

# NANO PARÇACIK $Al_2O_3/B_4C$ SERAMİK FAZININ MEKANOKİMYASAL YÖNTEMLE SENTEZLENMESİ VE MİKROYAPISAL KARAKTERİZASYONU

**Hakan GÖKMEŞE, Bülent BOSTAN**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Gazi Üniversitesi, 06500, Ankara, Türkiye  
[hakan1440@gmail.com](mailto:hakan1440@gmail.com), [bostan@gazi.edu.tr](mailto:bostan@gazi.edu.tr)

(Geliş/Received: 18.12.2013; Kabul/Accepted: 01.04.2014)

## ÖZET

Bu çalışmada  $B_2O_3$ -Al-C üçlü sistemi kullanılarak, yüksek sıcaklık üretim yöntemlerinin (karbotermal indirgeme, sol jel, kimyasal buhar biriktirme v.s.) aksine, oda sıcaklığında mekanokimyasal olarak  $Al_2O_3/B_4C$  seramik fazının üretilebilirliği araştırılmıştır. Başlangıç malzemeleri farklı sürelerde atritör, planetary ve spekste, argon atmosferi altında işleme tabii tutulmuştur. Sentezlenen seramik faz toz karışımlarının karakterizasyonu için, X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) incelemeleri yapılmıştır. XRD analizi ile speks kullanılarak 10 saatlik öğütme sonunda  $Al_2O_3/B_4C$  seramik fazı oluşumu belirlenmiştir. Mekanik enerji ve oluşan seramik faz miktarındaki artış sonucunda, toz boyutundaki küçülme (50-200 nm) ile birlikte topaklanma eğiliminin artışı tespit edilmiştir. Liç işlemi sonrasında safsızlıkların uzaklaştırılıp, seramik fazların etkin olduğu dağılım TEM çalışması ile ortaya çıkarılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Mekanokimyasal sentez, nanoparçacık, liç, tem

## MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION AND SYNTHESIS BY MECHANOCHEMICAL METHOD OF NANO PARTICLE $Al_2O_3/B_4C$ CERAMIC PHASE

### ABSTRACT

In this study, producability of  $Al_2O_3/B_4C$  ceramic phases at room temperature contrary high temperature production methods (carbothermal reduction, sol gel, chemical vapor deposition etc. ) using the ternary system of  $B_2O_3$ -Al-C was investigated as mechanochemical. The starting materials were activated in attritor, planetary and spex ball mill under argon atmosphere at different times. The characterization of ceramic phase powder mixtures synthesized was investigated by X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) XRD studies showed that  $Al_2O_3/B_4C$  ceramic phases were formed by using spex after 10h of milling. The agglomeration phenomenon with decrease (50-200 nm) in the powder size were determined as a result of mechanical energy and increase in amount of ceramic phase formed. TEM studies showed that the products after the leaching process were yielded the efficient distribution of the ceramic phases with the removal of contaminations.

**Keywords:** Mechanochemical synthesis, nanoparticle, leaching, tem

### 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Son yıllarda teknoloji ve endüstride meydana gelen hızlı gelişmeye bağlı olarak artan enerji maliyeti daha üstün özelliklere sahip malzemelere ve üretim teknolojilerine olan gereksinim gün geçtikçe artmaktadır [1]. Bu bakımdan geleneksel olarak ex-situ yöntemler ile malzeme üretimi için, toz

metalürjisi, döküm, sprey biriktirme vs. gibi yöntemler kullanılmaktadır. İn-situ (yerinde oluşan) metotlar ise; kompozit malzeme üretimi sırasında element/elementler ve bileşikler arasında kimyasal reaksiyonlar üzerine oluşturulabilmektedir. Daha iyi mekanik özelliklerin oluşturulmasını sağlayan, iyi bir termodinamik kararlılık, güçlü ara yüzey bağlanması, daha ince boyut ve uygun bir şekilde dağılım, in-

situ işlemlerini daha dikkat çekici bir ilgi odağı haline getirmiştir [2-4]. Bu nedenle in-situ yöntemler sonucunda, borürler, nitrürler ve karbürler, gibi seramik malzemelerin olağan üstü sertlik değerleri, yüksek sıcaklık kararlılığı ile birleştiğinde çeşitli ileri yapısal uygulamalar için doğal bir seçim haline gelmişlerdir [5]. Dolayısıyla bor karbür, bor nitrür, alüminyum oksit gibi seramik nano parçacıklar (<100nm), geleneksel daha iri taneli eşdeğerlerinden daha üstün avantajlar sunduğundan ön plana çıkmaktadır. Son zamanlarda nano boyutlu seramiklerin üretilebilmesi için bazı teknikler kullanılmaktadır. Bu tekniklerden bazıları reaktif püskürtme, kimyasal buhar yoğunlaştırma ve yüksek enerjili öğütme (mekanokimyasal sentez) örnek gösterilebilir [6, 7]. Mekanokimyasal sentez kompozit malzemelerin üretilebilmesi için gelecekte önemli yöntemler arasında gösterilmektedir ve gün geçtikçe ilgi odağı haline dönüşmektedir [8]. Mekanokimyasal sentezleme, reaksiyon başlangıç tozlarının karışımı sonrasında oda sıcaklığı veya daha düşük sıcaklıklarda kimyasal reaksiyonları içeren bir katı hal toz malzeme sentezleme yöntemidir [9]. Kimyasal reaksiyon ya mekanik alaşımlama işlemi sırasında yada mekanik alaşımlanmış tozların ısı işlemi ile olabilmektedir. Bu işlemde metal tozları reaktif katı veya gazların varlığında termal olarak kararlı bileşimlerin (metal oksitler, nitrürler ve karbürler) sentezlenmesi için reaktif elementlerin kombinasyonu ile öğütme işlemine tabii tutulur. Bu kararlı bileşimler genellikle in-situ reaksiyonu sonucunda oluşturulur [8].

Yüksek enerjili öğütme işlemi sırasında reaksiyon kinetiğindeki bir artış mikro yapısal inceleme, tekrarlanan soğuk deformasyon ve parçacıkların kırılması şekline dönüşebilmektedir. Son zamanlarda mekanokimyasal tekniği ile iç içe geçmiş faz kompozitlerinin nano boyutlu mikroyapıları ile birlikte

geniş bir şekilde kullanımı dikkat çekmektedir [9]. Alumina' nın (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) yüksek sıcaklıklarda termal kararlılığı ve mekanik özellikleri, bor karbür'ün (B<sub>4</sub>C) yüksek ergime noktası, mükemmel sertliği, düşük özgül ağırlığı (2,52g/cm<sup>3</sup>) yüksek elastikiyet modülü ve kimyasal kararlılığı ile birleştirildiğinde, malzeme özellikleri önemli derecede geliştirilebilmektedir [10-15].

Bu çalışmada Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/B<sub>4</sub>C seramik fazının mekanokimyasal yöntem ile B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al-C üçlü sistemi kullanılarak, oda sıcaklığında sentezlenebilirliği ve üretilen toz şeklindeki seramik faz yapısının karakteristik özellikleri incelenmiştir.

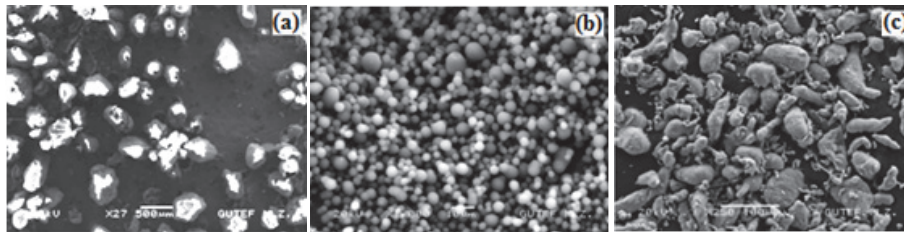
## 2. MATERYAL VE METOT (MATERIAL AND METHODS)

Mekanokimyasal sentezleme işleminde Bor oksit(Eti Maden İşletmeleri, 315 µm, >%98 saflıkta), Karbon (Aldrich, 12 µm, %99,5 saflıkta) ve Alüminyum (Aldrich, 75 µm, %99,95 saflıkta) başlangıç malzemeleri olarak kullanılmıştır. Başlangıç malzemelerine ait SEM görüntüleri Şekil 1' de gösterilmiştir.

Mekanokimyasal sentezleme işlemi ile Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/B<sub>4</sub>C seramik faz yapısının sentezlenmesi için, Tablo 1' de belirtilen reaksiyon 1 ve 2' deki sitokiyometreleri kullanılarak bor oksit, karbon ve %10 fazla miktardaki alüminyum tozları hazırlanarak karıştırılmıştır.

Deneyel çalışmalarda, atritör, planetary ve speks tipi öğütme cihazları ve argon atmosferi altında işlemler gerçekleştirilmiştir.

Tablo 2' de belirtilen çalışma parametreleri kullanılarak, mekanokimyasal sentezleme açısından



**Şekil 1.** Başlangıç tozlarının SEM görüntüleri; (a) Bor oksit,(b) Karbon,(c) Alüminyum (SEM micrographs of as-received elemental powders: (a) Boronoxide, (b) Carbon,(c) Aluminium)

**Tablo 1.** Mekanokimyasal sentez işleminde kullanılan cihaz ve başlangıç malzeme oranları (Mechanochemical synthesis device and starting materials ratio )

Öğütme Cihazı	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al	C	Toplam Toz (g)	Reaksiyonlar
Atritör	10,74	8,33	0,92	20	2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 4Al + C ==> 2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + B <sub>4</sub> C (1)
Speks	1,074	0,833	0,092	2	
Planetary	0,81	1,12	0,072	2	2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 7Al + C ==> 2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 3Al + B <sub>4</sub> C (2)

**Tablo 2.** Mekanokimyasal sentezleme parametreleri (Mechanochemical synthesis parameters)

Öğütme Parametreleri							Öğütme Cihazı
Pota Hacmi (ml)	Bilya Çapı (mm)	Bilya Ağırlığı (g)	Bilya Sayısı (Adet)	Toz/Bilya Oranı	Dönme hızı (rpm)	Süre (saat)	
500	10	200	20	1/10	350	8	Atritör
80	15	41	3	1/20	350	5	Planetary
						10	
						20	
50	15,10,5	40	10	1/20	1200	10	Speks

dönüşümler değerlendirilmiştir. Başlangıç malzemelerinin, mekanokimyasal işlem sonrası sentez nihai ürünlerinin ve sentezleme açısından reaksiyon başlangıç ve oluşumunun etkilerini tespit edebilmek için, XRD analizi çalışmaları yapılmıştır.

Oluşan yeni fazların daha iyi sonuçlandırılabilmesi ve reaksiyon ürünü toz karışımlarının saflaştırılması için, %2 Asetik Asit ve %15 HCl asit çözeltisi kullanılarak liç işlemi yapılmıştır.

Sentezleme işlemi sonrası elde edilen toz karışımlarının morfolojik ve özellikle topaklanma eğilimindeki tozların boyut dağılımlarının tespit edilebilmesi için taramalı elektron mikroskopu (SEM) çalışmaları yapılmıştır. Sentezlenen seramik faz toz yapısının, nano boyutlu parçacıklarının görüntülenebilmesi için geçirimli elektron mikroskopu (TEM) incelemeleri yapılmıştır. Sentezlenen nano parçacık boyutlu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/B<sub>4</sub>C seramik faz toz yapısı süspansiyon edilerek, 200 mesh formvar karbon grid üzerine alınmak suretiyle TEM çalışması için hazır hale getirilmiştir.

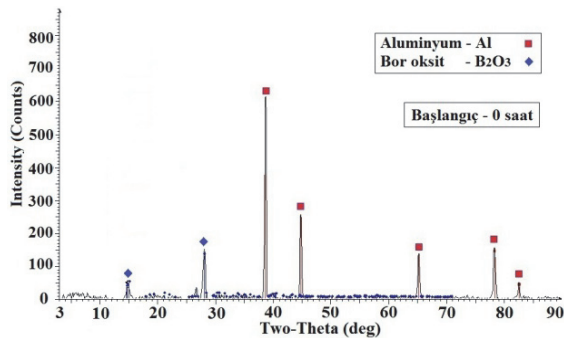
### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

Mekanokimyasal sentezleme çalışmalarında atritörde yapılan deneyde, başlangıç toz karışımının ve 8 saat sonunda elde edilen nihai ürünün XRD analiz sonucu sırasıyla Şekil 2 ve 3' de gösterilmiştir. Şekil 3' de gösterilen XRD analizi sonuçlarına göre, oluşması

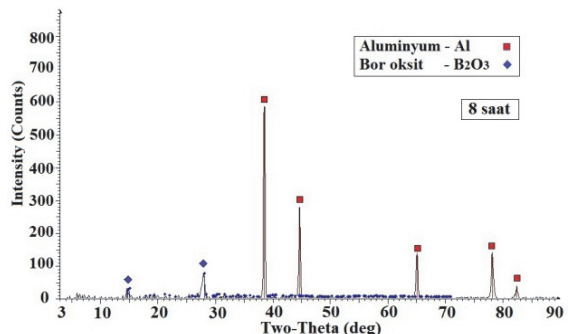
muhtemel sentez ürünlerine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve B<sub>4</sub>C) ait pikler tespit edilememiştir.

Elde edilen pik değerleri başlangıç malzemelerinden Alüminyumu tanımlamaktadır. 8 saat sentezlenen toz karışımının, başlangıç toz kompozisyonu ile pik değerleri kıyaslandığında B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pik şiddetinin azaldığı görülmekte ancak hala Al piklerinin yer aldığı ve reaksiyonun oluşumunun başlamadığı görülmektedir. Bu durumun bir sonucu olarak, seramik faz yapısının sentezlenmesinde atritörden alınan enerjinin, reaksiyon başlangıç ve ilerleme süresi noktasında sınırlı kaldığı görülmektedir.

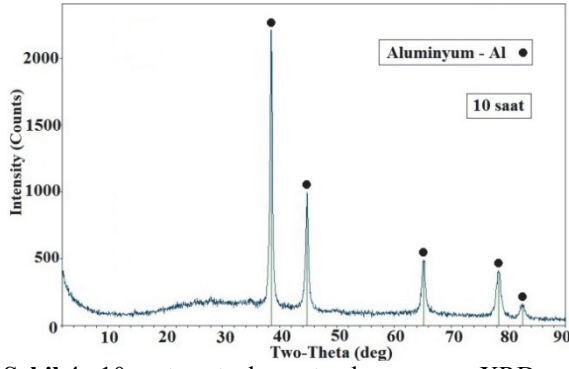
Şekil 4 ve 5' de Planetary' de 10 ve 20 saat çalışma sonundaki elde edilen toz karışımlarının XRD analiz sonuçları gösterilmiştir. Tespit edilen pik değerleri incelendiğinde, seramik fazların oluşumu noktasında bir dönüşümün gerçekleşmediği görülmektedir. Atritördeki uygulamaya benzer artan sürenin bir etkisi olarak Şekil 5' de görüldüğü gibi yalnızca Al pik şiddetinin azaldığı görülmektedir. Al pik şiddetinin etkisinden dolayı yeni fazların oluşumuna ait pik değerleri tespit edilememiştir. Bu yüzden 20 saat sonunda elde edilen toz karışımının saflaştırılması için, liç işlemi uygulanmıştır. Liç işlemi sonrasında yapılan XRD analizi Şekil 6' de gösterilmiştir. Ancak liç işlemi ile birlikte amorf yapı derecesinde bir artışla sonuçlanmıştır. Bu durumda liç işlemi ile istenilen sonuçlar elde edilememiştir. Ayrıca Tablo 1' de belirtilen 7 mol Al içeriğinin de planetary' de yapılan çalışmalarda, reaksiyon dönüşüm ve faz oranlarında



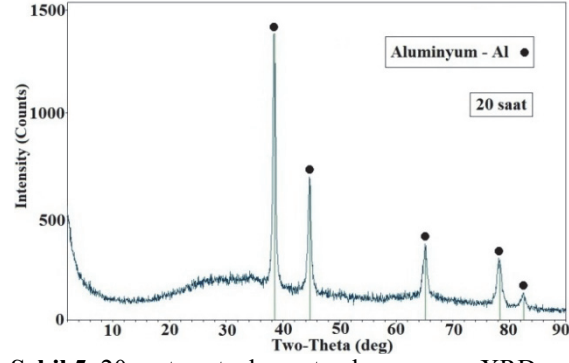
**Şekil 2.** Başlangıç toz karışımının XRD analizi (XRD analysis of starting powder mixture)



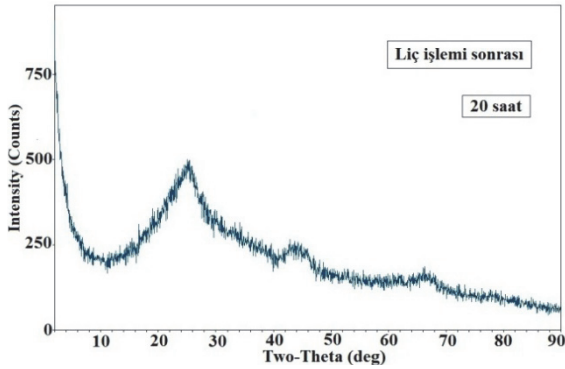
**Şekil 3.** 8 saat sentezlenen toz karışımının XRD analizi (XRD analysis of powder mixture synthesized for 8 h)



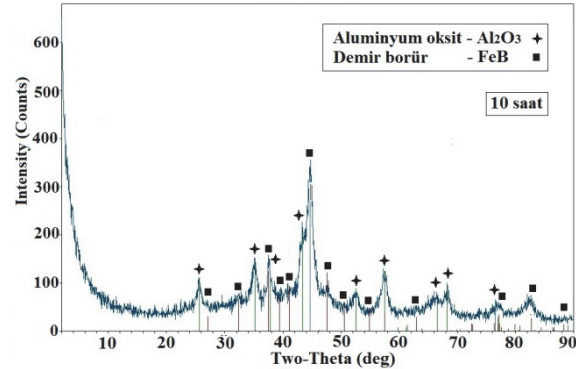
**Şekil 4.** 10 saat sentezlenen toz karışımının XRD analizi (XRD analysis of powder mixture synthesized for 20 h)



**Şekil 5.** 20 saat sentezlenen toz karışımının XRD analizi (XRD analysis of powder mixture synthesized for 10 h)



**Şekil 6.** 20 saat sentezlenen toz karışımının liç işlemi sonrası XRD analizi (XRD analysis of powder synthesized for 20 h after leaching process)



**Şekil 7.** 10 saat sentezlenen toz karışımının XRD analizi (XRD analysis of powder mixture synthesized for 10 h)

bir etkisi olmadığı görülmüştür. Reaksiyon başlangıcı, ilerlemesi ve seramik fazların sentezi açısından yüksek sürelerin etkili olabileceği düşünülmüştür.

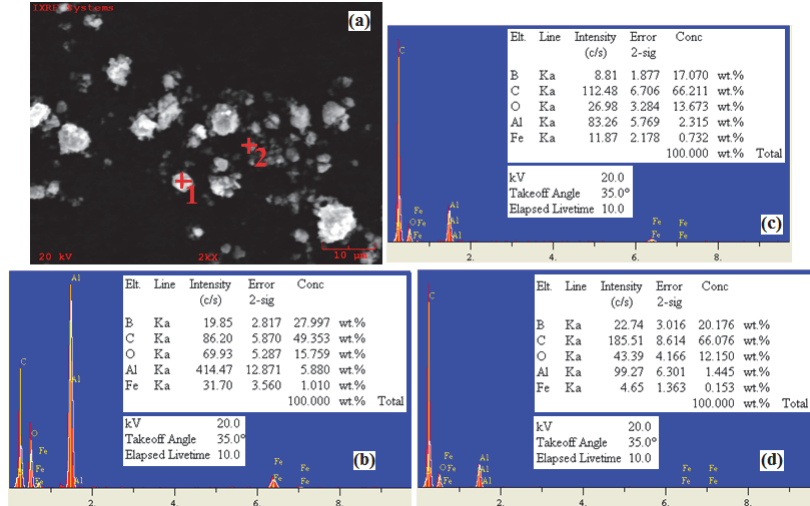
Speks kullanılarak yapılan 10 saat çalışma sonundaki, elde edilen toz karışımının XRD analiz sonucu Şekil 7’de gösterilmiştir. Pik değerleri incelendiğinde Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seramik fazının oluşumu tespit edilmiş ve B<sub>4</sub>C fazının da yapı içerisinde dönüşüme bağlı oluştuğu düşünülmektedir. Bunun yanı sıra sentezleme işlemi sırasında, özellikle artan sentez süresinin de bir sonucu olarak ortaya çıkan FeB fazı tespit edilmiştir. Speks kullanılarak ortama aktarılan enerjinin, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazının azalan miktarı aynı zamanda boyutunun küçülmesi ve özellikle dönüşümü noktasında mekanokimyasal sentez açısından etkinliğini göstermiştir. Dönüşümle birlikte, toz boyutunun küçülmesi ve topaklanma eğilimi, yapısal hataların birikmesi ve amorf yapıdaki fazların artan sürelerde ortaya çıkması, bilinen olumsuzluklar arasında yer almaktadır. Bunun yanı sıra sentez ortamından kaynaklı yan ürünlerden de bahsedilebilir. Bu ortaya çıkan durum zaten sert malzemelerin sentezlenmesinde ana etkiler olarak görülmektedir [16,17]. Nihayetinde 10 saatlik süre zarfında sentezlenen toz karışımına ait XRD analizi sonucunda da bu durum açıkça ortaya konulmaktadır.

Yine dönüşüme bağlı olarak sentezlenen toz karışımının tespitine yönelik SEM görüntüsü

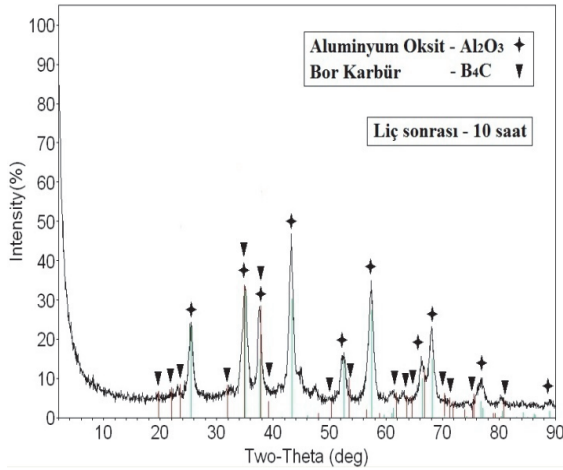
üzerinden yapılan EDS analizi Şekil 8’de gösterilmiştir. İki farklı nokta ve yapılan genel EDS analizi ile mevcut kimyasalların (B, C, O, Al ve Fe) yüzde değerleri belirlenmiştir. Hem nokta hem de yapılan genel EDS analizi sonrasında, in-situ olarak sentezlenen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/B<sub>4</sub>C seramik faz toz karışımı açısından, analiz sonrasında alınan kimyasal elementlerin tayini beklenen bir sonuç olmuştur. Her ne kadar XRD analizi bileşiklerin tespiti açısından önemli olsa da, EDS analiz çalışması da dönüşüm noktasında elementel düzeyde belirleyici ve önemli olmuştur.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seramik fazının oluşumu, B<sub>4</sub>C seramik fazının yapı içerisinde yer aldığı destekler nitelikte olmuştur. Bu anlamda, Al ve Fe gibi safsızlıklarından arındırılıp, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/B<sub>4</sub>C seramik faz yapısının tespitine yönelik, ikinci liç işlemi %15’lik HCl çözeltisinde yapılmıştır. Elde edilen seramik faz toz karışımına ait XRD analiz Şekil 9’da verilmiştir. XRD analiz sonucu incelendiğinde, liç işleminin etkinliği ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazının yanı sıra B<sub>4</sub>C seramik fazının da sentezlenebildiğini göstermiştir. B<sub>4</sub>C’ nin 2θ = 37,819, 2θ = 34,957 ve 2θ = 23,499 ve diğer tespit edilen pik zirvelerinin [18-20] 2θ mesafeleri açısından uygunluğu belirlenmiştir.

Sentezleme ortam ve süresine bağlı olarak işlem sırasında oluşan FeB yan ürünü (Şekil 7), liç işlemi ile birlikte yapıdan uzaklaştırılabildiği (Şekil 9).



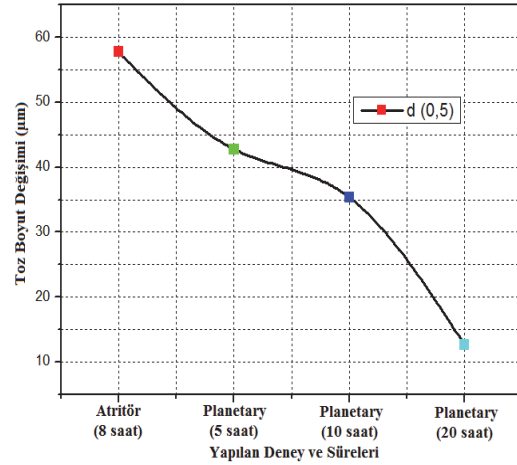
Şekil 8. 10 saat sentezlenen toz karışımının EDS analizi; (a) Sem görüntüsü, (b) 1. nokta analizi, (c) 2. nokta analizi, (d) Genel analizi (EDS analysis of powder mixture synthesized for 10 h; (a) SEM image, (b) 1. point, (c) 2. Point, (d) general)



Şekil 9. 10 saat sentezlenen toz karışımının liç işlemi sonrası XRD analiz (XRD analysis of powder mixture synthesized for 10 h after leaching process)

Dolayısıyla mekanokimyasal yöntem kullanılarak, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/B<sub>4</sub>C seramik faz yapısının sentezi anlamında, in-situ olarak etkili bir şekilde başarabildiğini göstermiştir. Mekanokimyasal sentezleme işleminde kullanılan farklı öğütme ortamlarına (Atritör ve Planetary) bağlı olarak, özellikle öğütme sürelerindeki farklılığın bir sonucu olarak üretilen toz karışımlarının, ortalama toz tane boyutundaki (d<sub>0,5</sub>) küçülme gösterilmiştir (Şekil 10).

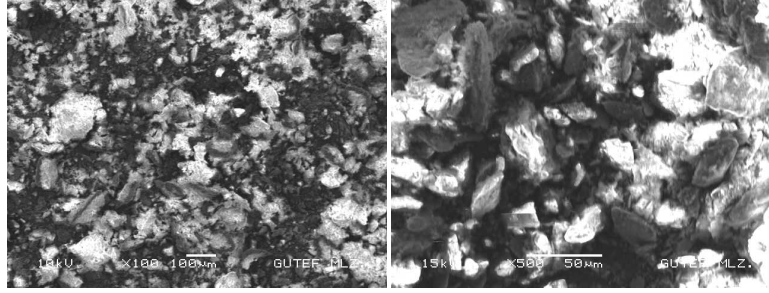
Tablo 2' de belirtilen çalışma parametreleri kullanılarak atritör ve planetary tip öğütme cihazında yapılan sentezleme işlemlerinde, sırasıyla 8 ve 5, 10, 20 saat süre sonunda ulaşılan toz karışım boyutlarının, sırasıyla 57,76 µm ve 42,77 µm, 35,69 µm, 12,64 µm olarak değiştiği görülmektedir. Yüksek enerjili öğütme işleminde, dislokasyon yoğunluğuna bağlı deformasyon ve sonucunda meydana gelen gerilmeden kaynaklı küçük açılı tane sınırları ve komşu tanelerle uyumlu tane yapılarının oluşumu bilinmektedir [21]. Ayrıca seramik faz dönüşümü ve



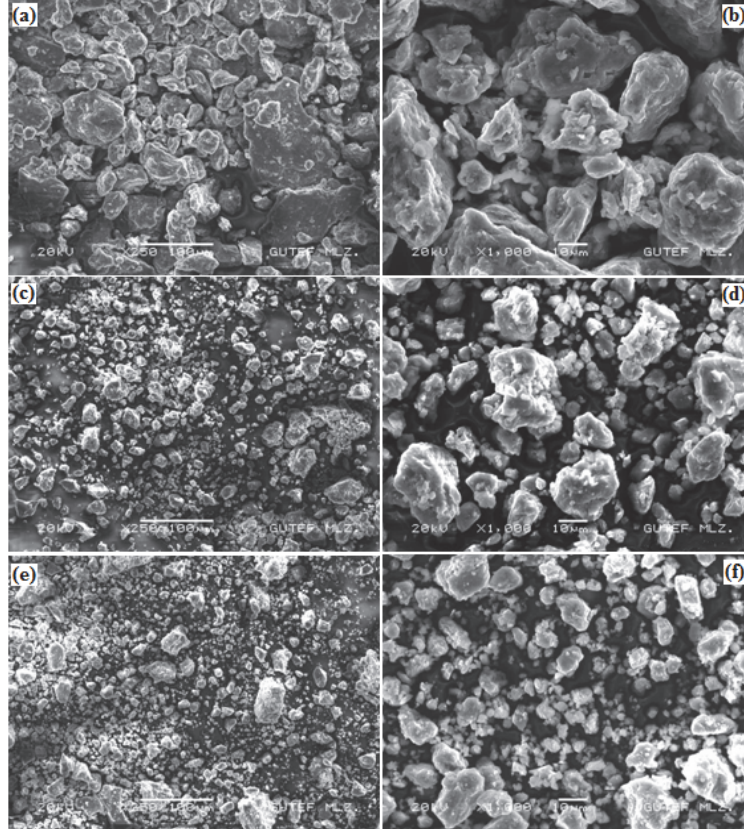
Şekil 10. Sentezleme sonrası toz karışımlarının kristalize boyutunun değişimi (the crystalline size change of the powder mixtures after synthesis)

miktarındaki artış ile birlikte kristal boyutunun küçüldüğü düşünülmektedir. Sert ve kırılğan oluşum arttıkça, mekanik etkinin de etkisiyle birlikte öğütme işlemine bağlı olarak kristal sınırları artışı ve nano kristal yapısının oluşumu şeklinde yorumlanmıştır (Şekil 13). Mekanokimyasal sentezleme işlemi sonrası toz karışımlarının şekil ve morfolojik açıdan değerlendirilmesi için sırasıyla Şekil 11, 12, 13' de SEM görüntüleri verilmiştir. Atritörde yapılan 10 saatlik çalışma sonunda toz karışımının (Şekil 11), başlangıçtaki sünek ve yumuşak yapısını oluşturduğu görülmektedir. Başlangıç toz şekillerinin neredeyse korunduğu görülmektedir.

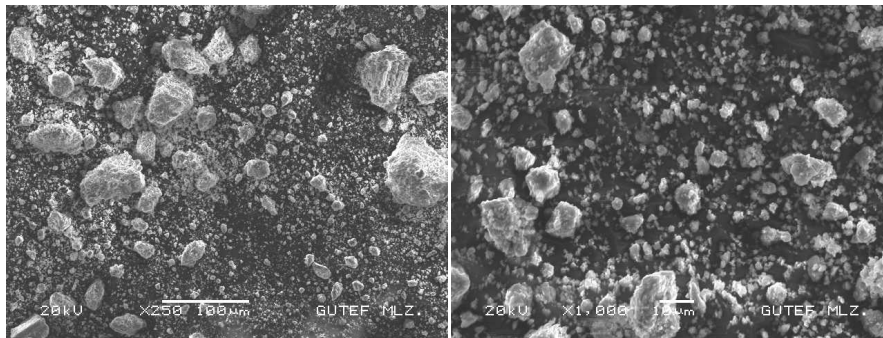
Planetary' de yapılan çalışmalar sonunda alınan toz karışımlarının SEM görüntüsü Şekil 12' de gösterilmiştir. 5, 10 ve 20 saat çalışma süre değişkeni sonrasında, toz boyutundaki ciddi değişim görülmektedir. 5 saat sonra sistemde çalışma sertleşmesinin etkisiyle de birlikte toz parçacıklarında



Şekil 11. 8 saat sentezlenen toz karışımın SEM görüntüleri (SEM images of powder mixture synthesized for 8 h)



Şekil 12. 5, 10 ve 20 saat sentezlenen toz karışımın SEM görüntüleri; (a, b; 5 saat), (c, d; 10 saat), (e, f; 20 saat) (SEM images of powder mixture synthesized for 5, 10 and 20 h; (a,b; 5h), (c,d; 10h), (e,f; 20h))



Şekil 13. 10 saat sentezlenen toz karışımın SEM görüntüleri (SEM images of powder mixture synthesized for 10 h)

yassılaşıma ile sünek-gevrek sisteme dönüştüğü tespit edilmiştir.

10 saat ve üzerinde mekanik enerji ve çalışma sertleşmesinin de etkisi ile artık kopan kırılabilir parçacıklar ve sünek parçacıklar arasında bir dengeye

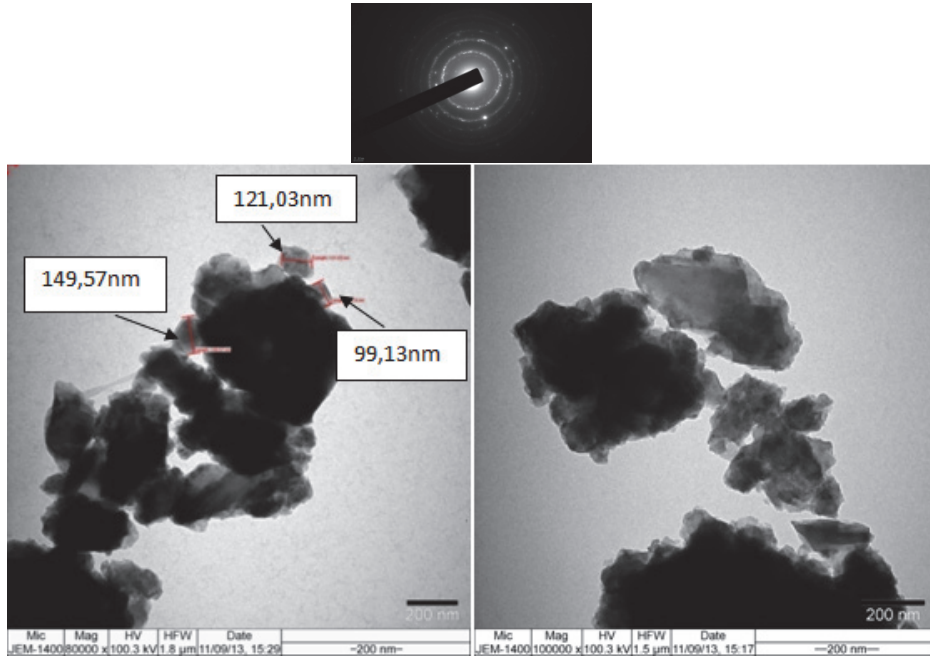
ulaşıldığı [22], tane boyutundaki küçülme ve dağılımdan bahsedilebilir. Speks kullanılarak sentezlenen seramik faz toz karışımının SEM görüntüsünde (Şekil 13), toz boyutunun önemli derecede küçültülebildiği görülmektedir. Sistemdeki enerjinin ve öğütme işlemi sırasında oluşan seramik

faz (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/B<sub>4</sub>C) yapılarının miktarındaki artışın bir sonucu olarak, toz boyutundaki küçülme dikkat çekmektedir.

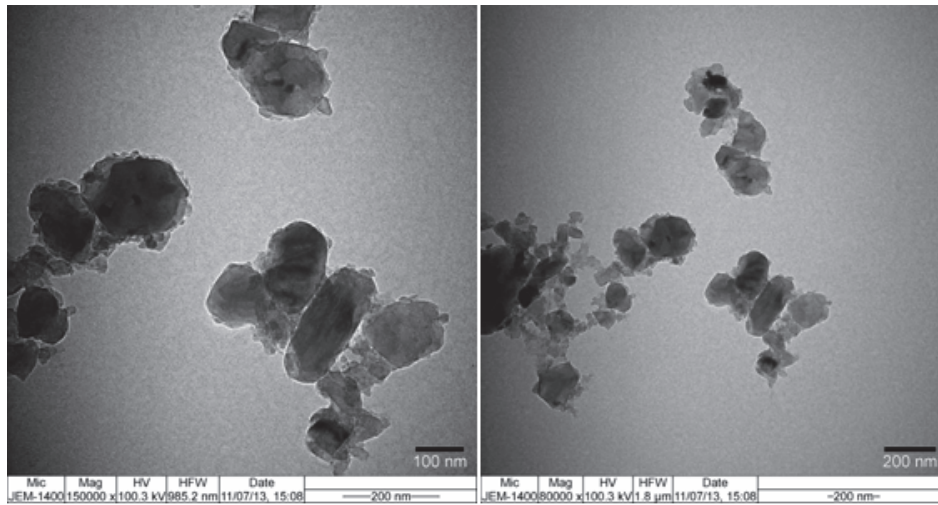
Parçacık boyutundaki küçülme ve devamındaki toz parçacıklarında ortaya çıkan kararsız yüzeylerin bir etkisi sonucunda, topraklanma eğilimindeki tozların yapı içerisinde yer aldığı tespit edilmiştir. Sentezlenen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/B<sub>4</sub>C seramik faz toz karışımının SEM incelemeleri sonrasında, ayrıca serbest toz parçacıklarının boyutu hakkında fikir sahibi olunabilmesi için, SEM görüntüsü üzerinden kıyaslandığında, nano parçacıkların yapı içerisinde çoğunluğu oluşturulduğu belirlenmiştir. Bu parçacıkların tespiti amacıyla, sentezlenen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/B<sub>4</sub>C seramik faz toz karışımının TEM görüntüsü ve seçilmiş alan kırınım örgesi Şekil 14' de gösterilmiştir. Liç işlemi öncesinde sentezlenen

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/B<sub>4</sub>C yapısındaki seramik fazların boyutu hakkında fikir sahibi olunabilmesi için TEM görüntüleri kullanılarak kristal boyutları hakkında yorum yapılmıştır ve yapılan çalışmalarda benzer niteliktedir [18, 23, 24]. Özellikle dönüşümle birlikte topraklanma eğilimindeki parçacıkların liç işlemi öncesinde yapı içerisinde fazlasıyla yer aldığı görülmektedir.

Bu etkiyi minimize etmek ve dönüşen 50 nm mertebesindeki parçacıkların görülebilmesi anlamında, liç işlemi sonrası TEM çalışması yapılmıştır (Şekil 15). Dolayısıyla hem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/B<sub>4</sub>C seramik faz yapısı mikroyapısal oluşumu açısından hem de dönüşen parçacıkların yaklaşık olarak 50 nm civarında bulunabildiği anlaşılmaktadır [24, 25]. TEM incelemeleri ile birlikte sentez ürünlerinin 50-200 nm aralığında olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 14. 10 saat sentezlenen toz karışımının TEM görüntüleri (TEM images of powder mixture synthesized for 10 h)



Şekil 15. 10 saat sentezlenen toz karışımının liç işlemi sonrası TEM görüntüleri (TEM images of powder mixture synthesized for 10 h after leaching process)

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve C varlığında reaktant Al üzerinden yapılan çalışmalar ve TEM incelemeleri sonrasında, nano parçacık boyutunda seramik fazların sentezlenebilirliği gösterilmiştir.

#### 4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Mekanokimyasal yöntemin aktivasyonu ile, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -C- Al üçlü sistemi kullanılarak seramik faz toz karışımının (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/B<sub>4</sub>C) sentezi gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneysel çalışmaların sonucu aşağıda özetlenmiştir;

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> indirgenmesi sonucunda Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/B<sub>4</sub>C seramik faz yapısının, yüksek sıcaklıklardan ziyade mekanokimyasal yöntem ile oda sıcaklığında sentezlenebilirliği gösterilmiştir.

Speks ile yapılan 10 saat sentezleme işlemi sonunda, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/B<sub>4</sub>C seramik faz yapısının oluşumu, liç işlemi sonrasında XRD analizi ile tespit edilmiştir.

TEM incelemeleri ile birlikte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/B<sub>4</sub>C seramik faz toz karışımının, 50-200 nm aralığında olduğu, mikroyapısal olarak seramik faz yapılarını destekler niteliğinde olduğu belirlenmiştir.

Liç işlemi öncesi toz şekil ve morfolojik açıdan, nano parçacık boyutuna ulaşıldığında ve öğütme işlemi sırasında seramik faz miktarındaki artışla beraber, toz parçacıklarının aglomerasyonu görülmüştür.

Liç işlemi sonrası seramik faz parçacıklarının, daha belirgin ve serbest dağılım gösterdiği TEM çalışması ile tespit edilmiştir.

#### TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi, 41/2012 – 10 nolu proje kapsamında yapılan çalışmalara desteklerinden dolayı, Gazi Üniversitesine teşekkür ederiz.

#### KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Orhan A, Gür A.K., Çalgılı U., “Al Matrisli B<sub>4</sub>C Takviyeli Kompozitlerin Sıcak Presleme Yöntemiyle Üretimi”, Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi, (4) 8-1, 2007.
2. Reddy B.S.B., KarabiDas, Pabi S.K., SiddharthaDas, “Mechanical-thermalsynthesis of Al-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocompositepowders”, MaterialsScienceandEngineering, A 445-446, 341-346, 2007.
3. Ma Z.Y., Tjong S.C., Gen L., “In-Situ Ti-Tib Metal-MatrixCompositePrepared by a Reactive Pressing Process”, Scriptamater. 42: 367-373, 2000.
4. Tjong S.C., Ma Z.Y., “Microstructural and mechanical characteristics of in situ metal

matrixcomposites”, Materials Science and Engineering, 29: 49-113, 2000.

5. Srivatsan T.S., Guruprasad G., Black D., Petraroli M., Radhakrishnan R., Sudarshan T.S.,”Microstructural development and hardness of TiB<sub>2</sub>-B<sub>4</sub>C composite samples: Influence of consolidation temperature”, Journal of Alloys and Compounds, 413: 63-72, 2006.
6. Khakbiz M., AkhlahiF., “Synthesis and structural characterization of Al-B<sub>4</sub>C nanocomposite powders by mechanical alloying”, Journal of Alloys and Compounds, 479: 334-341, 2009.
7. Alizadeh A., Taheri-Nassaj E., Hajizamani M., “Hot Extrusion Process Effect on Mechanical Behavior of Stir Cast Al Based Composites Reinforced with Mechanically Milled B<sub>4</sub>C Nanoparticles”, J. Mater. Sci. Technol., 27(12), 1113-1119, 2011.
8. KubotaM., “Solid-state reaction in mechanically milled and spark plasma sintered Al-B<sub>4</sub>C composite materials”, Journal of Alloys and Compounds 504S (2010) S319-S322
9. Khaghani-Dehaghani M.A., Ebrahimi-Kahrizangi R., Setoudeh N., Nasiri-Tabrizi B., “Mechanochemical synthesis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiB<sub>2</sub> nano composite powder from Al-TiO<sub>2</sub>-H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> mixture”, Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials 29: 244-249, 2011.
10. Rahimian M., Ehsani N., Parvin N., Baharvandi H.R., “The effect of particle size, sintering temperature and sintering time on the properties of Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites, made by powder metallurgy”, Journal of Materials Processing Technology 209: 5387-5393, 2009.
11. Rahimian M., Parvin N., Ehsani N., “Theeffect of production parameters on microstructure and wear resistance of powder metallurgy Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite”, Materials and Design 32: 1031-1038, 2011.
12. Arslan G., Kalemtaş A., Tunçer N., Yeşilay S., “Emdirme Sonrası Isıl İşlemlerin B<sub>4</sub>C-Al Kompozitlerin Mikroyapı Ve Özelliklerine Etkileri”, Anadolu University Journal Of Science And Technology, Cilt/Vol.:10-Sayı/No: 1 : 267-276, 2009.
13. Cafri M., H. Dilman, Dariel M.P., Frage N., “Boroncarbide/magnesium composites: Processing, microstructure and properties”, Journal of the European Ceramic Society 32: 3477-3483, 2012.
14. Alp, E., Karaçay, E., Cabbar, H. C., “Düşük Sıcaklıkta Bor Karbür Üretimi Ve Karakterizasyonu”, Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der., 28:2 293-302 (2013).
15. Karaçay, E., Alp, E., ve Cabbar., “Sol-Jel Yöntemiyle Bor Karbür Üretimi Ve Karakterizasyonu”, Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der., 27: 2 417-428 (2012).



16. Ivanov E. and Suryanarayana C., "Materials and Process Design through Mechanochemical Routes", Journal of Materials Synthesis and Processing, Vol. 8, Nos. 3/4, 2000.
17. Suryanarayana C., "Mechanical alloying and milling", Progress in Materials Science 46: 1-184, 2001.
18. Deng F., Xie H.-Y., Wang L., "Synthesis of submicron B<sub>4</sub>C by mechanochemical method", Materials Letters 60: 1771-1773, 2006.
19. Atasoy A., "Bor Karbür Üretiminde Metalik Alüminyum Toz İlavesinin Etkisi", 6th International Advanced Technologies Symposium (IATS'11), Elazığ, Turkey, 16-18 May 2011.
20. Guojian J., Jiayue X., Hanrui Z., Wenlan L., "Fabrication of B<sub>4</sub>C from Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> + Mg + C by SHS method", Ceramics International 37: 1689-1691, 2011.
21. Fecht H.J., "Nanostructured Materials and Composites Prepared by Solid State Processing", Solid State Processing, Chapter 3.
22. Claudio L. D., Brian S. M., "Nano particles from Mechanical Attrition", Chapter 1, Synthesis, Functionalization and Surface Treatment of Nanoparticles, 2002.
23. Bodaghi M., Mirhabibi A., Tahriri M., Zolfonoon H., Karimi M., "Mechanochemical assisted synthesis and powder characteristics of nanostructure ceramic of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at room temperature", Materials Science and Engineering B 162: 155-161, 2009.
24. Laishram K., Mann R., Malhan N., "A novel micro wave combustion approach for single step synthesis of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowders", Ceramics International 38: 1703-1706, 2012.
25. Shi L., Gu Y., Chen L., Qian Y., Yang Z., Ma J., "A low temperature synthesis of crystalline B<sub>4</sub>C ultrafine powders", Solid State Communications 128: 5-7, 2003.

