



Bor karbür tozu üretiminde farklı karbon kaynaklarının faz oluşumu ve mikroyapı üzerindeki etkisi

Kamil Kiraz¹, Özge Balcı^{2*}, Özge Çoşut³, Tuğhan Akbaşak⁴, Buğra Çiçek⁵, Mehmet Somer⁶

¹Koç Üniversitesi Akkim Bor Tabanlı Malzemeler ve İleri Teknoloji Kimyasallar Uygulama ve Araştırma Merkezi, Rumelifeneri Yolu, Sarıyer, İstanbul, Türkiye, ORCID ID orcid.org/0000-0001-7377-0047

²Koç Üniversitesi, Akkim Bor Tabanlı Malzemeler ve İleri Teknoloji Kimyasallar Uygulama ve Araştırma Merkezi, Rumelifeneri Yolu, Sarıyer, İstanbul, Türkiye, ORCID ID orcid.org/0000-0001-6756-3180

³Koç Üniversitesi Akkim Bor Tabanlı Malzemeler ve İleri Teknoloji Kimyasallar Uygulama ve Araştırma Merkezi, Rumelifeneri Yolu, Sarıyer, İstanbul, Türkiye, ORCID ID orcid.org/0000-0002-8277-9729

⁴Ak-Kim Kimya San. ve Tic. A.Ş., Çiftlikköy, Yalova, Türkiye, ORCID ID orcid.org/0000-0002-2916-2703

⁵Yıldız Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Koç Üniversitesi Akkim Bor Tabanlı Malzemeler ve İleri Teknoloji Kimyasallar Uygulama ve Araştırma Merkezi, İstanbul, Türkiye, ORCID ID orcid.org/0000-0001-8195-4153

⁶Koç Üniversitesi, Akkim Bor Tabanlı Malzemeler ve İleri Teknoloji Kimyasallar Uygulama ve Araştırma Merkezi, Rumelifeneri Yolu, Sarıyer, İstanbul, Türkiye, ORCID ID orcid.org/0000-0001-5606-9101

MAKALE BİLGİSİ

Makale geçmişi:
İlk gönderi 04 Ekim 2018
Revize gönderi 02 Ocak 2019
Kabul 13 Mart 2019
Online 30 Haziran 2019

Araştırma Makalesi

DOI: [10.30728/boron.467351](https://doi.org/10.30728/boron.467351)

Anahtar kelimeler:

Bor karbür,
Bor oksit,
Grafit,
Aktif karbon,
Mikroyapı

ÖZET

Bu çalışmada, bor oksit ve farklı karbon kaynaklarından hareketle karbotermik yöntemle bor karbür tozu üretimi amaçlanmıştır. Hammadde olarak, B₂O₃ ve grafit ya da aktif karbon kullanılmış olup, toz karışımları bilyalı değirmende mekanik olarak aktive edilmiştir. Mekanik olarak aktive edilen tozlar, hidrolik preste peletler haline getirilmiş ve Ar atmosferi altında 1450°C'de reaksiyona tabi tutulmuştur. Öğütme süresi/hızı, reaksiyon süresi, başlangıç toz miktarları ve farklı karbon kaynaklarının son ürün verimi ve faz yapısı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Elde edilen toz ürünlerin karakterizasyonu, XRD, SEM ve organik element analizi yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. Öğütme ve presleme işlemleri sayesinde, son ürün yapısındaki kalıntı karbon miktarı önemli ölçüde azaltılmış ve teorik oluşum sıcaklığı 1360°C'ye kadar düşürülmüştür. Optimum koşullarda elde edilen tozlar, yapısında en fazla % 4 kalıntı karbon içeren ve ortalama 10 µm partikül boyutuna sahip bor karbür tozlarıdır.

The effect of different carbon sources on the phase formation and microstructure of boron carbide powders

ARTICLE INFO

Article history:
Received 04 October 2018
Revised form 02 January 2019
Accepted 13 March 2019
Available online 30 June 2019

Research Article

DOI: [10.30728/boron.467351](https://doi.org/10.30728/boron.467351)

Keywords:

Boron carbide,
Boron oxide,
Graphite,
Activated carbon,
Microstructure

ABSTRACT

The objective of this study is to synthesize boron carbide powders starting with boron oxide (B₂O₃) and varying carbon sources such as graphite and activated carbon by using carbothermal method. Powder mixtures are mechanically activated with ball mill, pelletized in cold hydraulic press and reacted under Argon atmosphere at 1450°C. Milling speed and time; reaction duration; varying carbon source and the ratio of the starting materials are experimented to observe the results upon the phase structure and the yield of the B₄C. The product characterization is carried out via XRD, SEM, particle size analyzer and organic elemental analysis methods. Mechanical pretreatment significantly reduces the amount of the unreacted carbon and lowers the theoretical reaction temperature down to 1360°C. Under the optimum conditions, the yield contains 4 % remaining carbon and approximately 10 µm boron carbide particles.

1. Giriş (Introduction)

Bor karbür (B₄C), kovalent bağlı B₁₁C ikosahedral ve genellikle C-B-C üç atomlu lineer zinciri içeren (C-C-C veya C-B-B zincirlerini de içerebilir) rombohedral yapıya sahip, ileri teknoloji bir seramik malzemedir [1]. Sahip

olduğu özel kristal yapı ve güçlü kovalent bağları sayesinde, yüksek sertlik, yüksek ergime noktası, yüksek elastisite modülü, kimyasal korozyona karşı yüksek dayanım, üstün termoelastik ve termoelektrik özellikler ve düşük yoğunluk gibi önemli özelliklere sahiptir [1,2].

*Sorumlu yazar: obalci@ku.edu.tr

Bor karbür, giyilebilir zırhlarda ve zırlı araçlarda zırlı malzemesi olarak; ısıya dirençli kaplamalarda, sermetlerde katkı maddesi olarak ve taşlama, parlatma gibi yüzey işlemlerinde aşındırıcı olarak kullanılmaktadır [3-5]. Ayrıca bor karbür yüksek ısı üretim kapasitesine sahip olmasından dolayı roketlerde katı yakıt malzemesi olarak da kullanılmaktadır [1,3-7]. Bu üstün özelliklerinden dolayı stratejik alanlarda tercih edilen bir malzemedir. Bu nedenle bor karbür tozlarını kompakt hale getirmek için düşük tane boyutlu olması mekanik özellikleri açısından fayda sağlamaktadır. Ayrıca sentezleme sonrası kırma ve öğütme gibi işlemlerin azalması, ticari üretimde ekonomiklik açısından çok önemlidir [8].

Mikron altı ve nano boyutlarda bor karbür tozlarının sentezlenmesi için elemental sentez [2,9,10], kimyasal buhar biriktirme (CVD) [2,9], magnezotermik indirgeme ve karbotermik indirgeme (CTR) [11,12] gibi farklı yöntemler kullanılmıştır. Ancak bunlardan elemental sentez yöntemi, element halindeki borun fiyatları ve yüksek reaksiyon süreleri ve sıcaklıkları (1800-2200°C) nedeniyle ticari değildir ve çok stratejik ürünler için özel olarak ve az miktarlarda üretimi yapılmaktadır [10]. Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi ise, kullanılan gazlı bileşiklerin ve reaksiyon için gerekli ekipmanın yüksek maliyetinden dolayı ticari üretime uygun değildir [2]. Magnezotermik indirgeme, sentez sırasında gerekli enerjinin büyük kısmını magnezyumdan sağlar ancak sonrasında yapıdan magnezyumlu bileşiği uzaklaştırmak için sıcak asitlerle yıkama işlemi gerektirir ve bir miktar safsızlık yapıda hep bulunmaktadır [9,11,13-15].

Karbotermik indirgeme (CTR) yöntemi maliyet açısından ve karmaşık olmayan ekipman kullanımı nedeniyle ticari olarak en çok tercih edilen yöntemdir [16,17]. CTR yönteminde başlangıç malzemesinin esnekliği ve düşük sıcaklıklarda sentezlenmeye imkan tanınması, mikroyapıyı kontrol edebilme gibi avantajlar bulunmaktadır [8,18,19]. B₄C tozu ticari olarak yüksek sıcaklıkta (genellikle 1750°C'nin üzerinde) bor oksit (B₂O₃) ve karbon tozunun karbotermik indirgenmesi ile sentezlenir [20]. Endotermik bir reaksiyon olduğu için bor oksit (B₂O₃) ve karbonun reaksiyona girmesi uzun zaman ve yüksek enerji gerektirir. Bor karbürün başlangıç malzemelerini karıştırmak için mekanik yöntemler kullanılarak yüksek sıcaklıklarda elde edilen bor karbürü daha düşük sıcaklıklarda elde etmek mümkündür.

Mekanik aktivasyon ile bilyeli öğütücülerde yüksek hızlarda karıştırılan bor oksit ve karbon kaynaklarının tane boyutunun düşmesi ve homojen bir şekilde karışmasının reaksiyon sıcaklıklarını düşürüleceği düşünülmektedir [21]. Bu çalışmanın amacı, mekanik

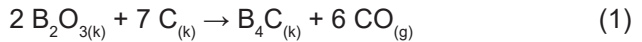
olarak aktive edilen başlangıç hammaddesi tozların nispeten düşük sıcaklıklarda reaksiyonu ile bor karbür tozların eldesi ve kullanılan farklı karbon kaynaklarının faz oluşumu ve son ürün mikroyapısı üzerindeki etkisinin incelenmesidir.

2. Malzemeler ve yöntemler (Materials and methods)

Bu çalışmada, B₂O₃ (Eti Maden, %98 saflık, 250 µm ortalama partikül boyutu) bor kaynağı olarak ve grafit (Merck, <50 µm partikül boyutu) ve aktif karbon (Merck, <30 µm partikül boyutu) iki farklı karbon kaynağı olarak kullanılmıştır. Karbon kaynaklarının XRF sonuçları Çizelge 1'de verilmiştir. Çizelge 1'den görüldüğü üzere, aktif karbonun içerdiği empürite miktarının fazla olduğu; grafitin ise yüksek saflıkta olduğu gözlemlenmiştir. Farklı saflık derecesine sahip karbon kaynaklarının kullanımının nedeni, son ürün özellikleri ve reaksiyon verimi üzerinde karbon kaynağının etkisinin incelenmesidir.

Karbon kaynaklarına ve başlangıç tozlarına ait SEM görüntüleri ve XRD paternleri Şekil 1'de sunulmuştur. Şekil 1(a) ve (b) birbiriyle karşılaştırıldığında, morfoloji farklılığı belirgindir: Grafit küresel ve eş eksenli aglomere tozlardan oluşurken, aktif karbon iğnemi ve keskin uçlara sahip kırılabilir yapılardan oluşmaktadır. Şekil 1(c) ve (d)'de sunulan grafit ve aktif karbon tozlarına ait XRD paternlerindeki tüm pikler C fazına aittir. Şekil 1(c) ve (d) birbiriyle karşılaştırıldığında, grafitin kristalin yapıda olduğu; aktif karbonun ise amorf yapıda olduğu ve C fazına ait bazı kristalin pikleri içerdiği gözlemlenmektedir.

Toz karışımları eşitlik (1)'de verilen reaksiyona göre stokiometrik ve % 25 stokiometri fazlası B₂O₃ içeren oranlarda hazırlanmıştır.



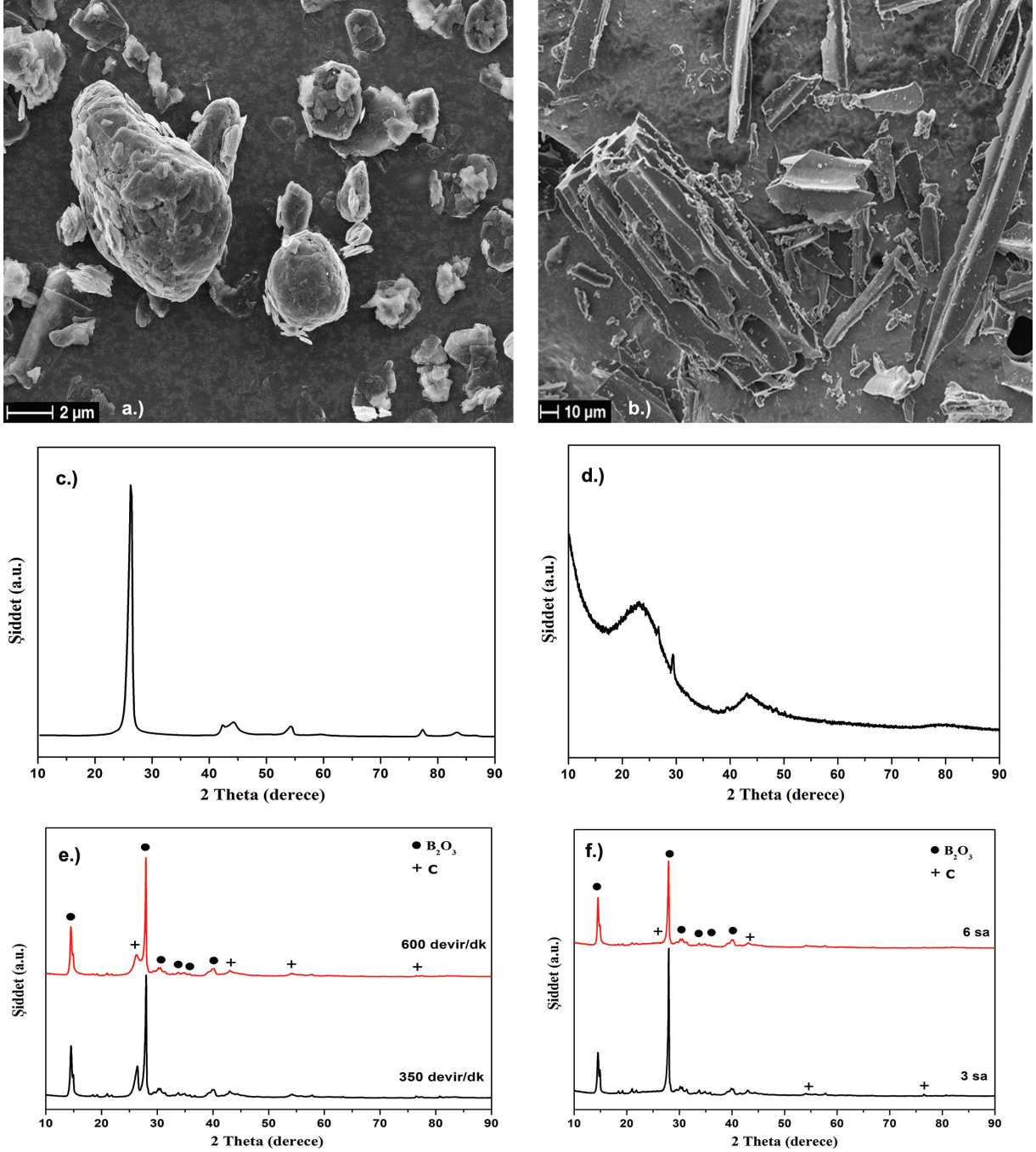
Hazırlanan toz karışımlarına (6 g), Retsch öğütücü kullanılarak 350 devir/dk hız ve 3 sa süre ile mekanik aktivasyon işlemi uygulanmıştır. Deney sonuçlarına göre, grafit ve aktif karbon kaynaklarının farklı etkilerini gözlemlenmek amacıyla, grafit kullanılan deneylerde öğütme hızı (600 devir/dk) ve aktif karbon kullanılan deneylerde ise öğütme süresi (6 sa) artırılmıştır. Öğütme deneylerinde agat öğütme kapları ve bilyeler kullanılmıştır ve bilye/toz oranı 4/1 olarak sabit tutulmuştur. Tüm toz hazırlama işlemleri (vakum ve Ar ile temizlenen) MBraun kapalı ortam kutusunda gerçekleştirilmiştir. Şekil 1(e) ve (f)'de grafit-B₂O₃ (3 sa öğütme) ve (f) aktif karbon-B₂O₃ (350 devir/dk) toz karışımlarına ait XRD paternleri sunulmuştur. XRD paternlerinde sadece B₂O₃ (ICCD No: 00-006-0297) ve C (ICDD No: 00-026-1079) fazlarına rastlanması, öğütme sonrasında

Çizelge 1. Aktif karbon ve grafit kimyasal analiz sonuçları (Chemical analyses of active carbon and graphite).

(% ağı.)	C	Ca	Si	Al	Na	Fe	S	Mg	P
Aktif C	92,80	1,66	1,49	0,86	0,83	0,71	0,63	0,60	0,14
Grafit	99,80	0,04	0,03	-	-	0,02	0,03	-	0,06

başlangıç tozları arasında herhangi bir reaksiyonun gerçekleşmediğini göstermektedir. Şekil 1(e)'de verilen XRD paternindeki Rietveld analizine göre, grafit kullanıldığı durumda öğütme hızındaki artış, C fazının kristalit boyutunda düşüşe neden olmaktadır. Aynı koşullarda aktif karbon-B₂O₃ toz karışımı öğütüldüğünde ise (Şekil 1(f), C fazı neredeyse tamamen amorflaşarak XRD paterninde oldukça düşük şiddetli pikleri gözlemlenebilmektedir. Şekil 1(f)'de verilen XRD paternindeki Rietveld analizine göre, aktif karbon kullanıldığı durumda, öğütme süresindeki artış B₂O₃ fazının kristalit boyutunda düşüşe yol açmaktadır.

Stokiyometrik ve stokiyometri fazlası B₂O₃ içeren miktarlarda hazırlanan ve mekanik aktivasyon uygulanan toz karışımları, hidrolik preste sıkıştırılarak peletler haline getirilmiş ve Argon altında çalışan tüp fırına alumina kayıkçıklar içinde yerleştirilmiştir. Kullanılan tüp fırın Protherm marka 1450°C maksimum sıcaklıkta çalışabilen yatay tüp fırındır. Yapılan deneysel çalışmaların tümü, Argon atmosferinde 8°C/dk hızla 1450°C'ye çıkararak ve burada 6 saat bekleyip fırında yavaş soğuma döngüsü ile tekrarlanmıştır. Fırın ısıtmaya başlanmadan önce tüp içindeki havanın boşaltılması için 5 dk boyunca vakum altında tutulmuştur.



Şekil 1. Karbon kaynaklarına ve başlangıç tozlarına ait SEM görüntüleri ve XRD paternleri: (a) Grafit, (b) aktif karbon tozlarına ait SEM görüntüleri ve (c) grafit, (d) aktif karbon tozlarına ait XRD paternleri ve (e) grafit-B₂O₃ (350 devir/dk) toz karışımlarına ait XRD paternleri (SEM images and XRD patterns of the carbon sources and starting materials: SEM images of (a) graphite, (b) active carbon, and XRD patterns of (c) graphite-B₂O₃ powder blends (3 h milling), (f) active carbon-B₂O₃ powder blends (350 rpm)).

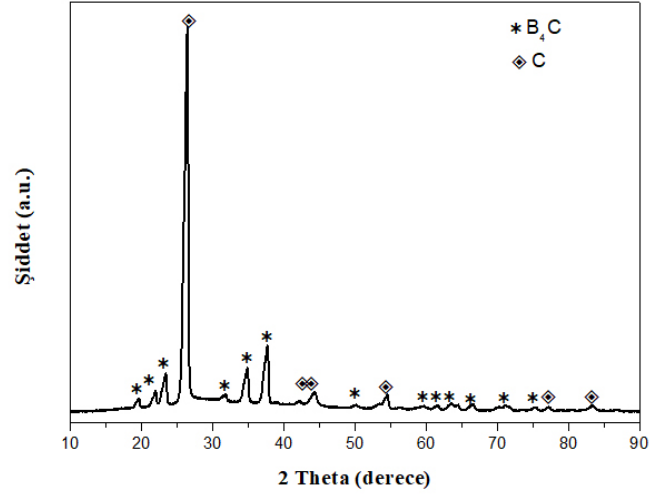
Reaksiyon sonucu oluşan CO gazı, akış halindeki Argon gazı sayesinde gaz yıkama şişesi yardımıyla çeker ocakların içinden süpürülmüştür.

Üretilen tozların faz analizleri ve mikroyapısal karakterizasyonu, X-ışınları difraktometresi (XRD, Bruker D8, CuK α) ve yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskobu/enerji dağılım spektrometresi (SEM/EDS, Zeiss Ultra Plus) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Son ürünlerdeki toplam karbon analizi, Thermo Scientific Flash 2000 organik element cihazında yapılmış ve teorik reaksiyonlardan yapılan hesaplamalara göre kalıntı karbon miktarı kantitatif olarak belirlenmiştir. Eşitlik (1)'de verilen reaksiyonun termal davranışı Netzsch STA449-F3 cihazı kullanılarak alumina pota içinde 1500°C'ye kadar ısıtma (Ar altında) ile gözlemlenmiştir.

3. Sonuçlar ve tartışma (Results and discussion)

Şekil 2'de 3 sa mekanik olarak aktive edilen (350 devir/dk) ve 1450°C'de tüp fırında reaksiyona giren stokiometrik B₂O₃-grafit toz karışımlarına ait XRD paterni sunulmuştur. XRD paterninden görüldüğü üzere, B₄C fazı (ICDD No: 00-035-0798) oluşumu gerçekleşmiştir ancak yapıda yüksek oranda reaksiyona girmeden kalan C fazı (ICDD No: 01-071-3649) bulunmaktadır. Bu durum reaksiyonun tamamlanmadığını ve bor oksitini tüketerek fazla karbonun yapıda kaldığını göstermektedir. Aynı numuneye ait SEM görüntüleri Şekil 3'te sunulmuştur. Elde edilen ürünün yaklaşık partikül boyutu 10-80 µm civarındadır.

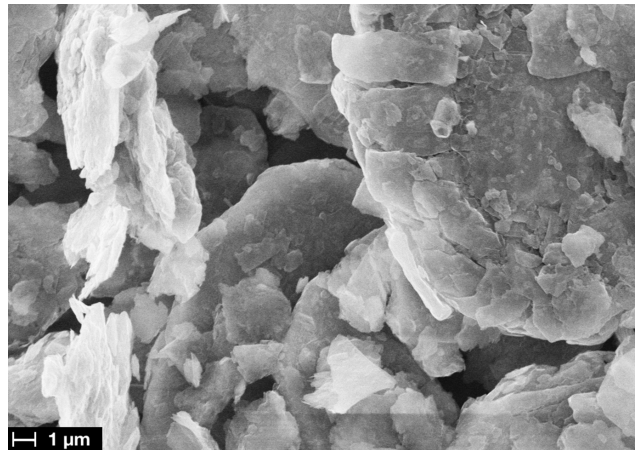
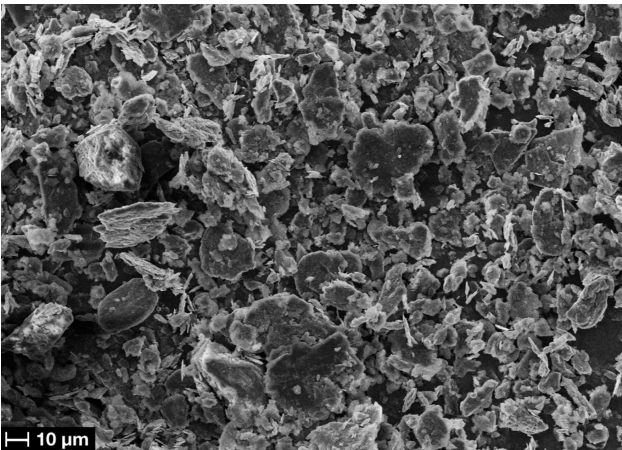
Şekil 4'de 3 sa mekanik olarak aktive edilen (600 devir/dk) ve 1450°C'de tüp fırında reaksiyona giren stokiometrik B₂O₃-grafit toz karışımlarına ait XRD paterni sunulmuştur. Şekil 2 ve 4 karşılaştırıldığında, öğütme işleminin hızının 350'den 600 devir/dk'ya çıkarılması ile birlikte, B₄C pik şiddetlerinde artış gözlemlenmiştir. Ancak yapıda kalan fazla miktardaki karbon giderilememiştir. Bu numuneye ait SEM görüntüleri Şekil 5'de sunulmuştur ve son ürünün 5-50 µm ortalama partikül boyutlarına sahip olduğu görülmüştür. Bu



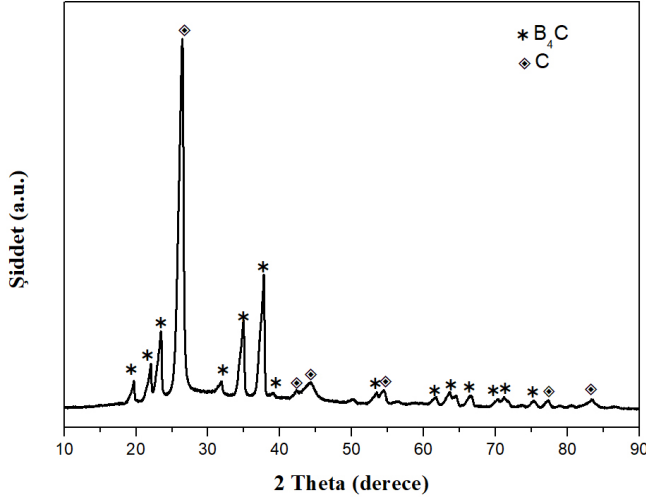
Şekil 2. 3 sa mekanik olarak aktive edilen (350 devir/dk) ve 1450°C'de tüp fırında reaksiyona giren stokiometrik B₂O₃-grafit toz karışımlarına ait XRD paterni (XRD pattern of stoichiometric B₂O₃-graphite powder blends mechanically activated for 3 h (350 rpm) and reacted at 1450°C in tube furnace).

durum mekanik aktivasyon hızının artması ile birlikte sentez sonrası son partikül boyutunun küçüldüğünü göstermektedir. SEM görüntüleri, farklı öğütme hızları ile hazırlanan ve 1450°C'de tüp fırında reaksiyon sonucu elde edilen B₄C-C faz karışımına sahip ürünün serbest toz halinde elde edildiğini ve yapıda herhangi bir sinterleşmenin olmadığını kanıtlamaktadır. Organik element analizi sonuçlardan yapılan hesaplamalara göre, Şekil 2 ve 4'de XRD paternleri sunulan bu tozların yapısında en az % 13-15 arasında serbest karbon bulunduğu saptanmıştır.

Şekil 6 ve 7'de 3 sa mekanik olarak aktive edilen (350 devir/dk) ve 1450°C'de tüp fırında reaksiyona giren stokiometrik B₂O₃-aktif C toz karışımlarına ait XRD paterni ve SEM görüntüleri sunulmuştur. Aynı koşullardaki mekanik aktivasyon ve aynı sıcaklık/süredeki reaksiyon sonrasında, karbon kaynağı olarak aktif karbon kullanımının (Şekil 6) grafit kullanımı (Şekil 2) ile karşılaştırıldığında, son ürünlerdeki kalıntı karbon miktarını



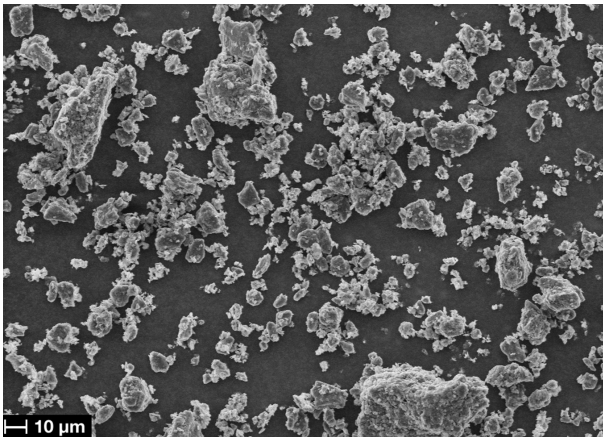
Şekil 3. 3 sa mekanik olarak aktive edilen (350 devir/dk) ve 1450°C'de tüp fırında reaksiyona giren stokiometrik B₂O₃-grafit toz karışımlarına ait SEM görüntüleri (SEM images of stoichiometric B₂O₃-graphite powder blends mechanically activated for 3 h (350 rpm) and reacted at 1450°C in tube furnace).



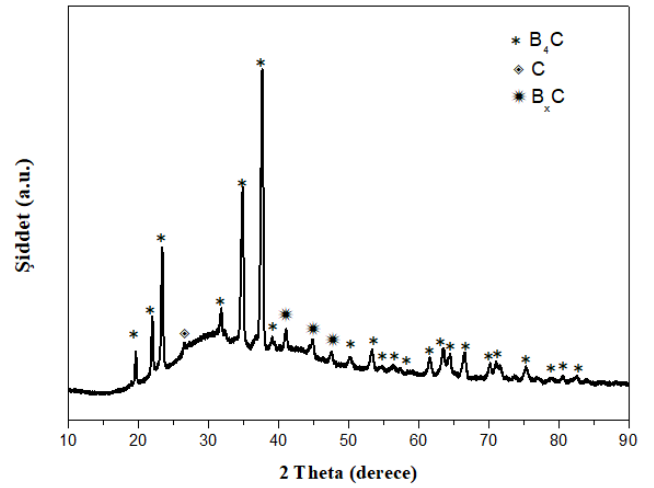
Şekil 4. 3 sa mekanik olarak aktive edilen (600 devir/dk) ve 1450°C'de tüp fırında reaksiyona giren stokiyometrik B₂O₃-grafit toz karışımlarına ait XRD paterni (XRD pattern of stoichiometric B₂O₃-graphite powder blends mechanically activated for 3 h (600 rpm) and reacted at 1450°C in tube furnace).

önemli ölçüde azalttığı gözlemlenmiştir. Şekil 6'da görüldüğü üzere, yapıdaki kalıntı karbon miktarı oldukça azdır. Organik element analizi sonuçlardan yapılan hesaplamalara göre, son ürün yapısında ağırlıkça % 4 oranında serbest karbon içermektedir. Bunun yanında, yapıda borca zengin bor karbür fazlarına ait şiddeti düşük pikler bulunmaktadır.

Şekil 7'deki SEM görüntüsünde ortalama partikül boyutunun yaklaşık 5-30 µm aralığında olduğu saptanmıştır. SEM görüntüsü üzerinde yapılan hesaplamalara göre, tozların ortalama partikül boyutu 10 µm'dir. Bu durum aktif karbon kullanımının grafit kullanımına oranla son ürün partikül boyutunu düşürdüğünü göstermektedir. Her iki karbon kaynağıyla sentezlenen toz ürünlerin genel görünümü topaklanmış şekildedir. Şekil 7'de sunulan EDS analizine göre, elde edilen tozun yapısında ağırlıkça % 73,1, 25,7 ve 1,27 oranlarında B, C ve O elementleri saptanmıştır. EDS analizinde saptanan az miktardaki O elementinin, atmosferik koşullar nedeniyle oluşan yüzey oksitlenmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



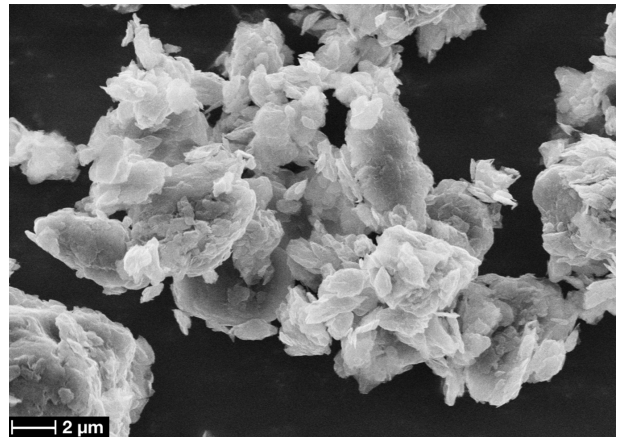
Şekil 5. 3 sa mekanik olarak aktive edilen (600 devir/dk) ve 1450°C'de tüp fırında reaksiyona giren stokiyometrik B₂O₃-grafit toz karışımlarına ait SEM görüntüleri (SEM images of stoichiometric B₂O₃-graphite powder blends mechanically activated for 3 h (600 rpm) and reacted at 1450°C in tube furnace).

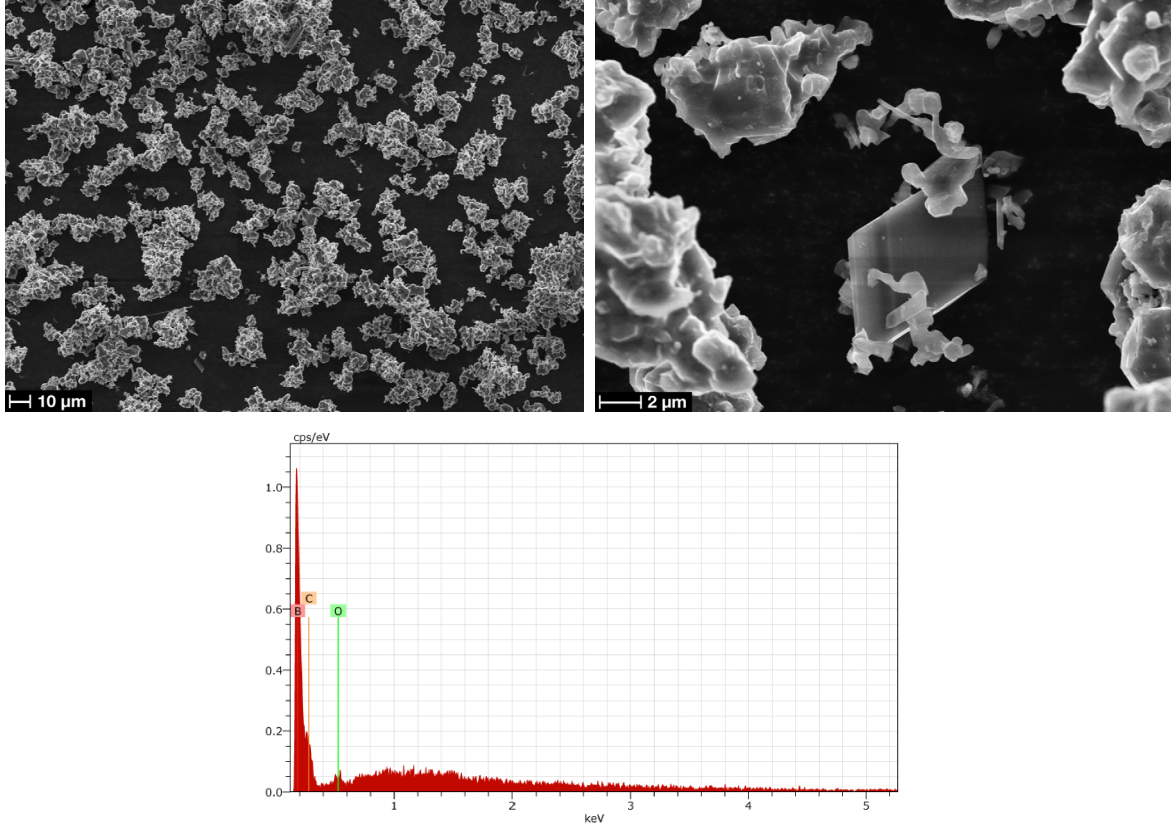


Şekil 6. 3 sa mekanik olarak aktive edilen (350 devir/dk) ve 1450°C'de tüp fırında reaksiyona giren stokiyometrik B₂O₃-aktif C toz karışımlarına ait XRD paterni (XRD pattern of stoichiometric B₂O₃-active carbon powder blends mechanically activated for 3 h (350 rpm) and reacted at 1450°C in tube furnace).

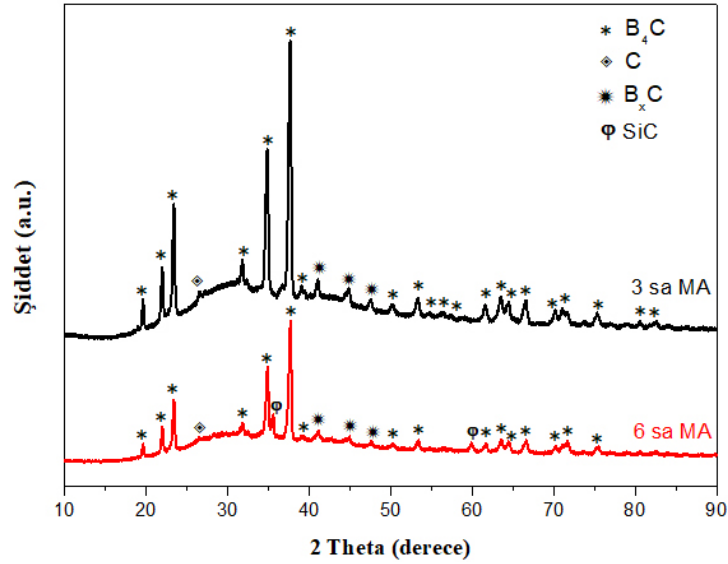
Mekanik aktivasyon süresinin son ürün üzerindeki etkisini gözlemek amacıyla, 6 sa mekanik olarak aktive edilen tozlar aynı koşullarda reaksiyona sokulmuştur. Şekil 8'de 3 ve 6 sa mekanik olarak aktive edilen (350 devir/dk) ve 1450°C'de tüp fırında reaksiyona giren stokiyometrik B₂O₃-aktif C toz karışımlarına ait XRD paternleri karşılaştırma amacıyla birlikte sunulmuştur. Mekanik aktivasyon süresinin uzatılması birlikte kararsız B_xC pik şiddetlerinde azalma görülmüştür. Öte yandan, az miktarda SiC oluşumu gerçekleşmiş olup, bu durum uzun süren öğütme işlemi sonucu (6 sa), aktif karbon yapısında bulunan Si empüritesinin (Çizelge 1) C ile reaksiyona girmesiyle bağlantılandırılabilir. Bunun yanında, 6 sa öğütme sonucunda öğütme bilyelerinde ağırlık kaybı olmayıp, öğütme kabında az miktarda aşınma gözlemlenmiştir. Bu durum da, öğütme sırasında toz içerisine az miktarda Si empüritesinin geçmesine neden olmuştur.

Şekil 9'da aynı numunelere ait SEM görüntüleri 1000X büyütmede karşılaştırmalı olarak sunulmuştur.





Şekil 7. 3 sa mekanik olarak aktive edilen (350 devir/dk) ve 1450°C'de tüp fırında reaksiyona giren stokiometrik B₂O₃-aktif C toz karışımlarına ait SEM görüntüleri ve EDS analizi (SEM images and EDS analysis of stoichiometric B₂O₃-active carbon powder blends mechanically activated for 3 h (350 rpm) and reacted at 1450°C in tube furnace).

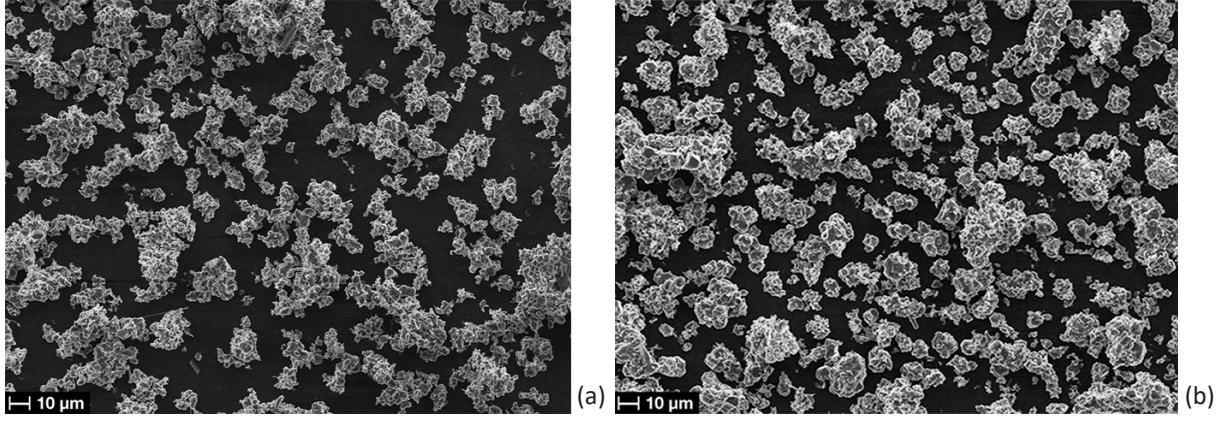


Şekil 8. 3 ve 6 sa mekanik olarak aktive edilen (350 devir/dk) ve 1450°C'de tüp fırında reaksiyona giren stokiometrik B₂O₃-aktif C toz karışımlarına ait XRD paternleri (XRD patterns of stoichiometric B₂O₃-active carbon powder blends mechanically activated for 3 and 6 h (350 rpm) and reacted at 1450°C in tube furnace).

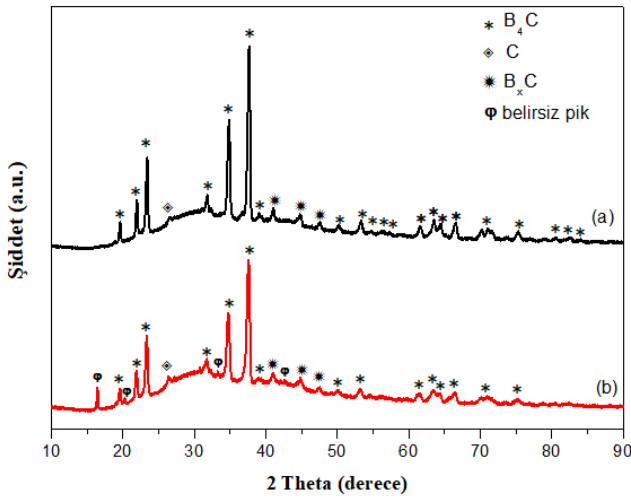
Öğütme süresindeki artışın son ürün ortalama partikül boyutu üzerinde kayda değer bir değişim sağlamadığı gözlemlenmiştir.

Yapıda az miktarda kalan kalıntı karbonun azaltılması amacıyla, başlangıçta stokiometrik olan B₂O₃ miktarı, % 25 stokiometri fazlası olacak şekilde artırılmış ve aynı koşullarda reaksiyon tekrarlanmıştır. Şekil 10'da

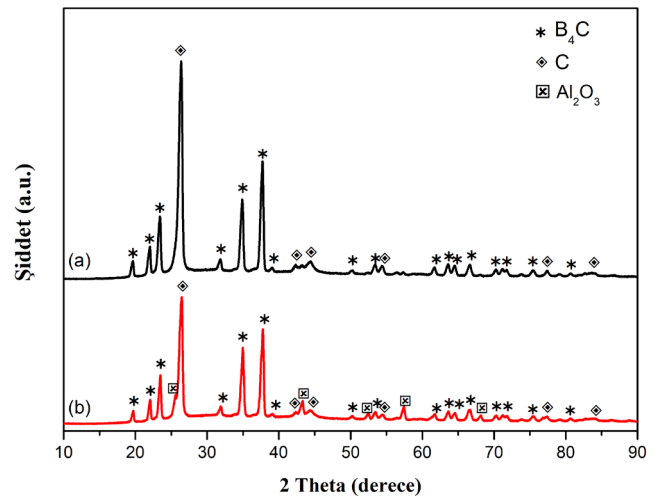
3 sa mekanik olarak aktive edilen (350 devir/dk) ve 1450°C'de tüp fırında reaksiyona giren stokiometrik ve % 25 fazla B₂O₃ içeren B₂O₃-aktif C toz karışımlarına ait XRD paternleri karşılaştırma amacıyla birlikte sunulmuştur. Fazla B₂O₃ kullanımı, reaksiyon verimini artırmış ve kalıntı karbon ve kararsız B_xC pikleri azalmıştır. Ancak yapıda düşük şiddetli tanımlanamayan pikler oluşmuştur.



Şekil 9. (a) 3 sa ve (b) 6 sa mekanik olarak aktive edilen (350 devir/dk) ve 1450°C'de tüp fırında reaksiyona giren stokiometrik B₂O₃-aktif C toz karışımlarına ait SEM görüntüleri (SEM images of stoichiometric B₂O₃-active carbon powder blends mechanically activated for (a) 3 and (b) 6 h (350 rpm) and reacted at 1450°C in tube furnace).



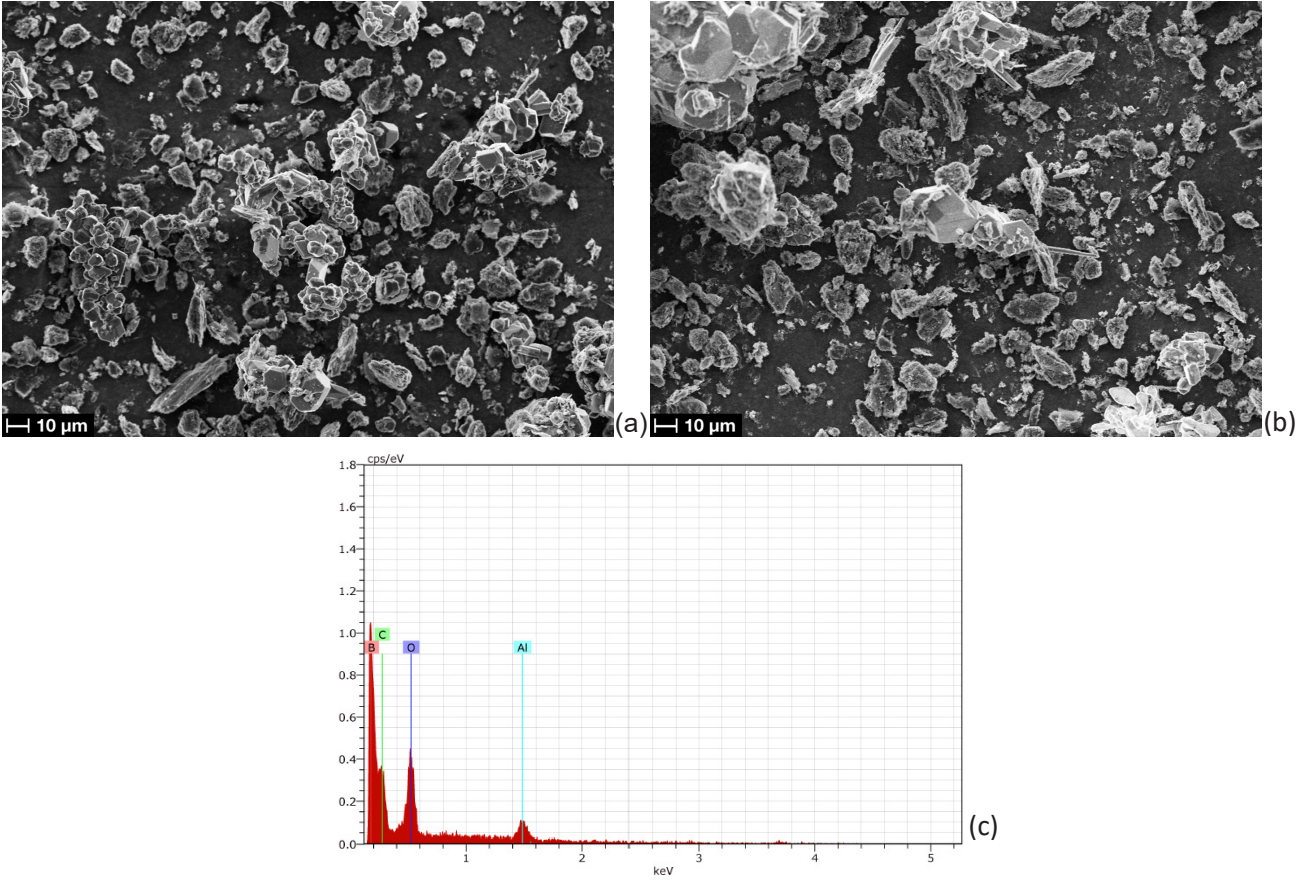
Şekil 10. 3 sa mekanik olarak aktive edilen (350 devir/dk) ve 1450°C'de tüp fırında reaksiyona giren (a) stokiometrik ve (b) %25 fazla B₂O₃ içeren B₂O₃-aktif C toz karışımlarına ait XRD paternleri (XRD patterns of B₂O₃-active carbon powder blends prepared by (a) stoichiometric and (b) 25 % stoichiometric excess amount of B₂O₃, mechanically activated for 3 h (350 rpm) and reacted at 1450°C in tube furnace)



Şekil 11. 3 sa mekanik olarak aktive edilen (350 devir/dk) ve 1450°C'de tüp fırında reaksiyona giren (a) stokiometrik ve (b) %25 fazla B₂O₃ içeren B₂O₃-grafit toz karışımlarına ait XRD paternleri (XRD patterns of B₂O₃-graphite powder blends prepared by (a) stoichiometric and (b) 25 % stoichiometric excess amount of B₂O₃, mechanically activated for 3 h (350 rpm) and reacted at 1450°C in tube furnace).

Başlangıç hammaddesi olarak kullanılan fazla B₂O₃ miktarının grafit kullanıldığı durumdaki etkisini gözlemlemek amacıyla, B₂O₃-grafit toz karışımları %25 fazla B₂O₃ kullanılarak hazırlanmış ve aynı koşullarda reaksiyon tekrarlanmıştır. Şekil 11'de 3 sa mekanik olarak aktive edilen (350 devir/dk) ve 1450°C'de tüp fırında reaksiyona giren stokiometrik ve %25 fazla B₂O₃ içeren B₂O₃-grafit toz karışımlarına ait XRD paternleri karşılaştırma amacıyla birlikte sunulmuştur. B₂O₃-grafit toz karışımlarının fazla B₂O₃ kullanımı ile reaksiyonun da B₂O₃-aktif karbon toz karışımlarınıninki ile benzer bir sonuç gözlemlenmiştir: Kalıntı karbon miktarı azalırken, yapıda istenmeyen ara faz oluşumu gerçekleşmiştir. Şekil 11'den görüldüğü üzere, yapıda az miktarda Al₂O₃ fazı bulunmaktadır. Fazla B₂O₃ kullanımı durumunda, alumina kayıkçık aşınmakta ve toz içerisine empürite olarak geçmektedir. Aynı numunelere ait SEM görüntüleri Şekil 12'de sunulmuştur. Şekil 12(b)'deki SEM görüntüsünden alınan EDS analizine

göre (Şekil 12(c)), stokiometri fazlası B₂O₃ içeren tozlardan elde edilen son tozlarda, sırasıyla ağırlıkça % 65,7, 19,0, 12,4 ve 2,9 oranlarında B, C, O ve Al elementleri saptanmıştır. EDS analizi de tozların yapısında alüminyum oksit fazının bulunduğunu desteklemektedir. Özet olarak, %25 fazla B₂O₃ içeren toz karışımlarında; aktif karbon kullanımında belirsiz piklerin (Şekil 10(b)), grafit kullanımında ise Al₂O₃ piklerinin (Şekil 11(b)) oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu durum, stokiometri fazlası reaktan kullanımının reaksiyon ortamı ile olan etkileşimi arttırdığını ve tesadüfi reaksiyon ürünlerinin oluşumuna yol açtığını göstermektedir. Grafit kullanıldığı durumda bu etkileşimin daha belirgin olmasının nedeni ise (Al₂O₃ fazı oluşumu), stokiometri fazlası B₂O₃-grafit arasında B₂O₃-aktif karbona göre nispeten daha az homojen bir karışımın oluşması, bunun neticesinde de sentez esnasında oluşan B-O arası fazların reaksiyon ortamı ile (alüminum kayıkçık) daha kolay etkileşime girmesine yorumlanabilir.



Şekil 12. 3 sa mekanik olarak aktive edilen (350 devir/dk) ve 1450°C'de tüp fırında reaksiyona giren (a) stokiyometrik ve (b) %25 fazla B₂O₃ içeren B₂O₃-grafit toz karışımlarına ait SEM görüntüleri ve (c) %25 fazla B₂O₃ içeren tozlara ait EDS analizi (SEM images and EDS analysis of B₂O₃-graphite powder blends prepared by (a) stoichiometric and (b) (c) 25 % stoichiometric excess amount of B₂O₃, mechanically activated for 3 h (350 rpm) and reacted at 1450°C in tube furnace).

Çizelge 2'de 1450°C'de tüp fırında reaksiyona giren stokiyometrik toz karışımlarına ait deney koşulları ve sonuçları özetlenmiştir. Çizelge 2'den görüldüğü üzere, öğütme hızındaki artış faz yapısında değişime neden olmazken, partikül boyutunu düşürmektedir. Öğütme süresindeki artışın ise partikül boyutunda kayda değer bir değişim yaratmadığı için görülmüştür ve Çizelge'de sunulmamıştır. Öte yandan, aynı öğütme koşullarında aktif karbon kullanıldığında, grafitte oranla son üründe serbest karbon önemli ölçüde azalmış ve ortalama partikül boyutu düşmüştür (Çizelge 2).

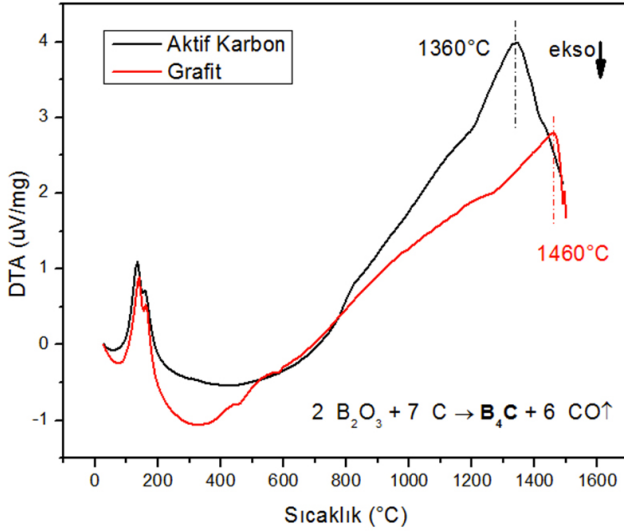
Karbon kaynağı olarak aktif karbon ile grafit kullanımı arasında reaksiyon kinetiği ve oluşum sıcaklığı üzerinde etkinin incelenmesi için aynı şartlar altında hazırlanmış iki başlangıç karışımı (stokiyometrik oran, 3

saat 350 devir/dk mekanik aktivasyon) DTA analizine tabi tutulmuştur.

Şekil 13'de aktif karbon ve grafit kullanımının reaksiyon sıcaklığı üzerindeki etkisi gösterilmiştir. Görüldüğü üzere, eksotermik karbotermik reaksiyon eşiği aktif karbon için 1360°C ile grafitte göre 100°C daha düşük bir derecede gözlemlenmiştir. Farklı karbon kaynakları arasındaki partikül boyutu değişimi ve amorflik/kristalin yapıdaki farklılık, dolayısıyla reaktivite farkı nedeniyle reaksiyon ürünü oluşum sıcaklığında düşüş gözlemlenmektedir. Ayrıca 3 sa mekanik aktivasyonun da sıcaklık düşüşünde etkisi olmaktadır. Ancak her iki durumda da konvansiyonel reaksiyon sıcaklığı 1750-2000°C arasında olan B₄C sentezinin daha düşük sıcaklıklara indirgenebileceği gösterilmiştir. Bu durum

Çizelge 2. 1450°C'de tüp fırında reaksiyona giren stokiyometrik toz karışımlarına ait öğütme koşulları ve elde edilen faz yapısı/partikül boyut değerleri (Milling conditions, resulting phases and particle sizes of powders prepared by stoichiometric powder blends after reaction at 1450°C in tube furnace).

Karbon Kaynakları	Öğütme Süresi		6 sa	
	Öğütme Hızı	Faz yapısı	Partikül boyutu	Faz yapısı
Grafit	350 devir/dk	B ₄ C - C (% 13-15)	10 - 80 μm	-
	600 devir/dk	B ₄ C - C (% 13-15)	5 - 50 μm	-
Aktif C	350 devir/dk	B ₄ C (% 4 kalıntı C)	5 - 30 μm	B ₄ C - SiC (% 4 kalıntı C)



Şekil 13. 3 sa mekanik olarak aktive edilen (350 devir/dk) toz karışımlarının DTA eğrileri: aktif karbon ve grafit kullanımının reaksiyon sıcaklığı üzerindeki etkisi (DTA curves of the powder blends mechanically activated for 3 h (350 rpm): The effect of using active carbon or graphite on the reaction temperature).

özellikle düşük partikül boyutlu bor karbür sentezi için büyük önem taşımaktadır.

Şekil 1'deki SEM görüntülerinden, aktif karbonun çok daha kırılabilir yüzeyleri olan bir mikro yapıya sahip olduğu görülmektedir. Grafit tozları ise nispeten üst üste binmiş ince katmanlardan oluşmaktadır. Mekanik aktivasyon sayesinde kırılabilir yapılardan iyice küçültülmüş ve homojen bir şekilde karıştırılmış başlangıç malzemeleri elde edilmektedir. Literatürdeki bazı çalışmalarda da, aktif karbonun diğer karbon kaynaklarına göre daha reaktif olması ve yüzey alanının genişliği sebebi ile ($BET_{PK}=19,7m^2/g$, $BET_{AK}=766m^2/g$) düşük sıcaklıklarda ve yüksek saflıkta B_4C üretimine olanak sağladığı görülmektedir [22-24]. Ayrıca Şekil 1'deki XRD paternlerinden, aktif karbonun grafitte göre amorf yapısı açıkça gözlemlenmektedir ve sahip olduğu amorfluğu kimyasal reaktivitesini artırmaktadır. Bor kaynağı olarak, H_3BO_3 ve karbon kaynağı olarak petrol koku ve aktif karbonun karşılaştığı çalışmalarda, aktif karbon ile gerçekleştirilen sentezlerin, petrol koku katalizör (NaCl) eklenmesine rağmen daha yüksek verim ve daha uygun stokiometrik oranlarda B_4C eldesine olanak sağladığı görülmüştür [25]. Bu çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar da, literatürdeki sonuçları desteklemektedir.

Sonuç olarak, başlangıç toz karışımları birbiriyle karşılaştırıldığında, en iyi sonuç stokiometrik B_2O_3 -aktif C kullanımında elde edilmiştir: 3 sa mekanik olarak aktive edilen (350 devir/dk) ve $1450^\circ C$ 'de tüp fırında reaksiyona giren stokiometrik B_2O_3 -aktif C toz karışımlarına ait tozlar az miktarda kalıntı karbon içeren bor karbür tozlarıdır.

4. Sonuçların değerlendirilmesi (Conclusions)

Bu çalışmada, iki farklı karbon kaynağı kullanılarak elde edilen farklı stokiometrilere B_2O_3 -C karışımları tüp fırında reaksiyona sokulmuş ve bu parametrelerin son ürün faz oluşumu ve mikroyapı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Aynı koşullardaki mekanik aktivasyon ve aynı sıcaklık/süredeki reaksiyon sonrasında, karbon kaynağı olarak aktif karbon kullanımının grafit kullanımını ile karşılaştırıldığında, son ürünlerdeki kalıntı karbon miktarını önemli ölçüde azalttığı gözlemlenmiştir. Bunun yanında, her iki durumda stokiometri fazlası B_2O_3 kullanımı, son ürünlerdeki kalıntı karbon miktarını azaltırken, yapıda istenmeyen ara fazların oluşumuna neden olmaktadır. 3 sa mekanik olarak aktive edilen (350 devir/dk) stokiometrik B_2O_3 -aktif C toz karışımlarının $1450^\circ C$ 'de tüp fırında reaksiyona girmesi sonucu yapısında % 4 oranında serbest karbon içeren bor karbür tozları oluşmuştur. Elde edilen tozların partikül boyutunun yaklaşık 5-30 μm aralığında olduğu gözlemlenmiş ve ortalama partikül boyutu 10 μm olarak hesaplanmıştır. Bu çalışma neticesinde, B_4C oluşum sıcaklığının $1360^\circ C$ 'ye kadar düşürülebildiği gösterilmiş olup; elde edilen sonuçlar, düşük partikül boyutlu tozun ihtiyaç olduğu özel uygulamalardaki kullanım için yol gösterici olabilecektir.

Teşekkürler (Acknowledgement)

Bu çalışma, Koç Üniversitesi Akkim Bor Tabanlı Malzemeler ve İleri Teknoloji Kimyasallar Uygulama ve Araştırma Merkezi (KABAM) laboratuvarlarında Ak-Kim Kimya San. ve Tic. A.Ş. desteği ile gerçekleştirilmiştir.

Kaynaklar (References)

- [1] Thevenot F., Boron carbide-a comprehensive review, J. Eur. Ceram. Soc., 6 (4), 205-225, 1990.
- [2] Suri A. K., Subramanian C., Sonber J. K., Murthy T. C., Synthesis and consolidation of boron carbide: A review, Int. Mater. Rev., 55 (1), 4-40, 2010.
- [3] Krutskii Y. L., Bannov A. G., Synthesis of boron carbide fine powder using carbon nanofibers. In Strategic Technology (IFOST), 2016 11th International Forum on (pp. 54-57). IEEE, 2016.
- [4] Serebryakova T. I., Neronov V. A., Peshev P. D., High-Temperature Borides, Moscow: Metallurgiya, Chelyabinsk Branch, 1991.
- [5] Kislyi P. S., Kuzenkova M. A., Bodnaruk N. I., Grabchuk B. L., Boron carbide. Naukova Dumka, Kiev, 216, 1988.
- [6] Kremenchugskii M. V., Savkin G. G., Malinov N. I., Rachkovskii A. I., Smorchkov G. Y., Superlight ceramic armored protected materials synthesized by means of nanostructure mechanoactivated boron carbide powders, Nanotechnol. Russ., 3 (3-4), 141-146, 2008.
- [7] Yamada S., Hirao K., Yamauchi Y., Kanzaki, S., Mechanical and electrical properties of B_4C - CrB_2 ceramics

- fabricated by liquid phase sintering, *Ceram. Int.*, 29 (3), 299-304, 2003.
- [8] Foroughi P., Cheng Z., Understanding the morphological variation in the formation of B_4C via carbothermal reduction reaction, *Ceram. Int.*, 42 (14), 15189-15198, 2016.
- [9] Murray P., Low temperature synthesis of boron carbide using a polymer precursor powder route (Doctoral dissertation, University of Birmingham), 2013.
- [10] Benton S. T., Masters, D. R., U.S. Patent No. 3,914,371, Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office, 1975.
- [11] Weimer A. W., Roach R. P., Haney C. N., Moore W. G., Rafaniello, W., Rapid carbothermal reduction of boron oxide in a graphite transport reactor. *AIChE journal*, 37 (5), 759-768, 1991.
- [12] Weimer A. W., Moore W. G., Roach R. P., Hitt J. E., Dixit R. S., Pratsinis S. E., Kinetics of carbothermal reduction synthesis of boron carbide, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 (9), 2509-2514, 1992.
- [13] Foroughi P., Cheng Z., From micron-sized particles to nanoparticles and nanobelts: Structural non-uniformity in the synthesis of boron carbide by carbothermal reduction reaction, *Advances in Ceramic Armor XI*, 600, 51, 2015.
- [14] Hadian A. M., Bigdeloo J. A., The effect of time, temperature and composition on boron carbide synthesis by sol-gel method, *J. Mater. Eng. Perform.*, 17 (1), 44-49, 2008.
- [15] Singh P., Singh B., Kumar M., Kumar, A., One step reduction of boric acid to boron carbide nanoparticle, *Ceram. Int.*, 40 (9), 15331-15334, 2014.
- [16] Gao S., Li X., Wang S., Xing P., Kong J., Yang G., A low cost, low energy, environmentally friendly process for producing high-purity boron carbide, *Ceramics International* 45, 3101-3110, 2019.
- [17] Sivkov A., Rakhmatullin H., Shanenkova I., Shanenkova Y., Boron carbide B_4C ceramics with enhanced physico-mechanical properties sintered from multimodal powder of plasma dynamic synthesis, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, 78, 85-91, 2019.
- [18] Vijay S. K., Krishnaprabhu R., Chandramouli V., Anthony S., Synthesis of nanocrystalline boron carbide by sucrose precursor method optimization of process conditions, *Ceram. Int.* 44, 4676-4684, 2018.
- [19] Yılmaz D., Koç N., Turan S., Yerli borik asitten kalıntı karbon içermeyen bor karbür sentezi, *AKÜ FEMÜBİD* 18, 015701, 306-314, 2018.
- [20] Sheng Y., Li G., Meng H., Han Y., Xu Y., Wu J., Zhang, X., An improved carbothermal process for the synthesis of fine-grained boron carbide microparticles and their photoelectrocatalytic activity, *Ceram. Int.*, 44 (1), 1052-1058, 2018.
- [21] Balcı Ö., Ağaoğulları D., Ovalı D., Öveçoğlu M.L., Duman İ., In situ synthesis of NbB_2-NbC composite powders by milling-assisted carbothermal reduction of oxide raw materials, *Adv. Powder Technol.* 26, 1200-1209, 2015.
- [22] Ahmed S.A.S., El Enin R.M.M.A., El Nabrawy T., Adsorption properties of activated carbon prepared from pre-carbonized petroleum coke in the removal of organic pollutants from aqueous solution, *Carbon Letters*, 12, (3) 152-161, 2011.
- [23] Alizadeh A., Taheri Nassaj E., Ehsani N., Baharvandi H.R., Production of boron carbide powder by carbothermic reduction from boron oxide and petroleum coke or carbon active, *Adv. Appl. Ceram.*, 105 (1), 291-296, 2006.
- [24] Cicek B. Karaahmet O., Bor Karbür ve Düşük Sıcaklık Bor Karbür Sentezleme Yöntemleri, Nobel Akademik Yayıncılık, 2018.
- [25] Alizadeh A., Taheri, E., Ehsani boron carbide by carbothermic reduction method, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24, (3) 3227-3234, 2004.