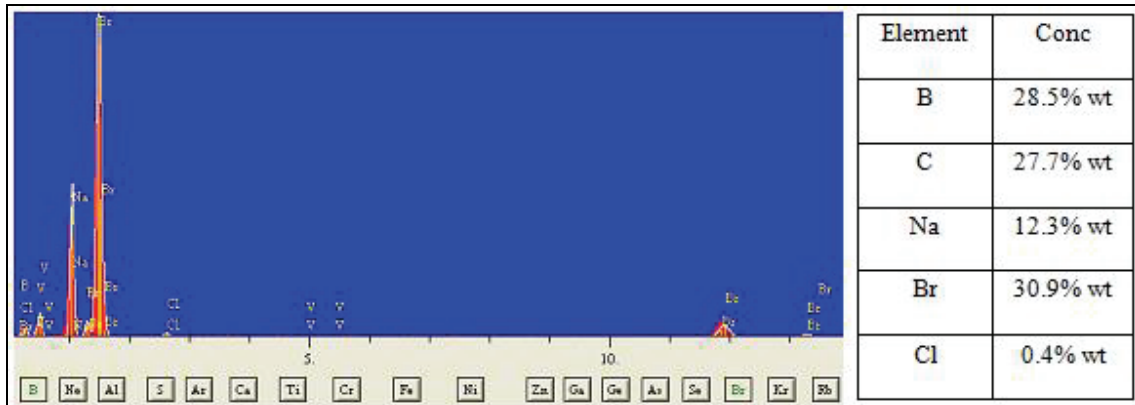
#### 4. SONUÇ (CONCLUSION)

Bu çalışmada farklı sıcaklık ve tepkime sürelerinde bor karbür üretilmiştir. FT-IR sonuçlarına göre en uygun parametreler 450°C ve 8 saat olarak belirlenmiştir. Bu numune üzerinde yapılan FT-IR analiziyle 1190 cm<sup>-1</sup> dalgaboyunda görülen pik, yapıdaki bor-karbon bağlarının varlığını ispatlamaktadır. 450°C'da diğer tepkime sürelerinde de bu bağın görülmesi, bu sıcaklığın bor karbür öncül maddesinin üretimi için uygun olduğunu göstermektedir.

Parçacık boyut analizi sonucunda ortalama parçacık çapı 26 µm olarak bulunmuştur. 450-8 numunesinin SEM görüntüleri ile parçacık boyut analizinde elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında, SEM görüntülerindeki parçacıkların ortalama çapının 26



Şekil 10. 450-8 numunesi için a) 250 büyütme b) 1000 büyütme c) 2000 büyütme ile çekilmiş SEM görüntüleri (SEM images of 450-8 sample with a) 250x magnification b) 1000x magnification c) 2000x magnification)



Şekil 11. 2000 büyütme ile çekilen SEM görüntüsünün EDS analizi (EDS Analysis of SEM image with 2000x magnification)

$\mu\text{m}$ 'den daha küçük olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, paçacık boyut analizi esnasında meydana gelen topaklaşmadır. Dolayısıyla SEM görüntülerine bakılarak elde edilen tozun ortalama paçacık çapının  $26 \mu\text{m}$ 'den daha az olduğu söylenebilir. 450-8 numunesi ve  $700^\circ\text{C}$ 'da sinterleme yapılan numunelerin XRD analizleri incelendiğinde 450-8 numunesinin amorf yapıda kaldığı,  $700^\circ\text{C}$ 'da yapılan sinterlemenin ise yapıyı kristal hale getirdiği görülmüştür. Sinterleme işlemi sonunda kristal bor karbür tozu eldesinin mümkün olduğu anlaşılmıştır.

## 5. SEMBOLLER VE KISALTMALAR (NOMENCLATURE)

CVD: Chemical Vapor Deposition  
EDS: Energy Dispersive Spectrometer  
FT-IR: Fourier Transform Infrared Spektrometer  
SEM: Scanning Electron Microscopy  
SHS: Self-propagating high temperature synthesis  
TGA: Thermal Gravimetric Analysis  
XRD: X-Ray Diffraction

## TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışma, Gazi Üniversitesi'nin 06/2009-21 nolu bilimsel araştırma projesi ile desteklenmiştir.

## KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Thévenot, F., "Boron carbide-A comprehensive review", **Journal of the European Ceramic Society**, 6: 205-225, 1990.
2. Rao, M.P.L.N., Gupta, G. S., Manjunath, P., Kumar, S., Suri, A.K., Krishnamurthy, N., Subramanian, C., "Temperature measurements in the boron carbide manufacturing process –A hot model study", **Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials** 27:621–628, 2009.
3. Guojian, J., Jiayue, X., Hanrui, Z., Wenlan, L., "Combustion of  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{Mg} + \text{C}$  to synthesis  $\text{B}_4\text{C}$  powders", **Journal of Nuclear Materials**, 393:487–491, 2009.
4. Alizadeh, A., Taheri-Nassaj, E., Ehsani, N., "Synthesis of boron carbide powder by a carbothermic reduction method", **Journal of the European Ceramic Society**, 24:3227-3234, 2004.
5. Hadian, A.M., Bigdeloo, J.A., "The Effect of Time, Temperature and Composition on Boron Carbide Synthesis by Sol-gel Method", **Journal of Materials Engineering and Performance**, 17:44–49, 2008.
6. Yanase, I., Ogawara, R., Kobayashi, H., "Synthesis of boron carbide powder from polyvinyl borate precursor", **Materials Letters**, 63:91–93, 2009.
7. Khanra, A.K., "Production of boron carbide powder by carbothermal synthesis of gel material", **Bull. Mater. Sci.**, 30:93-96, 2007.
8. Mondal, S., Banthia, A.K., "Low-temperature synthetic route for boron carbide", **Journal of the European Ceramic Society**, 25: 287-291, 2004.
9. Karaçay, E., Alp, E., Cabbar H. C., "Boron carbide production by sol-gel method and its characterization", **Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University**, Cilt 27, No 2, 417-428, 2012.
10. İzmir, A. İ., **Kimyasal Buhar Çöktürme Yöntemi İle Bor Karbür Üretimi**, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2001.
11. Zeng, B., Feng, Z., Li, S., Liu, Y., Cheng, L., Zhang, L., "Microstructure and deposition mechanism of CVD amorphous boron carbide coatings deposited on SiC substrates at low temperature", **Ceramics International**, 35:1877–1882, 2009.
12. Karaman, M., **Chemical Vapor Deposition of Boron Carbide**, Doktora Tezi, Middle East Technical University, The Graduate School Of Natural And Applied Sciences, 2007.
13. Alkan, M., **Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi Yöntemi İle Bor Karbür Tozu Üretimi**, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2008.
14. Shi, L., Gu, Y., Chen, L., Qian, Y., Yang, Z., Ma, J., "A low temperature synthesis of crystalline  $\text{B}_4\text{C}$  ultrafine powders", **Solid State Communications**, 129:5-7, 2003.
15. Erdik, E., **Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler 3. Baskı**, Gazi Kitabevi, Ankara, 2005.