

AKÜ FEMÜBİD 18 (2018) 015701 (306-314)

AKU J. Sci. Eng. 18 (2018) 015701 (306-314)

DOI: 10.5578/fmbd.66769

**Yerli Borik Asitten Kalıntı Karbon İçermeyen Bor Karbür Sentezi**Duygu Yılmaz<sup>1</sup>, Nurşen Koç<sup>1</sup>, Servet Turan<sup>2</sup><sup>1</sup> Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Eskişehir.<sup>2</sup> Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Eskişehir.

e-posta: d.yilmaz@ogu.edu.tr.

Geliş Tarihi:11.05.2017

; Kabul Tarihi:04.04.2018

**Özet**

Bu çalışmada, yerli borik asit ve teknik kalite mannitol kullanılarak borik asidin esterifikasyonu ile sentezlenen jel öncü malzemeler üzerinden kalıntı karbon içermeyen bor karbür tozlarının üretimi karbotermik indirgeme yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Literatürdeki diğer çalışmalardan farklı olarak bor bileşenlerinin buharlaşması nedeniyle meydana gelen bor kayıpları, sisteme kalsiyum kaynağının eklenmesiyle önlenmiş ve jelleşme sırasında sistemdeki tüm borik asidin esterleşmesi için sistemin pH değeri sabitlenmiştir. Sentezlenen esterlerin kimyasal yapıları FTIR (Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi) kullanılarak, termal özellikleri ise STA (Simultane Termal Analiz) ile incelenmiştir. Elde edilen tozların faz analizleri XRD (X-Ray Difraksiyonu), morfolojik özellikleri ve parçacık boyutları ise SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) ile analiz edilmiştir. Kalıntı karbon içermeyen bor karbür tozları 1350°C'de 6 saat Argon atmosferi altında gerçekleştirilen karbotermik indirgemeyle elde edilmiştir.

**Anahtar kelimeler**

Bor Karbür; Jel Öncü Malzemeler; Karbotermik İndirgeme; Borik Asit; Mannitol.

**Synthesis of Boron Carbide Without Excess Carbon over Local Boric Acid****Abstract**

In this study, boron carbide powders without excess carbon were produced via carbothermic reduction over gel precursors synthesized by esterification of local boric acid and technical grade mannitol. Boron loss due to the volatilization of boron compounds was eliminated by addition of calcium source and pH value of system was fixed to esterify of all boric acid. Chemical structure of synthesized esters were studied with using FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) and thermal properties also were studied with using STA (Simultaneous Thermal Analysis). Phase analysis of obtained powders were studied via XRD (X-Ray Diffraction) and particle size and morphology of powders also were investigated via SEM (Scanning Electron Microscopy). Boron carbide powders without excess carbon were obtained via carbothermic reduction at 1350°C for 6 hours under an argon atmosphere.

**Keywords**

Boron Carbide; Jel Precursors; Carbothermic Reduction; Boric Acid; Mannitol.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

**1. Giriş**

Son zamanlarda üzerinde en çok çalışılan ileri teknoloji seramiklerinden olan B<sub>4</sub>C, yüksek sertliği, düşük yoğunluğu, yüksek ergime noktası ve Young modülüsü, kimyasallara karşı eşsiz direnci, nötron absorblama yeteneği, korozyon ve oksidasyon direnciyle birlikte, mükemmel termoelastik ve termoelektrik özellikler taşır (Thevenot 1990, Sinha *et al.* 2002). Aynı zamanda diğer yüksek teknoloji ürünlerinden olan diborür ve heksaborürler gibi bor

bileşenlerinin sentezlenmesinde de sıklıkla ham madde olarak kullanılmaktadır (Yılmaz *et al.* 2016). Bor karbür üretimi için H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>'ün C ile indirgenmesi ticari olarak uygulanan bir yöntemdir (Scott 1964). Fakat karbon kaynağı olarak kullanılan hammadde, son ürünlerdeki karbon kalıntısını da doğrudan etkilemektedir (Bigdeloo *et al.* 2009, Alizadeh *et al.* 2004). B<sub>4</sub>C, içerdiği safsızlık ve parçacık boyutuna göre pek çok yöntemle üretilse de, düşük sıcaklıkta gerçekleştirilen sentez yöntemlerinden son zamanlarda en çok çalışılanı polimer başlangıç malzemelerinden sentez yöntemidir (Mondal *et al.*

2008, Sudoh *et al.* 2007, Zakharova *et al.* 2013, Kakiage *et al.* 2012, Kakiage *et al.* 2013, Tahara *et al.* 2013).

Polimer başlangıç malzemelerinden B<sub>4</sub>C sentezi konusunda gerçekleştirilen çalışmalar, B-O-C bağlarını oluşturma, ürünlerdeki C/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranını ayarlama ve B<sub>4</sub>C oluşum koşullarının optimizasyonu üzerinde yoğunlaşmaktadır (Hadian *et al.* 2008, Kakiage *et al.* 2012, Tahara *et al.* 2013, Sinha *et al.* 2002, Yanase *et al.* 2009). H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ve polyol türevi ürünlerden oluşan başlangıç malzemeleri ile gerçekleştirilen karbotermik indirgemelerin en büyük avantajı, polyol ve bor bileşenlerinin yapıda homojen çözünmesi ve bu çözünme sonucunda kurulan B-O-C bağlarının, sistemdeki bileşenlerin daha iyi ve moleküler düzeyde dağılmasını sağlamasıdır (Khanra 2007, Kakiage *et al.* 2012, Kakiage *et al.* 2013, Tahara *et al.* 2013, Sinha *et al.* 2002, Yanase *et al.* 2009). Sentez sıcaklığı, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve C arasında yüksek reaktivite ve geniş yüzey-aktif alan sayesinde azalır (Mirabelli *et al.* 1989, Suri *et al.* 2010).

Yoğunlaştırılmış ürünlerin başlangıç malzemeleri olarak kullanıldığı karbotermik indirgemelerde temel sorun, ürün içerisindeki C/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranının üretimi hedeflenen B<sub>4</sub>C bileşiği içindeki orandan fazla olmasıdır (Yanase *et al.* 2009, Hadian *et al.* 2008). Piroliz sonrası başlangıç üründeki C/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranı ayarlanabildiğinden B<sub>4</sub>C üretimi hedeflendiğinde saf B<sub>4</sub>C üretimi gerçekleştirilebilmektedir (Kakiage *et al.* 2012).

Manitol, bor analizinde kullanılan ve bor ile organik bileşik yapma eğilimi en yüksek olan alkoldür (Makkee *et al.* 1985, Kankare, 1973). Maliyetinin diğer başlangıç malzemelerine göre düşük olması, çalışmalarda güvenlik sıkıntısı teşkil etmemesi ve gıda maddelerinde katkı olarak kullanılabilir kadar yaygın ve kolay bulunabilir bir malzeme olması, manitolün karbon kaynağı olarak kullanımını anlamlı hale getirmektedir.

Buradan yola çıkılarak, bu çalışmada ticari anlamda oldukça değerli bir malzeme olan B<sub>4</sub>C'ün, yerli borik asit ve manitol üzerinden kalıntı karbon içermeyecek şekilde sentezlenmesi hedeflenmiş ve literatürden farklı olarak jel hazırlama aşamasında esterifikasyon kalitesini artırmak amacıyla pH sabit

tutulmuş ve bor kaybını engellemek için kalsiyum eklentisi gerçekleştirilmiştir.

## 2. Materyal ve Metot

Öncü malzemelerin hazırlanmasında, bor kaynağı olarak yerli Borik asit (Etibank™, Ultra Düşük Sülfatlı) ve karbon kaynağı olarak D(-)- Mannitol (Merck, 105893) kullanılmıştır. Öncü malzeme, esterifikasyon için stokiyometrik (nBA:nM=2 ; C/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=6) oranda hazırlanmıştır. Öncelikle 0.5 M D(-)- Manitol-Saf Su çözeltisi manyetik karıştırıcı yardımıyla hazırlanmıştır (80°C-240 rpm). 0.1 M Borik Asit-Saf Su çözeltisi de aynı koşullarda, ayrı bir beherde manyetik karıştırıcı yardımıyla hazırlanmış ve M-Su çözeltisi, BA-Su çözeltisi içine akış hızı 10 ml/dk olacak şekilde eklenmiştir. Son çözeltinin pH değeri 10 oluncaya dek çözeltiye CaCO<sub>3</sub> eklenmiştir. Manyetik karıştırıcıya sabitlenmiş termometre yardımıyla çözelti sıcaklığı 80°C olacak şekilde sabit tutulmuştur. Esterifikasyonu takiben çözeltideki fazla su buharlaştırılmış ve çökmeden kuruyan jel, etüve konularak 100°C'de 24 saat kurumaya bırakılmıştır. Oluşan şeffaf görünümlü ürünlerden, kimyasal yapıyı belirlemek amacıyla FTIR analizi (Bruker-Tensor 27 FTIR) için numuneler ayrılmıştır. Sentezlenen jellerin farklı sıcaklık ve sürelerdeki piroliz sonrasında içereceği C/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> değerini belirlemek için piroliz işlemi 400-500°C aralığında ve 3-5 saat sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen ürünlerin ısı özellikleri STA cihazı (Netzsch STA 409) ile belirlenmiştir.

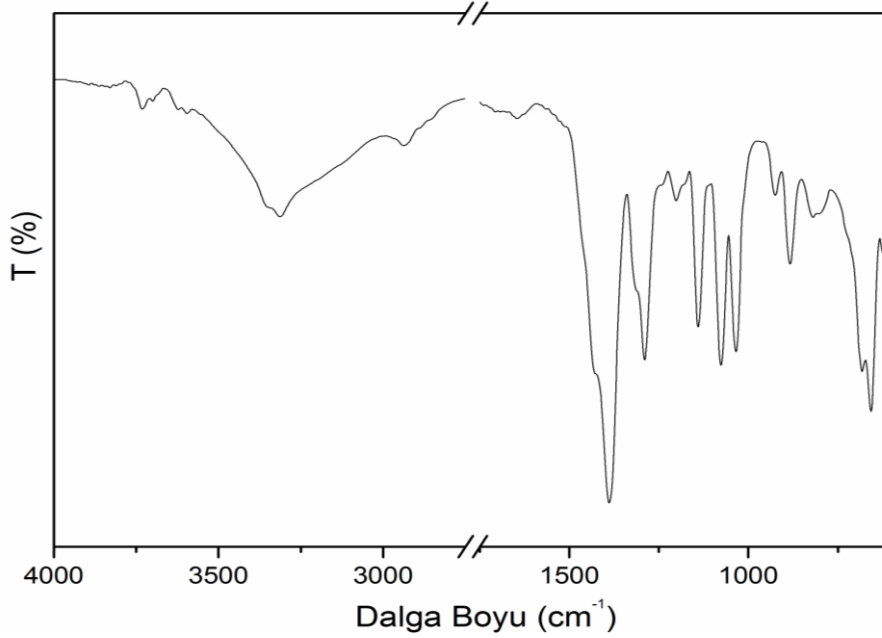
Karbotermik indirgeme işlemi 1250-1450°C aralığında ve 6-10 saat sürelerinde grafit kroze kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sistemin pH değerini sabitlemek için eklenen CaCO<sub>3</sub>'ün, bor oksitle birleşerek oluşturmuş olabileceği fazlar HCl asit çözeltisi ile yıkanarak yapıdan uzaklaştırılmıştır. Karbotermik indirgeme sonrasında elde edilen tozların faz analizleri XRD (Rigaku, MiniFlex600, Rigaku Co., Ltd., Tokyo, Japan-40 kV/15 mA, monokromatize CuK $\alpha$ ), morfoloji ve parçacık boyutları ise SEM (Zeiss Supra 50 VP-15kV) kullanılarak analiz edilmiştir.

## 3. Bulgular

Manitol ve borik asit üzerinden sentezlenen başlangıç malzemesinin kimyasal yapısını gözlemlemek için jelin FTIR spektrumu (Şekil 1)

incelenmiştir. Borik asidin manitolle esterifikasyonu sonucunda sistemde B-O-C bağları oluşmalı ve B-O-H bağına ait pikler de kaybolmalıdır. 1030-1050  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen pikler, B-O-C bağlarının oluştuğunu göstermektedir. Sistemde esterleşmeden kalan borik asit varlığını belirten B-O-H bağına ait 1195  $\text{cm}^{-1}$  noktasında pik görülmediğinden, sistemde serbest

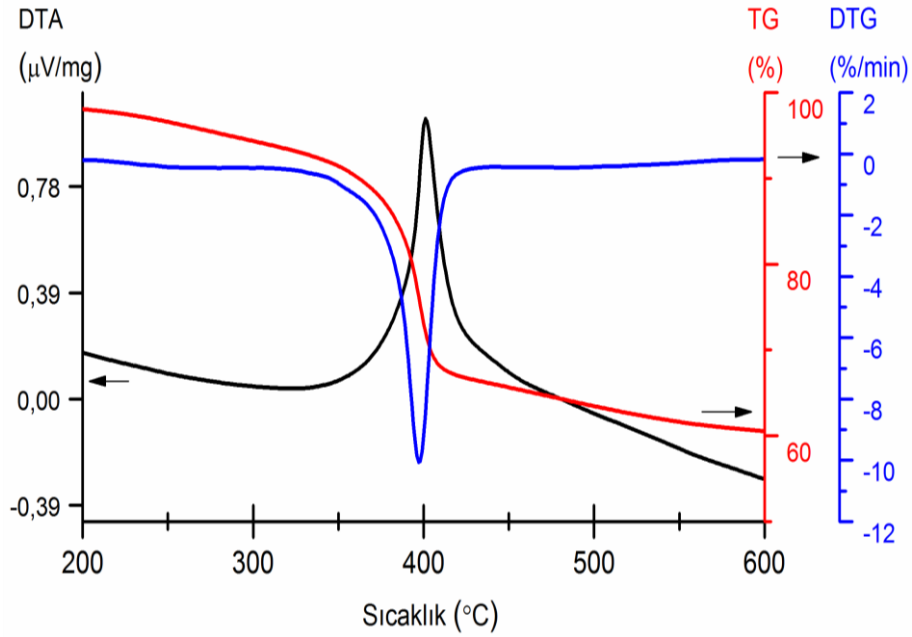
borik asit kalmadığı ve tüm borik asidin manitol ile bağ yaptığı söylenebilir. 1430  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen pik, B-O bağına, 2950  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen pik ise C-H bağına aittir (Kakiage *et al.* 2012). Bu noktadan hareketle, sentezlenen öncü malzemenin istenilen özellikleri taşıdığı söylenebilir.



Şekil 1. Öncü malzemeye ait FTIR spektrumu.

Şekil 2'de ise öncü malzemeye ait termal özelliklerin gözlemlenebildiği STA grafiği verilmektedir. DTA/TG/DTG analizi incelendiğinde borik asidin eridiği sıcaklık olan 175°C'de herhangi bir pik gözlenmemesi, FTIR sonuçlarında da görüldüğü gibi, yapıda herhangi bir serbest borik asit kalmadığını göstermektedir. Jelin bozunma sıcaklığı 400°C'ye yakın olarak gözlenmiştir. Ayrıca, bor oksitinin erime sıcaklığı olan 450°C civarında da herhangi bir pikin

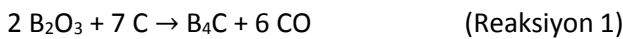
gözlenmemesi, yapıda serbest halde borik asit kalmadığının bir işaretidir. Jelin bozunmaya başladığı sıcaklık değeri göz önünde bulundurularak, piroliz sonrasında yapıda kalacak bor oksitinin tamamen karbonla kaplanmasını sağlamak için jelin piroliz sıcaklığı 400-500°C arasında seçilmiştir. İstenilen C/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> değerine ulaşabilmek için bu sıcaklık aralığı ve piroliz süresi taranmıştır (Şekil 3).



Şekil 2. Öncü malzemeye ait STA grafiği.

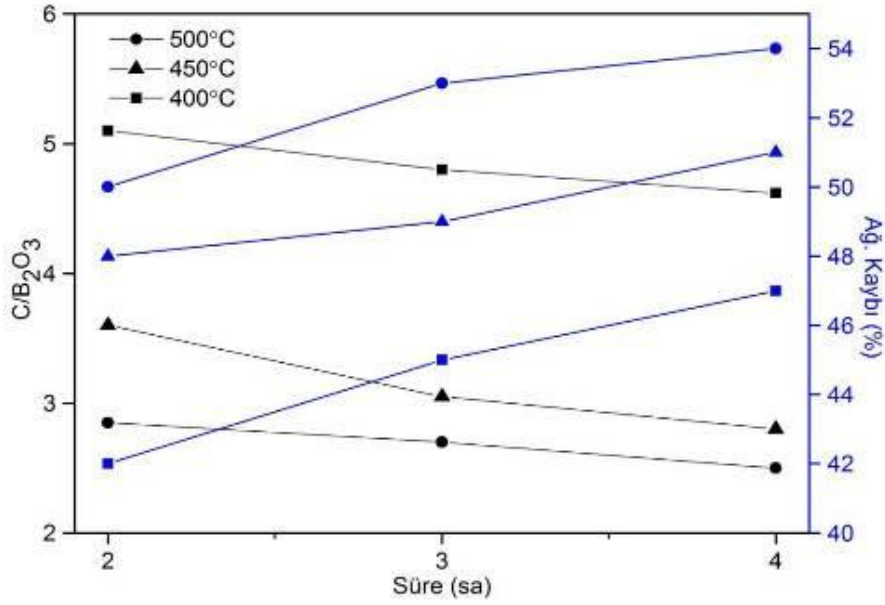
Jelin hangi sıcaklık ve sürede piroliz edileceğine karar verebilmek için STA sonuçlarından da yola çıkarak 400, 450 ve 500°C olmak üzere 3 farklı sıcaklık, 2, 3 ve 4 saat olmak üzere 3 farklı sürede piroliz gerçekleştirilmiştir. Piroliz sonrasında jelde meydana gelen ağırlık kayıpları belirlenmiş ve sistemdeki C/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> değeri hesaplanmıştır.

C/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> değerini belirlemek için ise piroliz sonrası elde edilen ürün hidroklorik asit çözeltisi (0.25 M-100°C) ve ardından sıcak suyla (100°C) yıkanmış, sistemden tüm B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzaklaştırılmıştır. Yıkama işlemi sonrasında elde edilen karbon miktarı üzerinden, yapıdaki C/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> değeri belirlenmiştir. Karbotermik indirgeme için gerekli C/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> değeri B<sub>4</sub>C stokiyometrisi için 3.5 olmasına rağmen (Reaksiyon 1), literatürde gerçekleştirilen çalışmalar, piroliz sonrasında C/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> değeri 3.5 olarak karbotermik indirgeme gerçekleştirilen öncülerde, indirgeme sonrasında yapıda bir miktar kalıntı karbon kaldığını göstermektedir (Yanase *et al.* 2009).



C/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> değeri 3.5 olan bir öncüde karbotermik indirgeme sonrasında kalıntı karbon bulunmasının sebebinin, sistemde gerçekleşen bor kayıpları olduğu bilinmektedir (Kakiage *et al.* 2012).

Öte yandan, C/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> değeri 3'ün altına düştüğünde C-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> etkileşimi zayıfladığından, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün uçucu alt oksitlerinin oluşumunun tetiklendiği bilinmektedir (Rentzepis *et al.* 1960). 500°C'de gerçekleştirilen piroliz işlemlerine bakıldığında, 2 saat süren piroliz sonrasında bile C/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> değeri 3'ün altına düşmüştür. Bu nedenle, piroliz sıcaklığı olarak 500°C seçildiğinde, karbotermik indirgeme sonrasında sistemde kalıntı karbon kalacağı bilindiğinden, piroliz için bu sıcaklık yüksek bulunmuştur. 400°C'de gerçekleştirilen piroliz işlemlerine bakıldığında, 4 saat süren piroliz işleminde bile C/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> değeri 3'ün oldukça üstünde kalmıştır. 400°C'de gerçekleştirilen piroliz işleminde öncü malzeme, termal analiz sonuçlarından da anlaşılacağı üzere bozunmuş; fakat, sistemdeki fazla C'un yapıdan uzaklaşması için yeterli sıcaklığa çıkılmadığı için hedeflenen C/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> değeri elde edilememiştir. 450°C'de 2, 3 ve 4 saat süren piroliz işlemleri sonucunda ise C/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> değerinin 3.5-2.9 aralığında olduğu görülmektedir. Buradan hareketle, karbotermik indirgeme sırasında gerçekleşebilecek bor kayıpları da göz önünde bulundurulduğunda, C/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> değerinin 3 ve 3.5 arasında olması gerektiğinden, piroliz sıcaklığı olarak 450°C seçilmiştir.



Şekil 3. Öncü malzemenin 400, 450 ve 500°C'de 2, 3 ve 4 saat piroliz edilmesiyle elde edilen C/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> değeri ve ağırlık kaybı (%).

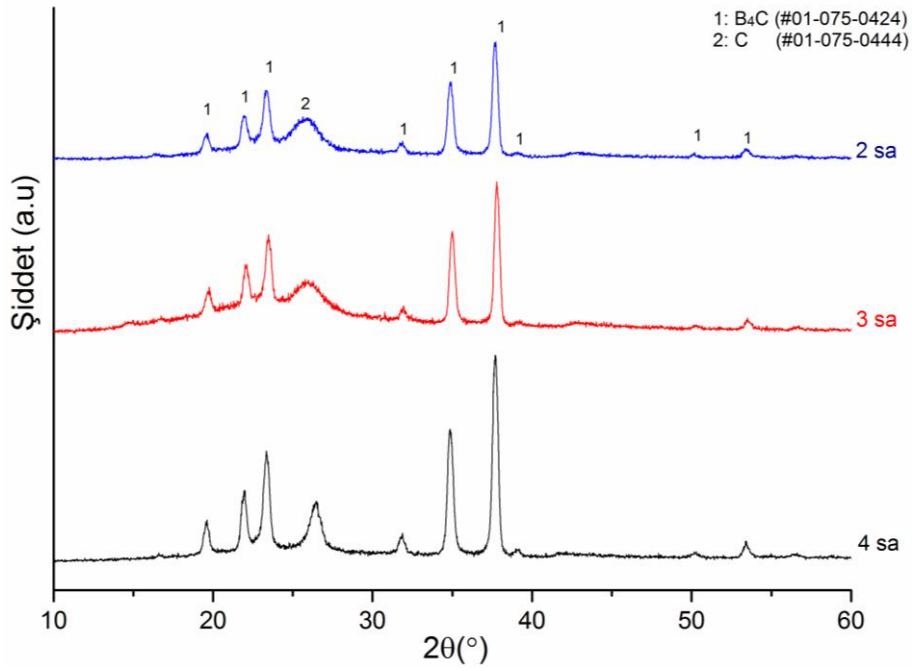
Şekil 4'de piroliz süresinin, karbotermik indirgeme işlemi üzerindeki etkisini incelemek için 450°C'de 2, 3 ve 4 saatlik pirolizi takiben 1300°C'de 6 saat karbotermik indirgemeyle sentezlenen tozlara ait XRD deseni verilmektedir. 450°C'de gerçekleştirilen piroliz işlemleri, istenilen C/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> değerinin yakalanması için diğer piroliz sıcaklıklarına oranla en uygun sonuçları verdiği için, bu sıcaklıkta piroliz süresinin değişimiyle C/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, istenilen değer olan 3-3.5 aralığında kaldığı için, piroliz süresinin son ürüne etkisi oldukça önemlidir.

Karbotermik indirgeme için seçilen sıcaklık ve süre, termodinamik olarak doğrulanmıştır ve literatürdeki benzer çalışmalarda elde edilen değerlerle uyumludur (Kakiage *et al.* 2012, Tahara *et al.* 2013). Piroliz süresinin son ürüne etkisinin araştırılması için karbotermik indirgeme işlemi 1300°C'de ve 6 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. 2 ve 3 saat boyunca piroliz edilen sistemlerde kalıntı karbon, son ürüne amorf şekilde taşınmıştır. 4 saat piroliz edilen sistemde ise C/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> değeri 3'ten az olmasına rağmen, sistemdeki bor kaybını tolere edecek

düzye olmadığından sistemde yine kalıntı karbon gözlenmiş; fakat amorf karakteristiği azalmıştır. Piroliz işlemi sıcaklık ve sürenin artmasıyla birlikte B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün erimesiyle birlikte numune üzerinde hava geçişini engellediği ve karbonun sistemden uzaklaşmasını engellediği bilinmektedir (Jung *et al.* 2004). Buradan yola çıkılarak C/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> değerinin 3 olarak elde edildiği 3 saatlik piroliz süresi seçilerek karbotermik indirgeme işlemine geçilmiştir.

B<sub>4</sub>C oluşumu için gerekli en düşük sıcaklığın 1250°C olduğu bilindiğinden, karbotermik indirgeme sıcaklığının son ürün üzerindeki etkisinin araştırılması için 450°C'de 3 saat piroliz edilen öncüler üzerinden 1250-1350°C aralığında 6 saat boyunca karbotermik indirgeme işlemi gerçekleştirilmiştir.

Şekil 5'de, 450°C'de 3 saat boyunca piroliz edilen tozlar 1250, 1300 ve 1350°C'de 6 saat boyunca karbotermik indirgeme işlemine tabii tutulan tozlara ait XRD deseni verilmektedir. 1250°C'de sentezlenen tozun XRD deseni incelendiğinde, sistemde amorf halde karbon gözlemlenmektedir.



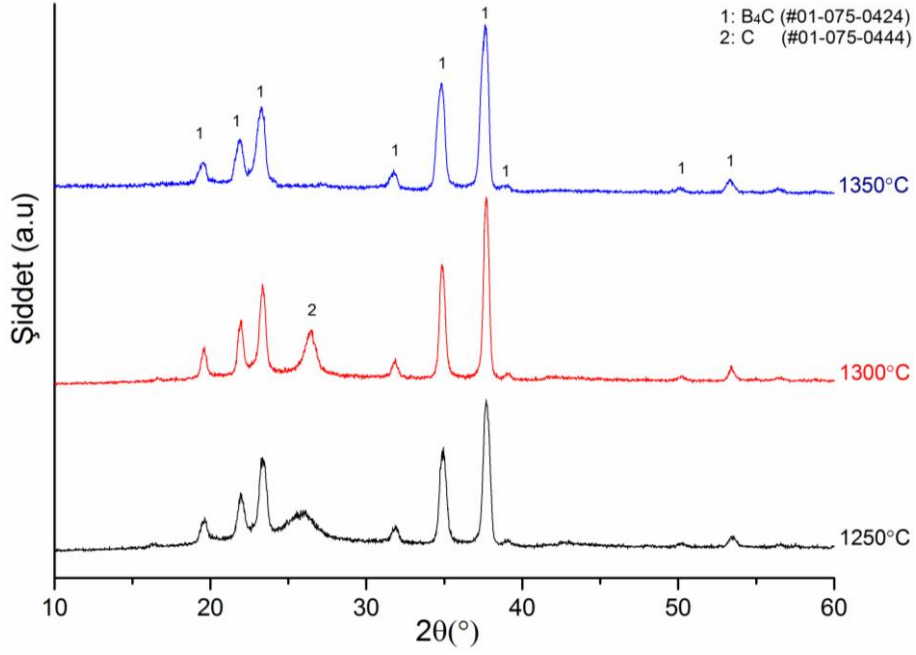
**Şekil 4.** 450°C'de 2, 3 ve 4 saatlik pirolizi takiben 1300°C'de 6 saat karbotermik indirgemeyle sentezlenen tozlara ait XRD deseni.

Karbotermik indirgeme üzerinden  $B_4C$  oluşumunun bir miktar kalıntı karbon da içererek en düşük 1250°C'de gözlemlendiği bilindiğinden ilk deneme bu sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir (Jung *et al.* 2004, Kakiage *et al.* 2012). Bu nedenle 1250°C'de gerçekleştirilen denemede kalıntı karbon beklenmesine rağmen,  $B_4C$  oluşumunun gözlemlenmiş olması, yöntemin avantajlarını ortaya koymak açısından oldukça önemlidir. Kalıntı karbonun sistemden uzaklaştırılamaması üzerinde, karbotermik indirgeme sıcaklığı 1300°C'ye çıkarılmıştır. Sıcaklık 1300°C'ye çıkarıldığında karbonun sistemden halen giderilemediği fakat amorf fazın azaldığı görülmektedir. Bu sonuç da, literatürdeki benzer çalışmalar göz önünde bulundurulduğunda beklenilir bir sonuçtur. Bunun üzerine, sıcaklığın bir miktar daha yükseltilerek kalıntı karbonun sistemden uzaklaştırılması hedeflenmiştir. Sıcaklık 1350°C'ye yükseltildiğinde, sistemde herhangi bir kalıntı karbon gözlemlenmeden  $B_4C$  elde edilebilmiştir.

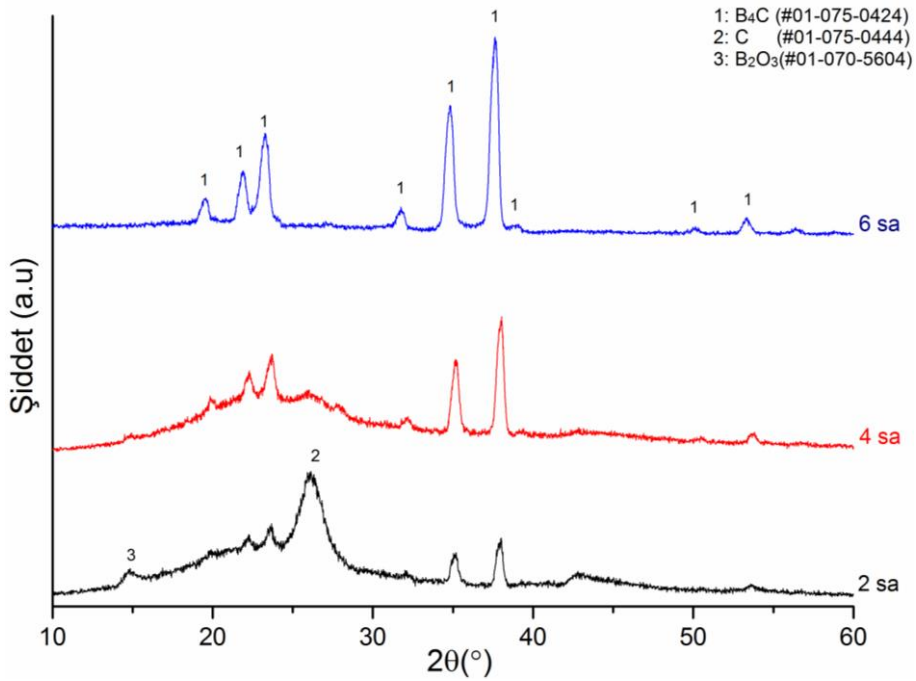
Kalıntı karbonsuz  $B_4C$  sentezi için piroliz sıcaklığı, piroliz süresi, karbotermik indirgeme sıcaklığı gibi parametrelerin etkisi ortaya konduktan sonra, karbotermik indirgeme süresinin etkisi de incelenmiştir.

İlk olarak 6 saat boyunca gerçekleştirilen karbotermik indirgeme işleminin süresinin azaltılmasının son ürüne etkisi araştırılmıştır.

Şekil 6'da ise karbotermik indirgeme süresinin son ürüne etkisini gözlemlemek için 450°C'de 3 saat pirolizi takiben ve 1350°C'de 2, 4 ve 6 saat karbotermik indirgeme işleminden sonra elde edilen tozların XRD desenleri verilmektedir. Sıcaklık taramasında elde edilen kalıntı karbonsuz sistemden yola çıkılarak, karbotermik indirgeme sıcaklığının, kalıntı karbonun giderilmesinde daha etkili olduğu düşünülmüştür. Bu nedenle 6 saatlik denemenin hemen sonrasında indirgeme süresini mümkün olduğunca azaltabilmek amacıyla 2 saatlik karbotermik indirgeme işlemi gerçekleştirilmiştir. Fakat sistemde çok miktarda amorf kalıntı karbona ilave olarak bor oksidin de varlığı gözlemlenmiştir. Bu noktada, bu sürenin karbotermik indirgemenin tamamlanması için yeterli olmadığı görülmüştür. Süre 4 saate çıkarıldığında bor oksit piki kaybolmuşsa da amorf faz şeklinde görülmüştür; fakat sistemde halen bir miktar karbon kalmıştır. 4 saatlik karbotermik indirgeme işleminin de kalıntı karbon olmaksızın  $B_4C$  sentezi için yeterli olmadığı gözlemlenmiştir.



Şekil 5. 450°C'de 3 saatlik pirolizi takiben 1250-1350°C'de 6 saat karbotermik indirgemeyeyle sentezlenen tozlara ait XRD deseni.

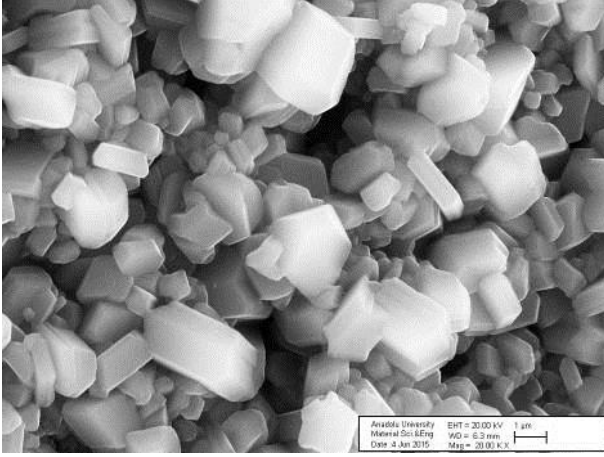


Şekil 6. 450°C'de 3 saatlik pirolizi takiben 1350°C'de 2, 4 ve 6 saat karbotermik indirgemeyeyle sentezlenen tozlara ait XRD deseni.

Şekil 7'de 450°C'de 3 saat pirolizi takiben 1350°C'de 6 saat boyunca Ar atmosferinde karbotermik indirgenmiş tozların SEM mikrofrafı verilmektedir.

Kalıntı karbon içermeyen B<sub>4</sub>C'nin parçacık morfolojisi gelişigüzel dağılmış ve köşeli parçacıklar şeklindedir ve parçacık boyutunun genel olarak 1-3

µm boyutlarında olduğu görülmektedir. Elde edilen parçacık boyutu ve dağılımı, literatürde jel öncüler üzerinden gerçekleştirilen çalışmalarda sonuçlara benzer niteliktedir. Sonuç olarak bu yöntemle mikron boyutunda, kalıntı karbon içermeyen B<sub>4</sub>C sentezi gerçekleştirilebilmiştir.



**Şekil 7.** 450°C'de 3 saat pirolizi takiben 1350°C'de 6 saat boyunca Ar atmosferinde karbotermik indirgenmiş tozların SEM mikrografı.

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada önemli bir ileri teknoloji seramiği olan ve endüstriyel anlamda da sıkça kullanılan B<sub>4</sub>C sentezi için, yerli borik asit ve gıda maddelerinde de katkı olarak kullanılan ve ucuz bir mısır alkolü olan manitol kullanılmıştır. B<sub>4</sub>C, jel öncü malzeme üzerinden karbotermik indirgeme ile kalıntı karbonsuz şekilde, 1350°C'de 6 saatlik bir karbotermik indirgemeyle sentezlenmiştir. Kalıntı karbon içermeyen B<sub>4</sub>C sentezi için çok önemli bir değer olan C/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, istenilen aralığa 450°C belirlenen piroliz sıcaklığı ve 6 saat olarak belirlenen piroliz süresiyle getirilmiştir. Literatürden farklı şekilde, sülfat ve demir içeren ve Türkiye'de bol miktarda rezervi olan borik asit, bor kaynağı hammadde olarak kullanılmıştır. Yine literatürden farklı olarak çalışmada pH sabitleyici kimyasal kullanılmış ve bor kayıplarının engellenmesi için sisteme kalsiyum eklenmiştir.

Manitol kullanılarak gerçekleştirilen diğer çalışmalara benzer şekilde B<sub>4</sub>C oluşumu 1250°C'de gözlemlenebilmiş; fakat kalıntı karbon elimine edilememiştir. Karbotermik indirgeme için gerekli oran piroliz ile yakalansa bile, sistemdeki bor

kayıpları nedeniyle gözlenen kalıntı karbon, indirgemenin gerçekleştiği kroze tasarımının önemini de ortaya koymuştur. Sonuç olarak polimerik jel yöntemi ve yerli borik asit kullanılarak, B<sub>4</sub>C literatüre benzer olarak düşük sıcaklıklarda, kalıntı karbon içermeksizin ve 1-3 mikron boyut aralığında sentezlenebilmiştir.

Kullanılan hammaddelerin düşük maliyeti, kolay bulunabilirliği, jel hazırlama işleminin basit oluşu ve ekipman gerektirmeyişi, literatürdeki çalışmalara göre düşük sıcaklıkta sentez ve birkaç mikron civarındaki parçacık boyutu göz önünde bulundurulduğunda bu yöntem, yüksek miktarda kalıntı karbon içeren geniş parçacık boyut dağılımına sahip ticari tozlarla karşılaştırıldığında, B<sub>4</sub>C sentezi için oldukça avantajlıdır.

#### Teşekkür

Bu çalışma, TÜBİTAK tarafından 114M931 no'lu proje çerçevesinde desteklenmiştir.

#### Kaynaklar

- Alizadeh, A., Taheri-Nassaj, E. & Ehsani, N., 2004. Synthesis of boron carbide powder by a carbothermic reduction method. *Journal of the European Ceramic Society*, 24(10–11), pp.3227–3234.
- Bigdeloo, J. a & Hadian, a M., 2009. Synthesis of High Purity Micron Size Boron Carbide Powder from B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/C Precursor. , 1(5), pp.580–586.
- Hadian, A.M. & Bigdeloo, J.A., 2008. The effect of time, temperature and composition on boron carbide synthesis by sol-gel method. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 17(1), pp.44–49.
- Kakiage, M., Tominaga, Y., Yanase, I., Kobayashi, H., .2012. "Synthesis of boron carbide powder in relation to composition and structural homogeneity of precursor using condensed boric acid–polyol product", *Powder Technology*, 221, 257–263.
- Kakiage, M. et al., 2013. Effect of molecular structure of polyols with different molecular characteristics on synthesis of boron carbide powder. *Key Engineering Materials*, 534, p.61-65, 6 .



- Kankare, J.J., 1973. Determination of Stability Constants of Mononuclear Complexes by Potentiostatic Titration. Mannitol-Boric Acid System. *Analytical Chemistry*, 45(12), pp.2050–2056.
- Jung, C.H., Lee, M.J. & Kim, C.J., 2004. Preparation of carbon-free B<sub>4</sub>C powder from B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxide by carbothermal reduction process. *Materials Letters*, 58(5), pp.609–614.
- Makkee, M., Kieboom, A.P.G. & van Bekkum, H., 1985. Studies on borate esters III. Borate esters of D-mannitol, D-glucitol, D-fructose and D-glucose in water. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 104, pp.230–235.
- Mirabelli, M. G., Lynch, A. T., & Sneddon, L. G., .1989. “Molecular and Polymeric Precursors to Boron-Based Ceramics”, *Solid State Ionics*, 655-660.
- Mondal, S. & Banthia, A.K., 2005. Low-temperature synthetic route for boron carbide. *Journal of the European Ceramic Society*, 25(2–3 SPEC. ISS.), pp.287–291.
- Rentzepis, P., White, D. & Walsh, P.N., 1960. The reaction between B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(l) and C(s): Heat of formation of B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(g). *Journal of Physical Chemistry*, 64(11), pp.1784–1787.
- Scott, J.J., 1964. Arc Furnace Process For the Production of Boron Carbide.
- Sinha, A., Mahata, T., & Sharma, B. P., .2002. “Carbothermal route for preparation of boron carbide powder from boric acid-citric acid gel precursor”. *Journal of Nuclear Materials*, 165-169.
- Sudoh, A. et al., 2007. Synthesis of boron carbide microcrystals from saccharides and boric acid. *Tanso*, 2007, pp.8–12.
- Suri, A. K., Subramanian, C., Sonber, J. K., & Murthy, T. S., .2010. “Synthesis and consolidation of boron carbide: a review”, *Institute of Materials, Minerals and Mining*, 4-39.
- Tahara, N. et al., 2013. Effect of addition of tartaric acid on synthesis of boron carbide powder from condensed boric acid-glycerin product. *Journal of Alloys and Compounds*, 573, pp.58–64.
- Thevenot, F., .1990. “Boron Carbide - A Comprehensive Review”, *Journal of the European Ceramic Society*, 205-225.
- Yanase, I., Ogawara, R. & Kobayashi, H., 2009. Synthesis of boron carbide powder from polyvinyl borate precursor. *Materials Letters*, 63(1), pp.91–93.
- Yılmaz, D., N. Koç, and S. Turan. 2016. “Synthesis of Calcium Hexaboride Powder via Boro/Carbothermal Reduction with a Gel Precursor.” *J. Ceram. Sci. Tech* 356(4):7–349.
- Zakharova, K. et al., 2013. Synthesis of Boron Carbide from Boric Acid and Carbon-Containing Precursors. , 2(3), pp.1–4.