

**HEGZAGONAL BOR NİTRÜR TOZ
SENTEZİ VE SİNERLEME
DAVRANIŞLARI**

İrfan TÖRE
Doktora Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı
Mart – 2006

**"Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje No: 020217**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

İrfan TÖRE'nin "Hegzagonal Bor Nitrür Toz Sentezi ve Sinterleme Davranışları" başlıklı **Seramik Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Doktora tezi 17. 02. 2006 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Prof. Dr. NURAN AY
Üye	: Prof. Dr. SERVET TURAN
Üye	: Prof. Dr. MEHMET RIZA ALTIOKKA
Üye	: Prof. Dr. SABİHA KOCA
Üye	: Yard. Doç. Dr. NEZİHE AZCAN

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

HEGZAGONAL BOR NİTRÜR TOZ SENTEZİ VE SİNTERLEME DAVRANIŞLARI

İrfan TÖRE

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Nuran AY
2006, 109 sayfa

Eşsiz özelliklere sahip, yapay bir malzeme olan hegzagonal bor nitür pek çok sektörde kullanılmaktadır. Bor nitür farklı üretim yöntemleri ile üretilmektedir. Bu çalışmada, borik asitten bor oksit üretilmiş ve bor oksitin 700, 800 ve 900 °C’de nitrülenmesi sonucunda ham bor nitür elde edilmiştir. Ham bor nitür içinde bor oksit, kalsiyum borat fosfat fazları mevcuttur, bu safsızlıklar liç işlemi ile uzaklaştırılmıştır. Elde edilen bor nitür turbostatik yapıdadır. 1400, 1500, 1600 ve 1700 °C’de ısıl işlemler ile hegzagonal bor nitür oluşumu incelenmiştir. Üretilen bor nitür tozlarının birim ağırlıkları, yoğunlukları, XRD paternleri, L_a ve L_c indeksleri, FTIR spektrumları, tane boyutları, mikroyapıları (SEM) ile incelenmiştir. 900 °C’de üretilen 1400 °C’de ısıl işlem yapılan tozlardan bor nitür tabletler üretilmiş ve 1800, 1900 °C’de sinterlenmiştir. Tabletler katkısız, %(2, 4 ve 6) B_2O_3 katkılı ve %(2, 4 ve 6) Y_2O_3 katkılı olarak üretilmiştir. Sinterlenen numunelerin yoğunluk, Vickers sertlik değeri, XRD paternleri, L_c indeksleri ve mikroyapıları incelenmiştir. Bor oksidin amonyakla nitrülenmesi sonucunda üretilen bor nitürün saflaştırılıp ısıl işlem yapılması sonucunda saf hegzagonal bor nitür elde edilmiştir. Bor nitür tozu levhalarından oluşan aglomerlar şeklindedir. Bor nitürün sinterlenmesine B_2O_3 ve Y_2O_3 ’in katkısının olduğu, teorik yoğunlukların %70’ler civarında olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Hegzagonal bor nitür, Nitrüleme, Isıl işlem, Sinterleme, Karakterizasyon

ABSTRACT

PhD Dissertation

HEXAGONAL BORON NITRIDE POWDER SYNTHESIS AND SINTERING BEHAVIORS

İrfan TÖRE

**Anadolu University
Graduate School of Sciences
Ceramic Engineering Program**

**Supervisor: Prof. Dr. Nuran AY
2006, 109 pages**

Hexagonal boron nitride which is synthetic materials is used many area has unique properties. Boron nitride can be produced by different production methods. In this study, raw boron nitride was nitrated with boron oxide which is produced from boric acid at 700, 800 and 900 °C. Raw boron nitride includes impurities as boron oxide and calcium borate phosphate which were purified by leaching process. Produced raw boron nitride has turbostratic structure. Occurrence of hexagonal boron nitride were examined by heating process at 1400, 1500, 1600 and 1700 °C. Unit weights, densities, XRD patterns, L_a and L_c indexes, FTIR spectrums, particle sizes and microstructures of produced boron nitride powders were examined. Boron nitride pellets which is produced from boron oxide powders nitrated at 900 °C and calcinated powders at 1400 °C were sintered at 1800 and 1900 °C. Pellets with no additives, (2, 4 and 6)% B_2O_3 and (2, 4 and 6)% Y_2O_3 additives were produced. Densities, Vickers hardness, XRD patterns, L_c indexes and microstructures of sintered samples were examined. High purity hexagonal boron nitride were synthesized by nitrating boron oxide with ammonia and calcinated of this produced boron nitride. It was observed that boron nitride powders has laminate and agglomerate structure. It was found that B_2O_3 and Y_2O_3 additives affects sintering process positively and theoretical density is about 70%.

Keywords: Hexagonal boron nitride, Nitridation, Thermal process, Sintering, Characterization

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım boyunca bilgi ve desteğini hep yanımda bulduğum, kendisi ile çalışmaktan onur duyduğum değerli danışman hocam Prof. Dr. Nuran AY'a, en içten teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmalarımın yönlendirilmesi ve değerlendirilmesinde bana yol gösterici olan tez izleme jürimdeki değerli hocalarım Prof. Dr. Servet TURAN ve Yard. Doç. Dr. Nezihe AZCAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım boyunca bana her türlü desteği veren bölüm arkadaşlarıma, XRD çekimlerinde bana yardımcı olan Havva ÜNLÜCE ve özellikle SEM çalışmalarımda özenle çalışan Hilmi YURDAKUL arkadaşşıma teşekkür ederim.

Ayrıca tüm hayatım boyunca içinde eğitim özlemi ile tutuşup tüm kardeşlerim dahil hepimizin yüksek tahsil yapmasını sağlayan, binbir zorlukla kara topraktan kazandığını eğitime yatıran anne ve babama ayrıca teşekkürlerimi sunarım.

İrfan TÖRE
Mart- 2006

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. BOR NİTRÜR'ÜN GENEL ÖZELLİKLERİ	2
3. ÜRETİM YÖNTEMLERİ VE KULLANIM ALANLARI	10
3.1. h-BN Toz Üretim Yöntemleri	10
3.2. BN Ürünlerin Üretimi	16
3.3. Kullanım Alanları	19
4. BORİK ASİT VE BOR OKSİT	21
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	26
5.1. Kullanılan Malzemeler.....	26
5.2. Kullanılan Cihazlar	26
5.3. Yapılan Deneyler	27
5.3.1. Bor oksit eldesi deneyleri.....	29
5.3.2. Nitrürleme deneyleri	30
5.3.3. Saflaştırma deneyleri	30
5.3.4. Isıl işlem deneyleri.....	30
5.3.5. Sinterleme deneyleri	30
5.4. Deney Sonuçları ve Tartışmalar.....	31
5.4.1. Üretilen bor oksit ile ilgili sonuçlar	31

5.4.2. Nitriürleme işlemleri sonuçları.....	37
5.4.3. Saflaştırma işlemleri sonuçları	42
5.4.4. Isıl işlemler.....	52
5.4.4.1. Kalsinasyon ısıl işlem sonuçları	52
5.4.4.2. Kristalizasyon ısıl işlem sonuçları	59
5.4.4.3. BN tozlarının yüzey alanı ölçüm sonuçları.....	69
5.4.4.4. BN tozlarının yoğunluk değişimleri.....	71
5.4.4.5. BN tozlarının tane boyut ölçüm sonuçları	72
5.4.4.6. BN tozlarının mikroyapı sonuçları.....	73
5.5. Sinterleme Sonuçları	82
5.5.1. Katkısız sinterleme.....	82
5.5.2. Bor oksit katkılı sinterleme	84
5.5.3. İttriyum oksit katkılı sinterleme	87
5.5.4. Sinterlenmiş numunelerin mikroyapı özellikleri	88
6. GENEL SONUÇLAR	95
KAYNAKLAR	97

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. Hegzagonal bor nitrür yapısı, grafit yapısı	2
2.2. Kübik bor nitrür yapısı	3
2.3. Wüstitik bor nitrür yapısı	3
2.4. $BN_{(k)}$ veya $B_{(k)}$ kısmi azot basıncına bağlı olarak 2000 K'de $B_{(g)}$ ve $BN_{(g)}$ kısmi basınç diyagramı	6
2.5. $BN_{(k)}$ veya $B_{(k)}$ kısmi azot basıncına bağlı olarak farklı sıcaklıklarda $B_{(g)}$ ve $BN_{(g)}$ 'e ait kısmi basınç diyagramı	7
2.6. B-N-O sisteminde kısmi azot ve oksijen basıncında 1600 K'de (koyu çizgili) 2000 K'de (kesik çizgili) faz stabilite diyagramı.....	8
3.1. BN oluşum diyagramı.....	12
3.2. B_2O_3 yüzeyinde NH_3 absorpsiyonu	13
3.3. Monomer birimleri ve trimer BN çekirdek oluşumu.....	13
3.4. BN makromolekülleri içinde trimer çekirdeklerin büyümesi.....	14
3.5. Basınç ve sıcaklığa bağlı olarak BN faz değişimi	17
3.6. B-N-O faz diyagramı, (1) basınçsız sinterleme (2) sıcak presleme.....	17
4.1. Borik asidin susuzlaştırma işleminde moleküler değişimin şematik gösterimi	21
4.2. Su- Bor oksit denge diyagramı	22
4.3. $H_2O + B_2O_3$ kısmi basınç- sıcaklık faz diyagramları	25
4.4. $H_2O + B_2O_3$ basınç- sıcaklık faz diyagramları	25
5.1. Kullanılan kristalin borik asidin tane boyut dağılımı grafiği	27
5.2. Kullanılan borik asidin XRD paterni.....	28
5.3. Kullanılan borik asidin DTA-TG analiz sonucu	28
5.4. Deneylerde kullanılan işlemlere ait akım şeması	29
5.5. Monolitik h-BN ürüne ait akım şeması	32
5.6. Bor oksidin öğütülmemiş halde XRD paterni	32
5.7. Bor oksidin N.Ş.A'da öğütülmüş halde XRD paterni	32
5.8. Argon ortamında öğütülmüş bor oksidin XRD paterni	33
5.9. Öğütme süresine bağlı olarak oluşan XRD paterni	34
5.10. Atmosferik koşullara maruz bırakılmış B_2O_3 numunesine ait FTIR analiz sonucu.....	36

5.11. Atmosferik koşullarda öğütölmüş ve hemen analiz edilmiş B ₂ O ₃ numunesine ait FTIR analiz sonucu	36
5.12. Argon ortamında öğütölen B ₂ O ₃ numunesine ait FTIR analizi.....	37
5.13. 700 °C’de 2 lt/dk NH ₃ atmosferinde elde edilen ürüne ait XRD paterni	38
5.14. 800 °C’de 2 lt/dk NH ₃ atmosferinde elde edilen ürüne ait XRD paterni.....	38
5.15. 900 °C’de 2 lt/dk NH ₃ atmosferinde elde edilen ürüne ait XRD paterni	39
5.16. 700 °C’de farklı NH ₃ akışıyla elde edilen ürünlere ait XRD paterni	40
5.17. 800 °C’de farklı NH ₃ akışıyla elde edilen ürünlere ait XRD paterni.....	40
5.18. 900 °C’de farklı NH ₃ akışıyla elde edilen ürünlere ait XRD paterni.	41
5.19. Nitröleme işleminin sonucunda reaktörden elde edilen ham bor nitrür miktarları % ağırlık değişimi.....	41
5.20. Ham BN etrafındaki kalıntı B ₂ O ₃ ün çözünme mekanizması	43
5.21. Farklı pH değerlerinde 10 g/L katı oranında trikalsiyum fosfat çözünürlüğü	43
5.22. 900 °C’de 2 L/dak NH ₃ şartlarında üretilen, 10 dak süre ile çözeltiye alma işleminin sonucunda elde edilen katının XRD paterni	44
5.23. 700 °C de nitrölenmiş ham BN’ün 5 dakika liç süresi sonucunda çözünmeden kalan miktarların gaz akış hızına bağlı olarak değişimi	45
5.24. 800 °C de nitrölenmiş ham BN’ün 5 dakika liç süresi sonucunda çözünmeden kalan miktarların gaz akış hızına bağlı olarak değişimi	46
5.25. 900 °C de nitrölenmiş ham BN’ün 5 dakika liç süresi sonucunda çözünmeden kalan miktarların gaz akış hızına bağlı olarak değişimi	46
5.26. 700 °C de nitrölenmiş ham BN’ün 10 dakika liç süresi sonucunda çözünmeden kalan miktarların gaz akış hızına bağlı olarak değişimi	47
5.27. 800 °C de nitrölenmiş ham BN’ün 5 dakika liç süresi sonucunda çözünmeden kalan miktarların gaz akış hızına bağlı olarak değişimi	48

5.28. 900 °C de nitrürlenmiş ham BN'�n 5 dakika liÇ süresi sonucunda �z�nmeden kalan miktarların gaz akış hızına bağlı olarak değişimi.....	48
5.29. LiÇ süresine göre 700 °C de nitr�rlenen numunelerin katı madde miktarındaki değişimi	49
5.30. LiÇ süresine göre 800 °C de nitr�rlenen numunelerin katı madde miktarındaki değişimi	50
5.31. LiÇ süresine göre 900 °C de nitr�rlenen numunelerin katı madde miktarındaki değişimi	50
5.32. Farklı sıcaklıklarda nitrürlenmiş 10 dakika süre ile liÇ edilen katılara ait XRD paterni.....	51
5.33. Sıcaklığa bağlı olarak hegzagonal BN oluşumunda B ₂ O ₃ '�n ısıl bozunumu a) tBN b) 1000 °C c) 1300 °C d) 1600 °C e)2000 °C	53
5.34. BN'de ısıl işlem sıcaklık artışına bağlı olarak oksijen miktarının değişimi.....	54
5.35. 800 °C'de 2 L/dak NH ₃ gaz akış hızında elde edilen 1400 °C'de kalsinasyon ısıl işlemi gören BN XRD paterni	55
5.36. 800 °C'de 2 L/dak NH ₃ gaz akış hızında elde edilen 1400 °C'de kalsinasyon ısıl işlemi gören BN FTIR spektrumu	55
5.37. 900 °C'de 2 L/dak NH ₃ gaz akış hızında elde edilen 1400 °C'de kalsinasyon ısıl işlemi gören BN XRD paterni	56
5.38. 900 °C'de 2 L/dak NH ₃ gaz akış hızında elde edilen 1400 °C'de kalsinasyon ısıl işlemi gören BN FTIR spektrumu	56
5.39. 800 °C'de farklı NH ₃ gaz akış hızlarında üretilen 1400 °C'de kalsinasyon ısıl işlemi gören BN miktarlarının % değişimi	59
5.40. 800 °C'de farklı NH ₃ gaz akış hızlarında elde edilen 1400 °C'de kalsinasyon ısıl işlemi gören BN'e ait XRD paternleri	58
5.41. 900 °C'de farklı NH ₃ gaz akış hızlarında üretilen 1400 °C'de kalsinasyon ısıl işlemi gören BN miktarlarının % değişimi.....	58
5.42. 900 °C'de farklı NH ₃ gaz akış hızlarında elde edilen 1400 °C'de kalsinasyon ısıl işlemi gören BN'e ait XRD paternleri.....	59
5.43. Sıcaklığa bağlı olarak BN kristalizasyon değişimi.....	60

5.44. 800 °C’de 2 L/dk NH ₃ gaz akış hızında üretilen tozların kalsinasyon ve kristalizasyon ısıl işlemi sonucu elde edilen XRD paterni	62
5.45. 800 °C’de 4 L/dk NH ₃ gaz akış hızında üretilen tozların kalsinasyon ve kristalizasyon ısıl işlemi sonucu elde edilen XRD paterni	62
5.46. 800 °C’de 6 L/dk NH ₃ gaz akış hızında üretilen tozların kalsinasyon ve kristalizasyon ısıl işlemi sonucu elde edilen XRD paterni.	63
5.47. 800 °C’de 8 L/dk NH ₃ gaz akış hızında üretilen tozların kalsinasyon ve kristalizasyon ısıl işlemi sonucu elde edilen XRD paterni	63
5.48. 800 °C’de 10 L/dk NH ₃ gaz akış hızında üretilen tozların kalsinasyon ve kristalizasyon ısıl işlemi sonucu elde edilen XRD paterni	64
5.49. 900 °C’de 2 L/dk NH ₃ gaz akış hızında üretilen tozların kalsinasyon ve kristalizasyon ısıl işlemi sonucu elde edilen XRD paterni	64
5.50. 900 °C’de 4 L/dk NH ₃ gaz akış hızında üretilen tozların kalsinasyon ve kristalizasyon ısıl işlemi sonucu elde edilen XRD paterni	65
5.51. 900 °C’de 6 L/dk NH ₃ gaz akış hızında üretilen tozların kalsinasyon ve kristalizasyon ısıl işlemi sonucu elde edilen XRD paterni	65
5.52. 900 °C’de 8 L/dk NH ₃ gaz akış hızında üretilen tozların kalsinasyon ve kristalizasyon ısıl işlemi sonucu elde edilen XRD paterni	66
5.53. 900 °C’de 10 L/dk NH ₃ gaz akış hızında üretilen tozların kalsinasyon ve kristalizasyon ısıl işlemi sonucu elde edilen XRD paterni	66
5.54. Farklı sıcaklık ve aynı nitrüleme hızlarında üretilen tozların ısıl işlem sıcaklığına bağlı olarak L _c değerinin değişimi	67
5.55. Farklı sıcaklık ve aynı nitrüleme hızlarında üretilen tozların ısıl işlem sıcaklığına bağlı olarak L _a değerinin değişimi	69
5.56. Sıcaklığa bağlı olarak BN numunede spesifik yüzey alanı değişimi.....	75
5.57. 800 °C (2 L/dk) da nitrülenen ve 1400 °C de kalsine edilen numuneye ait SEM görüntüsü	75
5.58. 900 °C (2 L/dak) da nitrülenen ve 1400 °C de kalsine edilen numuneye ait SEM görüntüsü	75
5.59. 900 °C (8 L/dk) da nitrülenen ve 1400 °C de kalsine edilen numuneye ait SEM görüntüsü	76

5.60. 800 °C (2 L/dk) da nitrürlenene ve 1400 °C de kalsine edilen numunede h-BN levhalarına ait SEM görüntüsü	76
5.61. 900 °C (8 L/dk) da nitrürlenene ve 1400 °C de kalsine edilen numuneye ait SEM görüntüsü	77
5.62. 800 °C (2 L/dk) da nitrürlenene 1500 °C de ısıı işlem görmüş numuneye ait SEM görüntüsü	77
5.63. 900 °C (2 L/dk) da nitrürlenene 1500 °C de ısıı işlem görmüş numuneye ait SEM görüntüsü	78
5.64. 900 °C (8 L/dk) da nitrürlenene 1500 °C de ısıı işlem görmüş numuneye ait SEM görüntüsü	78
5.65. 800 °C (2 L/dk) da nitrürlenene 1600 °C de ısıı işlem görmüş numuneye ait SEM görüntüsü	79
5.66. 900 °C (2 L/dk) da nitrürlenene 1600 °C de ısıı işlem görmüş numuneye ait SEM görüntüsü	79
5.67. 900 °C (8 L/dk) da nitrürlenene 1600 °C de ısıı işlem görmüş numuneye ait SEM görüntüsü	80
5.68. 800 °C (2 L/dk) da nitrürlenene 1700 °C de ısıı işlem görmüş numuneye ait SEM görüntüsü	80
5.69. 900 °C (2 L/dk) da nitrürlenene 1700 °C de ısıı işlem görmüş numuneye ait SEM görüntüsü	81
5.70. 900 °C (8 L/dk) da nitrürlenene 1700 °C de ısıı işlem görmüş numuneye ait SEM görüntüsü	81
5.71. 1800 °C de argon atmosferinde sinterlenen katkısız BN ürüne ait XRD paterni.....	83
5.72. İtiryum katkılı 1900 °C de argon atmosferinde sinterlenen BN ürünlere ait XRD paterni.....	88
5.73. 1800 °C de sinterlenen katkısız BN numuneye ait mikroyapı görüntüsü.	90
5.74. 1900 °C de sinterlenen katkısız BN numuneye ait mikroyapı görüntüsü	90
5.75. %2 bor oksit katkılı 1900 °C de sinterlenen BN numuneye ait mikroyapı görüntüsü	91
5.76. %4 bor oksit katkılı 1900 °C de sinterlenen BN numuneye ait mikroyapı görüntüsü	91

5.77. %6 bor oksit katkılı 1900 °C de sinterlenen BN numuneye ait mikroyapı görüntüsü	92
5.78. %4 bor oksit katkılı 1900 °C de sinterlenen BN numuneye ait mikroyapı görüntüsü.....	92
5.79. %2 itriyum oksit katkılı 1900 °C de sinterlenen BN numuneye ait mikroyapı görüntüsü.....	93
5.80. %4 itriyum oksit katkılı 1900 °C de sinterlenen BN numuneye ait mikroyapı görüntüsü.....	93
5.81. %6 itriyum oksit katkılı 1900 °C de sinterlenen BN numuneye ait mikroyapı görüntüsü.....	94

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1. Hegzagonal BN'ün fiziksel özellikleri	4
2.2. Kütle hegzagonal BN mekanik özellikleri	5
3.1. h-BN kullanım alanları	20
4.1. Su –bor oksit sisteminde fiziksel sabitler	23
5.1. Borik asidin kimyasal ve fiziksel özellikleri	26
5.2. SIROQUANT yazılımı kullanılarak XRD paternlerinden elde edilen kantitatif analiz sonucu	35
5.3. 900 °C'de 2 L/dak NH ₃ şartlarında üretilen, 10 dak süre ile çözeltiye alma işlemi sonucunda pH değerine bağlı olarak elde edilen katı miktarındaki değişim	47
5.4. Farklı formlarda BN tozlarında L _a ve L _c indeksleri	60
5.5. Farklı sıcaklık ve nitrürleme hızlarında üretilen tozların ısıtılma işlem sıcaklığına bağlı olarak L _c değerinin değişimi.....	67
5.6. Farklı sıcaklık ve nitrürleme hızlarında üretilen tozların ısıtılma işlem sıcaklığına bağlı olarak L _a değerinin değişimi	68
5.7. 800 ve 900 °C de nitürlenen ve 1400 °C de kalsine edilen tozların yüzey alanı değerleri değişimi.....	73
5.8. 900 °C de nitürlenen numunelerin ısıtılma işlem sıcaklığına göre birim ağılıklarının değişimi	74
5.9. 800 ve 900 °C de nitürlenen ve 1400 °C de kalsine edilen tozların ortalama tane boyutları	75
5.10. BN numunelere ait yoğunluk değerleri	84
5.11. BN numunelere ait Vickers sertlik değerleri	86
5.12. BN numunelere ait L _c değerleri	86
5.13. İttriyum oksit katkılı BN numunelere ait yoğunluk değerleri.....	87
5.14. İttriyum oksit katkılı BN numunelere ait Vickers sertlik değerleri	87
5.15. İttriyum oksit katkılı BN numunelerde L _c değerleri	88

1. GİRİŞ

Bor nitrür (BN) üstün kimyasal, elektriksel ve ısıl özelliklerine sahip bir bileşik olup hegzagonal (h-BN), würstitik (w-BN) ve kübik (c-BN) bor nitrür yapılarına rastlanmaktadır. Bor nitrürün kristalin yapısı karbona benzerdir. Bu nedenle hegzagonal bor nitrür genellikle beyaz grafit veya beyaz karbon olarak isimlendirilir [1,2]. Herbir yapının farklı özellikleri vardır. Doğada bulunmayan yapay bir malzeme olan hegzagonal bor nitrür bor ve azotun bir araya getirilmesiyle üretilmektedir. Hekzagonal bor nitrür sıcaklık ve basınç etkisiyle kübik bor nitrüre dönüştürüldüğünde elmas sertliğine benzer özelliklerine sahip olmaktadır [3,4].

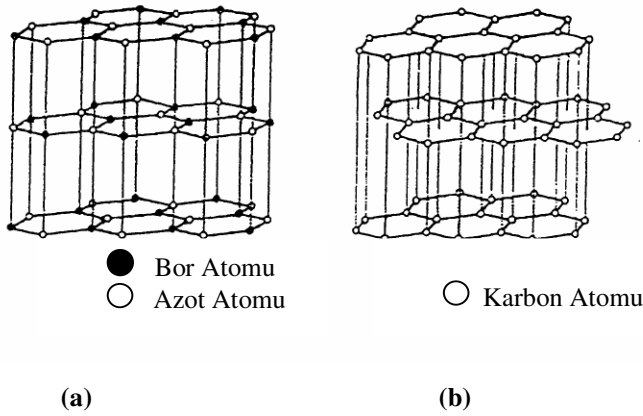
Ülkemiz bor kaynakları göz önüne alındığında rezerv miktarı olarak 2,5 milyon ton olup dünya rezervlerinin % 63'üne sahiptir. Son yıllarda özellikle mühendislik seramiklerinin gelişmesine bağlı olarak sektörde üretim yapan mevcut üreticiler, tamamen dışarıya bağımlı özel bor içeren seramik hammaddeleri ile çalışmaktadırlar. Özellikle bor sektöründe dünya piyasasına hakim olmamıza rağmen, ülkemiz koşullarında işlenmiş bor ürünleri ve türevleri üretilmemektedir. Ülkemiz % 100 B₂O₃ bazında, dünya bor üretiminde ABD'den sonra ikinci sırada yer almaktadır. 2006 yılı verilerine göre öğütülmüş ve kristalin borik asit fiyatı 390 ABD\$/ton + KDV iken işlenerek satılabilir hale getirilen ürünün değeri katlanarak artmaktadır [5,6]. Örneğin yaklaşık 1000 °C de azot ortamında amonyak ile reaksiyonu sonucu elde edilecek hegzagonal yapıda bor nitrür tozunun satış fiyatı kalitesine ve tane büyüklüğüne bağlı olarak 80000-400000 ABD\$/ton arasında değişmektedir [7].

Bu çalışmada, bir çok sektörde kullanılan hegzagonal BN tozunun üretimi, bor oksitin amonyakla nitrürlenmesiyle optimizasyonu ve sinterleme davranışları incelenmiştir.

2. BOR NİTRÜR (BN) GENEL ÖZELLİKLERİ

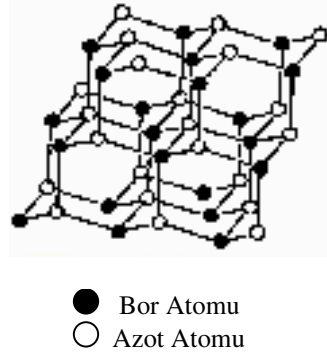
Bor'un (B) molekül ağırlığı 10,811 g/mol olup, 2075 ile 2175 °C arasında ergir. Koyu gri rombohedral kristalleri metalik parlaklığa sahiptir ve yoğunluğu 2,34- 2,55 gr/cm³'tür. Kahve-koyu kahverengi amorf tozların yoğunluğu 2,37- 2,40 gr/cm³'dür. Bor katı yakıt olarak kullanılabilir. Yanma sonucu oluşan enerji karbon için 94 kcal/mol iken bor için 308 kcal/mol'dür. İnce amorf bor tozları oda sıcaklığında okside olur ve ısıya duyarlıdır, özellikle oksitleyici ortamda oksitlenip nem kapmaktadır. İnce tozlar hava ortamında 800 °C'de tutuşur. Azot ile 1200 °C'de karbon ile 1300 °C'de reaksiyona girer. Bor p tipi yarı iletken katkı maddesidir [8-10]. Azot (N), mol ağırlığı 14,007 g/mol'dür, oda sıcaklığında gaz fazında olup -170 °C'de sıvı fazdadır. Periyodik tabloda karbona komşu olan bor ve azot elementleri 1:1 bileşikler oluşturabilir ve bunlar yapay malzemelerdir. BN bileşikleri karbonun polimorfları ile aynı kristal yapıya sahiptir ve özellikleri hangi kristal yapıda olduğuna bağlıdır. Üç tane kristal şekli yaygın olarak bilinmektedir, bunlar:

1- h-BN (α -BN ve γ -BN, Grafit özdeşi): Tabakalı hekzagonal yapıya sahip olup grafitte çok benzer, bu özelliğinden dolayı beyaz grafit olarak adlandırılır. Teorik yoğunluğu 2,27 g/cm³ 'tür [3,11-14]. Şekil 2.1'de h-BN ve grafitin kristal yapıları görülmektedir.



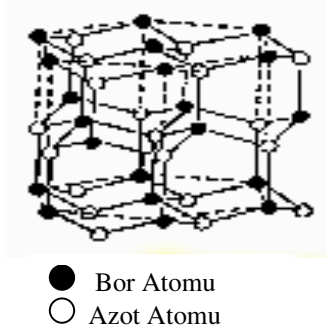
Şekil 2.1. (a) Hekzagonal bor nitrür yapısı, (b) Grafit yapısı [11]

2- c-BN (β - BN): Yüksek basınç ve sıcaklık ortamında oluşan elmas benzeri kübik çinko blend formudur. Teorik yoğunluğu $3,48 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Şekil 2.2'de c-BN'e ait kristal yapısı görülmektedir.



Şekil 2.2. Kübik Bor Nitrür yapısı [11]

3- w-BN (γ -BN): Yüksek yoğunluğa sahip wüstitik formdadır. Teorik yoğunluğu $3,48 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Şekil 2.3'de wüstitik BN'e ait kristal yapısı görülmektedir.



Şekil 2.3. Wüstitik Bor Nitrür yapısı [11]

Tam teşekkül etmiş BN ile grafitin latis parametreleri birbirine çok benzerdir. BN ve grafit için sırasıyla $a_{\text{BN}}=2,504 \text{ \AA}$, $c_{\text{BN}}=6,661 \text{ \AA}$, $a_{\text{G}}=2,456 \text{ \AA}$ ve $c_{\text{G}}=6,696 \text{ \AA}$ 'dır. B-N için bağ uzunluğu $1,446 \text{ \AA}$, C-C bağ uzunluğu ise $1,45 \text{ \AA}$ 'dur. Tabakalar arası mesafe h-BN için $3,33 \text{ \AA}$, grafit için $3,34 \text{ \AA}$ 'dır. h-BN'ün grafitten farkı ise beyaz oluşu ve yüksek elektrik direncidir. Saf ve hatasız h-BN saydamdır, grafit ise siyahtır. BN tozları dokununca ipeksi dokunuş hissettirir. Monolitik BN'ler çok kolay işlenebilir ve toksik değildirler [15-18].

Bir çok özellikleri birarada bulundurması nedeniyle BN kullanımı her geçen gün artmaktadır. Diğer malzemelere göre yoğunluğu çok düşüktür, yüksek

sıcaklık kararlılığı (ergime sıcaklığı 2600 °C normal ergime davranışı göstermez, 2300 °C'de azot atmosferinde süblime olur), kimyasallara karşı dayanım (asitlere ve ergimiş metallere karşı korozyon direnci), ısıl şoklara karşı kararlı oluşunun yanısıra kolay işlenebilirliği, mükemmel elektrik yalıtkanlığı ve yüksek ısıl iletkenlik özelliği bulunmaktadır [7,18].

h-BN'ün atomsal istiflenmesine ait çok sayıda yayın bulunmaktadır [3,11,19-26]. Hekzagonal BN'de halkalar c-ekseni boyunca B ve N atomları birbiri üzerine gelecek şekilde (..AAAA..) dizilmişlerdir, c-BN'de (..ABCABC..), w- BN'de (..ABAB..) şeklinde dizilim vardır. h-BN'de çok güçlü düzlemsel bağlar ve zayıf düzlemlerarası bağların uzaklığından dolayı yüksek anizotropiye sahiptir. Isıl ve elektrik özellikleri a ve c yönlerinde farklıdır (Çizelge 2.1) [12,27-29].

Çizelge 2.1. Hekzagonal BN'ün fiziksel özellikleri [12]

Fiziksel Özellik	a- yönünde	c- yönünde
Isıl İletkenlik (cal/s.cm ² .°C.cm)	0,15 (25- 800 °C)	0,0035 (25 °C) 0,007 (800 °C)
Isıl Genleşme (mm/mm)	5.10 ⁻⁴ (250 °C) 1,1.10 ⁻³ (1100 °C)	4.10 ⁻² (1100 °C)
Elektrik Direnci (Ω.cm)	3.10 ⁷ (1000 °C) 6.10 ³ (1500 °C)	3.10 ⁹ (1000 °C) 3.10 ⁵ (1500 °C)
Dielektrik Sabiti (25°C) (V/mm)	5,12	3,49

Isıl iletkenliği a- yönünde c- yönünden 100 kat daha fazladır, ve a - yönündeki ısıl iletkenliği 0,15 cal/s.cm².°C.cm olup metalik demirle aynı değerdedir. Presle şekillendirilmiş BeO'in ısıl iletkenliği daha düşük olmasına rağmen toksik özellikleri nedeniyle kullanılmamaktadır. BeO'in yerine yönlendirilmiş BN ısıl yalıtkanlık istenen alanlarında kullanılmaya başlamıştır. Bu özelliği kroze olarak kullanımında önemli rol oynar. Isıl yalıtkanlığı 700 °C'nin

üzerinde toksik olan BeO'den daha iyidir [12,18,28,30,31]. Simpson ve arkadaşları [28] yönlendirilmiş pirolitik BN üründe 235 K'de 2,5 W/mK olarak ölçmüşlerdir [28-31]. Ishida ve arkadaşları [29] polybenzoaxazine katkı malzemeli ürettikleri BN üründe ısı iletkenlik değerini 32,5 W/mK değerinde bulmuşlardır.

Tabakalar arası bağlar zayıf olduğundan düzensiz tabakalaşma çok kolay olur. Gelişi güzel birbirine paralel veya dik yönde dizilmesi sonucu oluşan boşluklar kullanım sırasında malzemenin ısı ılık şok direncini artırır. Gözenekli yapı, düşük elastik modülü, yüksek ısı iletkenliği ve ısı ılık genişleme özellikleri nedeniyle sıcak preslenmiş BN'ün ısı ılık şok dayanımı çok iyidir [20,32,33].

BN yüksek sıcaklıklarda yarı iletken hale gelir. Ölçülen ve hesaplanan band aralığı arasında oldukça büyük farklar vardır, ancak 5.2 eV olduğu kabul edilir. Dielektrik sabitesi farklı araştırmacılar tarafından birbirine yakın ama değişik değerlerde verilmiştir [12,16,34].

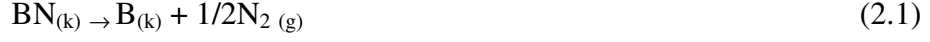
BN Young modülü basma ile ölçüldüğünde a- yönünde ve c-yönünde yine diğer bütün seramiklerden farklı olarak oda sıcaklığında ve yüksek sıcaklıklarda farklıdır (Çizelge 2.2).

Çizelge 2.2. Kütle hegzagonal BN mekanik özellikleri [12, 34]

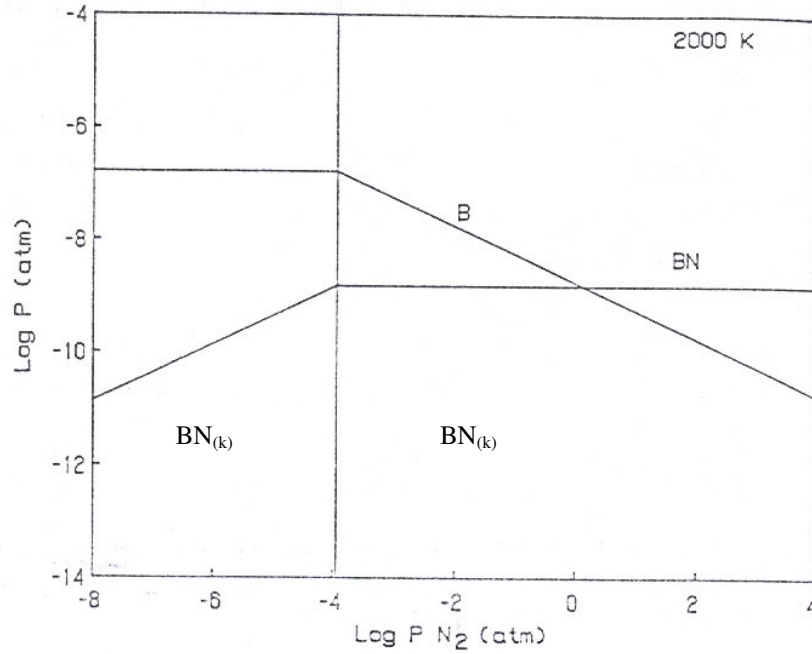
Özellik	Sıcak Pres (HP) (%1,7 B ₂ O ₃ katkılı) BN [34]	Sıcak İzostatik Pres (HIP) (% 0,1 B ₂ O ₃ katkılı) BN [34]	Pirolitik BN [12]
Yoğunluk (g/cm ³)	2,0	2,2	2,0
Eğme Mukavemeti (MPa)	95±70// (25°C) 35±20// (1000°C)	60 (25°C) 45 (1000°C)	105 (25°C)
Young's Modülü (GPa)	72±35// (25°C)	32 (25°C)	21 (25°C)

BN 1000 °C'ye kadar normal atmosferde, 1400 °C'ye kadar ise vakum ortamında, 2000 °C'ye kadar argon atmosferinde, 2400 °C'ye kadar ise azot

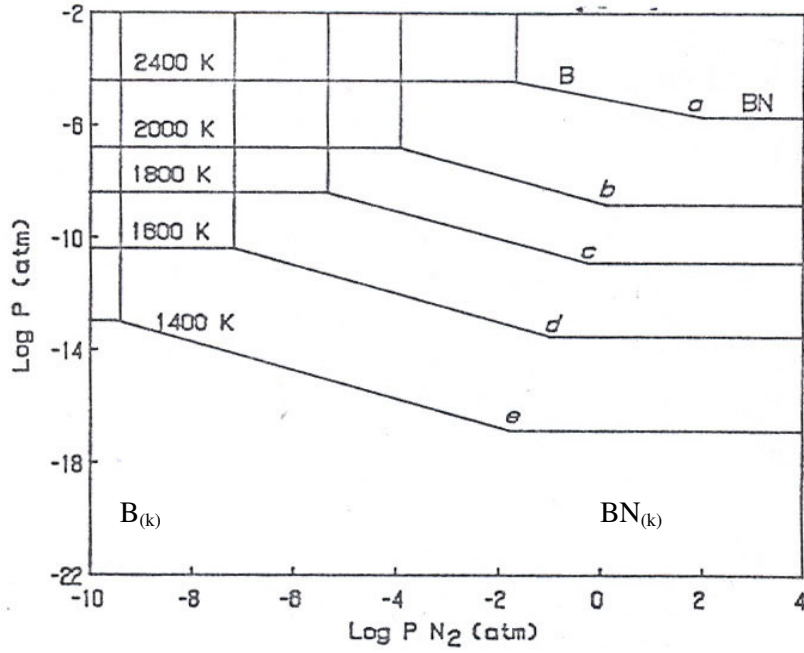
atmosferinde kullanılabilen bir malzemedir [7]. Sing ve arkadaşları [35] BN yapısında B-N bozunma ve buharlaşması için termodinamik hesaplamaları yapmışlar ve hakim reaksiyonlar Eşitlik 2.1, 2.2 ve 2.3’de belirtilmiştir.



Azot basınçlarına bağlı olarak katı B ve katı BN’ün sınırları 2000 K’de B-N sistemine ait buharlaşma diyagramında (Şekil 2.4) görülmektedir. Bu diyagramdan 1 atm üzerindeki azot basınçlarında BN’ün gaz fazının hakim olduğu görülmektedir. Azot basınçları 1 atm altında ise B malzemesinde gaz fazı hakimdir. Azot basıncı 10^{-4} atm civarında gaz fazındaki B doygunluk basıncına ulaşır ve bu değer altında BN’ün gaz fazı ayrışır. Farklı sıcaklıklarda ve azot basınçlarında BN sistemlerinin buharlaşmasına ait kısmi basınç değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi Şekil 2.5’de görülmektedir.

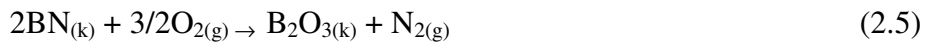


Şekil 2.4. BN_(k) veya B_(k) kısmi azot basıncına bağlı olarak 2000 K’de B_(g) ve BN_(g) kısmi basınç diyagramı [35]

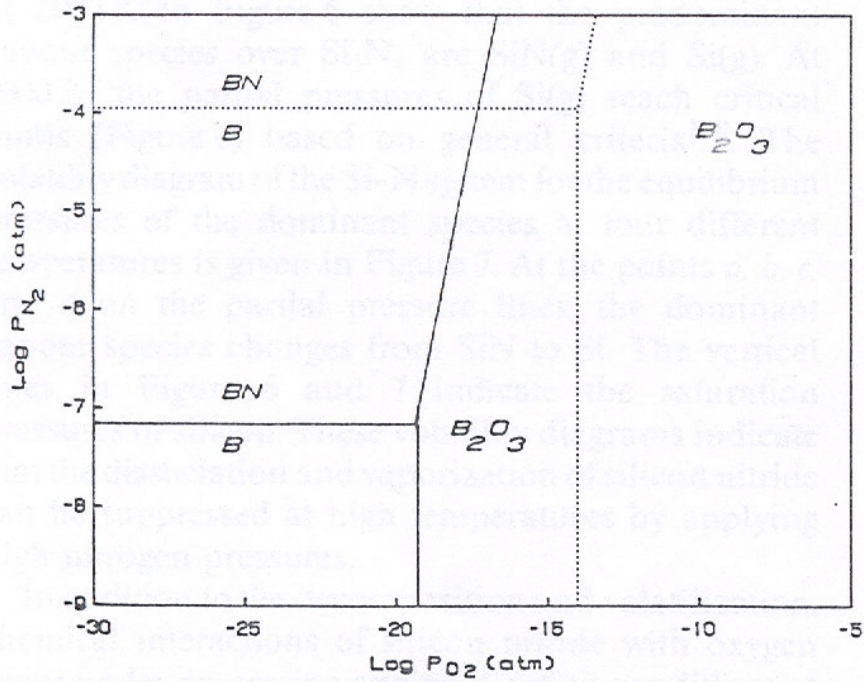


Şekil 2.5. BN_(k) veya B_(k) kısmi azot basıncına bağlı olarak farklı sıcaklıklarda B_(g) ve BN_(g)'e ait kısmi basınç diyagramı [35]

Bor ve BN ün kısmi basınçları 2000 K'ye kadar 10^{-5} atm'den daha düşüktür. 2400 K'de kritik sınırlara ulaşır. Bu nedenle yaklaşık olarak kütle kayıplarının 2400 K'de oluştuğu ifade edilmektedir. Yüksek sıcaklıklarda BN ün kullanımı için diğer bir kriter de oksijen ile reaksiyonudur. Farklı sıcaklıklarda çeşitli katı fazların alanlarını tanımlamak için faz diyagramları kullanılır. 1600 ve 2000 K'de mevcut sıcaklıklar için oluşturulan diyagramla faz alanları belirlenmiştir (Şekil 2.6). BN ve B'un oksijenle reaksiyonları (Eşitlik 2.4 ve 2.5);



olarak düşünülmektedir. B-N-O sisteminde 3 katı faz sabit sıcaklıkta ve basınçta denge halindedir. 2000 K'de BN oksidasyonu ve ayrışması oksijen basıncı $8,7 \times 10^{-15}$ atm.'den düşük olduğunda ve azot basıncı $1,3 \times 10^{-4}$ atm.'den yüksek olduğunda önlenir. BN düşük sıcaklıklarda ve azot basınçlarında kararlıdır. Fakat çok düşük oksijen içeren çevrelerde bu kararlılık bozulabilir. BN ü stabil halde tutabilmek için gerekli oksijen basıncı azotun basıncına bağlıdır.



Şekil 2.6. B-N-O sisteminde kısmi azot ve oksijen basıncında 1600 K'de (koyu çizgili) 2000 K'de (kesik çizgili) faz diyagramı [35]

Lawrenko ve Alexev'in [36] yüksek sıcaklıkta BN oksidasyon davranışını inceledikleri çalışmada, pirolitik BN'ün 600- 800 °C'de herhangi bir ağırlık değişimi olmadığını, 900 °C'de oksidasyonun başladığını ve önemsiz miktarda (0,15 mg/cm²) olduğunu gözlemlemişlerdir. Sıcaklık aralığı 1100- 1200 °C aralığında incelediklerinde ağırlık değişiminin devam ettiği 1200 °C'de az miktarda (4,8 mg/cm²) ölçmüşlerdir. Hegzagonal BN'de 800 °C'ye kadar oksidasyona rastlanmamış, 800- 1200 °C'de aralığında incelendiğinde oksidasyonun 950 °C'de önemsiz miktarda (0,5 mg/cm²) olduğu gözlenmiştir. 1000°C ve üzerinde oksidasyonun başladığı ağırlık artışlarından tespit edilmiştir. Würstetik BN de 600- 1200 °C'de 740 torr hava basıncında incelendiğinde 800°C'ye kadar herhangi bir oksidasyon gözlenmeyip, 900 °C'de oksidasyonun başladığı görülmüştür. 900 ve 1000 °C'de würstetik BN % ağırlık değişimi kinetik eğrilerin parabolik olarak tanımlandığı ve oksidasyon hızlarının $5,83 \times 10^{-10}$ ve $10,0 \times 10^{-10}$ g²/cm²/s olduğu tespit edilmiştir. Würstetik BN de 1100 °C'de 30 dakikalık bir oksidasyon sonucu ağırlığının değiştiği sonraki sürelerde ise

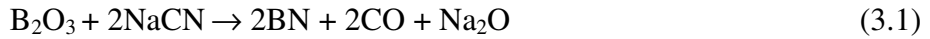
ağırlığının değişmediği tespit edilmiştir. Oksidasyon sıcaklığı 1200 °C'ye çıkartıldığında, 40 dakika sonunda lineer ağırlık kayıpları başlamıştır. Mevcut gazların ortamında basınç 1×10^{-2} torr olduğunda BN oksidasyonu yalnızca 1200 °C'de başlar. 900 °C'de oksidasyona uğramış wüstitik BN ün üzerindeki kabuk ayrılarak incelenmiş yeşilimsi kahve ve çift tabakadan oluştuğu gözlenmiştir. Okside olmuş tanelerin (agrega) grafitimsi hegzagonal BN e sıkıca bağlı ince taneli B_2O_3 le beraber olduğu ileri sürülmüştür. 1000 °C'de okside olmuş numune tipik B_2O_3 film tabakası ile kaplıdır. B_2O_3 eriyebilirlik, sıvı halde düşük vizkosite, buharlaşabilirlik, numuneye kuvvetli yapışması ve diğer özellikleri ile tanımlanabilir. Relatif düşük vizkosite ve eriyebilirliğe sahip B_2O_3 , pirolitik BN numune üzerinde tekdüze olmayan bir şekilde oluşur. Düşük vizkositeli oksit tabakası oluşumu oksijen ve gaz reaksiyon üzerinde herikisi birden difüzyon süreçlerini kolaylaştırması ile gerçekleşir. B_2O_3 buharlaşması 1200 °C civarındadır. Pirolitik BN numunesi yüzeyinden B_2O_3 buharlaşması daha kolaydır. Pirolitik BN de oksidasyon davranışındaki farklılık (ağırlık kaybı veya artması) B_2O_3 in buharlaşması ve numunenin gözenek yapısına bağlıdır. Wüstitik BN deki ağırlık artması veya azalması 1200 °C'deki B_2O_3 oluşum oranı ve buharlaşma hızlarına bağlıdır. B_2O_3 buharlaşma hızı 1300°C ve üzerindeki sıcaklıklarda hızla artar, 1450 °C'de ise oksidasyon tamamen gaz fazında ilerler ve 1300 °C'de buharlaşma hızından daha yüksek hızlarda oksidasyona uğrar. Oksidasyon esnasında sürecin gereği parabolik veya parolineer olarak difüzyona uğrayan pirolitik BN den (NO_2) gazı açığa çıkmaktadır. 1300 °C ve daha yüksek sıcaklıklarda oksidasyon ortamında BN esaslı malzemenin kullanım sınırları B_2O_3 in buharlaşmasına ait fizikokimyasal özelliklerden etkilenir [36].

BN kimyasal olarak inert bir malzemedir. Ergimiş metallerin birçoğu BN'ü ıslatmaz ve etkilemez. Asitlerin birçoğuna, ergimiş asidik metal tuzlarına karşı da dayanıklıdır. Ancak uzun süre ergimiş alkalilere, boridlere ve su bazı alkalili çözeltilere maruz bırakılırlarsa yavaşça etkilenirler [30,37].

3. BN ÜRETİM YÖNTEMLERİ VE KULLANIM ALANLARI

3.1 h-BN Toz Üretim Yöntemleri

BN ilk kez 19. yüzyılın ortalarında (1842 yılında) Balmain tarafından bor oksitin NaCN ile ısıtılması sonucu Eşitlik 3.1'deki reaksiyonla elde edilmesine rağmen 20. yüzyılın ortalarında (1950) sıcak preslenmiş h-BN üretilene kadar laboratuvar malzemesi olmaktan ileri gidememiştir.

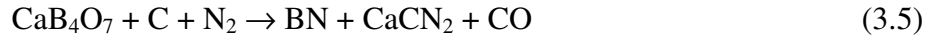


BN ürünler ticari olarak US Carborondum firması tarafından 1950 yılında üretildi [7].1950'den sonra çok sayıda araştırmacı BN üretimi konusunda çalışmıştır. BN toz üretim yöntemlerinden bazıları aşağıda kısaca açıklanacaktır.

Direk redüksiyon ve azotlama ile BN üretilebilir. Bor, bor oksit, boraks, üleksit başlangıç hammaddesidir. Bor metalinin doğrudan azotla reaksiyonu sonucu BN (Eşitlik 3.2) üretilebilir. Bor metalinin pahalı olması ve yüksek sıcaklıklarda dahi homojen nitrürlemenin sağlanamaması nedeniyle uygulamalar sınırlı kalmıştır [18,38]. Boraksın ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) direkt redüksiyonu ile de BN üretilebileceği Eşitlik 3.3'de belirtilmiştir [39].

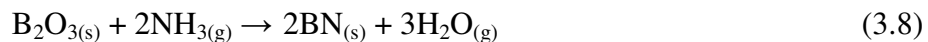
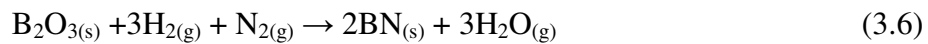


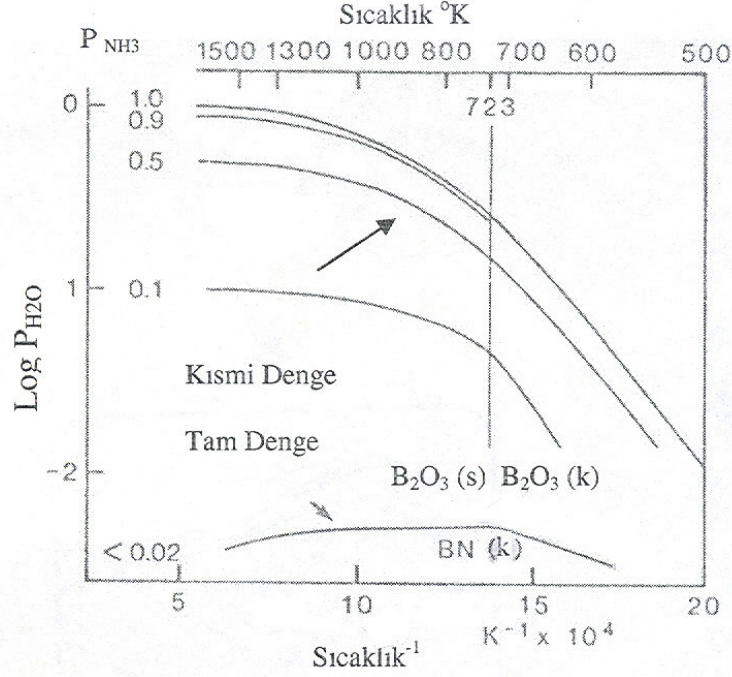
Karbotermal redüksiyon ile BN üretimi yapılabilmektedir. Bor oksitin aktive edilmiş karbonla karıştırılmış tozlarının preslenmesi sonucu elde edilen peletler azot atmosferi altında tutularak (Eşitlik 3.4) BN üretilmektedir. Asitle yıkama işleminden sonra kül ve aktive edilmiş karbon uzaklaştırılır. Karbotermal redüksiyon ile BN üretiminde, BN fazının yanında B_4C , BN-C, BN-O ve kalıntı B_2O_3 gibi safsızlıklarla bulunmaktadır [40-44]. Üleksit (CaB_4O_7)'inde karbotermal redüksiyon ile BN üretmekte kullanılabileceği belirtilmektedir (Eşitlik 3.5) [39].



Bor bileşiklerinin (B_2O_3 , BCl_3 gibi) **amonyak ile reaksiyonu sonucunda BN** elde edilmiştir. Üretim sırasında kullanılan dolgu malzemesi asitle yıkama ile giderildikten sonra koruyucu atmosfer altında yapılan ısıl işlem ile h-BN üretilmiştir [34,37-39,45-49].

B_2O_3 'in moleküler azot ve hidrojenle reaksiyonu sonucunda BN elde edilebilir. Bu reaksiyonun standart serbest enerjisi pozitifdir (Eşitlik 3.6). Azotlama reaksiyonunun olabilmesi için suyun kısmi basıncının 5×10^{-3} atmosferden daha düşük olması istenir. Bunun yerine hidrojen ve azotun amonyaktan ayrışarak azotlama sistemini oluşturması tercih edilir (Eşitlik 3.7). Bu durumda B_2O_3 'in elementlerden değilde NH_3 ile birleştirilmesi görüşü ağırlık kazanmış ve bu reaksiyonun serbest enerjisi 25°C 'de $+88,3 \text{ KJ/mol}$, 1000°C de $-40,2 \text{ KJ/mol}$ olduğu bulunmuştur (Eşitlik 3.8). Amonyak 181°C 'nin üzerinde pozitif enerjiye sahiptir ve ayrışmaya meyillidir. Kapalı sistemlerde Eşitlik 3.7 ve 3.8. reaksiyonlarının birlikte tamamlandığı farzedilir. 400°C 'nin üzerinde P_{NH_3} buhar basıncı $0,002$ atmosferden daha küçük olur ve suyun denge basıncı $0,003-0,005$ atmosferden daha küçüktür. Şekil 3.1 hesaplanmış suyun denge basıncını ve kararlı faz bölgelerini gösterir. NH_3 ayrışma hızı B_2O_3 'in BN'e dönüşme hızından önemli derecede daha düşüktür. Bu nedenle sadece Eşitlik 3.8'deki nitrürleme reaksiyonu dengeye ulaştığı ve amonyağın başlangıç basıncının gazın bileşimiyle sabitlendiği farz edilir. Hesaplanan nihai kısmi denge basınçları, tam denge için daha önce hesaplanandan daha yüksek su basınç seviyesinin tolere edilebileceğini gösterir. Su basıncı 527°C 'de NH_3 ayrışması olmaksızın $0,0053$ 'den $0,390$ atmosfere yükselir. Şekil 3.1'de görüleceği gibi, $0,1$ atmosfer NH_3 basıncında ki bu %82 oranında ayrışmayı temsil eder, mümkün olan en büyük su basıncı değerinin hala üstündedir [50].

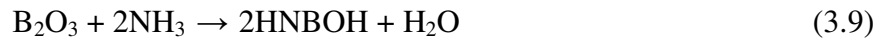




Şekil 3.1. BN oluşum diyagramı [50]

Bu yöntemle bor oksitten BN oluşum sürecinin tüm literatürlere göre karmaşık olduğu ve çeşitli adımlar içerdiği belirtilmektedir. Bunlardan en iyi tanımlananı Hubacek ve arkadaşları tarafından yapılmıştır [49,51]. Eşitlik 3.8'deki basit reaksiyonun adımları sıralanırsa;

- 1) Bor oksitin yüzeyi amonyak tarafından 1:2 molar oranında sarılır (Şekil 2.3).
- 2) Daha sonra $B_2O_3 + 2NH_3$ arasında yeni bağ oluşur ve monomer fazı şekillenmeye başlar. (Eşitlik 3.9, Şekil 3.2):



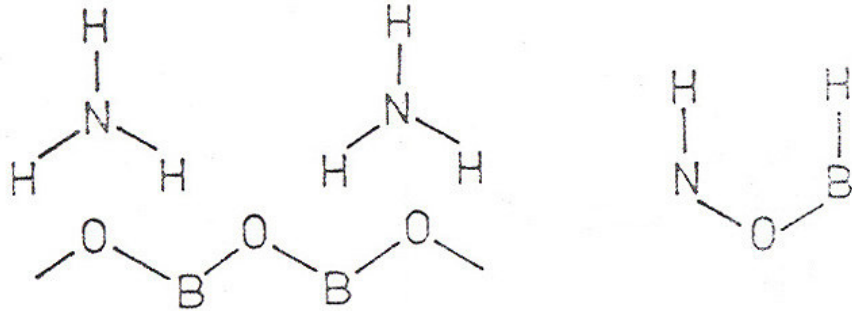
- 3) Hızlı şekilde HNBOH monomeri trimere dönüşerek stabil hale gelir. Bu azot ve bordan oluşan hegzagonal şekil BN tek tabakasının öncüsüdür (Şekil 3.3.). Bor'a OH^{-1} azota da H^{+1} bağlıdır. Bu trimer oksitten BN'e dönüşümü temsil eder. Başka bir deyişle BN'ün kristalinin çekirdeğidir. Bu yapının gelişmesi H köprülerinin

stabilizasyonuna bağlıdır ki, böylece $(\text{NH})_3(\text{BOH})_3$ bileşiği reaksiyona girmemiş B_2O_3 ile bağlanır.

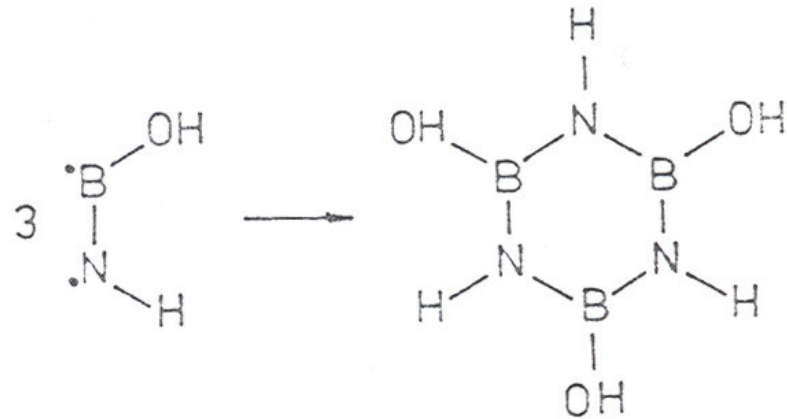
- 4) H ve OH radikalleri ile sınırlanan düzlemsel BN ağının büyümesi trimerik hegzagonal çekirdeklerin kendini çevreleyen diğer monomerlerle reaksiyona girmesiyle ilerler. Örneğin, hegzagonal simetrisinin ideal durumu için diğer 9 monomer trimere yaklaşır ve Eşitlik 3.10'a göre uçtaki radikallerle reaksiyona girer, su açığa çıkar (Şekil 3.4).



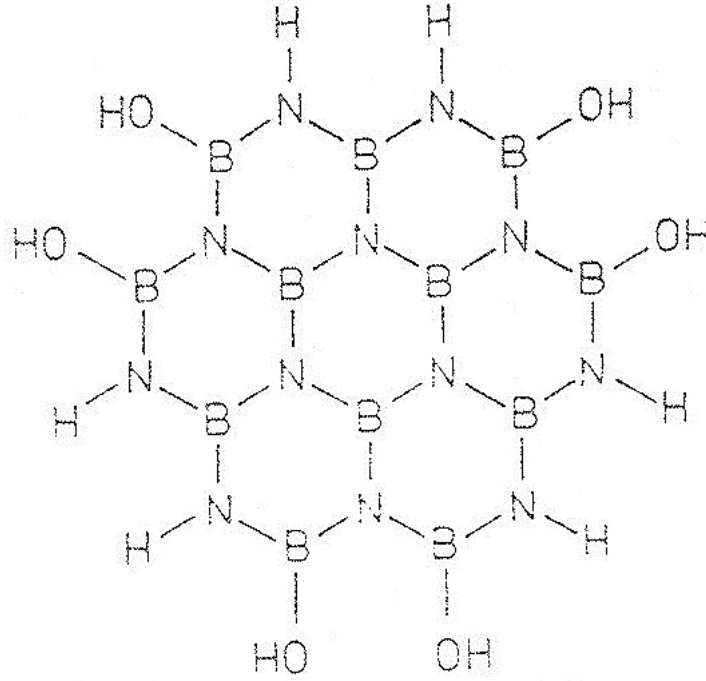
- 5) Büyük moleküllü ağın gelişimi sürer. Polimerizasyon süreci, amonyak beslemesindeki kesinti, sıcaklık düşüşü veya bor oksitin sürecin ilerlemesini engelleyecek şekilde kirlenmesiyle durabilir.



Şekil 3.2. B_2O_3 yüzeyinde NH_3 absorpsiyonu [51]

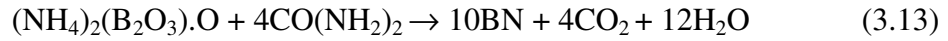
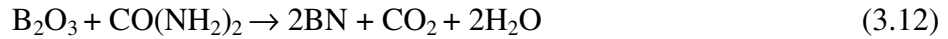
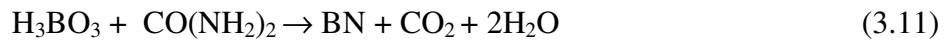


Şekil 3.3. Monomer birimleri ve trimer BN çekirdek oluşumu [51]



Şekil 3.4. BN makromolekülleri içinde trimer çekirdeklerin büyümesi [51]

Azot içeren bileşiklerin (dicydiamid, üre, borazilamin ve melamin gibi) **bor oksit veya oksijen içeren borlu bileşiklerle reaksiyona girmesi sonucu BN** üretilmektedir (Eşitlik 3.11, 3.12 ve 3.13) [4,12,17,45,52-55]. Elde edilen ürünün yüksek oranda oksijen içerdiği ifade edilmektedir.



Gao ve Li [56] analitik saflıkta tri kalsiyum fosfatı $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ etanol ile 8 saat öğüterek ve amonyum bborat hidratı $(\text{NH}_4\text{HB}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ oda sıcaklığında öğütülen tri kalsiyum fosfat ile karıştırarak, amonyak atmosferinde 1000 mL/dak akış hızında 900 °C'de 8 saat süreli ısıtma işlemi ile BN elde etmişlerdir. Elde ettikleri ham BN ürüne asitle yıkama işlemi yapmışlar ve malzemeyi farklı sıcaklıklarda azot atmosferinde ısıtma işlemine tabi tutarak h-BN tozu üretmişler.

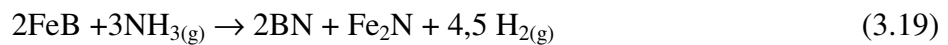
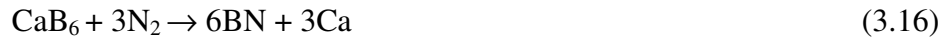
Shi ve ark. [57], amorf bor tozunu, NaN_3 ile otoklavda 6,2 MPa basınçta ve 550 °C'de 8 saat süre ile bekletilip oda sıcaklığına soğutulması ile Eşitlik 3.14'deki reaksiyonun oluştuğunu belirterek 50 x 600 nm boyutunda nanokristalin BN tozu elde etmişler.



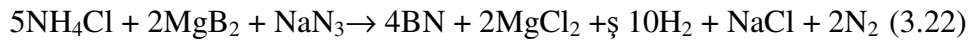
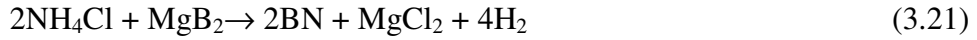
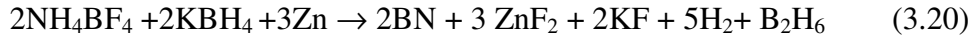
Chen ve ark. [58] oda sıcaklığında küresel BN tozunun tüm işlemleri argon atmosferi altında gerçekleştirilerek, 0,02 mol NaNH_2 ve 0,02 mol BBr_3 ile oda sıcaklığında reaksiyonla ham BN üretilebileceğini (Eşitlik 3.15), elde edilen ürünün distile su ve etanolla yıkanarak safsızlıkları giderilerek saf BN üretilebileceğini belirtmektedirler.



Alkali element içeren sistemlerden BN eldesi, 1500 °C'nin üzerinde, kalsiyum hegzaboridin azotla, bor oksitin kalsiyum ve azotla, bor oksitin kalsiyum hegzaborit ve azotla, FeB'ün amonyakla reaksiyonu sonucu BN üretilmektedir (Eşitlik 3.16, 3.17, 3.18 ve 3.19). Reaksiyon ürünleri yıkanarak safsızlıklar uzaklaştırılır. Başlangıç malzemelerinden gelen kalıntıların çözünebilir trimetal hidroksit ve FeB_{49} gibi safsızlıklarının uzaklaştırılması zordur [59, 60]. Metal boritlerden BN sentezinde, Warner ve Fray [60], FeB reaksiyona sokularak amorf BN tozu üretmişlerdir (Eşitlik 3.19). BN le beraber FeN lerde oluşabilmektedir. Fe ve FeN fazları asit çözeltileri ile yıkayarak h-BN elde edildiği, içinde çok az miktarda safsızlık olarak mevcut olduğu belirtilmektedir.



Amonyumlu bileşikler kullanılarak Xu ve ark. [61] NH_4BF_4 ve KBH_4 'ü çinko tozlarının co-pirolizi sonucu 600 °C'de içi boş küresel BN tozları üretmişlerdir (Eşitlik 3.20). Shi ve ark. [62] tarafından NH_4Cl , MgB_2 ve NaN_3 ile otoklavda 550 °C'de 8 saat bekletilip oda sıcaklığına soğutulması ile BN üretildiği (Eşitlik 3.21 ve 3.22), elde edilen ürünün etanol ve saf su ile saflaştırıldığı ifade edilmektedir.

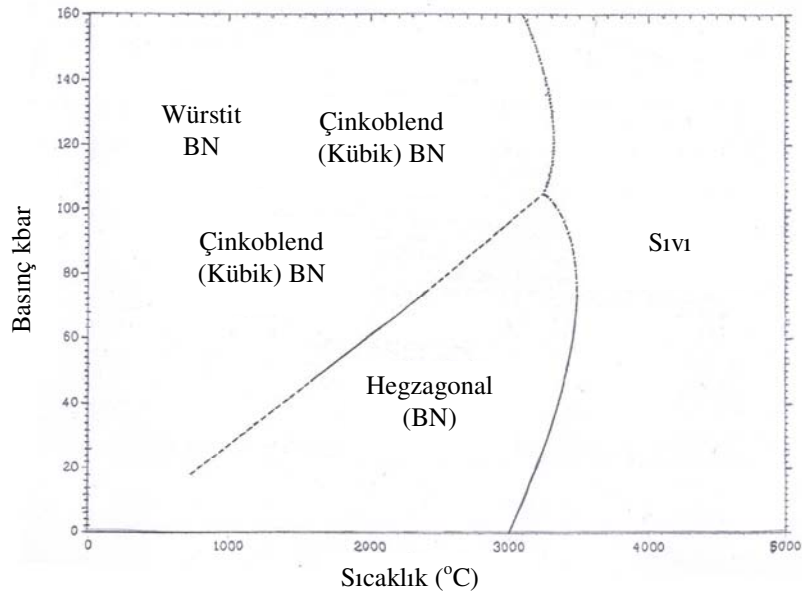


3.2. BN Ürünlerin Üretimi

Ticari BN ürünler basınçsız sinterleme, sıcak presleme (HP), sıcak izostatik presleme (HIP) ile, ince filmler ise kimyasal buhar fazında çöktürme (CVD) tekniği ile üretilmektedir.

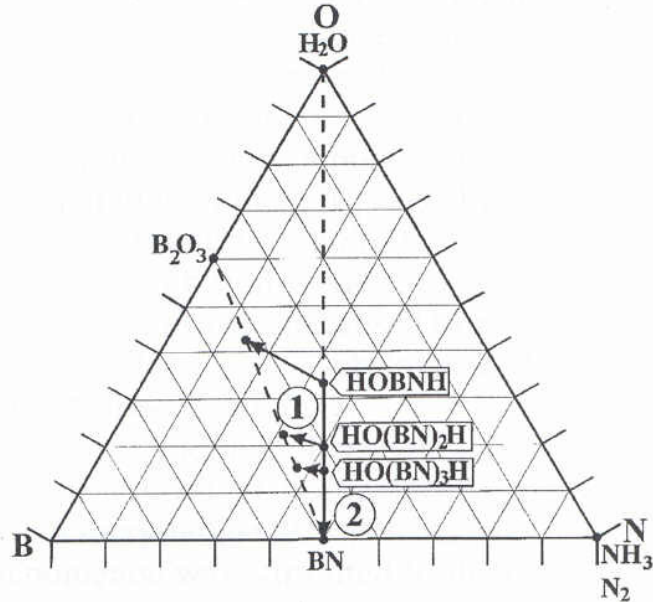
BN seramikleri diğer mühendislik seramikleri gibi yoğunlaştırılmamaktadır. Wentorf [63] 1957 yılında basınç ve sıcaklık değişkenlerini kullanarak teknoloji olanaklarının o yıllarda kısıtlı olması, yüksek sıcaklık ve basınç değerlerine ulaşamaması nedeni ile kısmi olarak yoğunlaştırıp BN üretimi gerçekleştirebilmiştir. 1960' lı yıllarda ise General Elektrik Firması tarafından c-BN üretilmiştir [31].

Bundy ve ark. [64] 115 kbar basınçta ve 1727 °C'de %2,5 B_2O_3 içerikli h-BN tozunun yoğunlaşabilmesi için gerekli şartları incelemişlerdir. Basınç ve sıcaklığa bağlı olarak üretilen tozların ürünlere dönüştürülmesi sırasında oluşan fazların dönüşümlerini Şekil 3.5'de görülen BN faz diyagramını kullanmışlardır. Moore pirolitik BN tozunu sıcak preste 2350 °C'de 1000 kg/cm^2 basınçla sinterlemiş ve elde edilen ürün 2,0- 2,2 g/cm^3 yoğunluğa sahip olduğunu tespit etmiştir [65]. Solozhenko ve ark. [66] benzer diyagramı adapte edilmiş psedo Debye (APD) modeli kullanarak yüksek sıcaklık bölgelerinde BN polimorflarına ait yeni deneysel dataları kullanarak daha hassas BN polimorflarına ait denge diyagramını oluşturmuşlardır.



Şekil 3.5. Basınç ve sıcaklığa bağlı olarak BN faz değişimi [64]

Hubacek ve ark. [49] BN seramiklerin sinterlenebilirliğini incelemişler ve B-N-O faz diyagramında (Şekil 3.6) başlangıç malzemesine bağlı olarak 1 yönünde yani basınçsız sinterleme (B_2O_3 katkılı sinterleme bölgesi), 2 yönünde ise sıcak pres (HP) (katkısız sinterleme) ile gerçekleştirilebileceğini belirtmişlerdir.



Şekil 3.6. B-N-O faz diyagramı, (1) basınçsız sinterleme (2) sıcak presleme [49]

Basıncısız sinterlemede, Karl araştırma grubu [67] çalışmalarında ağırlıkça %95 BN, %5 bor oksit ve oksijen içerikli BN tozu pulverize tozlardan şekillendirilerek 1400 °C'de oksidan olmayan atmosferde yoğunluğu 1,10 ile 1,8 g/cm³ yoğunlukta sinterlemişlerdir. Ön şekillendirilmiş tozun 1900 °C'de azot atmosferinde 1,5 saat sinterlenmesi sonucu son derece düşük yoğunluğa (teorik yoğunluğun %56'sı) sahip gözenekli malzeme elde edilmektedir, bunun için magnezyum gibi katalist ilaveleri gereklidir. Katalist ilaveleri Fe- Al ve Ag -Cd alaşımları su, üre, borik asit, amonyum florit ve silisyum sinterlemede etkili olmaktadır [68].

Sıcak presleme ile daha yüksek yoğunluklar elde edilir. En iyi sonuçlar 1900-2100 °C arasında 25-30 MPa basınçlarda elde edilmektedir. %2-10 B₂O₃ mevcut ise 1900 °C'de 25 MPa'da 30 dakika sinterlenmesi ile yoğunluk %80'e yükseltilebilir. Bu nedenle B₂O₃ ilavesi gereksizdir. Çünkü başlangıç tozunda kalıntı olarak bulunmaktadır. B₂O₃, BN kristal yapısını değiştiremez ve sinterleme sıcaklığında sıvılaştığı için tanelerin kaymasını artırır [69]. Steele ve Engel [70] %2-9 B₂O₃ içerikli numuneleri sıcak pres ile 207 MPa basınçta 2000 °C 'de sinterleyerek 1,92-2 g/cm³ yoğunlukta ürünler elde etmişlerdir. Miyazaki ve ark. [71] 200 MPa basınçta 2000 °C sıcaklıkta BN ürün sinterlemişleridir. Sinterlenen ürünün 1,60 g/cm³ yoğunlukta, 41 MPa eğme dayanımına sahip olduğunu tespit etmişlerdir. Hagio ve ark. [72] aktive edilmiş BN tozlarını 200 MPa basınçta 2000 °C sıcaklıkta sinterlemiş ve 1,64 g/cm³ yoğunlukta BN ürün elde etmişlerdir. Hagio ve Yoshida [73] kalıntı bor oksit içerikli h-BN numunesini farklı sıcaklıklarda sinterleyerek kristalizasyon davranışlarını incelemişlerdir. Kalıntı bor oksit 450 °C'de düşük ergime noktasına sahip bir malzemedir ve 1000 °C'de ulaştığında h-BN yapısından uzaklaşarak BN oranının artmasına ve sinterlemeye yardımcı olur. Daha yoğun yapılar için toprak alkali elementler veya CaCO₃ gibi toprak alkali bileşikler ilave edilebilmektedir [55]. Hubacek ve Ueki [74] aktive edilmiş bakırı h-BN tozları ile 30 MPa basınçta 1950 °C sıcaklıkta sinterleme gerçekleştirerek yönlenme ve tane büyümelerini araştırmışlardır. Trice ve Halloran [75] h-BN içine Y₂O₃, SiO₂, Al₂O₃ ilavesi ile 25 MPa basınçta 1740 °C sıcaklıkta sinterlemişlerdir. Maya ve ark. [76] triklorobarazin ve asetilen karışımı bağlayıcıyı AlCl₃ ile 100 °C'de birleştirip bağlayıcı oluşturarak 800 °C'de

27,6 MPa basınçta 1,84 g/cm³ yoğunluğa ulaşabilmişlerdir. AlN ve TiB₂ kullanımı ile yoğunlaşma oranları artırılabilir. Saf ve çok iyi kristalleşmiş BN tozu kullanılırsa düşük yoğunluklar elde edilir. Sonuçta elde edilen ürün son derece anizotropiktir [77]. Choi ve ark. [78] h-BN de B₂O₃ in BN kristallenmesine etkileri ve c-BN oluşumunu 4-5 GPa basınçta AlN katalist kullanarak 1300-1450 °C aralığında incelemiş ve katkısız ürüne göre bor oksit katkılı ürünün daha iyi kristallendiğini belirtmişlerdir.

HIP ile BN eldesinde, BN tozun ön şekillendirme işleminden geçtikten sonra yüksek basınç altında 1400 ile 1700 °C arasında preslenmesi ile elde edilmektedir. Uygulanan yüksek basınçtan dolayı katkı malzemesi olan B₂O₃ miktarı azaltılabilir. Sıcak presleme ile karşılaştırıldığında tek farkı kullanılan B₂O₃ miktarıdır. B₂O₃'in BN tanelerini mükemmel bir şekilde bağlanmasından dolayı çok yüksek olan oda sıcaklığındaki mukavemet, B₂O₃'in ergime sıcaklığı olan 460 °C'nin üzerinde çok hızlı bir şekilde düştüğü ve ayrıca, bu mukavemet değerleri de tanelerin oryantasyonuna bağlı olduğu belirtilmektedir [67,69]. Choi ve ark. [78] farklı BN tozları kullanarak c-BN sentezinde h-BN kristallenmesi ve B₂O₃ etkilerini 4-5 GPa basınçta 1350-1450 °C sıcaklıkta tanımlamaya çalışmışlardır. B₂O₃'in c-BN oluşumunda etkili olduğunu belirtmektedirler.

BN ince filmler kimyasal buhar fazında çöktürme (Chemical Vapour Deposition (CVD) yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Bu konuda çok sayıda çalışma vardır [12,45,46,79-82].

Kübik BN (c-BN) talaşlı imalat sektöründe elmas yerine kullanılması düşünüülerek borazin ticari isimle üretilmiştir. İlk üretimi 1960'lı yıllarda olmasına rağmen günümüze kadar üzerinde pek çok çalışma yapılmıştır, halen çalışmalar devam etmektedir [84-86].

3.3. Kullanım Alanları

BN'ün tüm ürünleri çok değişik alanlarda kullanılmaktadır. h-BN yüksek sıcaklıklardaki refrakterliği, yapışmama özelliği, kimyasal inertlik, yüksek ısı iletkenliği, mükemmel ısıl şok direnci, elektrik iletmemesi, kolay işlenebilmesi, yağlayıcılık özellikleri nedeni ile çok geniş alanda toz ve ürün olarak

kullanılmaktadır [12,18,31,34,87-90]. Çizelge 3.1’de kullanıma neden olan özellikleri ve kullanım yerleri görülmektedir.

Çizelge 3.1. h-BN kullanım alanları [34]

Kullanım Alanları	İstenen Özellik (*)					
	R	T	E	K	Y	İ
Yüksek sıcaklık aksamalarında katı yağlayıcı	+					
Cam ve metal kalıpları için kalıp yağlayıcı	+			+	+	
Aktif dolgu malzemesi, bağlayıcı ve plastikleştirici	+	+	+	+	+	
Yüksek sıcaklık gresleri ve yağ katkısı				+	+	
Yüksek basınçları iletici ilave	+			+	+	
Metal üzerine kaplama ve buharlaştırıcı ünite	+			+		
Grafit sıcak pres kalıplarında kaplama	+			+	+	
Isıtıcı elemanlarda yalıtkan ortam	+		+	+		
Diğer bor içerikli ürünlerde bor kaynağı	+					
BN (Sıcak Pres (HP) Ürün)						
Metal ve cam eritiş krozesi	+	+		+		+
Sürekli kalıplamada break ring elemanı	+			+	+	+
Yüksek sıcaklık elektrik fırınları ekipmanı	+	+	+	+		+
Magnetohidrodinamik aletlerde yapısal ünite	+		+	+		+
Radar anten ve camlarında dielektrik parça			+			+
Yüksek ve düşük frekans cihazlarında yalıtkan	+		+			+
Plazma jet fırınları, iyon motorlarında yalıtkan	+		+			+
Numune tutucu, kalıp altlığı, ısı elemanları ve taransistör devre		+	+			+
Sıvı metaller için pompa ekipmanları, boru ve nozzle	+			+		+
Isılçiftler için koruyucu tüp ve yalıtkan eleman	+	+	+	+		+
Otomatik kalıplama elemanlarında koruyucu ekipman	+		+	+		+
Yarı iletkenler için bor	+					+
B ₆ O veya B _{6,6} C gibi seramiklerde sıcak preslemede kalıp	+	+		+	+	+
Nükleer reaktörlerde nötron absorblayıcı	+	+		+		+

(*) R: Yüksek sıcaklık refrakterliği, T: Isıl iletkenlik, E: Elektriksel özellik, K:Kimyasal direnç, ıslatmama, Y: Yağlayıcılık, İ: İşlenebilirlik

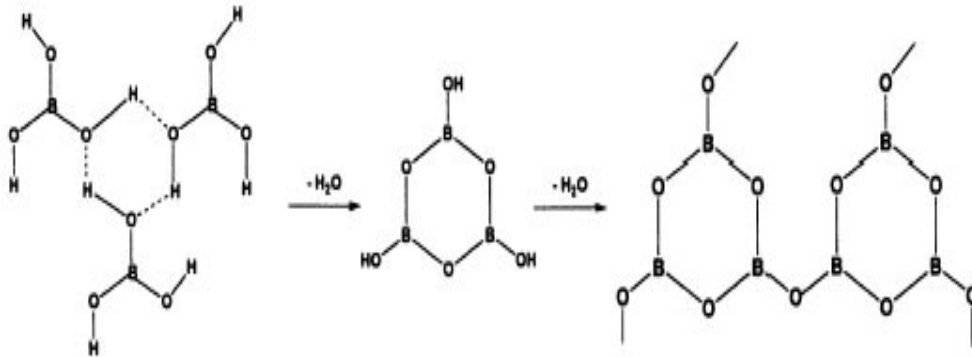
4. BORİK ASİT VE BOR OKSİT

Borik asit (H_3BO_3), pek çok bor bileşiğinin hidrolizinin son ürünüdür ve genellikle boraksın sulu çözeltisinin asitlendirilmesiyle üretilir [8,91]. Mineral adı sasolit olup, yoğunluğu $1,48 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Küçük özbiçimli, beyaz ve yağlı parlak görünümlü kristaller şeklindedir. Endüstride genellikle yapay borik asit kolemanitten elde edilir [92].

Borik asitin susuzlaştırma işlemi Eşitlik 4.1 ve 4.2'de görülen iki basamaklı reaksiyonla gerçekleşmektedir.

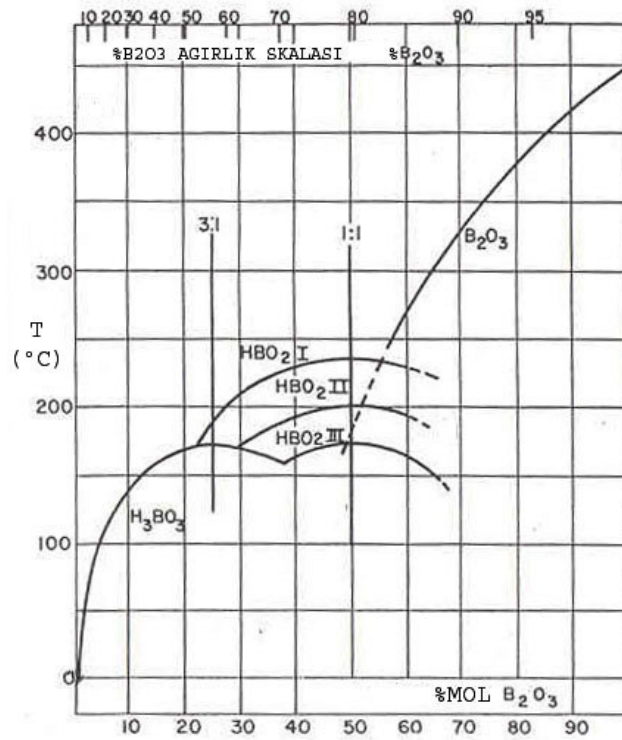


H_3BO_3 kristal yapısı düzlemsel sıralı BO_3 'lerin asimetrik H bağlarıyla bağlanmasından oluşur. Borik asit ısıtılmaya başlayınca su uzaklaşır. Halka şeklinde B ve O bağları oluşur ve bora OH bağlanarak HBO_2 (metaborik asit) yapısı meydana gelir. HBO_2 polimorfik yapıya sahiptir. Isıtmaya devam edilecek olursa bora bağlanan OH^- ları uzaklaşır, tamamıyla susuzlaşmış B_2O_3 yapısı Şekil 4.1'de görüldüğü gibi oluşur [93-95].



Şekil 4.1. Borik asidin susuzlaştırma işleminde moleküler değişimin şematik gösterimi

Borik asit 130 °C'ye kadar ısıtıldığında kristalin HBO₂(III) ve dönüşümü tamamlanmayan H₃BO₃ karışımından oluşur. Sıcaklık 150 °C'ye çıkartıldığında kaba kristallerden oluşan HBO₂(II) ye dönüşür. Sıcaklık 150 °C'nin üzerine çıkarıldığında HBO₂(I) ve B₂O₃ elde edilir. Kraeek ve arkadaşları su- bor oksit sisteminde bu yapıları ilk defa ifade etmişlerdir [96]. Su- bor oksit denge diyagramı Şekil 4.2'de görülmektedir. Metaborik asitin 3 ayrı kristaline ait ötektik noktalar, ergime sıcaklıkları ve ağırlıkça %B₂O₃ miktarları Çizelge 4.1'de verilmektedir.



Şekil 4.2. Su- Bor oksit denge diyagramı [96]

HBO₂ ye ait polimorfik yapılar, HBO₂(I) kübik, HBO₂(II) monoklinik ve HBO₂(III) ortorombik kristal sistemlerinde oluşur. HBO₂(III), H bağlarıyla tabakalar içerisinde halka oluşturan trimerik B₃O₃(OH)₃ birimlerini içerir. HBO₂(II) zigzag zincir şeklinde B₃O₄(OH)(H₂O) yapısından meydana gelmekte ve B atomlarının 2/3'ü BO₃ yapısında trigonal, 1/3'ü BO₄ yapısında tetrahedral olarak bağlanmaktadır. HBO₂(I), H bağlarıyla tetrahedral BO₄ gruplarının oluşturduğu üç boyutlu yapıya sahiptir [97].

Ortoborik metaborik asit 130 °C’de susuzlaştırma işleminde karışım ince tabakamsı kristalin HBO₂(III) ve dönüşümü tamalanmayan H₃BO₃ oluşur, daha sonraki susuzlaştırma işleminde HBO₂(II) formuna dönüşür. Sıcaklık 150 °C’ve üzerine çıkarıldığında sıvı HBO₂ ve B₂O₃ ve stabil içerikli HBO₂(I) yapısı elde edilmektedir. Bazı sistemlerde HBO₂(I) içeren sistemlerde bor oksit kristalizasyonu gözlenmiştir. Bor oksitte kristalizasyon çekirdeklenmesi sadece kristalin B₂O₃ ve HBO₂(I) sisteminde sağlanmıştır. Şekil 4.3 ve 4.4’de bu oluşuma ait faz alanları görülmektedir.

Borik asidin H₃BO₃ susuzlaştırma işlemi sonucunda metaborik asite HBO₂ dönüşmektedir ve ısı işlem devam ettiğinde camsı bor oksit B₂O₃ oluşmaktadır. Camsı B₂O₃ , iyi bilinen oksit camıdır, fiziksel özellikleri ısı geçişine ve hidroksil iyon konsantrasyonuna bağlı olarak değişir [98]. Amorf yapıdaki bor oksit camında B- O’den oluşan yapı boroksol halkaları koordinasyon sayısı üç olan BO₃ ve B₃O₆ olarak ve BO₄ tetrahedraları koordinasyon sayısı dört olarak oluşmaktadır. Boroksol halkalarının miktarı fiziksel özellikleri etkilemektedir [97,99,105]. Kristalin B₂O₃ ise BO₄ tetrahedralarından oluşmakta ve amorf B₂O₃’den farklı fiziksel özellikler sergilemektedir [106].

Çizelge 4.1. Su- bor oksit sisteminde fiziksel sabitler [96]

	% Ağırlıkça B ₂ O ₃	Ergime noktası (°C)
H ₂ O	0,00	0,0
H ₂ O+ H ₃ BO ₃	1,28	-0,76 (Ötektik)
H ₃ BO ₃	56,30	170,9
H ₃ BO ₃ = HBO ₂ (I) + Sıvı	51,00	169,0
H ₃ BO ₃ + HBO ₂ (II)	61,60	169,6 (Ötektik)
H ₃ BO ₃ + HBO(III)	69,80	158,8 (Ötektik)
HBO ₂ (I)	79,45	236,0
HBO ₂ (II)	79,45	200,9
HBO ₂ (III)	79,45	176,0
HBO ₂ (III) + B ₂ O ₃	82,50	235,0 (Ötektik)
B ₂ O ₃	100	≈450,0

Bor oksit camlarının yoğunluğu 1,83-2,56 g/cm³'dür. Yoğunluktaki farklılık boroksol halkalarının miktarı ve hidroksil iyon konsantrasyonlarından etkilendiği için oluşmaktadır. Takada ve ark [99] B₂O₃ camlarında bulunan boroksol halkalarının miktarına bağlı olarak yoğunluğun değiştiğini belirtmişlerdir. Boroksol halkası sıfır olan için yoğunluğu 2,57 g/cm³, %100 boroksol halkalarından oluşan için yoğunluğu 1,43 g/cm³ olarak hesaplanmışlardır. Ramos ve ark. [98] ise ürettikleri camlara farklı ısıl işlem uygulamışlar ve yoğunluklarının 1,804 g/cm³ ile 1,866 g/cm³ arasında değiştiğini beyan etmişlerdir. Kristalin bor oksidin yoğunluğu 2,56 gr/cm³'den büyüktür. Yüksek basınç altında ise daha yüksek yoğunluğa 3,11 gr/cm³ sahiptir [102]. Kuru B₂O₃ cam numune atmosferik koşullara maruz kalırsa B(OH)₃ kristalleri hızla gelişir [108].

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Kullanılan Malzemeler

Etibor A.Ş.'den temin edilen kimyasal ve fiziksel özellikleri Çizelge 5.1'de görülen borik asit kullanılmıştır.

Habaş A.Ş.'den temin edilen teknik saflıkta Amonyak (NH₃), Spektro Azot (N₂) (%99,999 saflıkta), Argon (Ar), Helyum (He) gazları, teknik saflıkta trikalsiyum fosfat Ca₃(PO₄)₂, KBr (Merck), %37'lik HCl (Merck), HF (Hidroflorik asit), HNO₃ (Nitrik asit) (%65), H₃PO₄ (Fosforik asit) (%85) kullanılmıştır.

Çizelge 5.1. Borik asidin kimyasal ve fiziksel özellikleri

	Düşük Sülfatlı
Saflık	Minimum % 99,90
B ₂ O ₃	Minimum % 56,25
SO ₄	Maksimum 130 ppm.
Molekül Ağırlığı	61,83
Özgül Ağırlık	1,435 gr/cm ³
Yığın Yoğunluğu	0,8 gr/cm ³
Tane Boyutu	1 mm. Elek üstü %4 maksimum
Molekül Ağırlığı	61,81
Özgül Ağırlık	1,435 gr/cm ³
Yığın Yoğunluğu	0,7 gr/cm ³

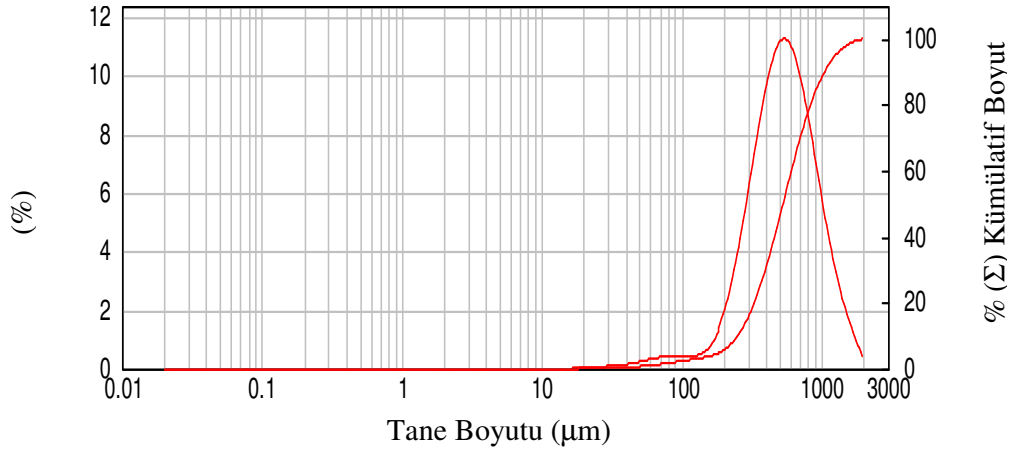
5.2. Kullanılan Cihazlar

Deneyleerde agat havan, FRICHT tipi 300 gram kapasiteli halkalı öğütücü, FRICHT tipi inert atmosfer halkalı öğütücü, Sortorius nem ölçme cihazı, Malvern Mastersizer tane boyut analiz cihazı, Linseis DTA-TG cihazı, vakum pompası ve Denver tipi vakum filtre cihazı, manyetik karıştırıcı, mikser, çeker ocak, Nabertherm N 20/HR fırın, Protherm 1300 fırın, Protherm döner tüp fırın, Protherm 1600 vakumlu alümina tüp fırın, KCE Astro atmosfer kontrollü yüksek

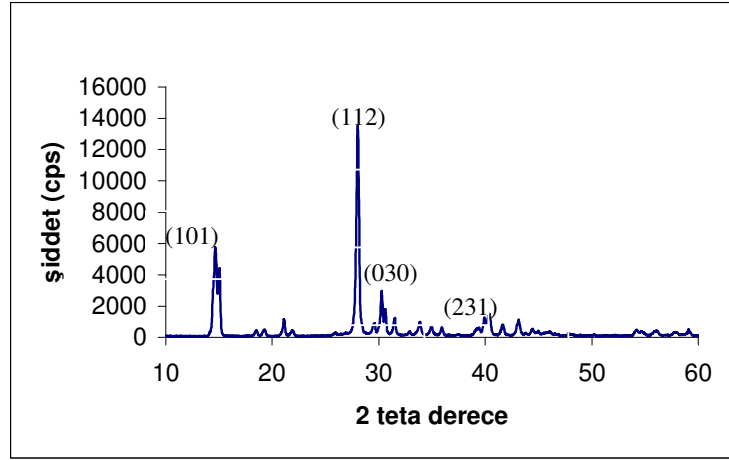
sıcaklık fırını, GPS gaz basınçlı yüksek sıcaklık fırını, Ecocell 325 etüv, Quantachrome BET cihazı, arşimet terazisi, piknometre, el presi, 18 mm'lik pelet kalıbı, Stansed Fluid Power soğuk izostatik pres (CIP), Emco Test M1C010 mikrosertlik cihazı, Perkin Elmer Optical Emission Spectrometer Optima 4300 DV ICP analiz cihazı, Rigaku Rint RAD 2000 XRD difraktometresi, Bruker Tensor 27 FTIR spektrometre cihazı, Zeiss Supra 50 VP SEM cihazı, SIROQUANT yazılım programı kullanılmıştır. Numune tartımı, şarj işlemleri ve analiz amacı ile ambalajlama işlemleri inert atmosfer ortamında vakumlu glove box cihazında yapılmıştır.

5.3. Yapılan Deneyler

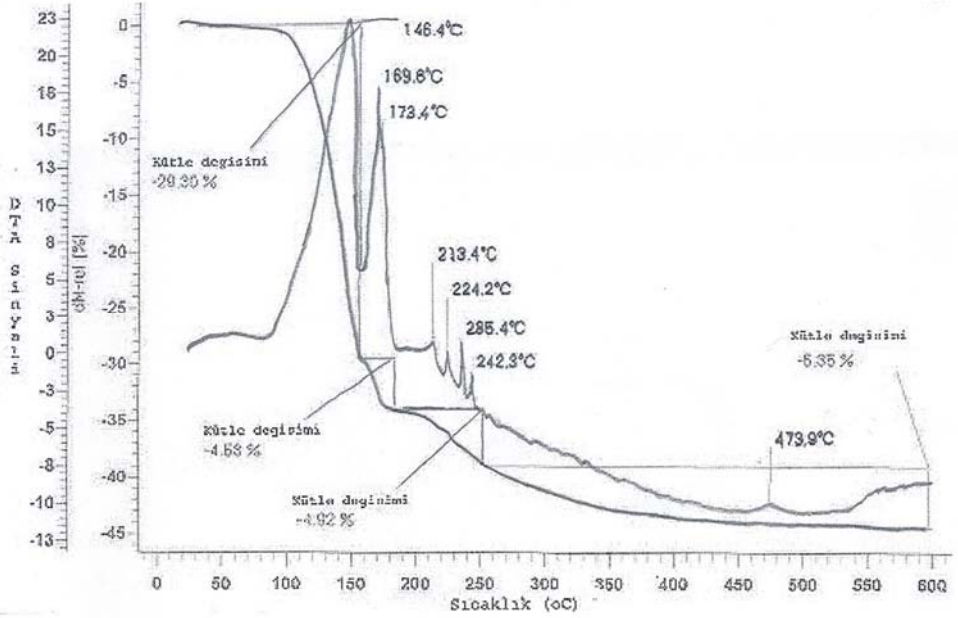
Etibor A.Ş.'den temin edilen borik asit tane boyut dağılımı ölçülmüş ve D_{50} tane boyutunun 300 μm olduğu tespit edilmiştir (Şekil 5.1). Borik asidin mineralojik analizi X- Işınları ile belirlenmiş ve XRD paterninin (JCPDS Kart No: 231034) borik aside ait olduğu tespit edilmiştir (Şekil 5.2). Borik asidin sıcaklık karşısındaki davranışını belirlemek amacıyla DTA-TG analizi yapılmış olup Şekil 5.3'de görülmektedir.



Şekil 5.1. Kullanılan kristalin borik asidin tane boyut dağılımı grafiği



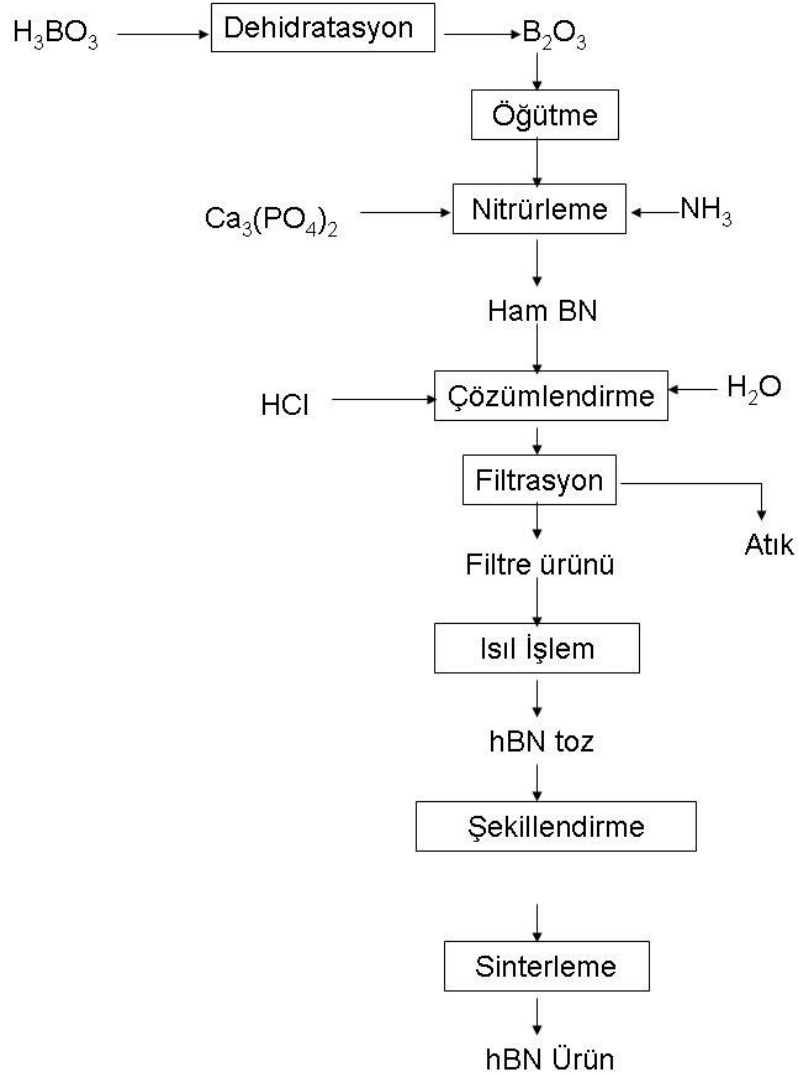
Şekil 5.2. Kullanılan borik asidin XRD paterni



Şekil 5.3. Kullanılan borik asidin DTA-TG analiz sonucu

Borik asitte üretilen amorf bor oksit öğütülüp trikalsiyum fosfat ve amonyak ile reaksiyona sokulup ham BN elde edilmiştir. Elde edilen ham BN ün içindeki safsızlıklar çözündürme (liç) işlemi ile uzaklaştırılmıştır. Saf BN ısıtılarak h-BN tozu elde edilmiştir. Elde edilen h-BN şekillendirilmiş ve sinterlenmiştir. Her deney en az üç kere tekrarlanmıştır. İşlem kademelerinden elde edilen ürünlerin karakterizasyonları (yoğunluk, tane boyut ölçümü, yüzey

alanı ölçümü, elementer analiz, mikroyapı analizi, faz analizleri) çeşitli cihazlar kullanılarak yapılmıştır. Şekil 5.4’de BN üretimine ait akım şeması görülmektedir.



Şekil 5.4. Deneylerde kullanılan işlemlere ait akım şeması

5.3.1. Bor oksit eldesi deneyleri

Borik asit 1, 3, 5 °C/dk ısıtma hızlarıyla 150 °C’ye çıkılıp bu sıcaklıkta 10, 15, 20, dakika bekleldikten sonra 500 °C’ye ısıtılmıştır. Elde edilen sıvı hızla soğutulmuş ve amorf bor oksit yani bor oksit camı üretilmiştir. Elde edilen camların ve öğütülen camların elementel analizi, FTIR analizi, XRD paternleri alınmış ve SIROQUANT yazılımı kullanılarak kantitatif mineralojik analizleri yapılmıştır.

5.3.2. Nitrürleme deneyleri

Tane boyutu 40 µm altına indirilmiş bor oksit ile trikalsiyum fosfat belli oranlarda karıştırılıp, döner tüp fırında amonyak gazı ortamında nitrürleme işlemi yapılarak ham BN üretilmiştir.

Nitrürleme işlemi 700 °C, 800 °C ve 900 °C sıcaklıkta 2, 4, 6, 8 ve 10 L/dak NH₃ ile gerçekleştirilmiştir. Nitrürleme işlemi sonucunda elde edilen miktarları tartılmış ve XRD paternleri çekilmiştir.

5.3.3. Saflaştırma deneyleri

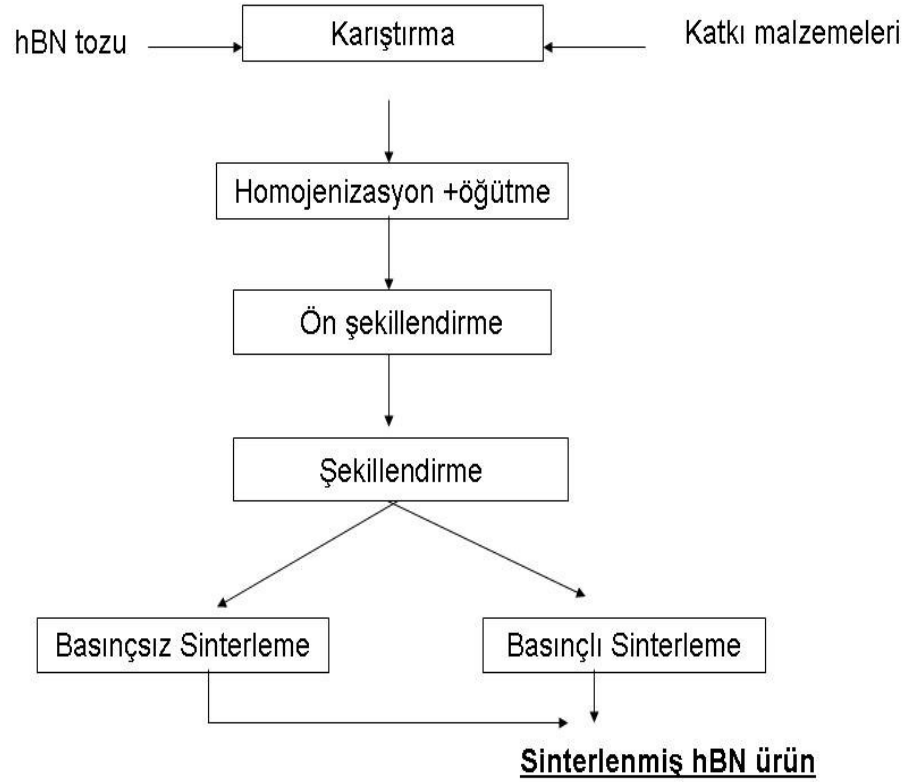
Nitrürleme sonucunda elde edilen ham BN'ler öğütülerek farklı pH (0,5, 1,0 ve 1,5) şartlarında HCl asit içeren çözeltilerde oda sıcaklığında 5, 10, 15 ve 20 dakika sürelerde ve aynı katı miktarlarında çözeltilere alınmıştır. Çözelti süzülerek katı ürün 100 °C civarında kurutulmuş ve elde edilen ürünün miktarları tartılmış, XRD paternleri alınmıştır.

5.3.4. Isıl işlem deneyleri

Saflaştırma işlemi sonucunda elde edilen BN'e 1400, 1500, 1600 ve 1700 °C'de inert atmosferde kalsinasyon ve kristalizasyon ısıl işlemleri uygulanmıştır. Isıl işlemler sonucunda numunelerin ağırlıkları tartılmış, XRD paternleri çekilmiş, yoğunluk, birim ağırlık, yüzey alanları BET cihazı ile ölçülmüş, FTIR ve mikroyapı SEM analizleri ile karakterize edilmiştir.

5.3.5. Sinterleme deneyleri

Isıl işlemlerden sonra elde edilen BN tozları 110 bar basınçta 18 mm çapta peletler halinde ön şekillendirilmiş ve 140 MPa basınçta soğuk izostatik pres (CIP) ile katkısız, boroksit (%ağırlıkça 2, 4, 6), Y₂O₃ (%ağırlıkça 2, 4, 6) katkıları kullanılarak her bir örnekten en az altışar adet numune hazırlanmıştır. Numuneler basınçsız olarak 1800 °C'de ve 1900 °C'de, 22 bar basınçta argon ortamında sinterlenmiştir. Monolitik BN ürün için akım şeması Şekil 5.5'de görülmektedir. Sinterlenen BN numuneler üzerinde yoğunluk, mikrosertlik, XRD, SEM +EDX analizleri yapılmıştır.



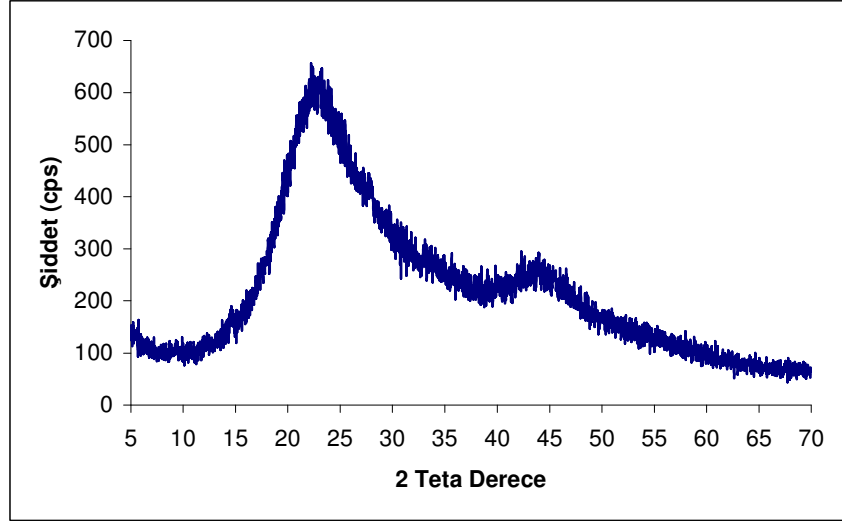
şekil 5.5. Monolitik h-BN ürüne ait akım şeması

5.4. Deney Sonuçları ve Tartışmalar

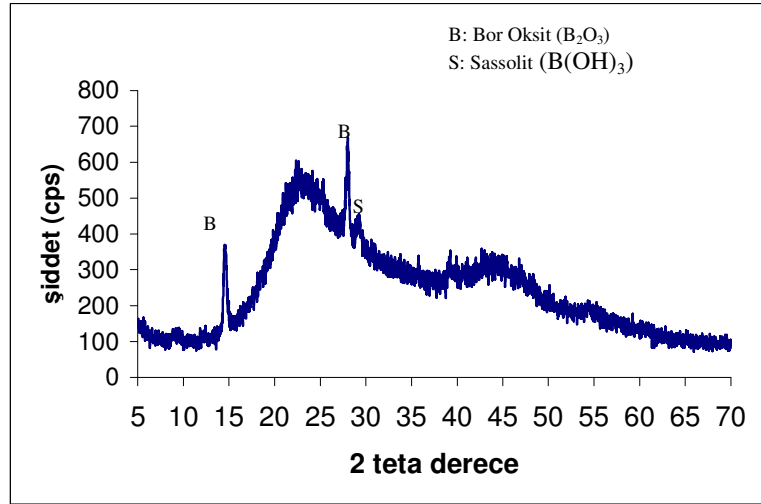
5.4.1. Üretilen bor oksit ile ilgili sonuçlar

Borik asidin susuzlaştırma işlemlerinde metaborik asidin polimorfik dönüşümleri dikkate alınarak kademeli ısıtma işlemi seçilmiştir. H_3BO_3 + $HBO_2(III)$ 'in mevcut olduğu ötektik civarında farklı ısıtma hızları ile (1, 3 ve 5 °C/dk) ısıtılmış ve dönüşümü tamamlanması için 10, 15, 20 dak. bekletilmiştir. 500 °C'ye ısıtma devam edilip, su verme ile işlem tamamlanmıştır. Elde edilen öğütülmemiş örneklerin XRD paternleri sonucu yapının amorf olduğu tespit edilmiştir (şekil 5.6). Ötektik civarında farklı süre beklemenin etkisi gözlenememiştir. Örnek öğütüldüğünde XRD paternlerinde $B(OH)_3$ (JCPDS Kart No: 231034) ve B_2O_3 (JCPDS Kart No: 00-006-0297) pikleri görülmüştür (şekil 5.7). Öğütme normal şartlar altında yapılmış ve numuneler desikatörde saklanmış, sonra XRD leri alınmış olduğundan amorf bor oksidin higroskopik

olması nedeniyle yüzeyde tutulan su, $B(OH)_3$ kristallerinin oluşmasına neden olmuş olabilir. $B(OH)_3$ kristallerinin oluşması ve büyümesinin oda sıcaklığında kolayca gelişebilen reaksiyonla olduğu belirtilmektedir [98,106,109]. Böylece Şekil 5.7’de görülen sassolit pikinin varlığı açıklanabilmektedir.

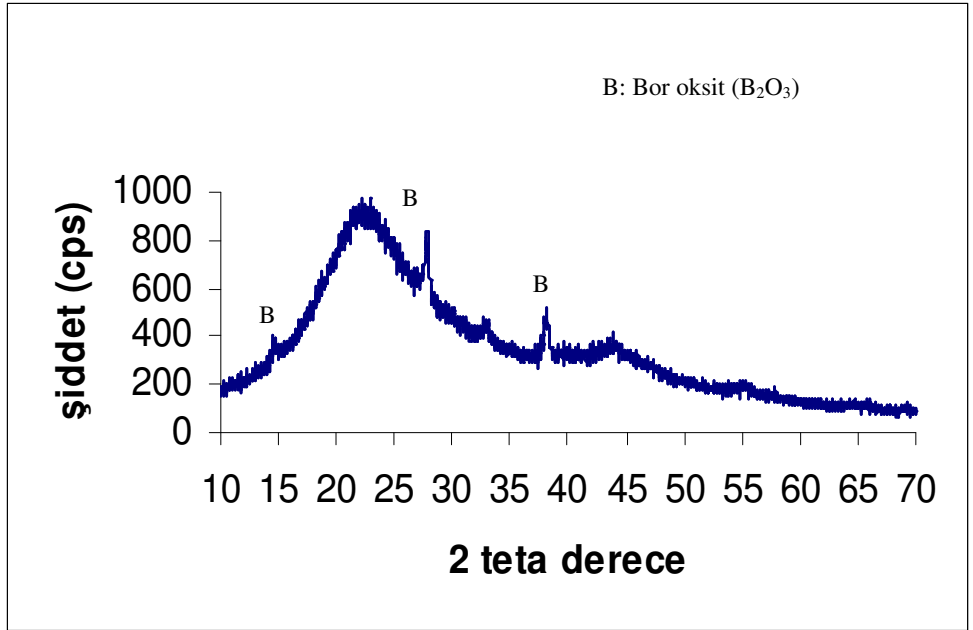


Şekil 5.6. Bor oksidin öğütülmemiş halde XRD paterni

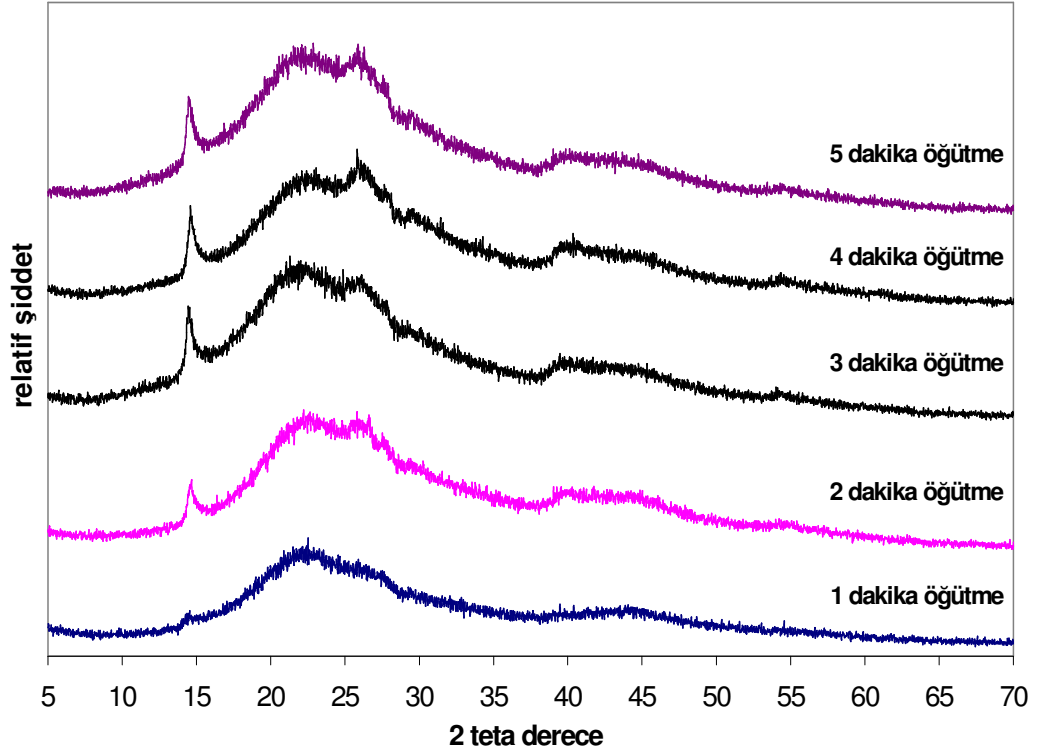


Şekil 5.7. Bor oksidin N. Ş. A.’da öğütülmüş halde XRD paterni

Öğütme ortamından kaynaklanan OH⁻ difüzyonunu önlemek için argon ortamında öğütme yapılmıştır. Koruyucu ortamda öğütülmüş numunelerde amorf yapı ile B₂O₃ tespit edilmiştir (Şekil 5.8). Amorf bor oksit basınç altında kaldığında kristalin B₂O₃ oluşabileceği belirtilmektedir [110,111]. Öğütme işlemleri ile taneler üzerine uygulanan kuvvetler amorf kristalin dönüşümü için gerekli enerjiyi sağlayıp, dönüşümü gerçekleştirebileceği düşünülmektedir. Öğütme süresi artırıldığında numunelerde B₂O₃ piklerinin büyüdüğü tespit edilmiştir (Şekil 5.9).



Şekil 5.8. Argon ortamında öğütülmüş bor oksidin XRD paterni



Şekil 5.9. Öğütme süresine bağlı olarak oluşan XRD paterni

XRD paternlerinden minerallerin kristal miktarları belirlenebilmektedir. Bu işlem çeşitli yazılım programları kullanılarak yapılmaktadır [112,113]. Öğütme süresine bağlı olarak artan B_2O_3 miktarını belirlemek amacıyla SIROQUANT yazılımı kullanılmış olup analiz sonuçları Çizelge 5.2’de görülmektedir.

1 dakika öğütme sonucu %0,6 kristalin faz oluşmuş, öğütme süresi 2 kat artırıldığında kristalin faz miktarı yaklaşık olarak 9 kat, 3 dakika öğütüldüğünde ise 1 dakikaya göre B_2O_3 20 kat daha fazla meydana gelmiştir. Öğütme süresinin daha fazla artırılmasının önemli bir değişiklik oluşturmadığı belirlenmiştir. Numuneler atmosferik koşullarda öğütülüp, hemen XRD çekimleri yapıldığından Şekil 5.7’de görülen $B(OH)_3$ pikleri tespit edilememiştir. Bu sonuçlar argon ortamında oluşan kristalin B_2O_3 piklerinin varlığını açıklamada yardımcı olmaktadır.

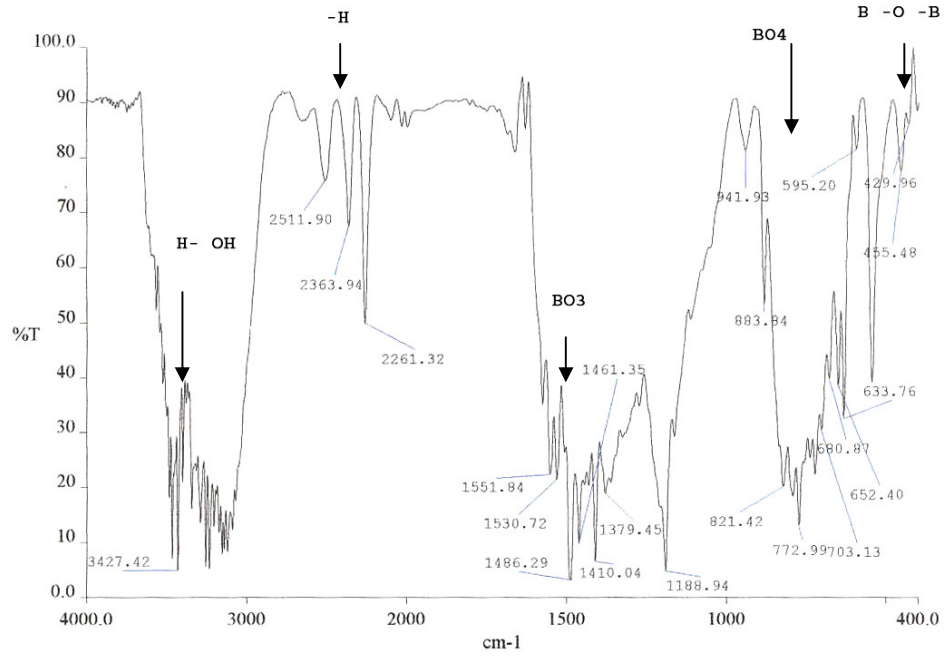
Çizelge 5.2. SIROQUANT yazılımı kullanılarak XRD paternlerinden elde edilen kantitatif analiz sonuçları

Numune Durumu	AMORF MADDE (%)	KRİSTALİN B ₂ O ₃ (%)
Öğütülmemiş	100	-
1 dakika öğütülme	99,4 (±0,3)	0,6 (±0,3)
2 dakika öğütülme	94,7 (±0,5)	5,3 (±0,4)
3 dakika öğütülme	87,7 (±0,2)	12,3 (±0,2)
4 dakika öğütülme	87,8 (±0,9)	12,2 (±0,7)
5 dakika öğütülme	87,4 (±0,3)	12,6 (±0,3)

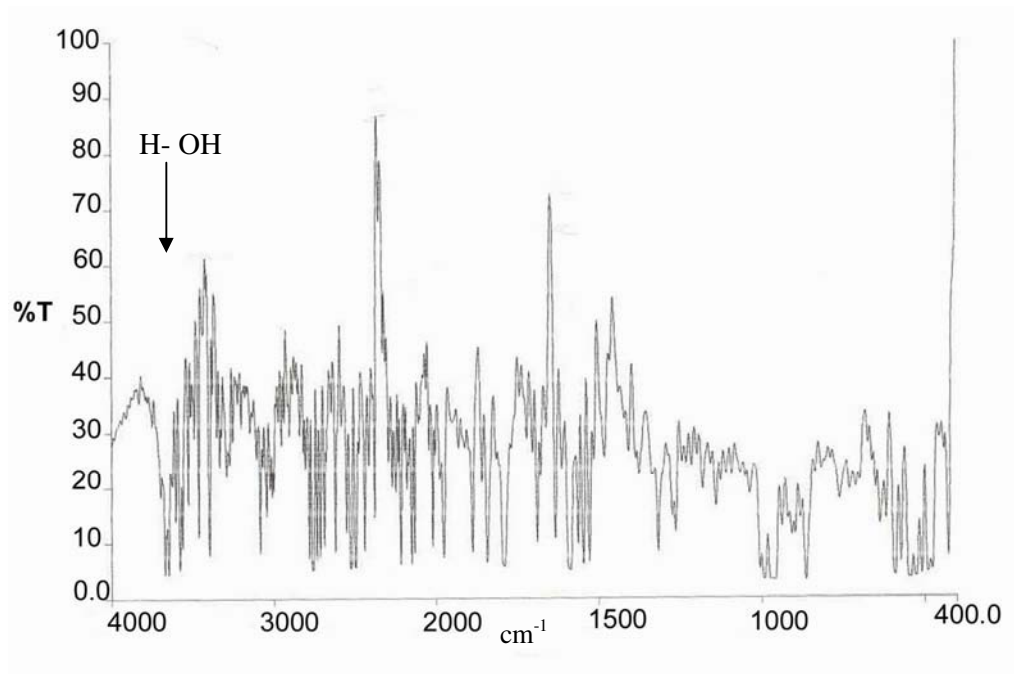
3 °C/dk fırın ısıtma hızı kullanılarak hazırlanan örnekler atmosferik şartlarda ve argon ortamında öğütüldükten sonra elementel analizleri yapılmıştır. Argon ortamında öğütülen numunede %1,8 H, atmosferde öğütülende %2,2 H, atmosferde öğütülüp 3 gün oda sıcaklığında ve ortamında bekletilen numunede ise %3,6 H olduğu tespit edilmiştir. Bulunan değerler öğütme ortamının ve saklama koşullarının yapıya giren OH⁻ miktarında etkili olduğu, öğütülen amorf bor oksitte hızla B(OH)₃ kristallerinin büyüyebileceği söylenebilir.

FTIR analizi yapıldığında öğütülmüş B₂O₃ yapısının amorf olduğu (Şekil 5.11) görülmektedir. Motke ve arkadaşları [114] çinko dope edilmiş kurşun borat camlarının IR spektrasında simetrik (BO₃)³⁻ birimlerini tespit etmişlerdir. Ramos ve arkadaşları [98] B₂O₃ camları üzerinde yaptıkları çalışmada hidoksil absorpsiyon bandının yaklaşık 3570 cm⁻¹ de, dışarıdan su bağlanmış ise bunun yaklaşık 3220 cm⁻¹ de absorpsiyon bandı oluşturduğu ifade edilmektedir. Amorf B₂O₃ numunelerinde H –OH ve H gruplarına ait bandlar atmosferik koşullara maruz kalmış örneklerde görülmüştür (Şekil 5.10). 1200 –1600 cm⁻¹ B- O bağı ile BO₃ yapısı, 750- 1200 cm⁻¹ BO₄ bağı, 700 cm⁻¹ B-O-B bağı tespit edilmiş olup sonuçların literatür bilgileri ile uyumlu olduğu görülmüştür [93,98,114-116].

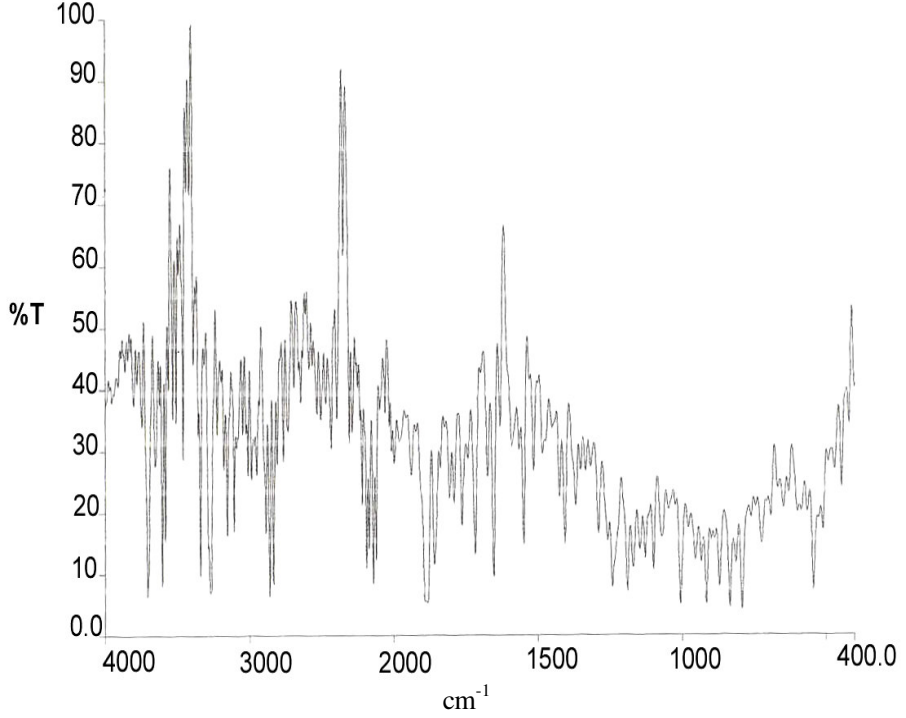
Atmosferik koşullarda öğütülmüş ve hemen analiz edilmiş örneklerde yapının amorf olmasına rağmen bir miktar H- OH piki mevcut olduğu tespit edilmiştir (Şekil 5.11). Argon ortamında öğütülen bor oksitin FTIR analizinde sadece gürültü şeklinde piklerin var olduğu numunede literatürde belirtilen OH pikleri 3500 ve 3220 cm⁻¹ aralığında tespit edilememiştir (Şekil 5.12).



Şekil 5.10. Atmosferik koşullara maruz bırakılmış B_2O_3 numunesine ait FTIR analiz sonucu



Şekil 5.11. Atmosferik koşullarda öğütülmüş ve hemen analiz edilmiş B_2O_3 numunesine ait FTIR analiz sonucu



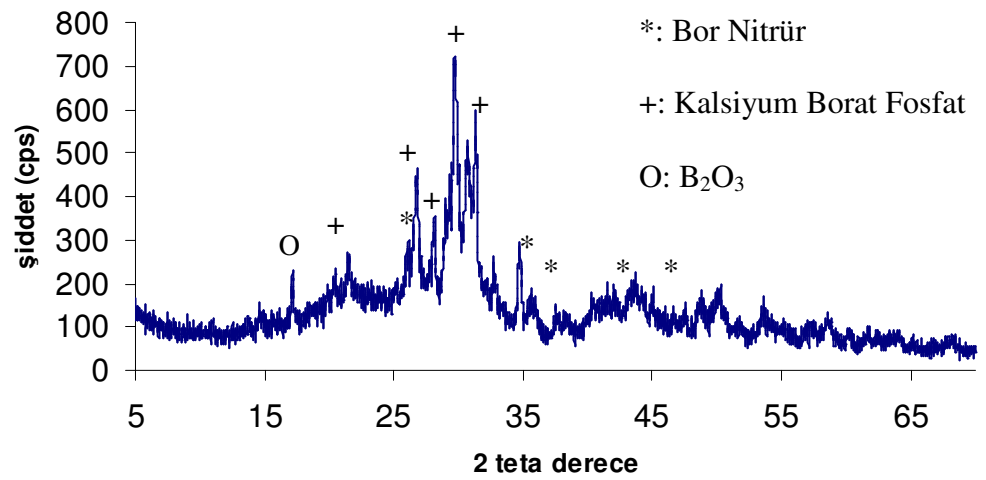
Şekil 5.12. Argon ortamında öğütülen B_2O_3 numunesine ait FTIR analizi

Üretilen bor oksit camlarının yoğunlukları ölçülmüş ve 2,25- 2,33 g/cm^3 arasında değiştiği bulunmuştur. Bu değerlerden boroksol halkalarının az, BO_4 tetrahedralarının çok olduğu OH iyonlarında mevcut olabileceği söylenebilir.

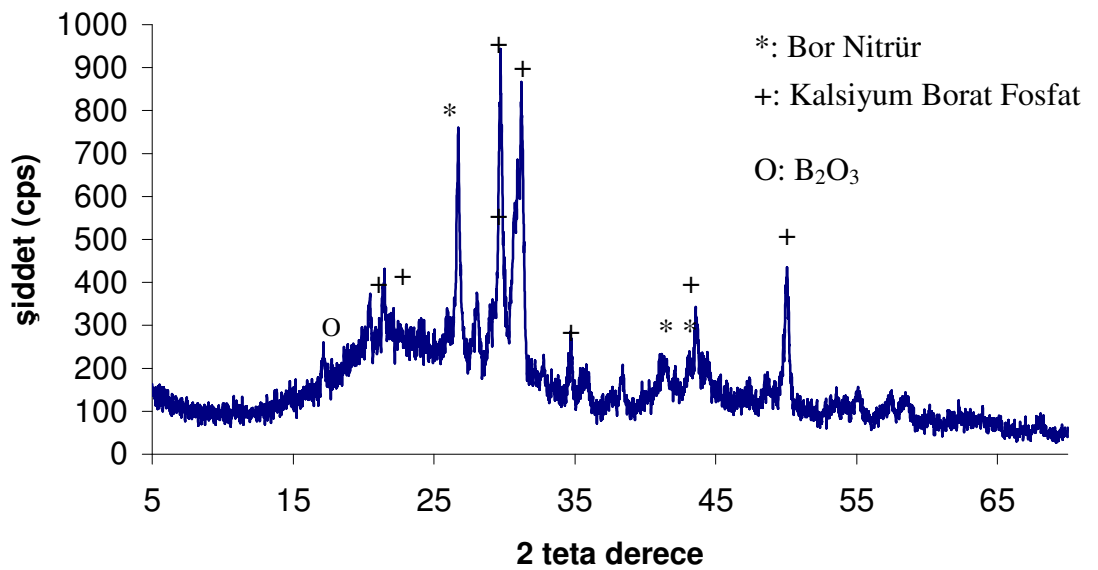
5.4.2. Nitrürleme işlemi sonuçları

Nitrürleme işlemleri 700 °C, 800 °C ve 900 °C'de 2, 4, 6, 8 ve 10 L/dak NH_3 gaz akışında yapılmıştır. Nitrürleme işlemi sonucunda elde edilen ham BN numunelerin XRD ile faz analizi belirlenmiştir. Nitrürleme işlemi sonucunda numunelerin BN, B_2O_3 ve kalsiyum borat fosfat içerdikleri tespit edilmiştir. Bu fazlara ait JCPDS kart noları sırasıyla 00-034-042, 00-006-0297, 00-018-0283 ile belirtilmektedir. 700 °C'de 2 L/dak NH_3 atmosferinde elde edilen ürünün XRD paterni Şekil 5.13'de, 800 °C'de 2 L/dak NH_3 atmosferinde elde edilen ürünün XRD paterni Şekil 5.14 de, 900 °C'de 2 L/dak NH_3 atmosferinde elde edilen ürünün XRD paterni Şekil 5.15' de verilmektedir.

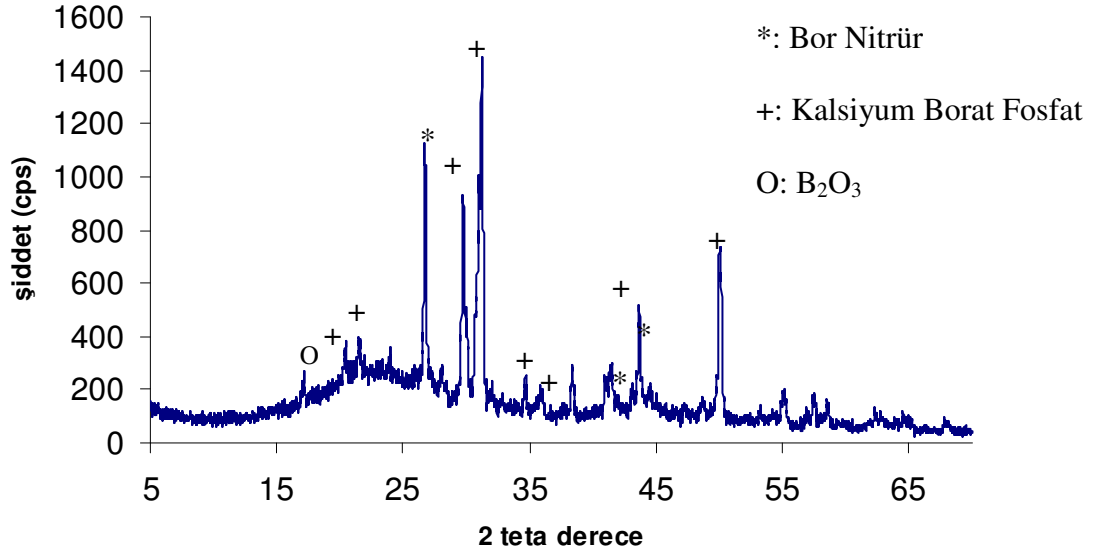
Farklı sıcaklıklarda amonyağın L/dak değerinin değişmesinin, oluşan fazlar üzerinde etkisi yoktur. 2, 4, 6, 8 ve 10 L/dak gaz akış hızlarının tamamında BN, B₂O₃ ve kalsiyum borat fosfat fazları tespit edilmiştir. Sıcaklığa bağlı olarak Şekil 5.16, 5.17 ve 5.18'deki paternlerde bunu göstermektedir. 700 °C'de BN piki daha küçük iken 800 ve 900 °C'de piklerinin şiddetlerinin arttığı, gaz akış hızının büyümesinde BN piklerinin şiddeti üzerinde etkili olduğu görülmektedir.



Şekil 5.13. 700 °C'de 2 L/dak NH₃ atmosferinde elde edilen ürüne ait XRD paterni



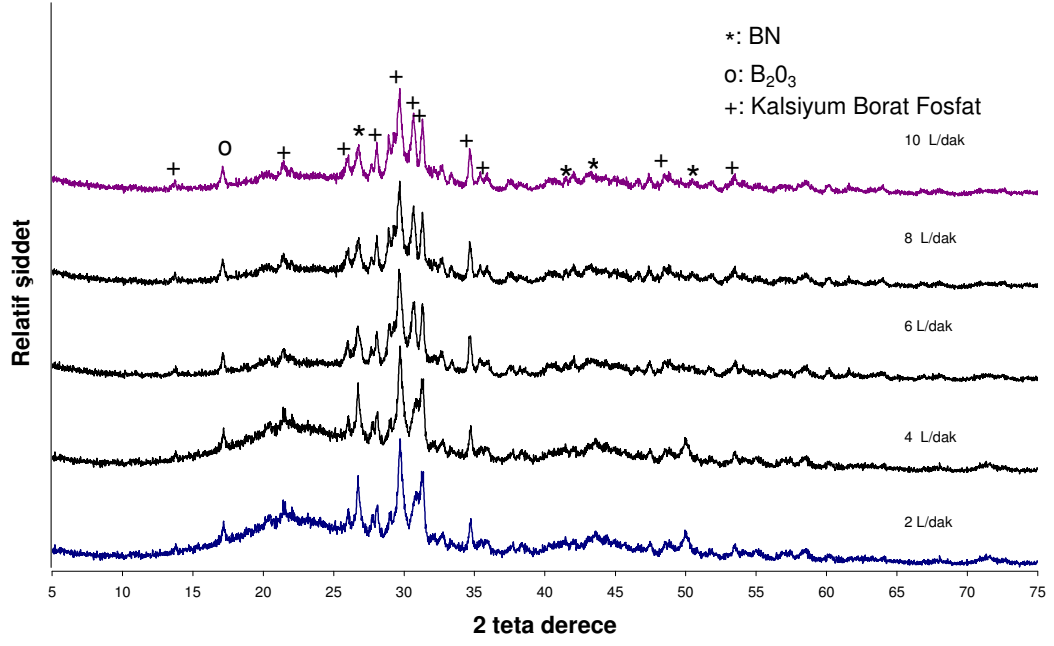
Şekil 5.14 800 °C'de 2 L/dak NH₃ atmosferinde elde edilen ürüne ait XRD paterni



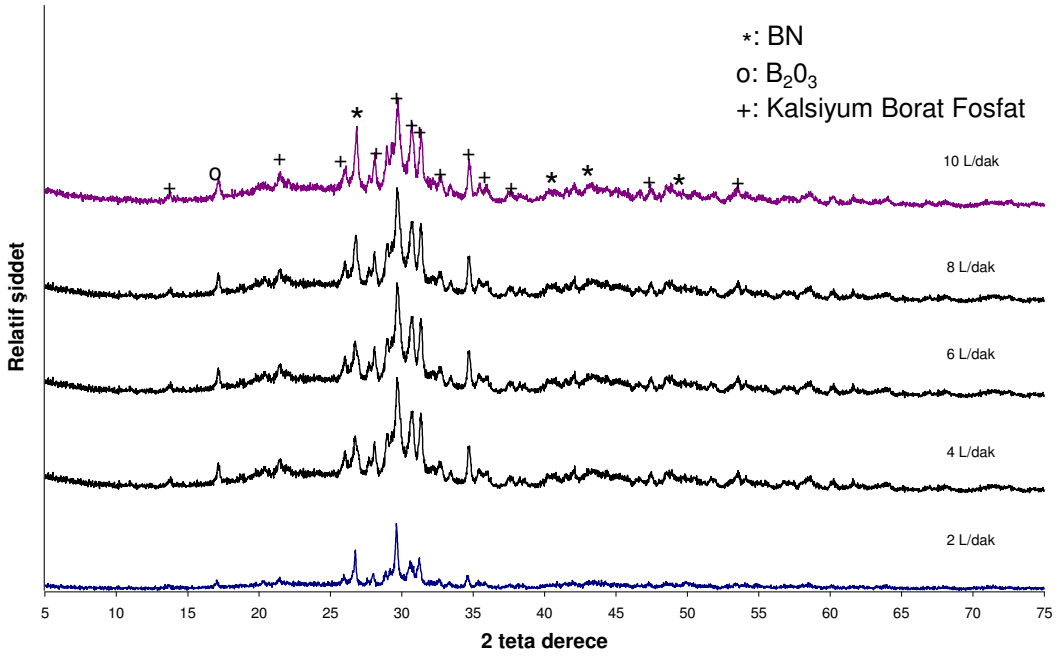
Şekil 5.15 900 °C’de 2 L/dak NH₃ atmosferinde elde edilen ürüne ait XRD paterni

Reaksiyonlar sıcaklık ve gaz akış hızından etkilenmektedir. Paine ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada 800 -1000 °C aralığında nitrürleme işlemi sonucunda sıcaklığın artışının BN oluşumunu etkilediği ifade edilmektedir [17]. Pekin nitrürleme işleminde, aynı sıcaklıkta, NH₃ gaz akışı arttıkça daha etkin BN oluşumu meydana geldiğini belirtmektedir [38]. Bu bilgiler elde edilen sonuçlarla da desteklenmektedir.

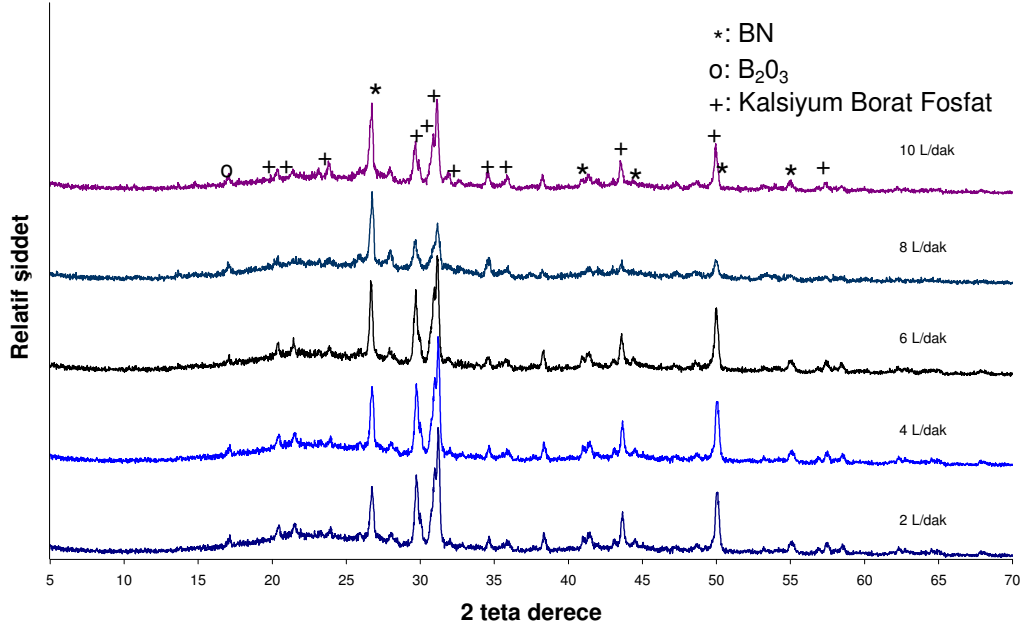
BN’e ait piklerin 26,7° (002), 41,8° (100), 43,8° (101), 50,8° (102), ve 54,92° (004) civarında olduğu, hem turbostatik yapının hem de amorf yapının beraber bulunduğu tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar literatür bilgileri ile de doğrulanmaktadır [3,11,38,55,57,79].



Şekil 5.16. 700 °C’de farklı NH₃ akışıyla elde edilen ürünlere ait XRD paterni

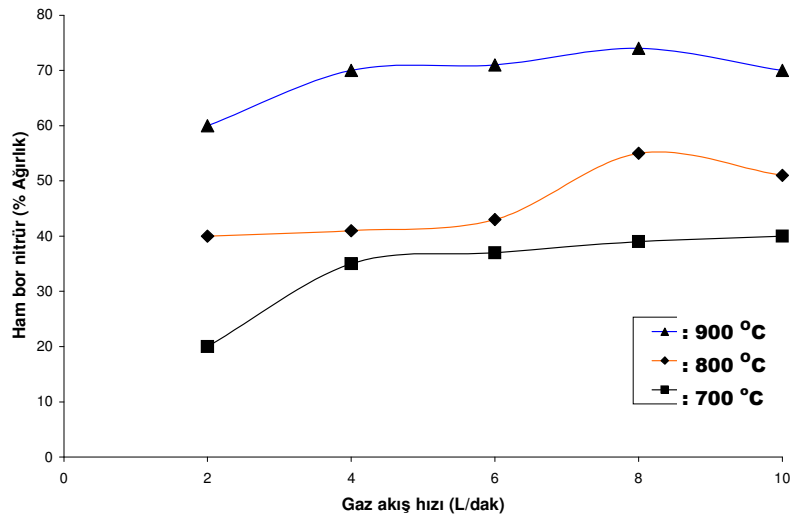


Şekil 5.17. 800 °C’de farklı NH₃ akışıyla elde edilen ürünlere ait XRD paterni



Şekil .5.18. 900 °C’de farklı NH₃ akışıyla elde edilen ürünlere ait XRD paterni

Nitrürleme işlemi sonucunda oluşan ham BN tartılmıştır. Ham BN miktarının hem sıcaklık hem de gaz akışına göre değiştiği belirlenmiştir. Nitrürleme işlemi sonucunda fırın cidarlarına yapışan kısım alınmadığı için ham BN miktarı düşük çıkmaktadır. Şekil 5.19’da 700 °C’de elde edilen ham BN çok az iken, sıcaklık arttığında BN miktarındaki artış net olarak görülmektedir. Ham BN miktarı 900 °C’de en çoktur.



Şekil 5.19. Nitrürleme işlemi sonucunda ham bor nitrür miktarları % ağırlık değişimi

5.4.3. Saflaştırma işlemi sonuçları

Nitrüleme işlemi sonucunda elde edilen üründe farklı fazlar mevcuttur. Bu fazlardan B₂O₃ ve kalsiyum borat fosfatın uzaklaştırılması için liç işlemi yapılmıştır. Liç işleminde HCl ve saf su kullanılmaktadır. Sulu çözeltinin ürün içinde fazlar üzerinde etkili olacağı beklenmektedir. BN hidrolize veya okside olabilir, B₂O₃ ve kalsiyum borat fosfat çözeltiye geçebilir.

Ham BN tozlarının suyun mevcut olduğu ortamlarda hidrolize olması ve sonuçta BN'ün B₂O₃ ve NH₃ formuna dönüşmesi (Eşitlik 5.1) incelendiğinde

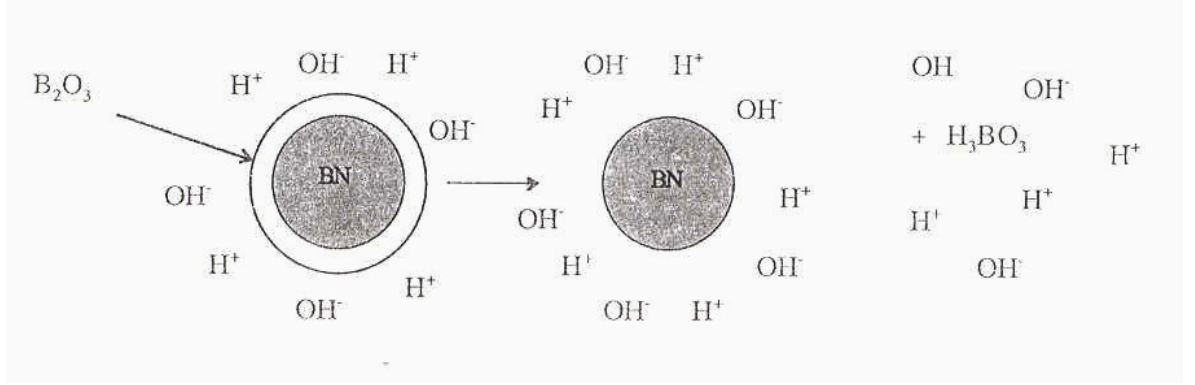


a) 10 mmHg basıncından yüksek buhar basınçları olduğu zaman, 100 °C'den yüksek kurutma sıcaklıklarında mümkün olduğu belirtilmektedir [16]. Dolayısıyla mevcut deney şartlarında bu reaksiyonun gerçekleşmeyeceği beklenmektedir.

Asidik sulu çözeltilerde BN'ün yüzeyinde B₂O₃ tabakasının mevcut olması durumunda Eşitlik 5.2'deki reaksiyon gerçekleşebilir. Borik asit oluşsa bile bunun çözeltiye geçmesinin mümkün olabileceği Crimp ve arkadaşları [117] tarafından belirtilmektedir. Şekil 5.20'de bir model yardımıyla oluşumlar gösterilmektedir.

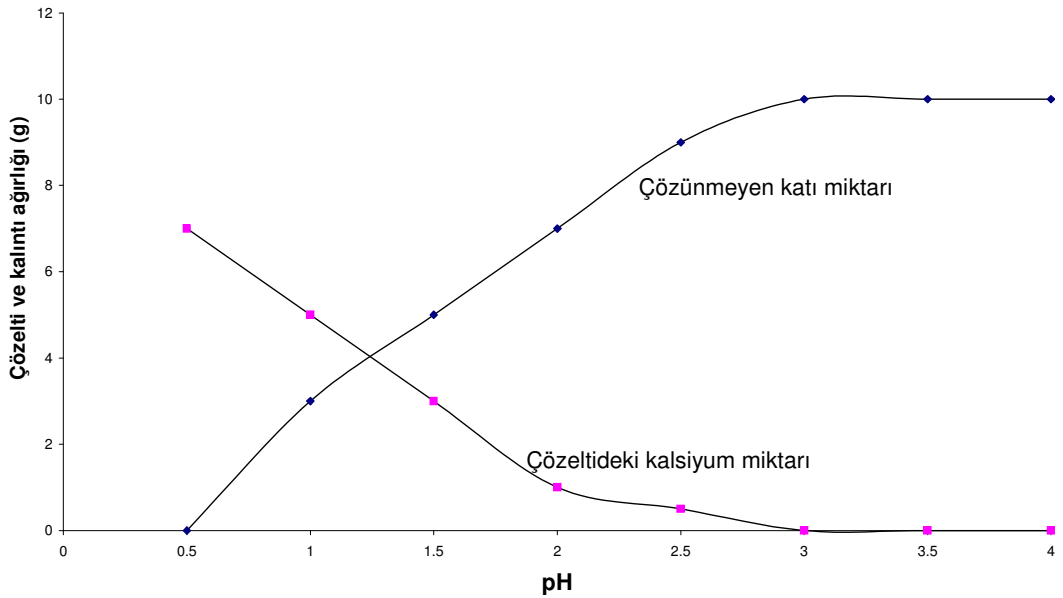


BN'ün ancak yüksek sıcaklıklarda ve atmosferik koşullarda okside olabileceği [37, 118], normal şartlarda BN'de oksitlenme olmayacağı, oluşum sırasındaki BN üzerinde B₂O₃'in bulunması durumunda bunun sulu liç sisteminde H₃BO₃ olarak çözeltiye geçeceği ifade edilmektedir [117].



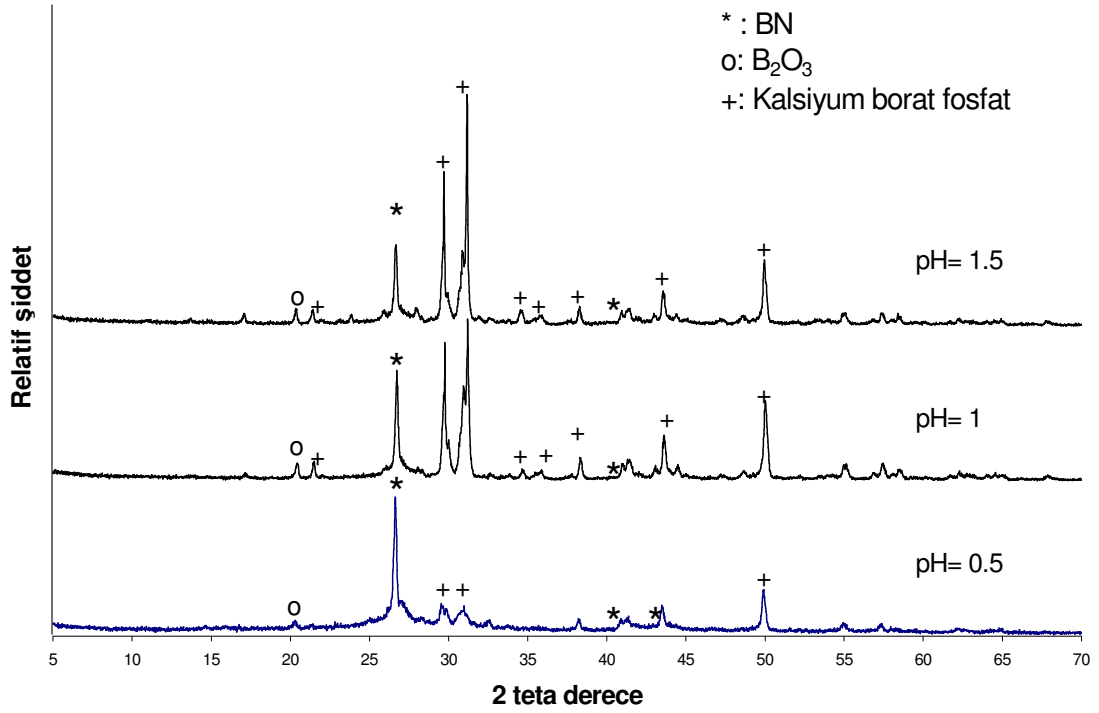
Şekil 5.20. Ham BN etrafındaki kalıntı B_2O_3 ün çözünme mekanizması [117]

Üretim esnasında kullanılan trikalsiyum fosfatın uzaklaştırılması ile ilgili yapılan çalışmanın sonucunda liç işlemleri sırasında düşük pH'larda tri kalsiyum fosfat tamamen çözüldüğü ve pH artınca çözünmeyen katı miktarının arttığı belirtilmiştir (Şekil 5.21). Bu durumda, literatürden ulaşılan bilgilere göre, B_2O_3 ve kalsiyum fosfatlı bileşikler çözeltiliye geçecek, BN ise okside olmadan veya hidrolize olmadan katı olarak kalacaktır.



Şekil 5.21. Farklı pH değerlerinde 10 g/L katı oranında trikalsiyum fosfat çözünürlüğü [38]

Daha önceki çalışmalar göz önüne alınarak, 0,5, 1,0 ve 1,5 pH değerlerinde, oda sıcaklığında, 10 dakika süre ile HCl içeren çözeltilerde numuneler çözeltiliye alınmıştır. Ham BN liç edildiğinde pH 1,0 ve 1,5 değerlerinde, kalsiyum borat fosfat ve kalıntı B_2O_3 tamamen uzaklaştırılmamıştır. Numunelere ait bazı XRD sonuçları Şekil 5.22’de sabit ağırlıktaki ham BN’ün elde edilen katı miktarları Çizelge 5.3’de görülmektedir. Saflaştırma işleminde 1,0 ve 1,5 pH değerlerinde çözünmemiş B_2O_3 ve kalsiyum borat fosfat kaldığı için liç işlemi 0,5 pH değerinde yapılmıştır. Saflaştırma işleminde çözeltiliye alma süresinin çözünme miktarını değiştirebileceğinden çözeltiliye alma süresi 5, 10, 15 ve 20 dakika olarak denemeler yapılmıştır.

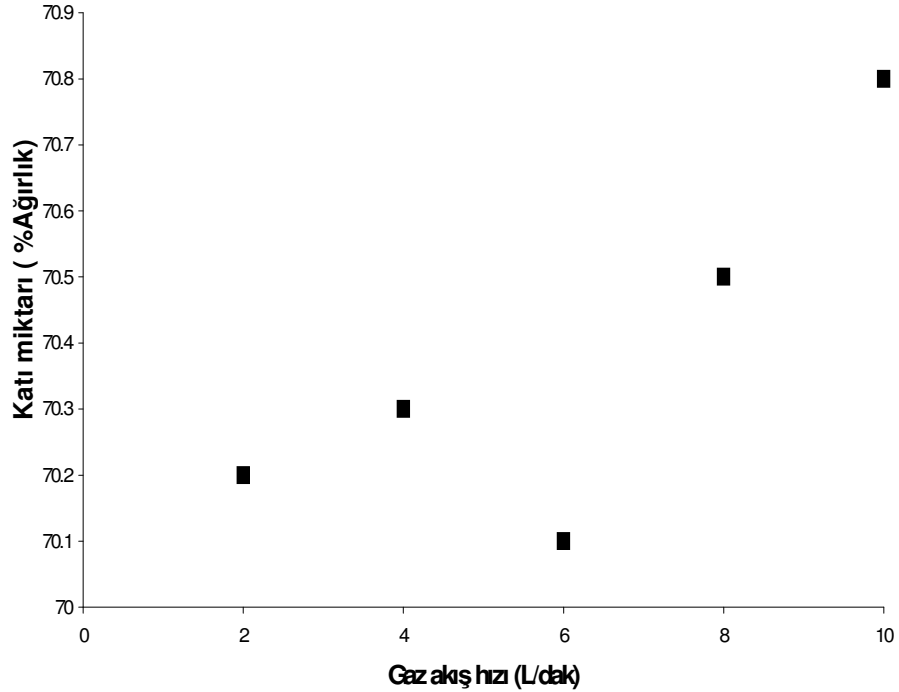


Şekil 5.22. 900 °C’de 2 L/dak NH_3 şartlarında üretilen, 10 dak süre ile çözeltiliye alma işlemi sonucunda elde edilen katının XRD paterni

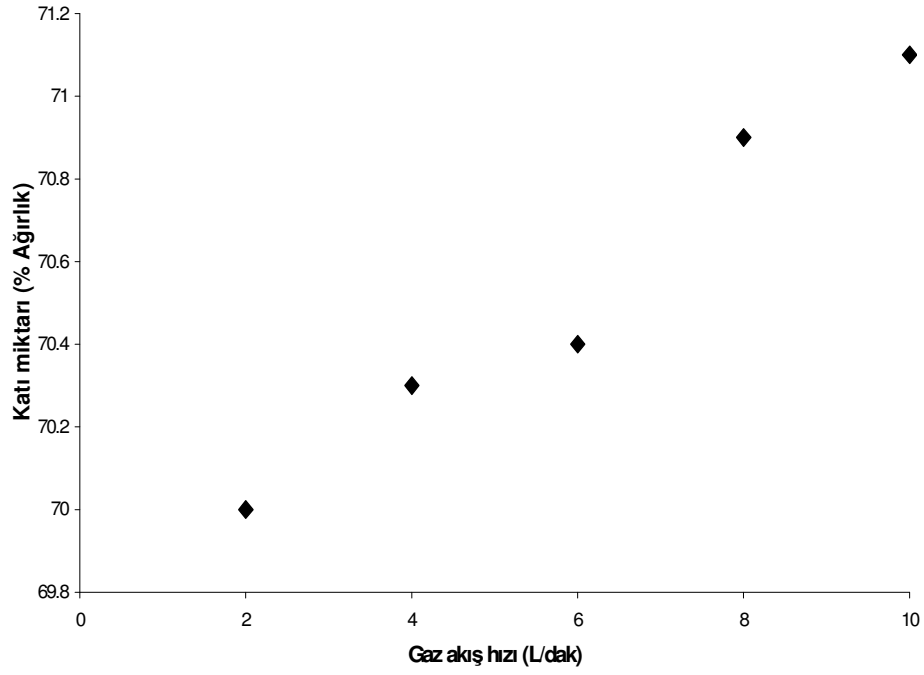
Çizelge 5.3. 900 °C’de 2 L/dak NH₃ şartlarında üretilen, 10 dak süre ile çözeltiliye alma işlemi sonucunda pH değerine bağlı olarak elde edilen katı miktarındaki değişim

pH Değeri	Katı Miktarı (%)
0,5	23,6
1,0	26,5
1,5	29,3

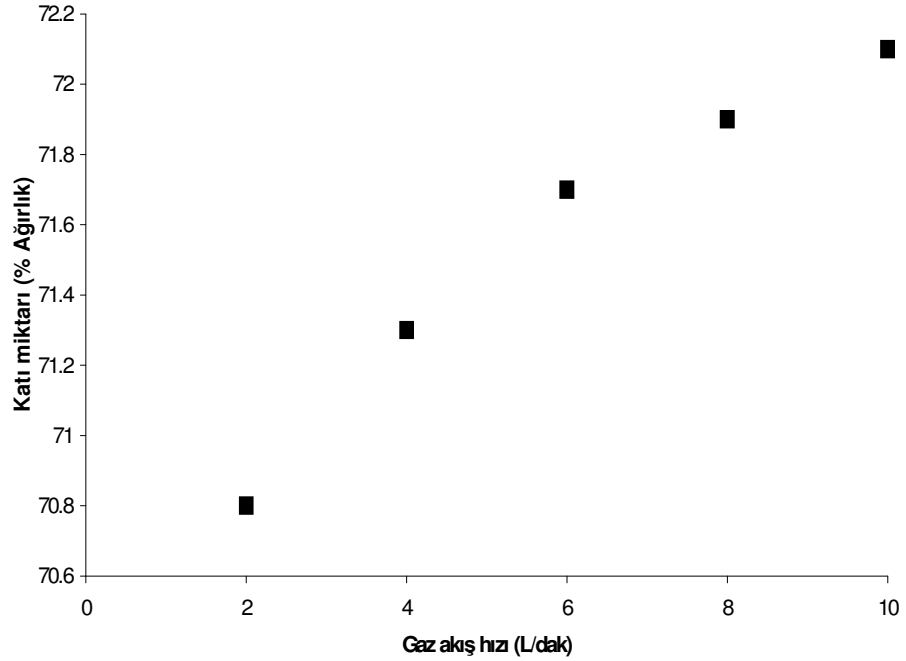
5 dakika süre ile liç uygulanan numunelerin saflaştırılması sonucu elde edilen katı miktarlarının % ağırlık cinsinden değişimi ham BN üretim sıcaklığına bağlı olarak Şekil 5.23, Şekil 5.24 ve Şekil 5.25’de görülmektedir.



Şekil 5.23. 700 °C de nitrülenmiş ham BN’ün 5 dakika liç süresi sonucunda çözünmeden kalan miktarların gaz akış hızına bağlı olarak değişimi

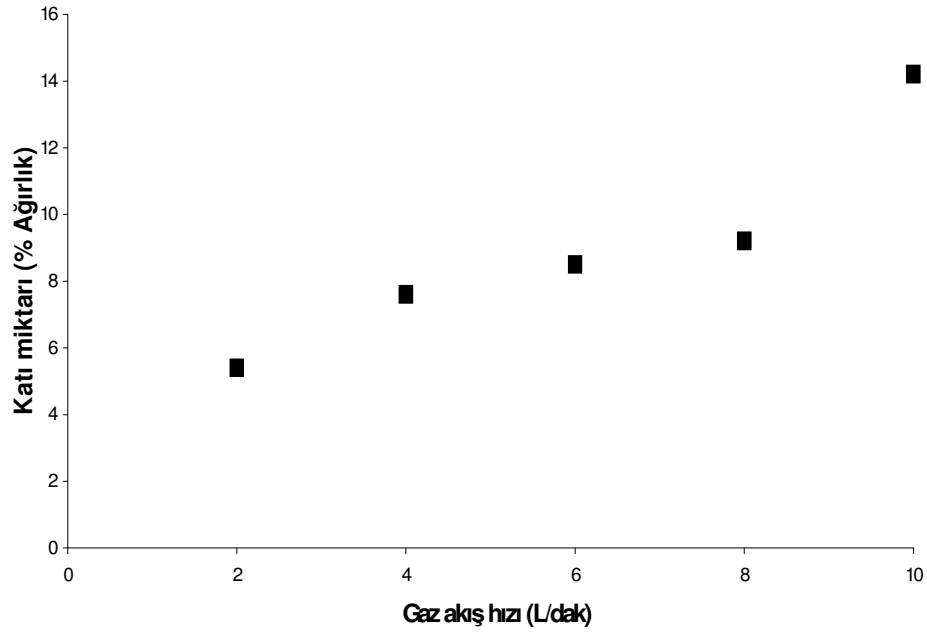


Şekil 5.24. 800 °C de nitrülenmiş ham BN'ün 5 dakika liç süresi sonucunda çözünmeden kalan miktarların gaz akış hızına bağlı olarak değişimi

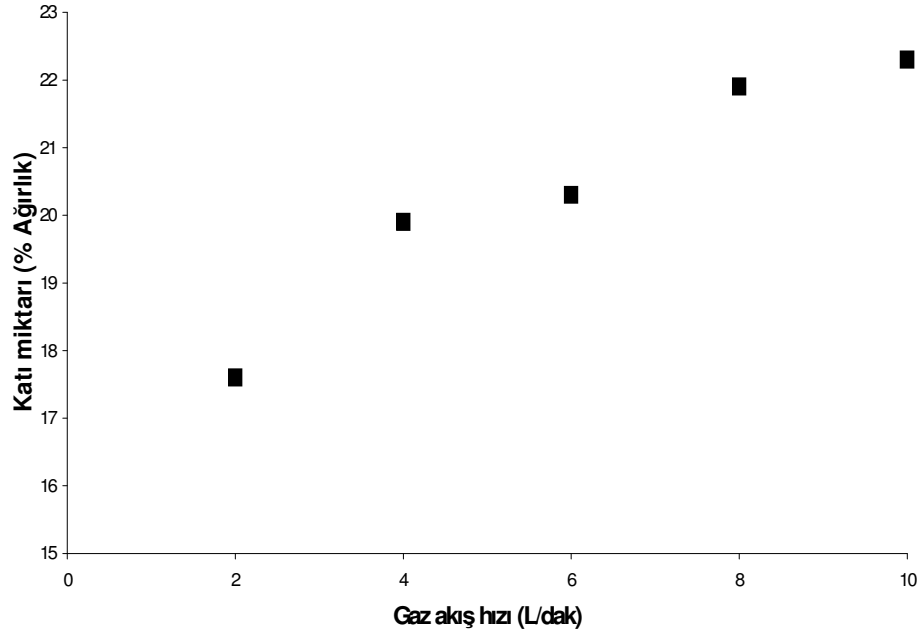


Şekil 5.25. 900 °C de nitrülenmiş ham BN'ün 5 dakika liç süresi sonucunda çözünmeden kalan miktarların gaz akış hızına bağlı olarak değişimi

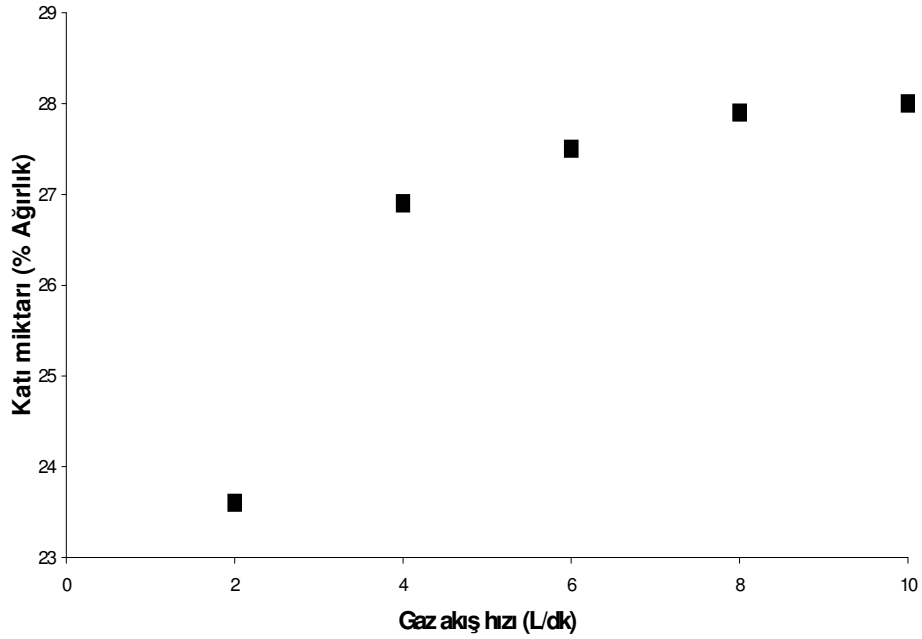
5 dakikalık liç süresi sonucunda tüm numunelerde katı madde miktarının %70 civarında olduğu ölçülmüştür. Miktarın yüksek olması çözünme süresinin yeterli olmadığını göstermektedir. Liç süresi 10 dakika olduğunda katı madde miktarı %20-30 ölçülmüştür. 5 dakikalık çözünme sonuçlarıyla karşılaştırıldığında daha çok malzemenin çözeltilmeye geçtiği söylenebilir. Şekil 5.26, Şekil 5.27 ve Şekil 5.28'de işlem sonucunda katı maddenin % ağırlık değişimi görülmektedir.



Şekil 5.26. 700 °C de nitrülenmiş ham BN'ün 10 dakika liç süresi sonucunda çözünmeden kalan miktarların gaz akış hızına bağlı olarak değişimi

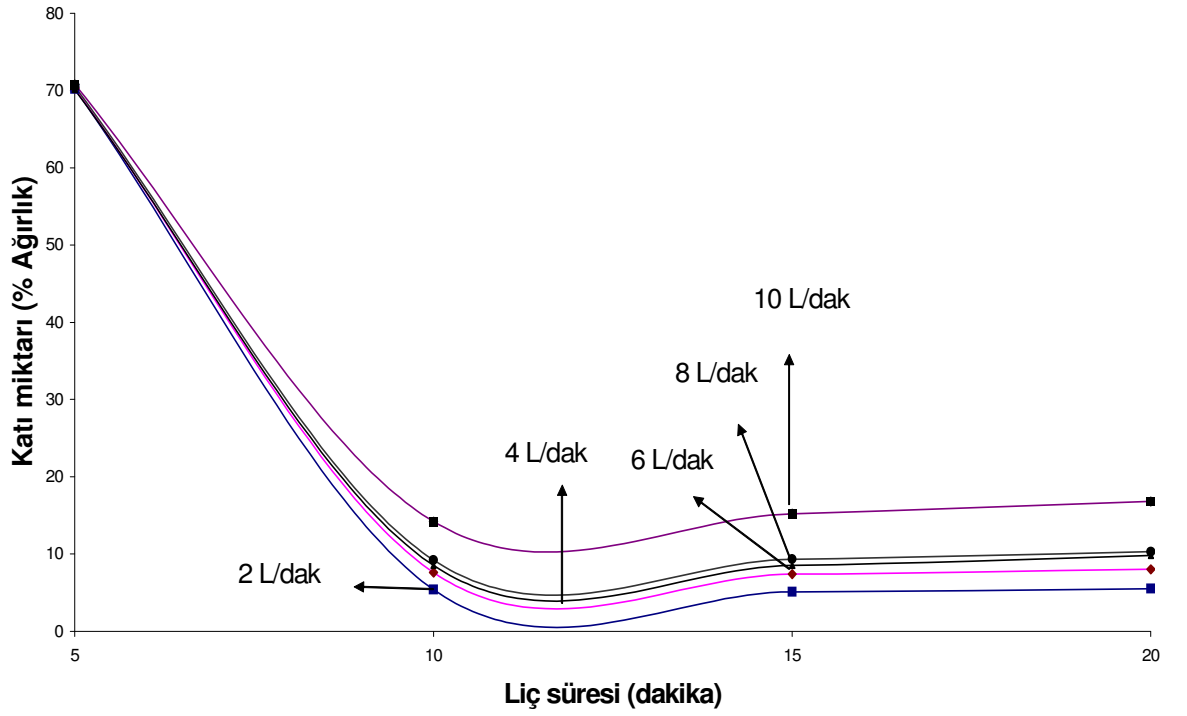


Şekil 5.27. 800 °C de nitrülenmiş ham BN'ün 10 dakika liç süresi sonucunda çözünmeden kalan miktarların gaz akış hızına bağlı olarak değişimi

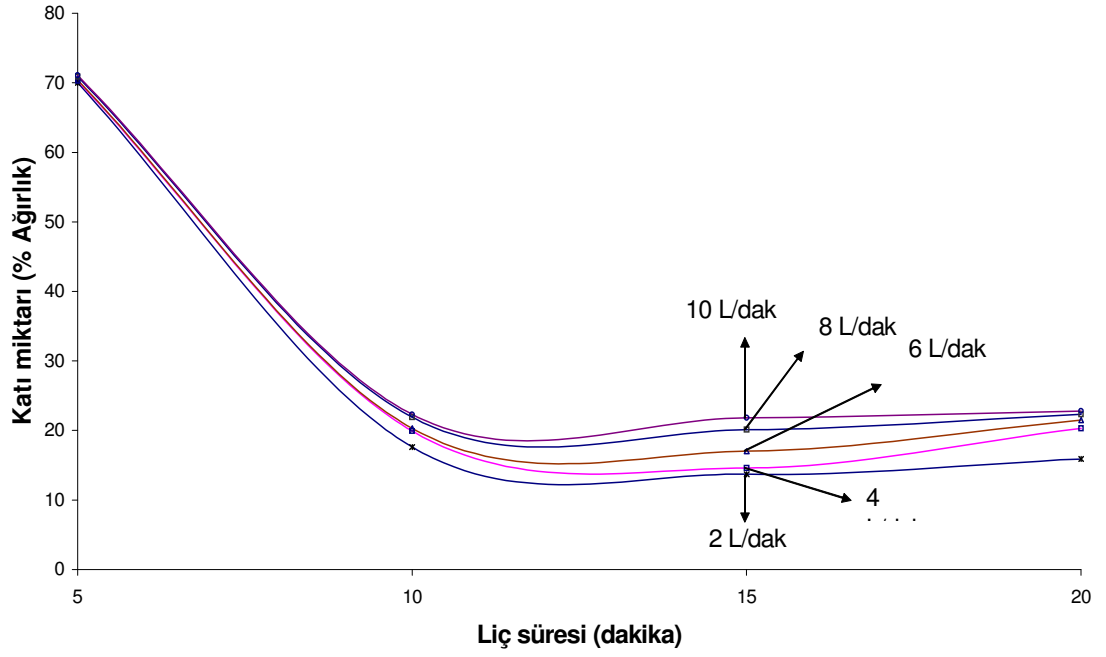


Şekil 5.28. 900 °C de nitrülenmiş ham BN'ün 10 dakika liç süresi sonucunda çözünmeden kalan miktarların gaz akış hızına bağlı olarak değişimi

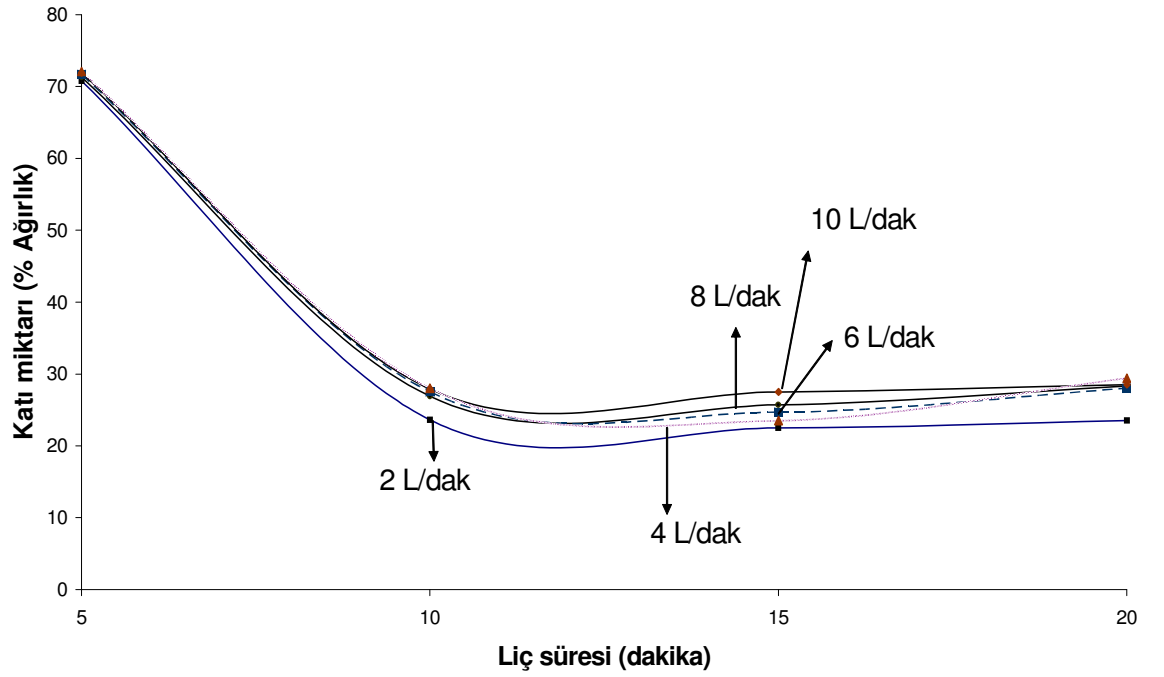
Liç süresi 15 dakikaya çıktığında bir miktar daha çözünme gerçekleşmekte, süre 20 dakikaya çıkarıldığında ise çözünme miktarının değişmediği belirlenmiştir. Şekil 5.29, Şekil 5.30 ve Şekil 5.31'deki süreye bağlı olarak katı miktarları karşılaştırıldığında 15 dakikalık liç süresinin yeterli olduğu söylenebilir.



Şekil 5.29. Liç süresine göre 700 °C de nitrürlenmiş numunelerin katı madde miktarındaki değişimi

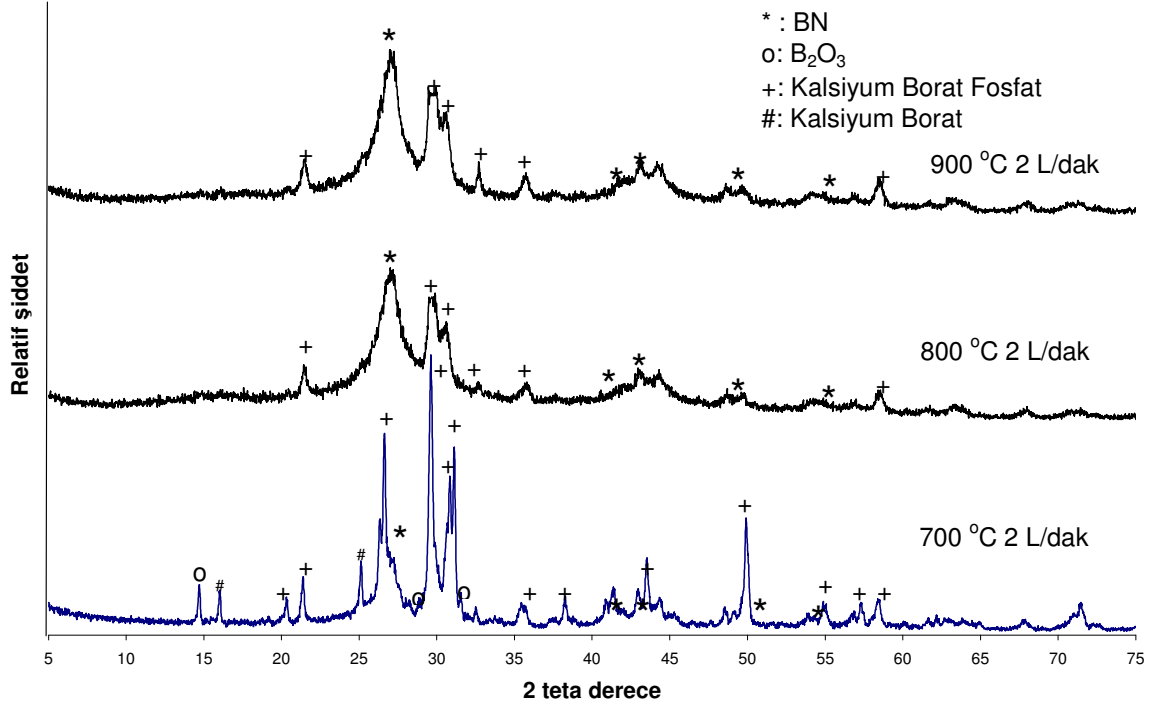


Şekil 5.30. Liç süresine göre 800 °C nitrülenen numunelerin katı madde miktarındaki değişimi



Şekil 5.31. Liç süresine göre 900 °C de nitrülenen numunelerin katı madde miktarındaki değişimi

Liç sonrasında elde edilen katıların XRD paternleri alınmıştır (Şekil 5.32). Bu paternlerde BN, B₂O₃, kalsiyum borat fosfat ve kalsiyum borat pikleri tespit edilmiştir. 700 °C’de üretilen BN miktarı çok az olması nedeniyle liç sonrası katıda küçük BN piki ve yanında diğer fazlara raslanmıştır. 800 ve 900 °C’lerde daha büyük BN pikleri ile kalsiyum borat fosfat pikleri görülmüştür. B₂O₃ ve kalsiyum borat fazlarına rastlanmamaktadır. Bunların liç ile uzaklaştırılmış olduğu düşünülmektedir. XRD çalışmaları sonucunda ve ağırlık değişiminden gaz akış hızlarının değişmesiyle liç sonrası elde edilen fazlarda bir değişim meydana gelmemiştir. Ancak gaz akış hızının artmasıyla ham BN miktarının çoğaldığı görülmektedir. Bu, gaz akış hızının artması sonucu daha çok BN oluşumundan kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.32. Farklı sıcaklıklarda nitrülenmiş 10 dakika süre ile liç edilen katılara ait XRD paterni

5.4.4. Isıl İşlemler

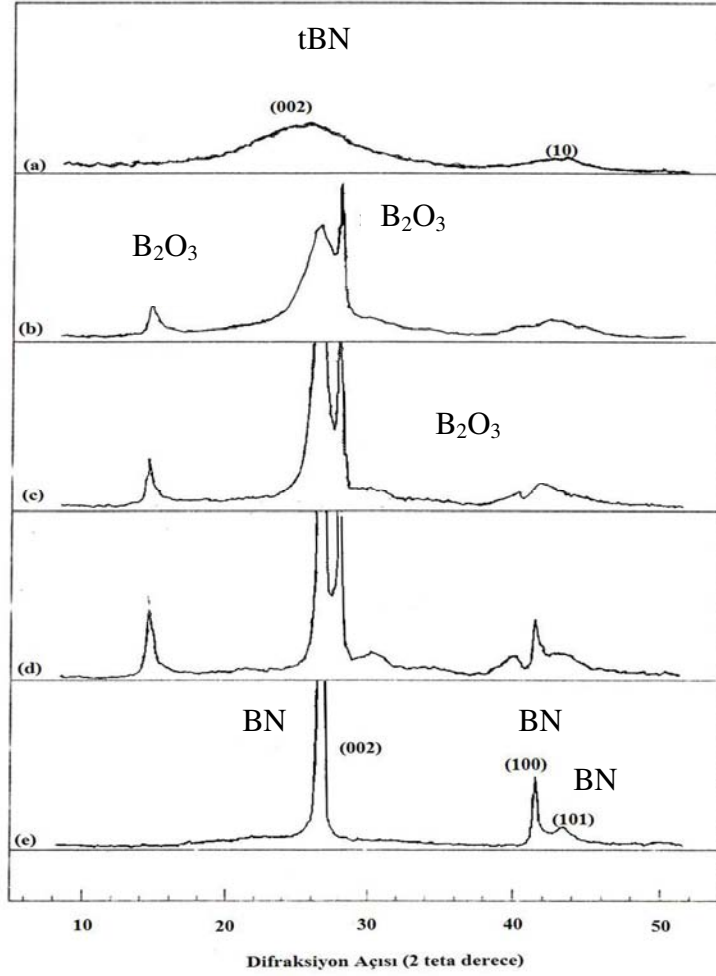
Isıl işlemler iki kısımda gerçekleşmiştir. Önce kalsinasyon ısıl işlemi yapılmış, sonra kristalleşme ısıl işlemi uygulanmıştır.

5.4.4.1. Kalsinasyon ısıl işlem sonuçları

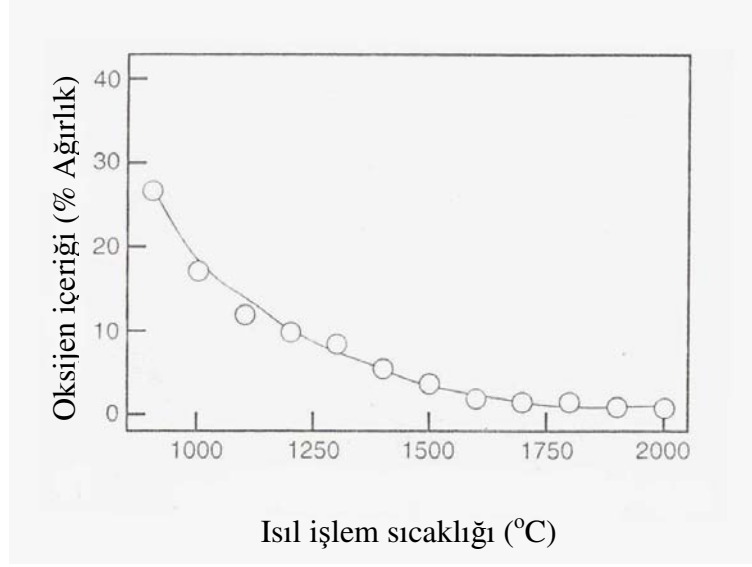
Kalsinasyon ısıl işlemlerinde kalsiyum borat fosfatın yanında kalıntı B_2O_3 'ün sistemden uzaklaştırılması amaçlanmıştır. 800 ve 900 °C de hazırlanan örneklerin kalsinasyon işlemi sonucunda liç işlemi uygulanan örneklerde, mevcut olan fazlardan istenmeyen safsızlıkların uzaklaştığı tek bir faz olan amorf, turbostatik BN olduğu tüm örneklerde XRD ve FTIR analizleri ile tespit edilmiştir.

Hagio ve ark. [119] fused üre ve borik asitten üretilen turbostatik BN'ün kristalizasyon çalışmalarını yapmışlardır. Turbostatik BN 1500 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda hegzagonal yapıya dönüşmektedir [37,45]. Dönüşümün gerçekleşmesi ve hızı üzerinde borik asidin mevcudiyeti etkili olmaktadır [45,114]. Bunun sonucunda BN'ün kristal yapısı da değişmektedir [45]. Şekil 5.33'de farklı sıcaklıklarda işlem görmüş örneklere ait XRD paterni görülmektedir. Şekil 5.33.a'da turbostatik yapıda BN'e ait 25,6° ve 42,8° civarında tipik pikleri oluşmuştur. 1000 °C'de B_2O_3 'ün oluşumu yer almakta ve bu fazın 1900 °C'ye kadar kaldığı 2000 °C'nin üzerinde ise tamamen buharlaştığından, buna ait pikler görülmemektedir [119]. 1700 °C civarında B_2O_3 'ün buharlaşmaya başladığını tespit etmişlerdir. Üretim yönteminden kaynaklanan malzeme içinde kalan oksijen t-BN'deki bor ile birleşerek B_2O_3 oluşumuna sebep olmaktadır. Safsızlık olarak bulunan oksijenin bir kısmı liç ile uzaklaştırılmasına rağmen kalan kısım ısıl işlemle buharlaşmaya kadar sistemde bulunmaktadır.

Üre, borik asit ve amonyak ile elde edilen BN'de %27 oksijen kaldığı belirtilmekte ve ölçülen oksijen değerleri Şekil 5.34'de görülmektedir. Oksijen miktarındaki değişimin XRD sonuçlarıyla uyumlu olduğu görülmüştür. 1600 °C'ye kadar hızla oksijen miktarı azalmakta, 1700 °C'den sonra %1 den daha az kalmaktadır [119].

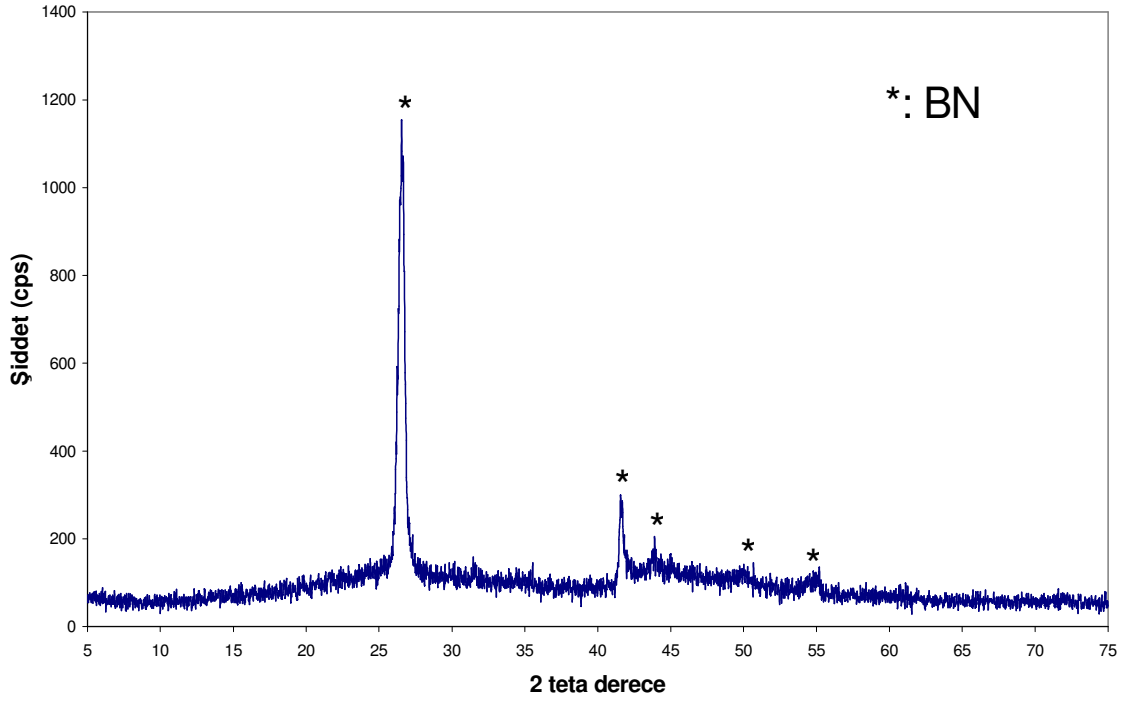


Şekil 5.33. Sıcaklığa bağlı olarak hegzagonal BN oluşumunda B₂O₃ 'ün ısıl bozunumu
a) tBN b) 1000 °C c) 1300 °C d) 1600 °C e) 2000 °C [119]

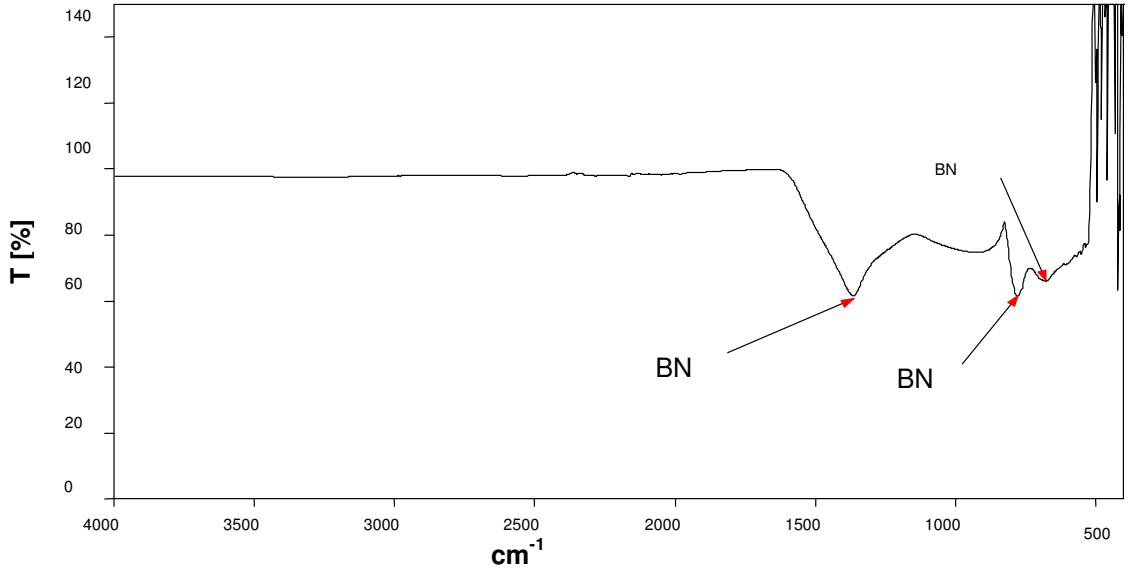


Şekil 5.34. BN’de ısıl işlem sıcaklık artışına bağlı olarak oksijen miktarının değişimi [119]

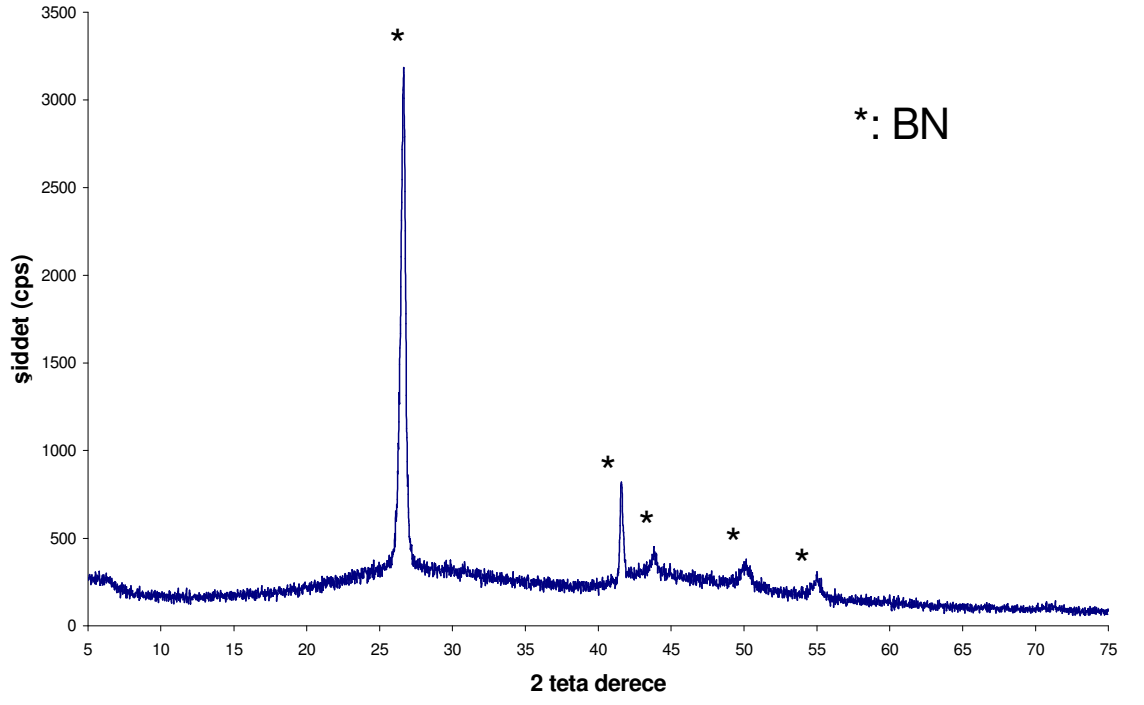
1400 °C’de kalsinasyon ısıl işlemi sonucunda üretilen örneklerin XRD ve FTIR analiz sonuçlarında literatürde bahsedilen diğer yöntemlerle üretilen BN’de bulunan oksijen varlığına ait bir iz bulunamamıştır. BN piklerinin 2θ değerleri daha önce yapılan çalışmalarda sonuçlarla uyumludur (Şekil 5.35, Şekil 5.37). BN’ün FTIR analizleri çeşitli araştırmacılar tarafından yapılmıştır. FTIR analizleri sonucunda h-BN pikleri literatürdeki elde edilen değere yakın olduğu bulunmuştur. h-BN için 1380 cm^{-1} kuvvetli asimetrik band, 820 cm^{-1} ve 780 cm^{-1} daha zayıf band dalga boyundadır [57,120-135]. Isıl işlem sonucu elde edilen ürünlerde FTIR spektrumu 800 °C’de nitrürleme işlemi için Şekil 5.36’da, 900 °C’de nitrürleme işlemi için Şekil 5.38’de görülmektedir.



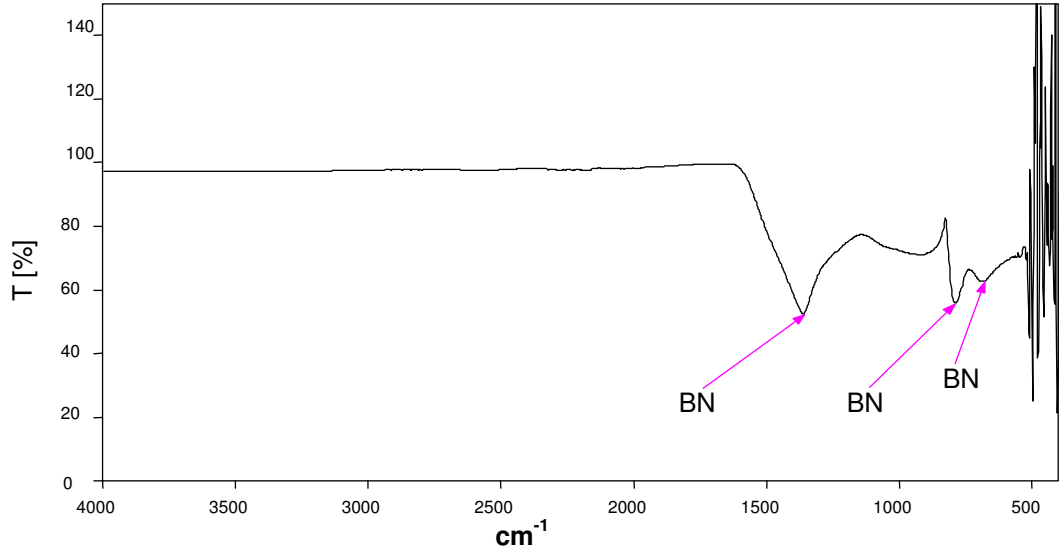
Şekil 5.35. 800 °C’de 2 L/dak NH₃ gaz akış hızında elde edilen 1400 °C’de Ar atmosferinde ısıl işlem gören BN XRD paterni



Şekil 5.36. 800 °C’de 2 L/dak NH₃ gaz akış hızında elde edilen 1400 °C’de Ar atmosferinde ısıl işlem gören BN FTIR spektrumu



Şekil 5.37. 900 °C'de 2 L/dak NH₃ gaz akış hızında elde edilen 1400 °C'de Ar atmosferinde ısıl işlem gören BN XRD paterni

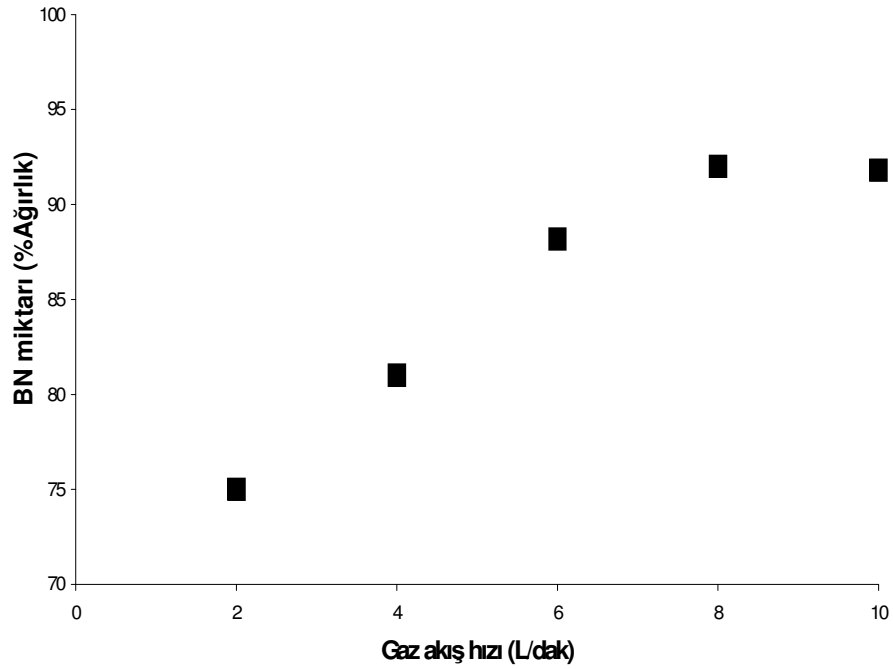


Şekil 5.38. 900 °C'de 2 L/dak NH₃ gaz akış hızında elde edilen 1400 °C'de Ar atmosferinde ısıl işlem gören BN FTIR spektrumu

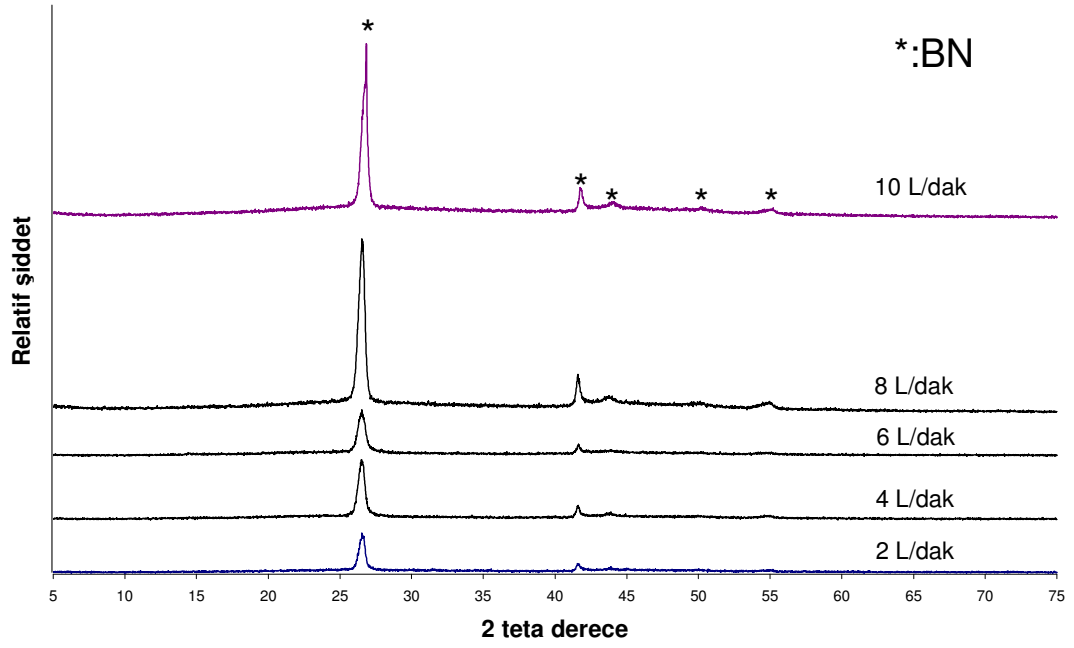
Kalsinasyon işlemi sonucunda üretilen BN miktarının farklı NH_3 gaz akış hızındaki değişimi Şekil 5.39’da verilmiştir. Bu örneklere ait XRD paternleri Şekil 5.40’da görülmektedir. 800 °C’de gaz akış hızı attıkça BN pik şiddetinde artış oluşmaktadır.

8 L/dak’ya kadar gaz akış hızı arttıkça elde edilen % BN miktarı artmakta, 10 L/dak ise bir miktar düşme görülmektedir (Önemli bir miktar olarak kabul edilmeyebilir). Bunun nedeni 10 L/dak nitrürlenme işlemi sonucunda biraz daha fazla safsızlık sistemde kalmış olabilir.

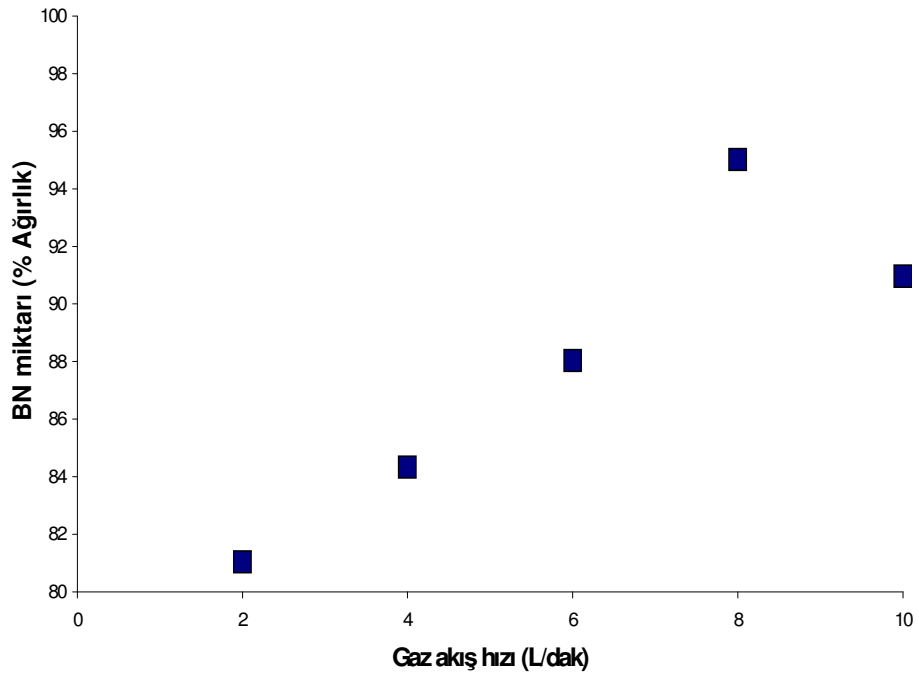
900 °C’de gaz akış hızı attıkça, % BN miktarları çoğalmaktadır (Şekil 5.41). BN pik şiddetinde oluşan artış Şekil 5.42’de görülmektedir. 900 °C’de oluşan piklerin, 800 °C’de elde edilen pik şiddetlerine göre çok daha büyük olduğu tespit edilmiştir.



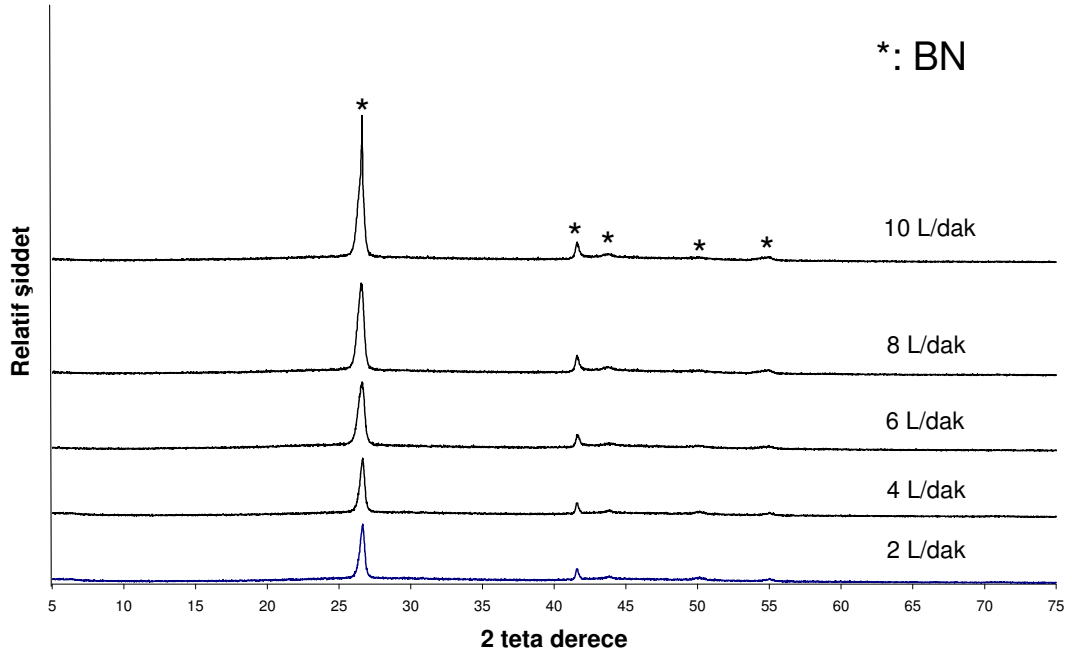
Şekil 5.39. 800 °C’de farklı NH_3 gaz akış hızlarında üretilen 1400 °C’de kalsinasyon ısıl işlemi gören BN miktarlarının % değişimi



Şekil 5.40. 800 °C’de farklı NH₃ gaz akış hızlarında elde edilen 1400 °C’de kalsinasyon ısıl işlemleri gören BN’e ait XRD paternleri



Şekil 5.41. 900 °C’de farklı NH₃ gaz akış hızlarında üretilen 1400 °C’de kalsinasyon ısıl işlemleri gören BN miktarlarının % değişimi



Şekil 5.42. 900 °C’de farklı NH₃ gaz akış hızlarında elde edilen 1400 °C’de kalsinasyon ısıl işlemi gören BN’e ait XRD paternleri

5.4.4.2. Kristalizasyon ısıl işlem sonuçları

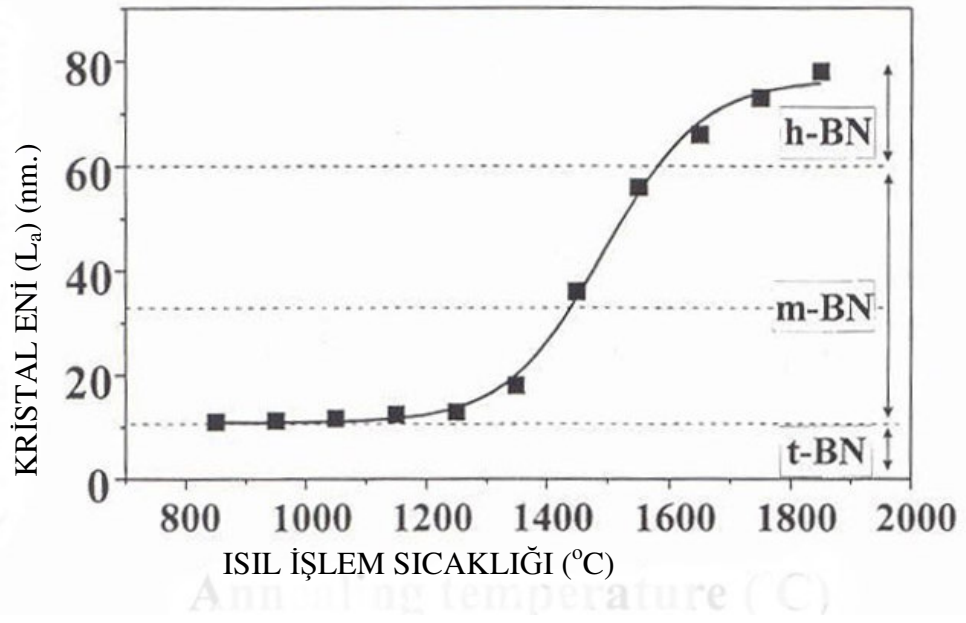
Turbostatik BN’ün ısıl işlem sıcaklığına bağlı olarak kristallenmesinin gelişimi çeşitli çalışmalara konu olmuştur. Turbostatik yapıdan hegzagonal yapıya geçiş kalsinasyonla sağlanabilmekle beraber mükemmel kristallere ulaşmak mümkün olmamaktadır. Bu nedenle kristalizasyon ısıl işlemi uygulanmıştır. Isıl işlemler 1500, 1600, 1700 °C de yapılmıştır.

Hubacek ve ark. [136] hegzagonal BN’ün yüksek sıcaklıklarda davranışlarını inceledikleri çalışmalarında BN kristalinin L_a değerlerini ölçerek turbostatik yapıdan hegzagonal yapıya dönüşüm sırasında boyutta meydana gelen değişimleri ısıl işlem sıcaklığına bağlı olarak belirlemişlerdir (Şekil 5.43). Bu çalışmada turbostatik durumda L_a boyutunun 11 nm den küçük olduğu ve 1200 °C’ye kadar turbostatik yapıyı koruduğu, 1200-1600 °C aralığında mezografitik yapıda olduğu ve boyutun 20-60 nm arasında değiştiği, hegzagonale dönüştüğü 1600 °C’nin üzerinde 60 nm’ye çıktığı belirtilmektedir. Ölçülen bu değerler Lorenz ve ark. [115] tarafından ölçülen değerlerle uyuşmamaktadır (Çizelge 5.4). Ogasawara ve ark. [55] $L_c < 10$ nm değerinde değerinde yapının grafitik, $10 < L_c < 40$ nm aralığında tamamen hegzagonal olduğunu ve $L_c > 40$ nm

koşulunda ise kristal büyümesi koşullarını sağladığını belirtmektedirler. Kawasaki Steel' e [16] ait patentlerde bu değerleri teyit etmektedir. BN'ün farklı yapılarında boyutlarda bu farklılıkların olmasına rağmen 1600 °C'nin üzerinde hegzagonal yapıya dönüştüğü ve 60 nm'nin üzerinde boyuta sahip olduğu fikrinde birleşilmektedir.

Çizelge 5.4. Farklı formlarda BN tozlarında L_a ve L_c indeksleri [120]

	L_c (nm)	L_a (nm)
h-BN (Hegzagonal BN)	57	106
t-BN (Turbostatik BN)	44	75
a-BN (Amorf BN)	10	5



Şekil 5.43. Sıcaklığa bağlı olarak BN kristalizasyon değişimi [136]

Isıl işlemler sonucunda elde edilen tüm örneklerin XRD paternleri alınmış ve nitrüleme sıcaklığına bağlı olarak bunlar Şekil 5.44-5.53'de görülmektedir. Tüm örneklerde kristalizasyon sıcaklığının artması ile BN pik şiddetleri artmış ve daha iyi kristaller oluştuğu tespit edilmiştir. 800 °C'de 2 L/dak NH_3 gaz ortamında üretilen 1400 °C'de kalsine edilen üründe (002) piklerinin büyüklükleri 1200 cps birim iken, 1500 °C'de 5800 cps, 1600 °C'de 7000 cps, 1700 °C'de ise 7100 cps değerine sahiptir. 900 °C'de 2 L/dak NH_3 gaz ortamında üretilen numunelerde ise

1400 °C'de kalsine edilen üründe 3100 cps birim iken, 1500 °C'de 6200 cps, 1600 °C'de 7100 cps, 1700 °C'de üse 8000 cps değerine sahiptir. Sıcaklık arttıkça kristalizasyon derecesinin artması ve XRD pik şiddetlerinin artışı daha önceki çalışmalarla karşılaştırıldığında literatür ile uyumludur [37,47,74,119,136,137].

Hegzagonal kristallerin büyüdüğünü izafi olarak söylemek yeterli olmamakla beraber onun ölçülen değere dönüştürülmesi gerekmektedir. Kristallerin boyutları X- Işınları piklerinden ölçülen değerler ile belirlenebileceği belirtilmektedir [122,138].

Hegzagonal kristallerde latis parametreleri a= b, c kullanılarak L_a ve L_c değerleri elde edilebilmektedir. a, b eksenindeki büyüklük L_a , c yönündeki büyüklük L_c indeksi kullanılarak açıklanmaktadır. Debye-Scherrer [138] bağıntısında (Eşitlik 5.3).

$$L = \frac{0,9 \cdot \lambda}{B \cdot \cos\theta} \quad (5.3)$$

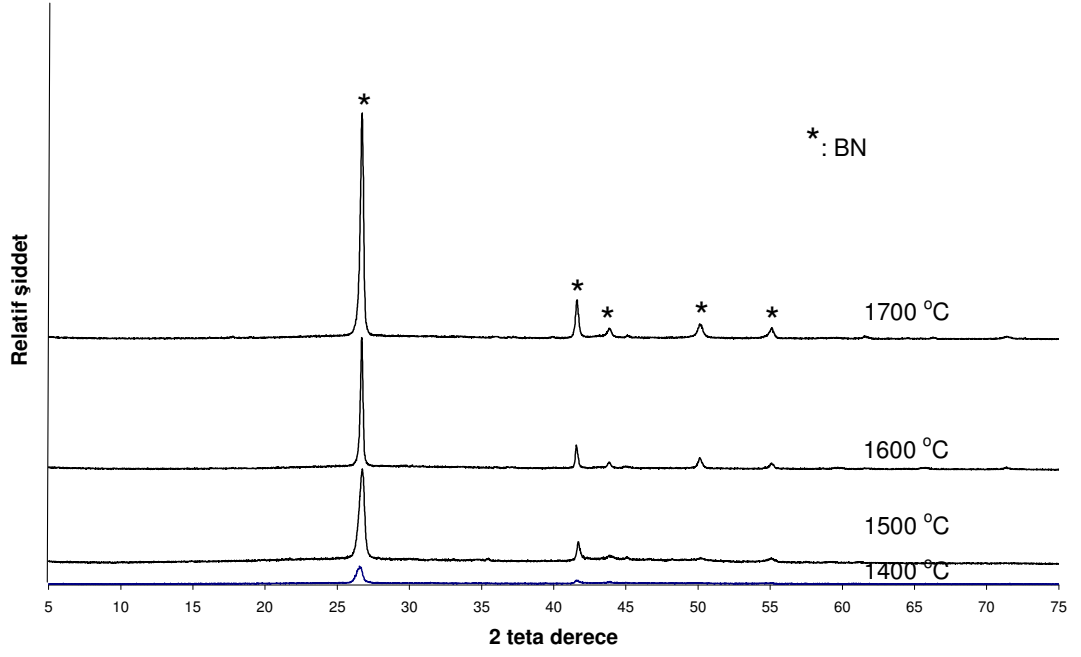
L: Kristal boyutu (nm)

λ : Dalga Boyu (Cu $K\alpha = 1, 5409$)

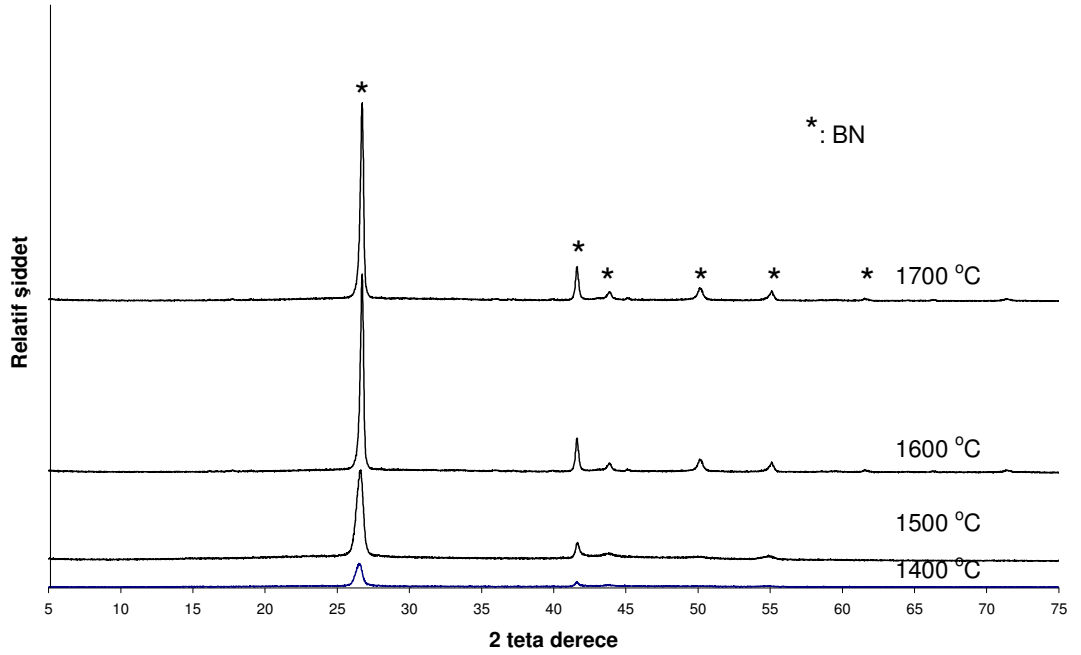
B: Pik şiddeti yarı genişlik değeri (FWHM (Full Width Half Maksimum))

θ : Difraksiyon açısı (Derece)

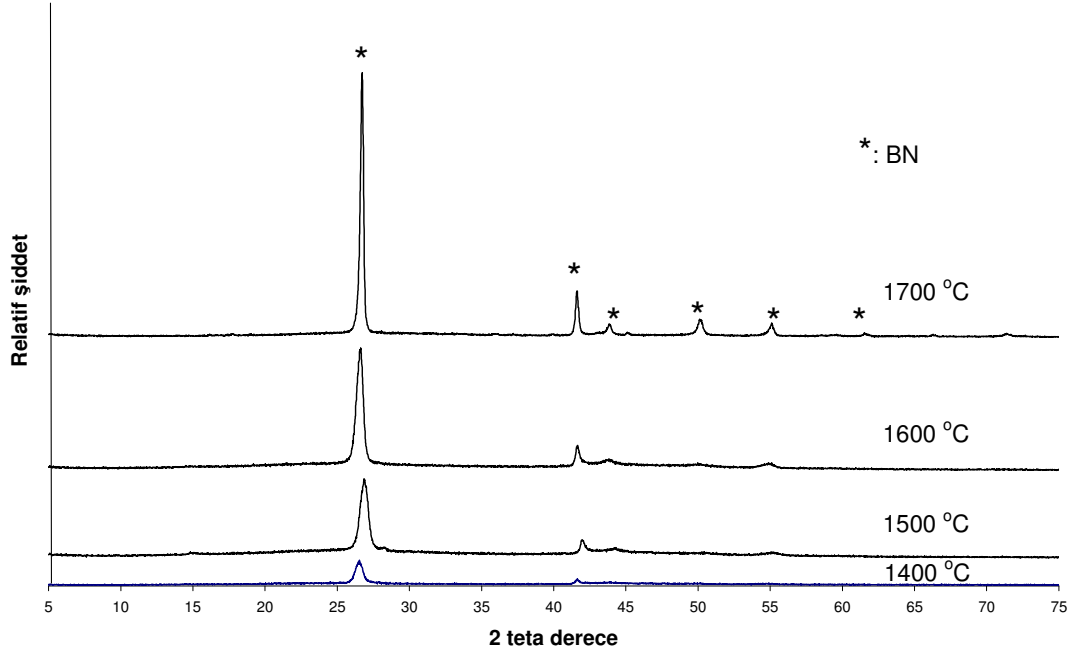
Pik şiddetinin büyüklüğü, hegzagonal formda büyüyen BN kristallerinin boyutu hakkında fikir vermektedir.



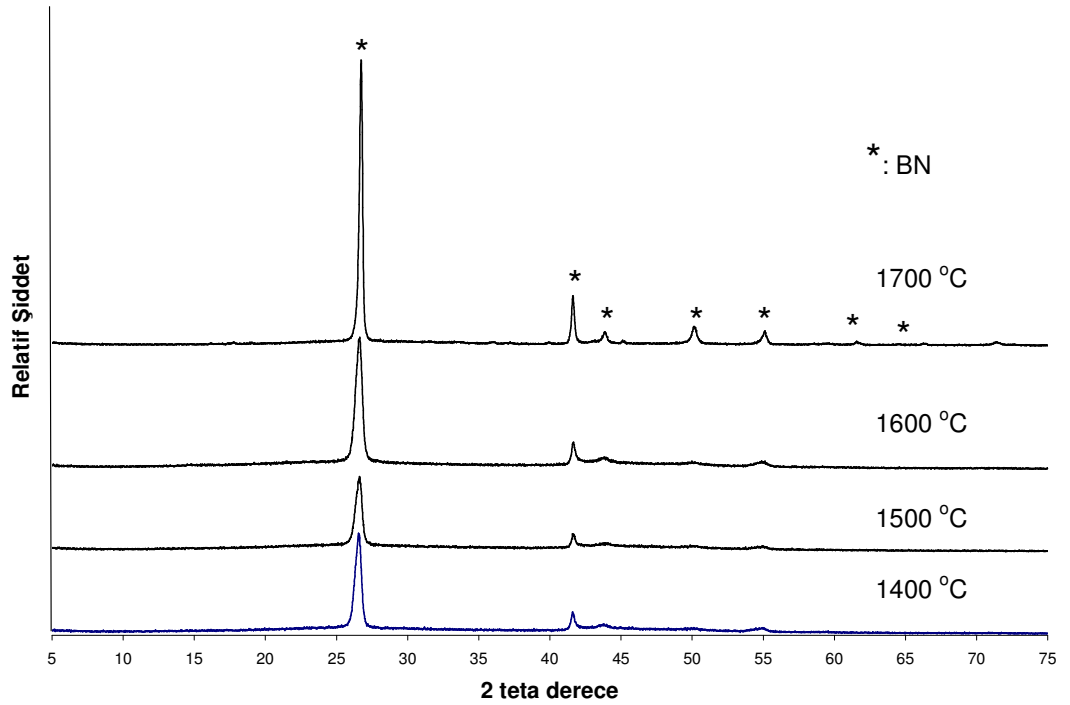
Şekil 5.44. 800 °C'de 2 L/dk NH_3 gaz akış hızında üretilen tozların kalsinasyon ve kristalizasyon ısıl işlemi sonucu elde edilen XRD paterni



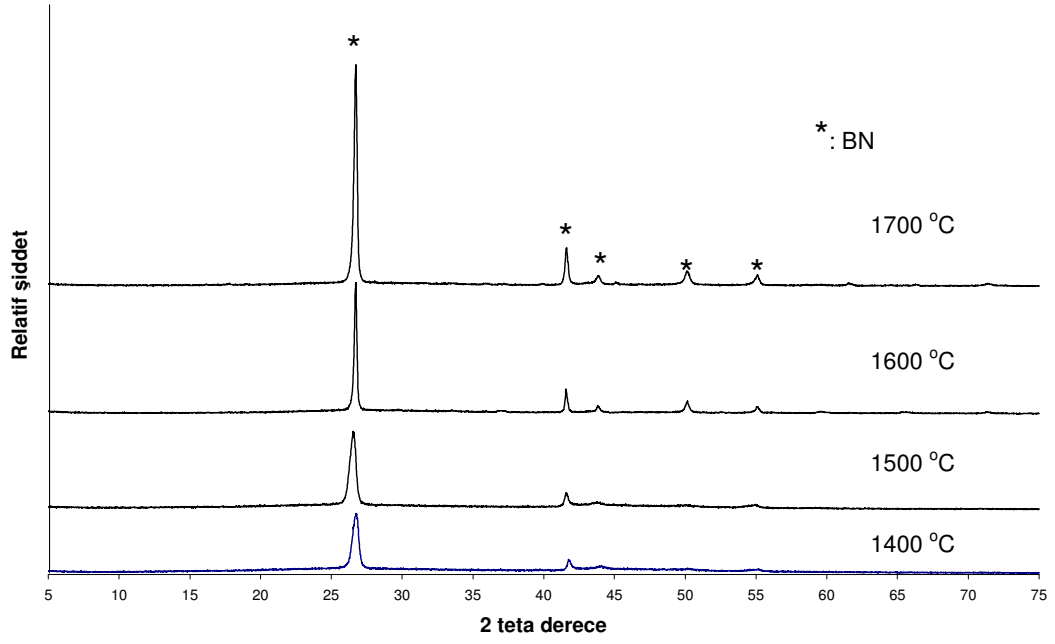
Şekil 5.45. 800 °C'de 4 L/dk NH_3 gaz akış hızında üretilen tozların kalsinasyon ve kristalizasyon ısıl işlemi sonucu elde edilen XRD paterni



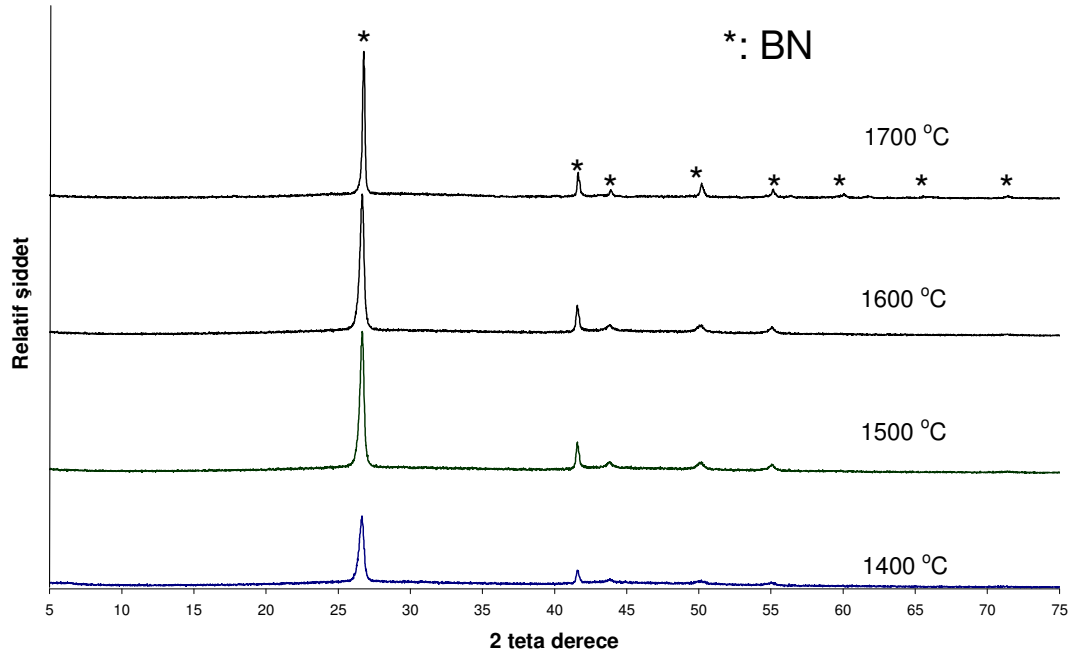
Şekil 5.46. 800 °C'de 6 L/dk NH₃ gaz akış hızında üretilen tozların kalsinasyon ve kristalizasyon ısıl işlemi sonucu elde edilen XRD paterni



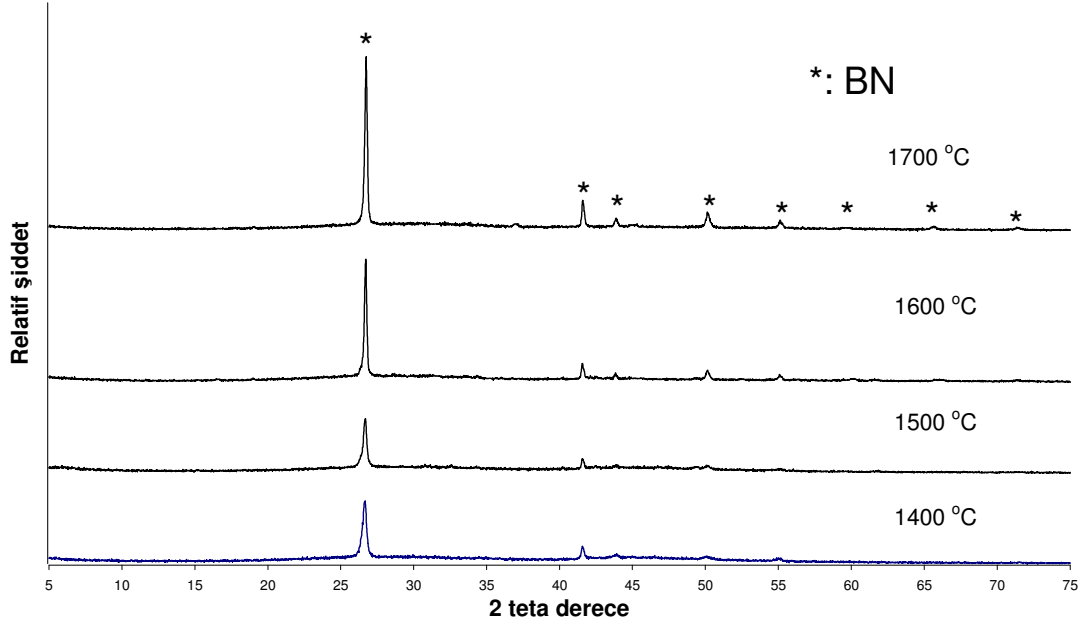
Şekil 5.47. 800 °C'de 8 L/dk NH₃ gaz akış hızında üretilen tozların kalsinasyon ve kristalizasyon ısıl işlemi sonucu elde edilen XRD paterni



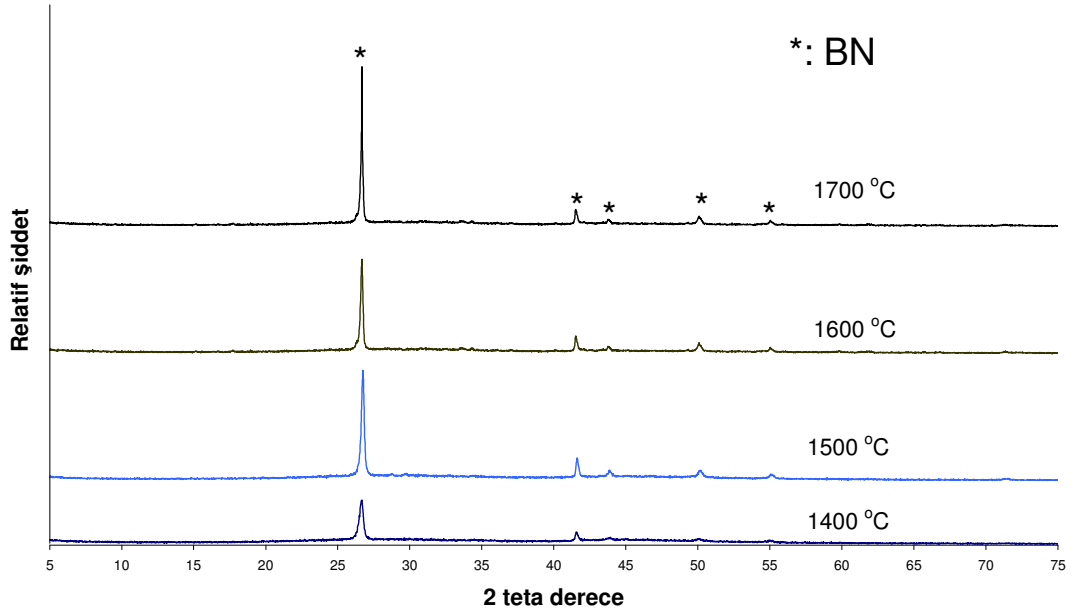
Şekil 5.48. 800 °C’de 10 L/dk NH₃ gaz akış hızında üretilen tozların kalsinasyon ve kristalizasyon ısı işlemi sonucu elde edilen XRD paterni



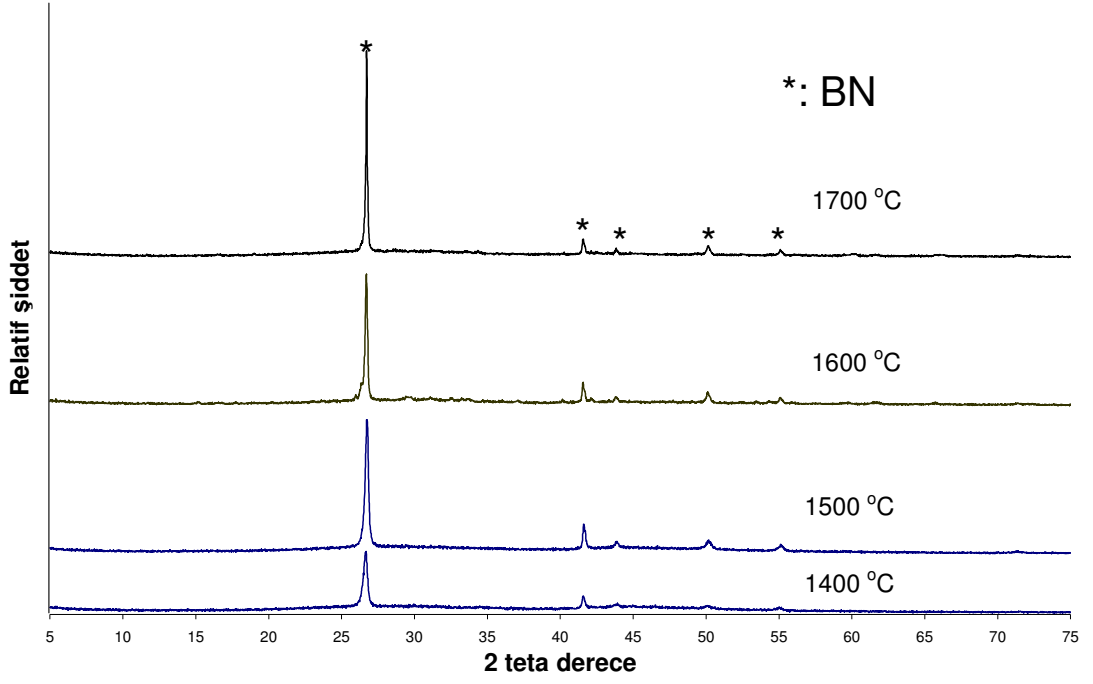
Şekil 5.49. 900 °C’de 2 L/dk NH₃ gaz akış hızında üretilen tozların kalsinasyon ve kristalizasyon ısı işlemi sonucu elde edilen XRD paterni



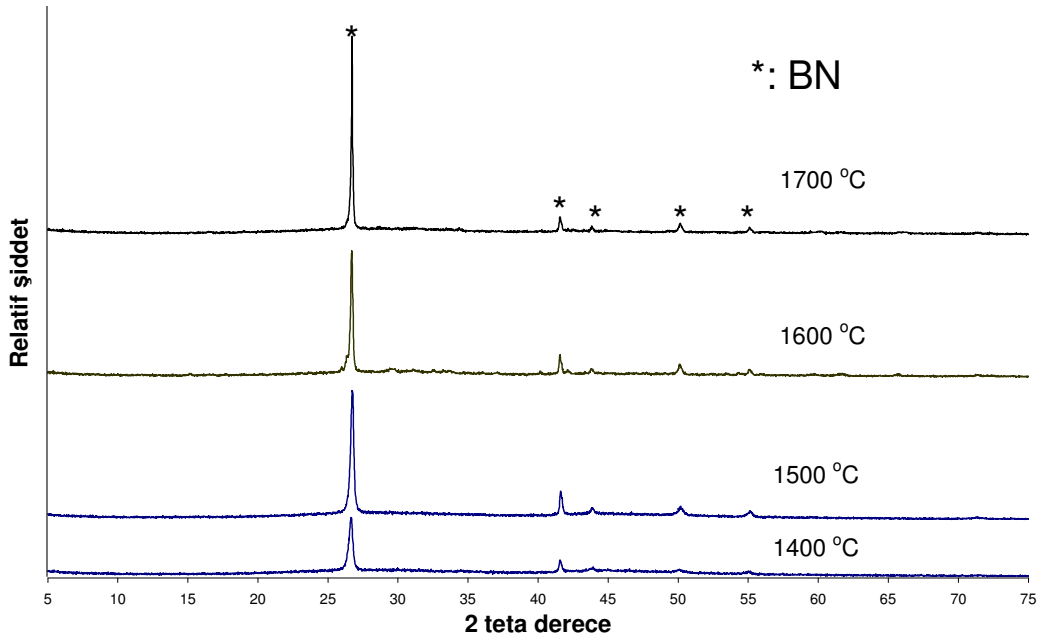
Şekil 5.50. 900 °C'de 4 L/dk NH₃ gaz akış hızında üretilen tozların kalsinasyon ve kristalizasyon ısıl işlemi sonucu elde edilen XRD paterni



Şekil 5.51. 900 °C'de 6 L/dk NH₃ gaz akış hızında üretilen tozların kalsinasyon ve kristalizasyon ısıl işlemi sonucu elde edilen XRD paterni



Şekil 5.52. 900 °C'de 8 L/dk NH₃ gaz akış hızında üretilen tozların kalsinasyon ve kristalizasyon ısıl işlemi sonucu elde edilen XRD paterni

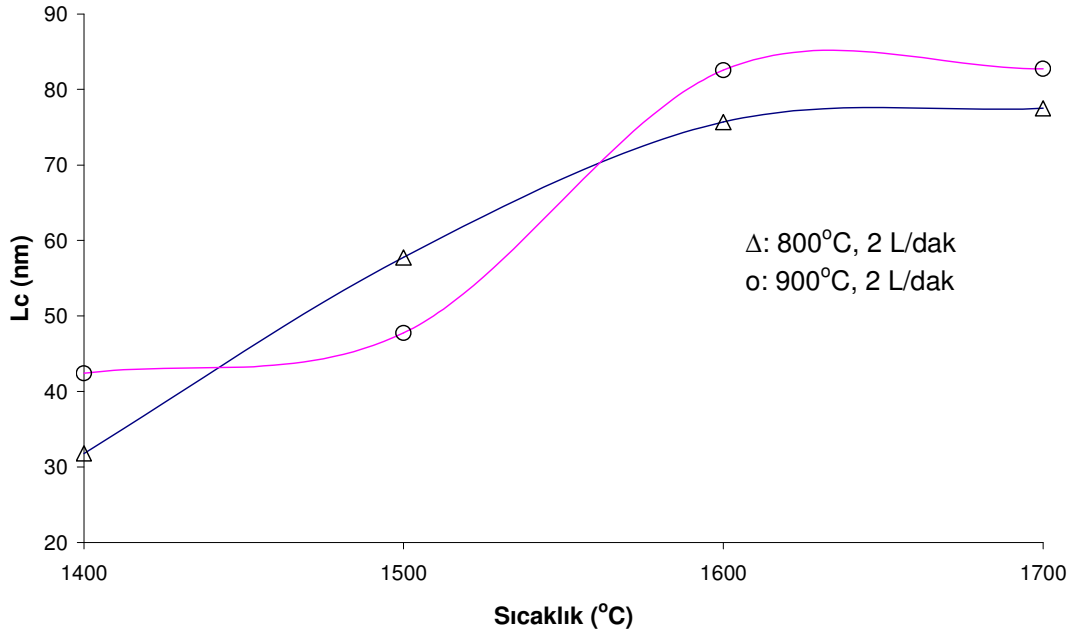


Şekil 5.53. 900 °C'de 10 L/dk NH₃ gaz akış hızında üretilen tozların kalsinasyon ve kristalizasyon ısıl işlemi sonucu elde edilen XRD paterni

Debye Sherrer eşitliğinde göre 26,4°'de (002) piklerinden hesaplanan L_c değerleri 800 °C ve 900 °C için 2 L/dak ve 10 L/dak NH_3 gaz akışında bulunan değerler ısıtım işlem sıcaklığına bağılı olarak Çizelge 5.5'de görölmektedir. Kristalizasyon sıcaklığına bağılı olarak L_c değerleri artmaktadır. Gaz akış hızlarının değışmesiyle de L_c değerlerinde bir miktar değışiklik oluşmaktadır. Şekil 5.54'de farklı sıcaklıklarda üretilen örneklerin ısıtım işlem sıcaklığına bağılı olarak L_c değerlerindeki artış görölmektedir. Bu, ısıtım işlem sıcaklığının kristallerin büyümesi üzerinde etkili olduğunun kanıtıdır.

Çizelge 5.5. Farklı sıcaklık ve nitrüleme hızlarında üretilen tozların ısıtım işlem sıcaklığına bağılı olarak L_c değerinin değışimi

Isıtım İşlem Sıcaklığı (°C)	L_c (nm)			
	800 °C		900 °C	
	2 L/dak	10 L/dak	2 L/dak	10 L/dak
1400	31,80	32,81	42,40	48,78
1500	57,76	62,08	47,75	54,13
1600	75,70	75,34	82,55	75,79
1700	77,50	75,78	82,75	81,15



Şekil 5.54. Farklı sıcaklık ve aynı nitrüleme hızlarında üretilen tozların ısıtım işlem sıcaklığına bağılı olarak L_c değerinin değışimi

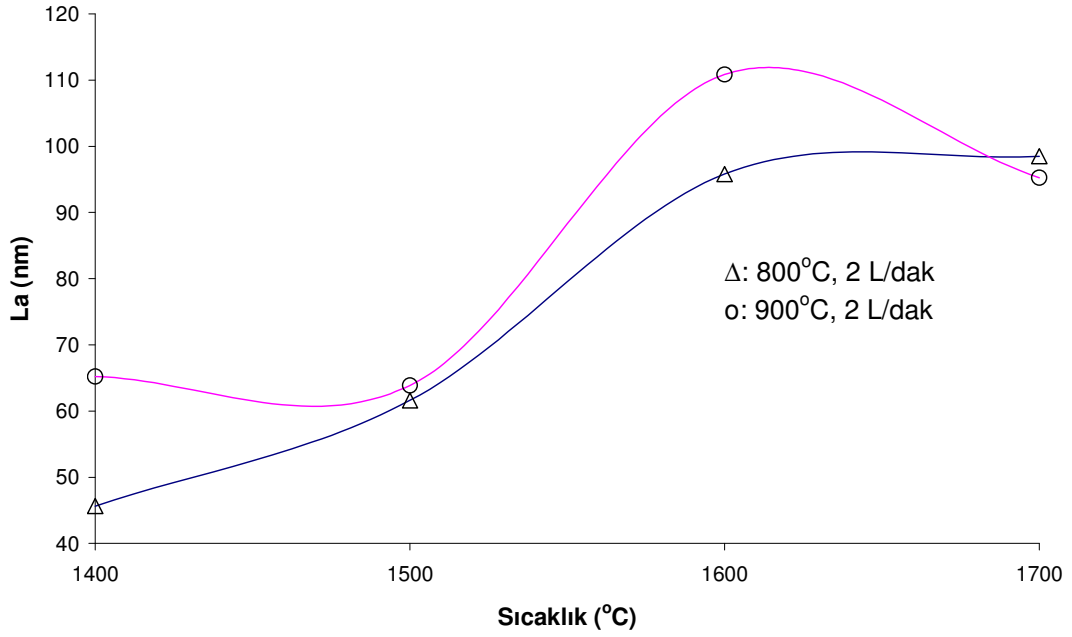
Ogasawara ve ark. [55], $10 < L_c < 40$ nm aralığında tamamen hegzagonal olduğunu belirtmektedirler. Buna göre örneklere ait L_c indeksleri 30 nm ve üzerinde olduklarından farklı sıcaklıklarda hegzagonal yapının oluştuğu ve kristallerin ısı işlem sıcaklığının artması ile büyüdüğü söylenebilir. Hagio ve ark. [114] elde ettikleri L_c indeksi değerleri 10- 30 nm aralığındadır. Suzue ve ark. [139] kristal genişliğini 50 nm- 400 nm ve kristal enini 20- 150 nm olarak belirtmektedirler. Gallet ve ark. [46] L_c indeksleri 4,2- 10,1 nm değerlerinde tozlar elde etmişlerdir, ki bu tozlar grafitik BN olarak düşünülebilir. Thomas ve ark. [45] L_c indeksi 14 nm olan turbostatik tozlar üretmişlerdir. Diğer literatür bilgilerine göre ise 1500 °C'nin üzerindeki ısı işlem ile elde edilen tozlarda yapının tamamen hegzagonale dönüştüğü ifade edilebilir.

Isıl işlem sonucunda X ışınları paterninde 41,8°'de (100) piklerinden hesaplanan L_a değerlerinin 800 °C ve 900 °C için 2 L/dak ve 10 L/dak NH₃ gaz akışında bulunan değerleri ısı işlem sıcaklığına bağlı olarak Çizelge 5.6'da görülmektedir. Isıl işlem sıcaklığına bağlı olarak L_a değerleri de artmaktadır. Gaz akış hızlarının değişmesi ile L_a değerleri değişmekle beraber artış olduğunu söylemek zordur. Şekil 5.55'de farklı sıcaklıklarda üretilen örneklerin ısı işlem sıcaklığına bağlı olarak L_a değerindeki değişim görülmektedir. Isıl işlem sıcaklığının artmasının a ve b eksen boyunca da büyümelerine sebep olmaktadır.

Hubacek ve ark. [136] hegzagonal BN'ün politiplerinin kristal genişliğinin (L_a) 12 ile 60 nm arasında olduğunu 1300- 1600 °C aralığında değişen sıcaklıklarda oluştuğunu belirtmişlerdir.

Çizelge 5.6. Farklı sıcaklık ve nitrüleme hızlarında üretilen tozların ısı işlem sıcaklığına bağlı olarak L_a değerinin değişimi

Isıl İşlem Sıcaklığı (°C)	L_a (nm)			
	800 °C		900 °C	
	2 L/dak	10 L/dak	2 L/dak	10 L/dak
1400	45,64	49,27	65,21	61,20
1500	61,60	58,72	63,86	93,70
1600	95,80	92,38	110,85	113,30
1700	98,50	91,60	95,27	103,26



Şekil 5.55. Farklı sıcaklık ve aynı nitürleme hızlarında üretilen tozların ısıtma sıcaklığına bağlı olarak L_a değerinin değişimi

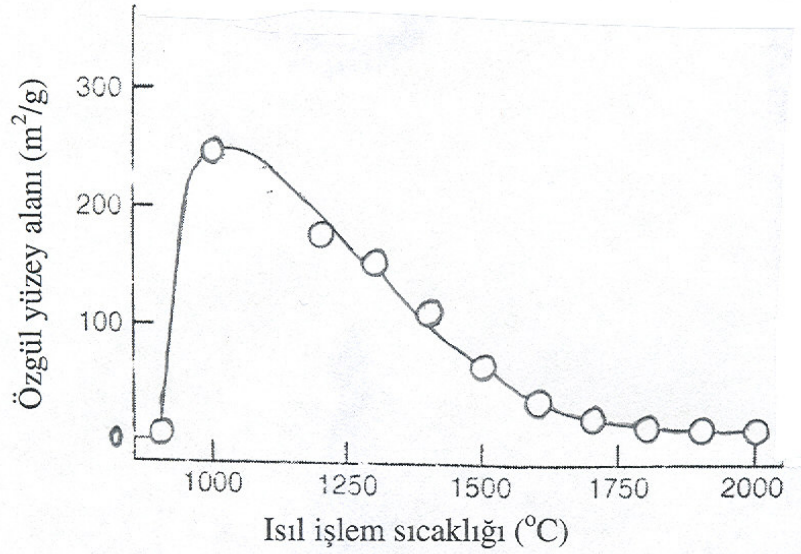
5.4.4.3. BN tozlarının yüzey alanı ölçüm sonuçları

Farklı gaz akış hızlarında 800 °C ve 900 °C’de nitrülendirilen 1400 °C’de ısıtma işlemine tabi tutulan örneklerin özgül yüzey alanlarının ölçümü BET cihazında yapılmıştır. 800 °C’de nitrülendirilen örneklerin spesifik yüzey alanları 2,05 ile 3,10 m²/g arasında, 900 °C’de nitrülendirilen örneklerin yüzey alanları ise 4,10 ile 5,75 m²/g arasında değiştiği ölçülmüştür (Çizelge 5.7). Gaz akış hızına göre özgül yüzey alanlarının değişimi ve kristalizasyon arasında herhangi bir ilişkinin var olduğu net bir şekilde görülemedi. Alkoy ve ark. [132] nitrülendirilen örneklerin herhangi bir işlem yapılmadan önce yüzey alanlarının 19,94 m²/g olarak ölçmüşlerdir. 1600- 1800 °C aralığında farklı zamanlarda ısıtma işlemi yapılmış örneklerin yüzey alanlarını ise 3,18-11,71 m²/g arasında bulmuşlardır. 1500 °C’de ısıtma işlemi yapılmış örneklerin artan ısıtma zamanına bağlı olarak 13,1 m²/g dan 5,42 m²/g değerine değiştiği belirtilmektedir. Hagio ve ark. [119] ısıtma işlem sıcaklığına bağlı olarak özgül yüzey alanlarının 250 m²/g’den başlayarak 1600 °C’nin üzerindeki sıcaklıklarda yaklaşık olarak 10 m²/g değerine ulaştığını beyan etmişlerdir (Şekil 5.56). Kawasaki Steel Corporation [16]’a ait patentte tamamen hegzagonal yapıya dönüşmüş BN’ün yüzey alanının 4 m²/g ile 10 m²/g

arasında değiştiği, yarı grafitik yapıdaki BN'ün 25 ile 100 m²/g arasında değiştiği ifade edilmektedir. Hagio ve ark. [72] iki tip ticari BN tozlarını kullanarak sinterleme çalışması yapmışlar, kullanılan başlangıç tozlarının yüzey alanlarının BN(a) 5 m²/g, BN(b) 50 m²/g olduğu belirtilmektedir. Paine ve ark. [17] ait patentte ısıl işlem sıcaklığına bağlı olarak yüzey alanlarının 2 m²/g dan büyük ve 100 m²/g dan küçük olan aralıklarda değiştiği söylenmektedir. Shaffer ve Hill [140] yaptıkları çalışmalarında yüksek saflıkta BN tozları kullanmışlar ve kullandıkları öğütölmüş saf tozların yüzey alanlarının 5,67; 5,48; 5,26 ve 6,39 m²/g olduğunu, bunların kırılmış olmaları halinde spesifik yüzey alanlarının azaldığı ifade edilmektedir. Oda ve Yoshio [113] h-BN'ün oksidasyonunu inceledikleri araştırmalarında kullandıkları BN örneğin yüzey alanlarının 2,2 m²/g olduğunu beyan etmişlerdir. US patent [67] tarafından yapılan çalışmada Denki firmasına ait %99 saflıktaki BN tozunun özgül yüzey alanı 6 m²/g iken öğütöldüğünde 60 m²/g değerinde ölçmüşlerdir. Saint Gobain Advanced Ceramic firmasına ait COMBAT endüstriyel h-BN tozlarının yüksek saflıkta olanların düşük yüzey alanına sahip oldukları (4- 12 m²/g), daha yüksek oksijen içeriğine sahip olanların ise yüksek yüzey alanlı oldukları (25- 50 m²/g) internet sayfasından [141] görölmektedir. Bütün deneyler sonucunda elde edilen tozların yüzey alanlarının küçük olmasıyla yapının tamamen hegzagonale dönuşmüş olduğu Çizelge 5.7'de görölen değer farklılıklarının öğütme işleminden kaynaklanmış olabileceği düşünölmektedir.

Çizelge 5.7. 800 ve 900 °C de nitrörlenene ve 1400 °C de kalsine edilen tozların yüzey alanı değerleri değişimi

		Yüzey alanı (m ² /g)				
		2	4	6	8	10
Nitrörlenme sıcaklığı (°C)	Gaz akış hızı (L/dak)					
	800	2,03	2,81	3,03	3,10	2,88
	900	4,10	4,74	5,51	5,75	5,49



Şekil 5.56. Sıcaklığa bağlı olarak BN numunede spesifik yüzey alanı değişimi [119]

5.4.4.4. BN tozlarının yoğunluk değişimleri

Üretilen BN tozlarının birim ağırlıkları (tap density) ve 1400 °C ısıtım uygulanan bor nitrid numunelerinin yoğunlukları ölçülmüştür. Yoğunlukların 1,6-1,83 g/cm³ aralığında değiştiği belirlenmiştir. Üretilen tozlardan 1400 °C, 1500 °C, 1600 °C'lerde ısıtım işlemleri sonucunda ölçülen birim ağırlıkların değişimi Çizelge 6.8'de görülmektedir. Shaffer ve Hill [140] çalışmasında öğütülmüş olan tozların birim ağırlıklarının 0,47 ile 0,603 g/cm³ arasında değiştiği, kırılmış olanların ise 0,76- 0,92 g/cm³ arasında değiştiği belirtilmektedir. Öğütülmüş olan tozların birim ağırlıklarının daha küçük olduğu görülmektedir. Saint Gobain Advanced Ceramic firmasının [141] COMBAT endüstriyel h-BN tozlarının ise 0,3 ile 0,6 g/cm³ arasında birim ağırlığa sahip olduğu belirtilmektedir. Lipp ve ark. [34] ham BN tozlarının yoğunluklarını saflık ve üretim sıcaklığına bağlı olarak 2-2,2 g/cm³ olduğunu, Paine ve ark. [17] BN tozlarının yoğunluğunu 1,6- 2,2 g/cm³ arasında değiştiğini belirtmektedirler. Lindquist ve ark. [54] BN tozlarının yoğunluğunu 1,7 g/cm³ olarak ölçmüşlerdir. Üretilen tozların yoğunluklarının 1,6-1,83 g/cm³ aralığında değiştiği ölçülmüştür. Bulunan değerler literatür değerleri arasında kaldığı görülmektedir.

Çizelge 5.8. 900 °C de nitrürlenmiş numunelerin ısıtma işlem sıcaklığına göre birim ağırlıklarının değişimi

Sıcaklık (°C)	Gaz akış hızı (L/dak)	Birim ağırlık (g/cm ³)				
		2	4	6	8	10
1400		0,49	0,47	0,43	0,45	0,42
1500		0,48	0,44	0,45	0,46	0,45
1600		0,49	0,48	0,49	0,48	0,48

5.4.4.5. BN tozlarının tane boyut ölçüm sonuçları

1400 °C’de ısıtma işlem yapılan tozların ortalama tane boyutlarının 6 µm civarında ölçülmüştür (Çizelge 5.9). Oda ve Yoshio [118] çalışmalarında kullandıkları BN tozunun ortalama tane boyutunu 10,4 µm, Shaffer ve Hill [140] öğütülmüş tozların ortalama tane boyutunun 9,59 ile 10,62 µm arasında değiştiğini, ticari BN’lerde [141] ise ortalama tane boyutunun 3 ile 12 µm arasında değiştiğini belirtmektedirler. Tane boyutu ölçülen tozların ortalama tane boyutları literatürdeki tane boyut değerleriyle uyumaktadır.

Çizelge 5.9. 800 ve 900 °C de nitrürlenmiş ve 1400 °C de kalsine edilen tozların ortalama tane boyutları

Nitrüleme sıcaklığı (°C)	Gaz akış hızı (L/dak)	Ortalama tane boyutları (µm)				
		2	4	6	8	10
800		6,60	6,69	7,26	6,74	6,74
900		6,30	5,97	6,43	6,78	6,60

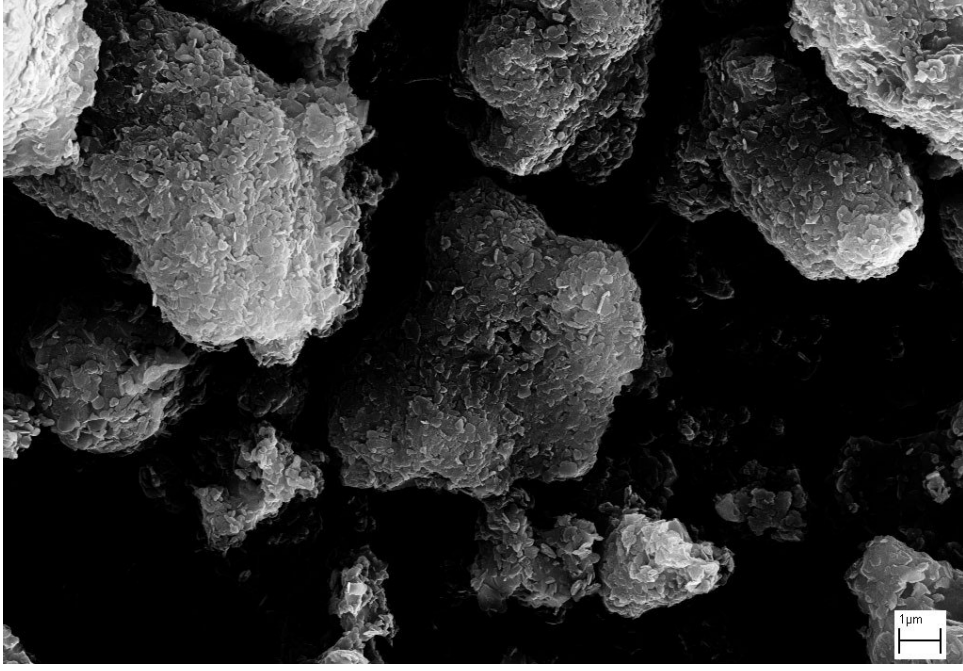
5.4.4.6. BN tozlarının mikroyapı sonuçları

Isıl işlem görmüş tozların elektron mikroskobu (SEM) incelemesi sonucunda aglomeralar içeren bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Aglomeraların üzerinde çok sayıda hegzagonal yapıya sahip BN'ler yer almaktadır. Şekil 5.57, Şekil 5.58 ve Şekil 5.59'da ısıl işlem sıcaklığına bağlı olarak levhaların büyüdüğü tespit edilmiştir. 800 °C'de nitrürlenmiş örneklerin 1400 °C'de ısıl işlem yapıldığında aglomeraların üzerinde eş eksenli homojen dağılımlı levhalardan oluştuğu (Şekil 5.60), yaklaşık 100 nm genişliğe sahip levhalar aglomeralar üzerinde görülürken, 900 °C'de nitrürlenmiş örneklerde farklı büyüklükte (100 nm ve daha büyük) levhalar görülmektedir (Şekil 5.61). 1500 °C'de ısıl işlem yapıldığında aglomeraların üzerinde levhaların büyüdüğü görülmektedir. 800 °C (2 L/dak) da nitrürlenmiş ve 1500 °C'de ısıl işlem görmüş numunede (Şekil 5.62) ve 900 °C (2 L/dak) da nitrürlenmiş 1500 °C'de ısıl işlem gören numunede (Şekil 5.63) çok sayıda genişliği 100 nm'lik levhalar var iken, 900 °C'de (8 L/dak) da nitrürlenmiş ve 1500 °C'de ısıl işlem gören numunede (Şekil 5.64) daha az 100 nm'lik levhalara rastlanmaktadır ve çok daha fazla levhaların yaklaşık 500 nm boyutuna büyüdüğü söylenebilir. 1600 °C'de sinterlenen örneklerden küçük levhaların ve büyük levhaların büyüdüğü, levhaların büyük bir kısmının genişliği 300 nm'nin üzerinde oluştuğu Şekil 5.65, Şekil 5.66 ve Şekil 5.67'de görülmektedir. 1700 °C'de hegzagonal levhaların daha çok yuvarlaklaştığı Şekil 5.68 ve 5.69'da görülmektedir. Levhaların birbiri üzerine boyun vererek bağlandığı ve oluşan BN levhasının birden çok BN levhasından oluştuğu görülmektedir (Şekil 5.70).

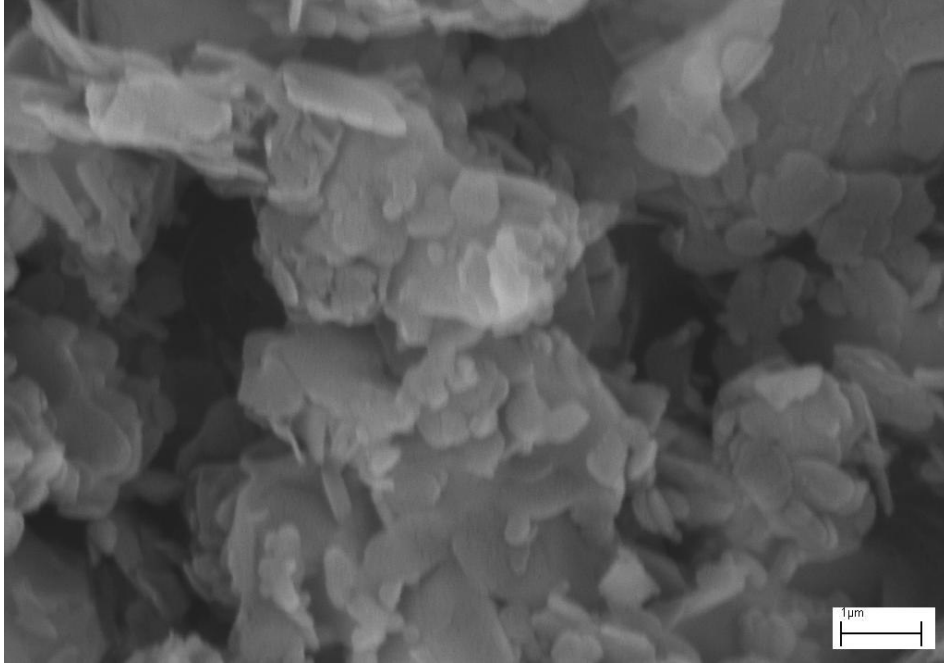
Hagio ve ark. [72] tozların agrega olmuş partiküller halinde bulunduğunu öğütme ile daha düşük saflığa, daha yüksek yüzey alanına sahip olduğunu ve aglomerelerin parçalandığını belirtmişlerdir. Hagio ve ark. [119] h-BN'ün kristalizasyonu ile mikroyapılarını çeşitli sıcaklıklarda ısıl işlem yaptıktan sonra incelemişler ve 1600 °C'de önemli bir değişiklik olduğunu, ince BN tanelerinin büyük miktarının yaklaşık 0,1 mm çapında kolonlar üzerinde toplandığı ve ısıl işlem sıcaklığı ile büyüdüğünü ve 1900 °C'nin üzerinde mevcut agregaların büyüdüğü, agregalar üzerindeki levhaların ise çaplarının 1 µm'a ulaştığını beyan etmişlerdir. Kawasaki Steel [16] sıcaklık 800 °C'yi aştığında

turbostatikten hegzagonale dönüşümün başladığını ve BN kristallerinin büyüdüğünü, 1600 °C'nin üzerinde birincil BN kristal partiküllerinin yaklaşık 1 µm'a ulaştığı ve üzerine çıktığını ≈1800 °C'de ise saflığın %99 ve üzerine çıktığı kristalin BN partiküllerinin büyüdüğü ve çaplarının yaklaşık 2- 6 µm arasına değiştiği ifade edilmektedir. Ogasawara ve ark. [55] da 1600 °C'nin üzerinde tamamlanmış hegzagonal kristallerin olduğu ve 2- 6 µm çapında birincil partiküllere sahip olduğu raporlanmıştır. Lipp ve ark. [34] ise nitridasyon ile üretilen kristalin αBN'lerin hegzagonal şeklinde levhalardan oluştuğu levhaların kalınlıkları yaklaşık 0,1- 0,5 µm genişliklerin ise 1- 10 µm arasında olacağını belirtmektedirler. Hubacek ve ark. [74] h-BN kristalizasyonunda bakırın etkisini araştırdıkları çalışmalarında bakırsız örneklerde çok ince BN taneleri elde edilirken, bakırın mevcut olduğu durumda büyük ve köşeli hegzagonal şekilli tanelerin oluştuğu gösterilmiştir. Alkoy ve ark. [132] 1500 °C'deki ısı işlemlerle ilk bir saatte BN tozlarının partikül boyutlarının arttığını, 1 saatten daha uzun sürelerin ise boyut üzerinde etkili olmadığı belirtilmiştir. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)'le yaptıkları incelemede ortalama partikül boyutunun turbostatik BN tozlarının 50 nm'den küçük boyutta olduğu, 30 dakika ısı işlem yapılan tozların 50- 100 nm, 30 dakikanın üzerinde periyotlarda ise 50- 150 nm boyutlarında olduğu ölçülmüştür. Daha yüksek kristalizasyon sıcaklıklarında tozların şekli ve partikül boyutuna ısı işlem süresinin etkili olmadığı bulunmuştur. Tamamen hegzagonal olmuş tozların ortalama partikül boyutlarının yaklaşık olarak 0,2- 2 µm çapında 50- 150 nm kalınlığında olacağı tahmin edilebilir.

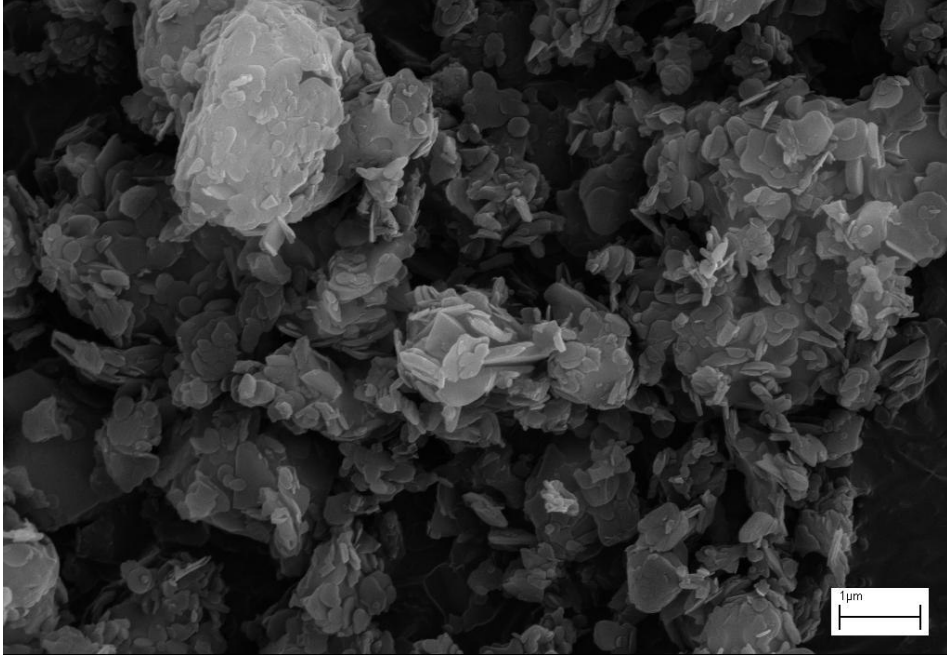
Sonuç olarak literatür çalışmaları göz önüne alınarak belirlenen 1400 °C ve üzeri ısı işlem sıcaklıklarında yapının turbostatikten hegzagonale dönüştüğü, oluşan levhaların biraraya gelerek aglomeralar oluşturduğu, ısı işlem sıcaklığına bağlı olarak levhaların büyüdüğü ve düzgün köşelerin yuvarlaklaştığı tespit edilmiştir.



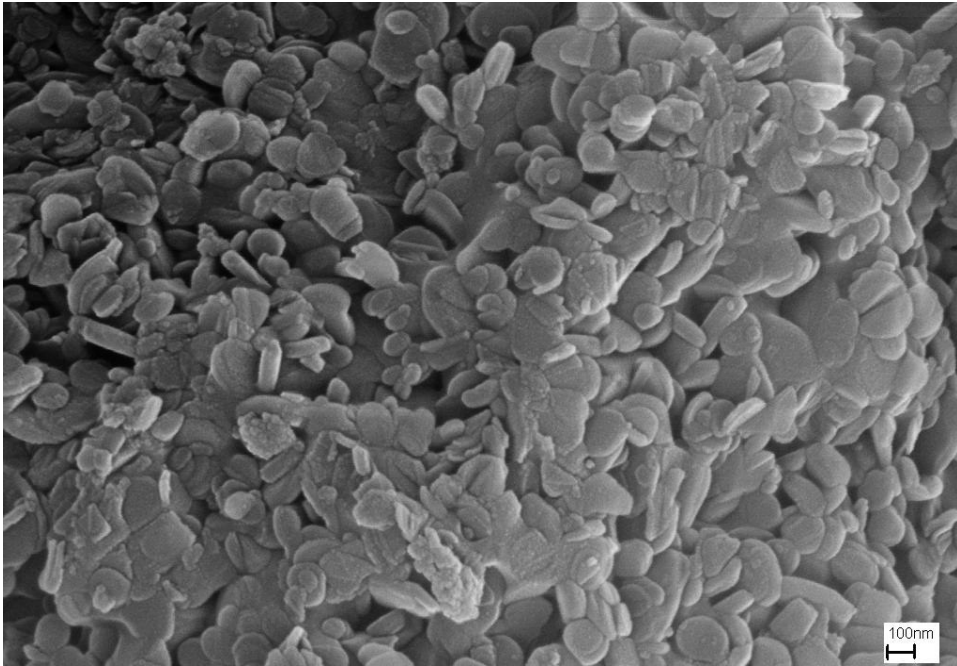
Şekil 5.57. 800 °C (2L/dk) da nitrürlenmiş ve 1400 °C de kalsine edilen numuneye ait SEM görüntüsü.



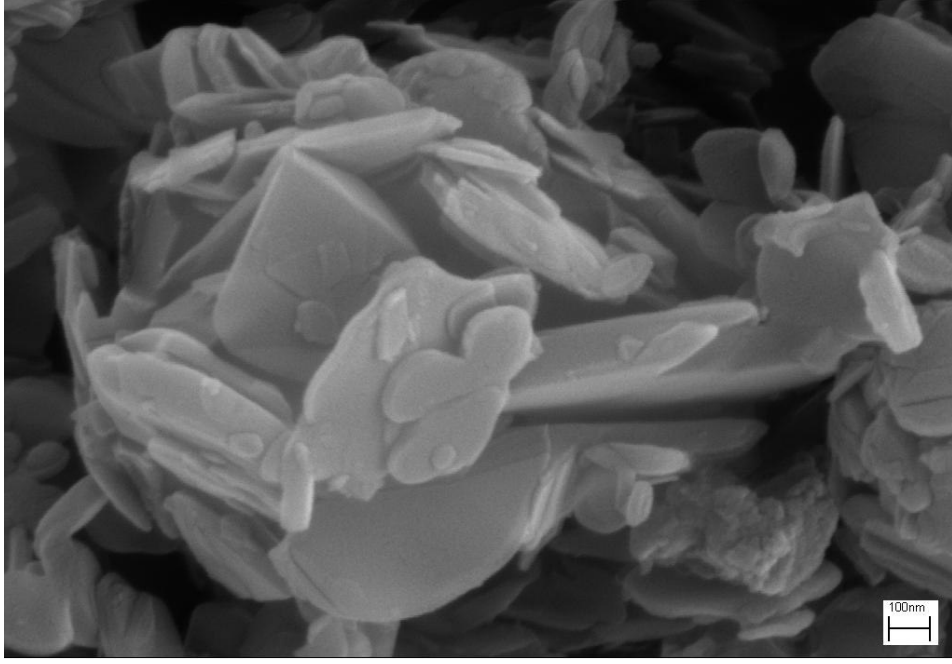
Şekil 5.58. 900 °C (2L/dak) da nitrürlenmiş ve 1400 °C de kalsine edilen numuneye ait SEM görüntüsü



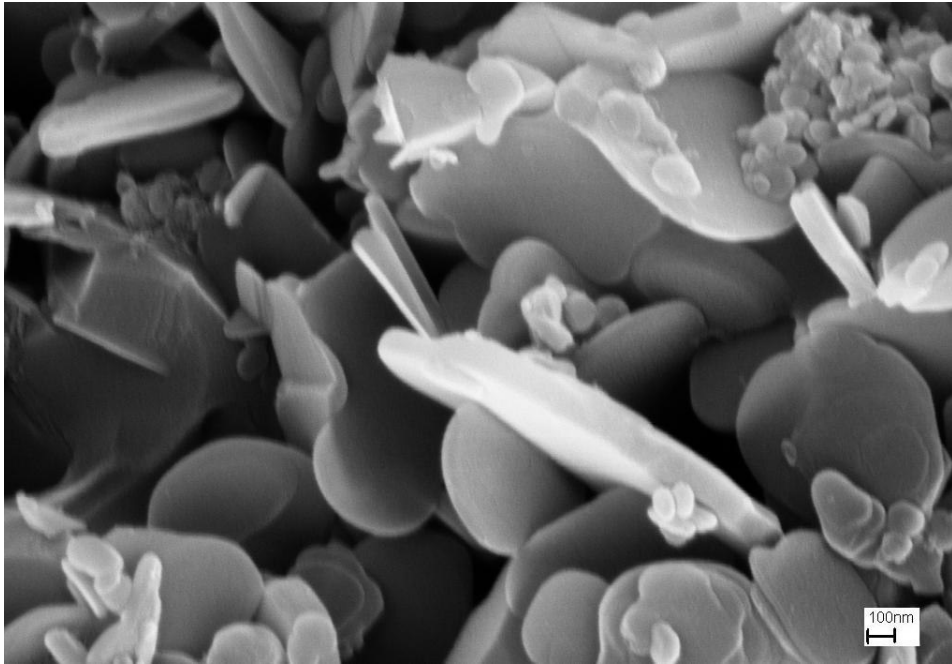
Şekil 5.59. 900 °C (8L/dk) da nitrürlenmiş ve 1400 °C de kalsine edilen numuneye ait SEM görüntüsü



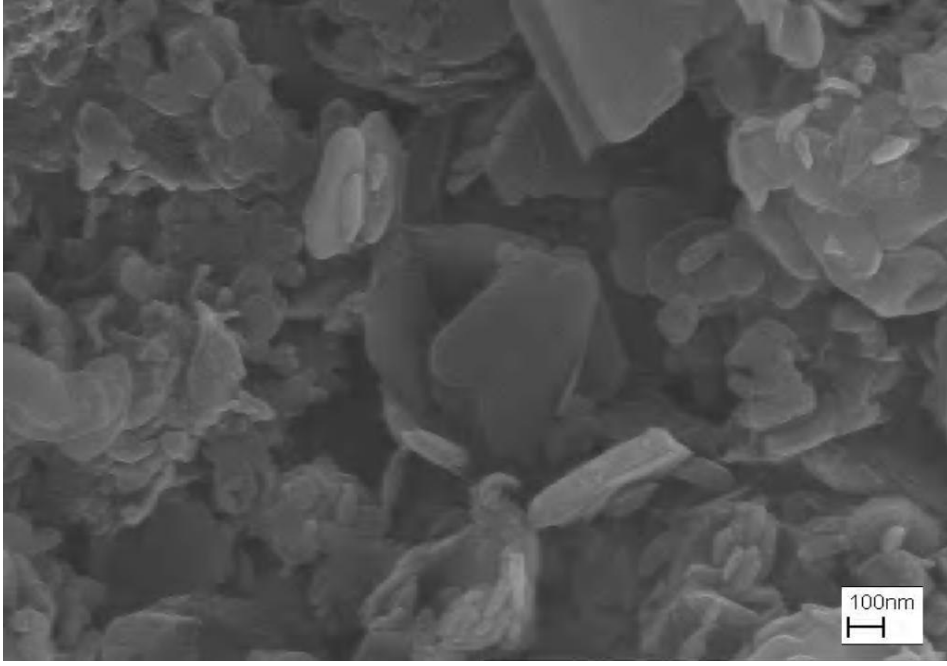
Şekil 5.60. 800 °C (2L/dk) da nitrürlenmiş ve 1400 °C de kalsine edilen numunede h-BN levhalarına ait SEM görüntüsü



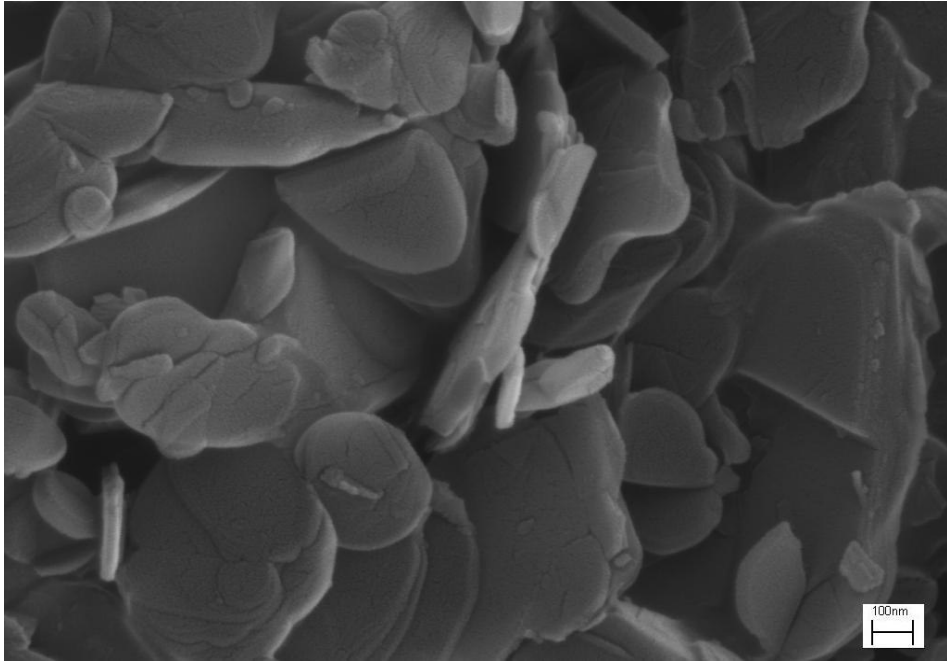
Şekil 5.61. 900 °C (8L/dk) da nitr rlenen ve 1400 °C de kalsine edilen numuneye ait SEM görüntüsü



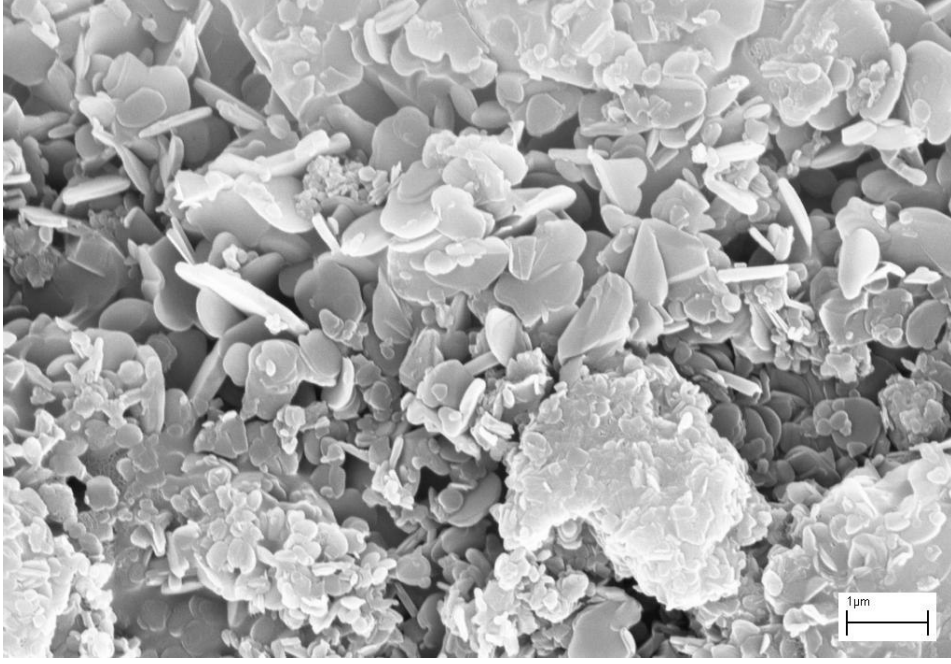
Şekil 5.62. 800 °C (2L/dk) da nitr rlenen 1500 °C de ısıı ışlem görmüş numuneye ait SEM görüntüsü



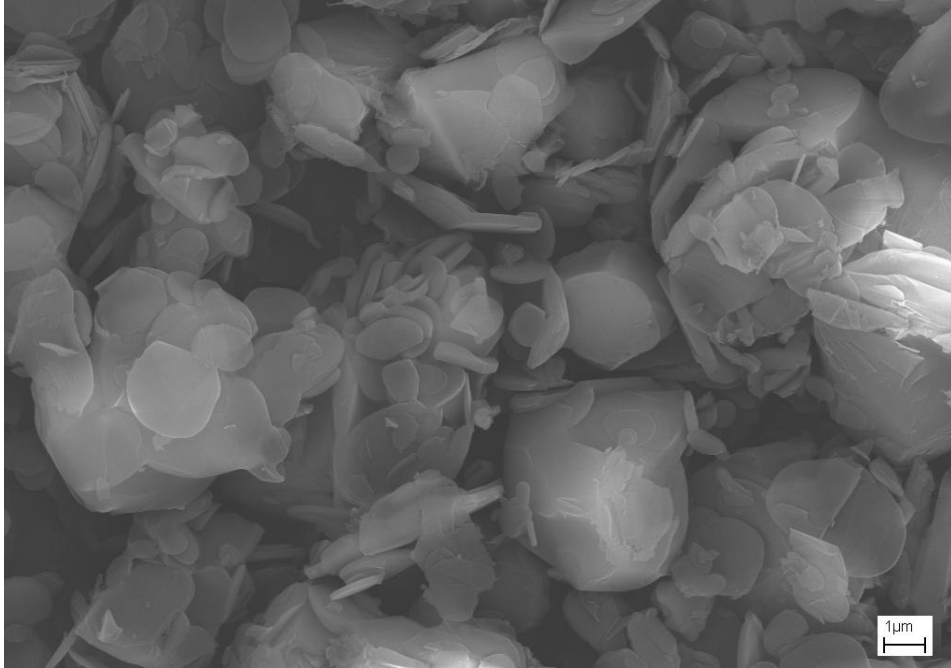
Şekil 5.63. 900 °C (2L/dk) da nitrülenen 1500 °C de ısıl işlem görmüş numuneye ait SEM g r nt ş 



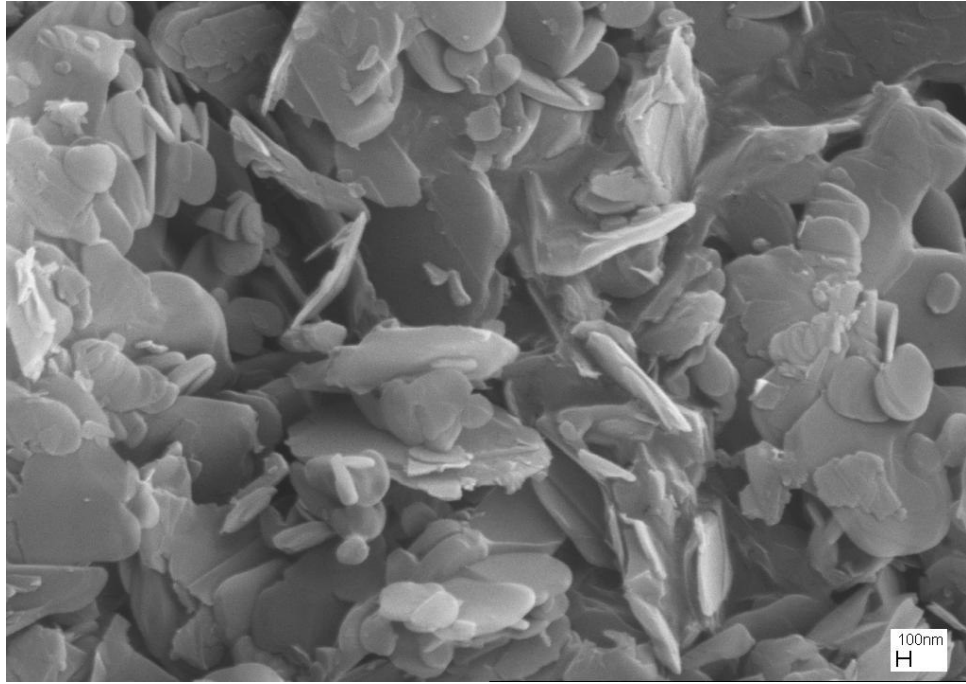
Şekil 5.64. 900 °C (8L/dk) da nitrülenen 1500 °C de ısıl işlem görmüş numuneye ait SEM g r nt ş 



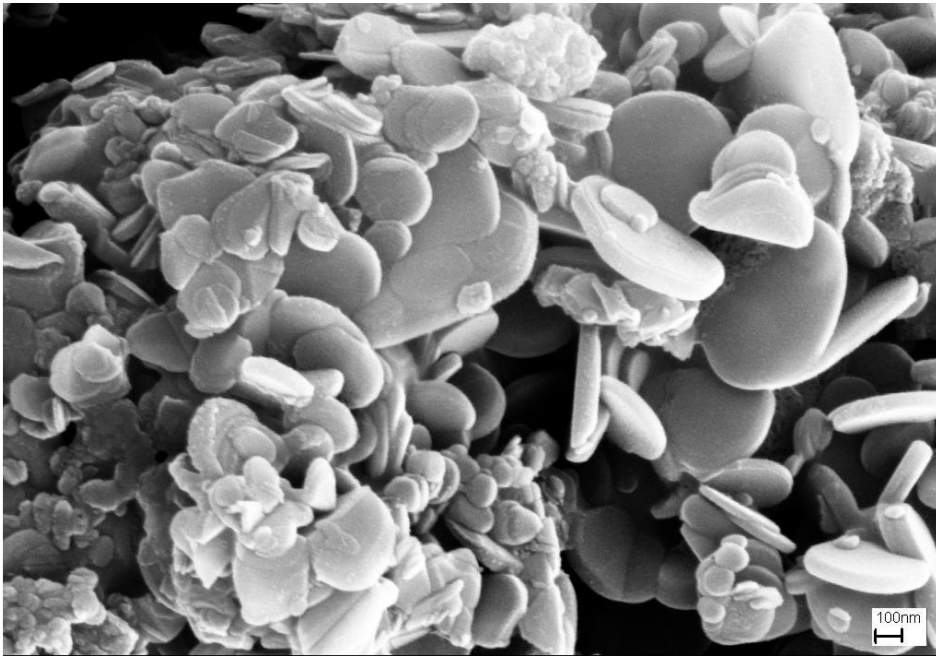
Şekil 5.65. 800 °C (2L/dk) da nitrürlenmiş 1600 °C de ısıtılmış numuneye ait SEM görüntüsü



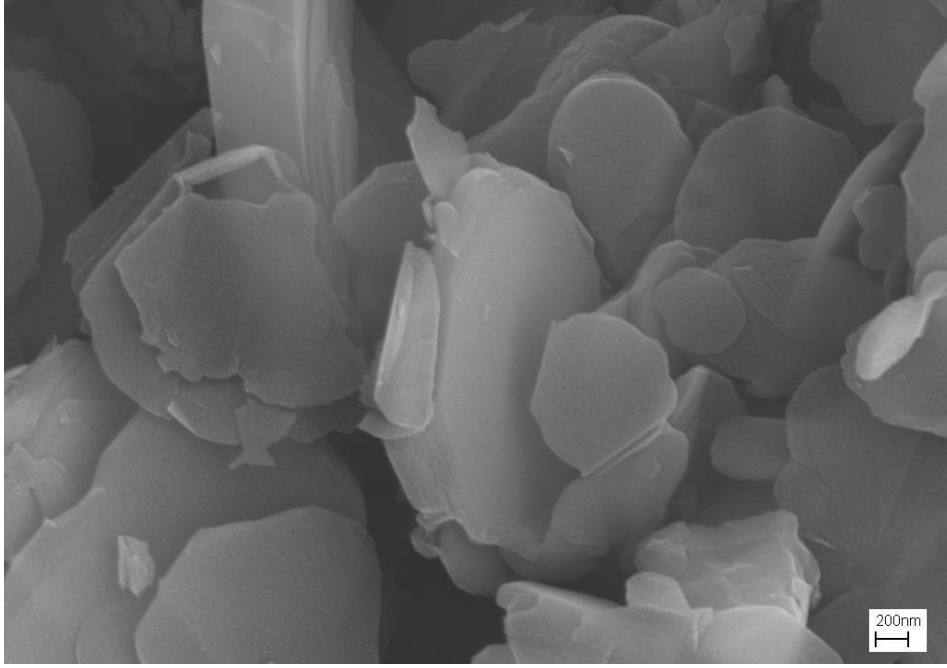
Şekil 5.66. 900 °C (2L/dk) da nitrürlenmiş 1600 °C de ısıtılmış numuneye ait SEM görüntüsü



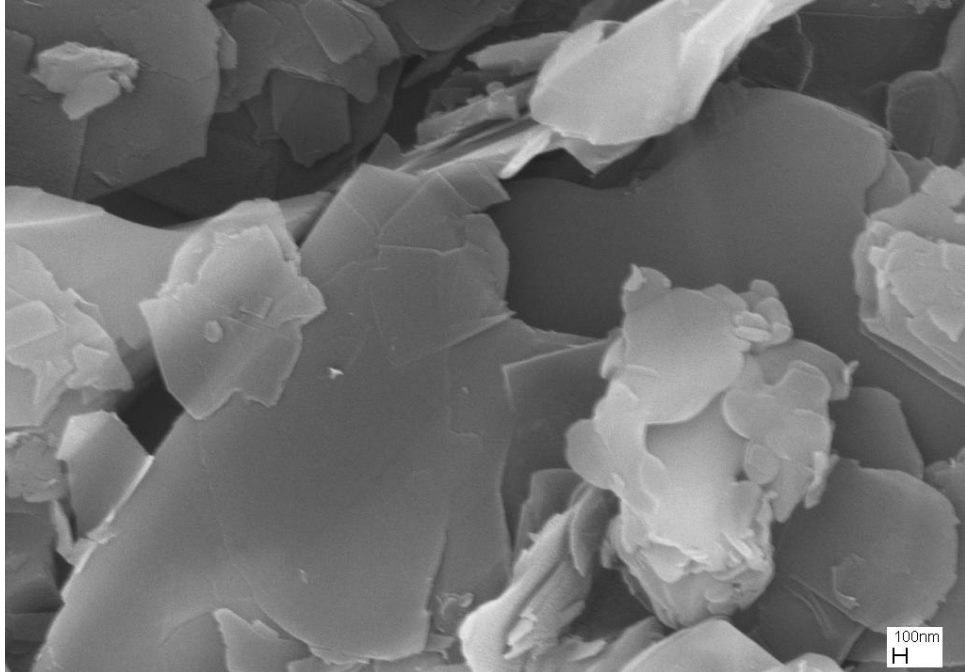
Şekil 5.67. 900 °C (8L/dk) da nitrörlenen 1600 °C de ısıtılmış numuneye ait SEM görüntüsü



Şekil 5.68. 800 °C (2L/dk) da nitrörlenen 1700 °C de ısıtılmış numuneye ait SEM görüntüsü



Şekil 5.69. 900 °C (2L/dk) da nitr rlenen 1700 °C de ısıl işlem görmüş numuneye ait SEM g r nt ş 



Şekil 5.70. 900 °C (8L/dk) da nitr rlenen 1700 °C de ısıl işlem görmüş numuneye ait SEM g r nt ş 

5.5. Sinterleme Sonuçları

900 °C’de nitrürlenmiş 1400 °C’de ısıtılma tabii tutulan h-BN toz numuneleri 18 mm çapında tabletler halinde ön şekillendirildikten sonra, 140 MPa basınçta soğuk izostatik pres ile şekillendirilmiştir. Sinterleme için katkısız, B₂O₃ (% ağırlıkça 2, 4, 6), Y₂O₃ (% ağırlıkça 2, 4, 6) katkıları kullanılarak BN tozları ile numuneler hazırlanmıştır. Sinterleme işlemleri 1800 °C’de basınçsız ve 1900 °C’de 22 bar basınçta argon atmosferinde gerçekleştirilmiştir. 22 bar basıncın basınçlı sinterleme denemeye uygun olmaması nedeniyle 1900 °C sinterleme olarak adlandırılacaktır.

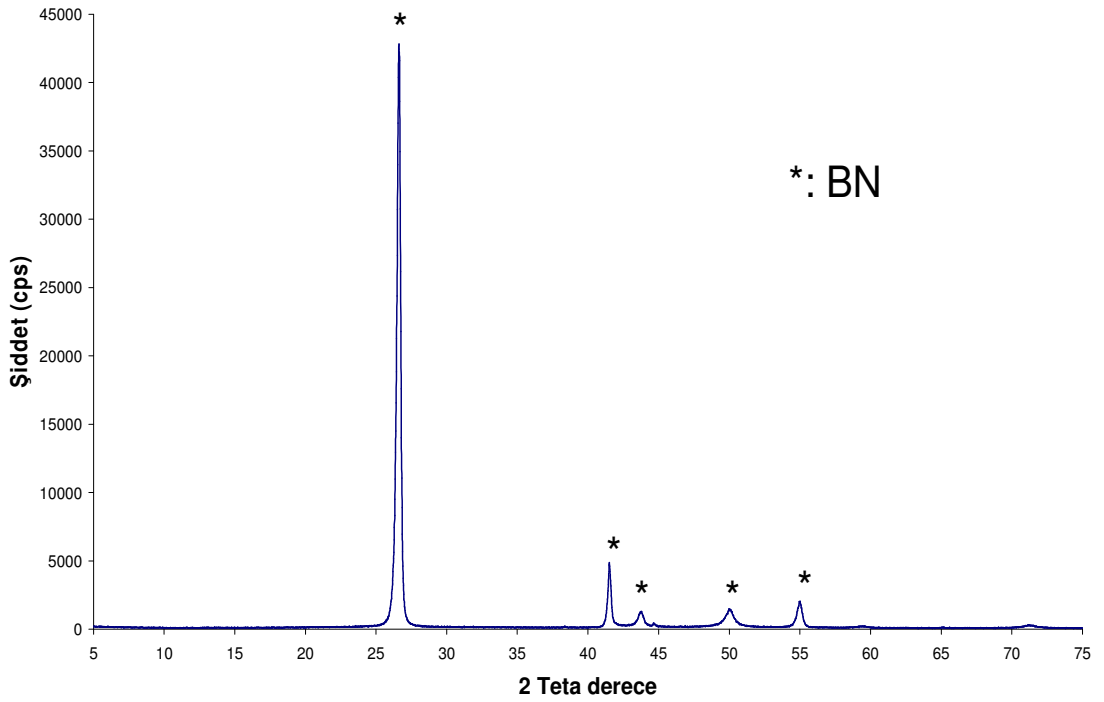
5.5.1. Katkısız Sinterleme

Sinterlemek için hazırlanan h-BN numunelerin ham yoğunlukları 1,53 g/cm³ olarak ölçülmüştür. Hagio ve ark. [72] öğütülmemiş örneklerin BN tipine bağlı olarak ham yoğunluklarının 1,63 ve 1,82 g/cm³ arasında olduğunu belirtmektedirler. Bu çalışmada öğütme ile mekanokimyasal olarak aktive edilmiş h-BN tozlarının katkısız 200 MPa basınçta disk şeklinde şekillendirildikten sonra 2000 °C’de 1 saat argon atmosferinde basınçsız sinterleme işlemi yaptıkları örneklerin yoğunluklarının başlangıç toz saflığına bağlı olarak 1,50- 1,69 g/cm³ arasında değiştiğini, öğütülmemiş olanların ise 1,44 g/cm³ ve 1,62 g/cm³ değerine ulaştığını, düşük yoğunluklarına rağmen mekanik özelliklerinin oldukça iyi olduğu belirtilmiştir. US patent [67] ise 1400- 1800 °C sıcaklıklarda basınçsız sinterlenen üründe yoğunluk değerinin 1,10- 1,80 g/cm³ arasında değiştiğini ifade etmektedir. Miyazaki ve ark. [71] 2000 °C’de basınçsız sinterleme ile 1,60 g/cm³ yoğunluğa sahip ürün elde etmişlerdir. Bu fikri destekleyen diğer araştırmacılarda olmuş ve basınçsız sinterlenen örneklerin düşük yoğunluklarına rağmen iyi mekanik özelliklerine sahip olduğunu belirtmişlerdir [67,71]. Bazı araştırmacılar sıcak preslenmiş BN yapılarını inceledikleri çalışmalar sonucunda, basınçsız sinterlenmiş BN yapısının eldesinin zor olduğunu yazmışlardır [70,142,143].

1800 °C’de sinterlen numunelerin yoğunlukları 1,556 g/cm³, 1900 °C de sinterlenenlerin ise 1,559 g/cm³ olarak ölçülmüştür. Bulunan değerler, katkısız sinterlenen diğer araştırmacıların değerlerine yakın olarak değerlendirilebilir.

Ham BN peletlerin Vickers sertlik değerleri 17,95 MPa, 1800 °C’de sinterlendiğinde 18,92 MPa’a, 1900 °C’de sinterlendiğinde ise 20,32 MPa’a ulaşmaktadır. Hagio ve ark. [72] çalışmalarında sertlikleri Shore sertliği ile ölçmüşler ve ğütölmemiş örneklerin Shore sertliğinin BN kalitesine bağlı olarak değiştiğini, öğütölmüş olanda ise saflığı fazla olan tozun ğütölmesi sonucu sertlik artarken, saflığı az olan tozdan üretilen örneklerin sertliği öğütmeye bağlı olarak azalmıştır.

Sinterlenen rneklerin XRD paternleri incelendiğinde örneklerde sinterleme sıcaklığının bir etkisine rastlanamamıştır. Toz ürünlerin en büyük piklerinin şiddetine göre sinterlenen ürünlerdeki pik şiddetlerinin çok arttığı tespit edilmiştir (şekil 5.71).



şekil 5.71. 1800 °C de argon atmosferinde sinterlenen katkısız BN ürüne ait XRD paterni

5.5.2. Bor oksit katkılı sinterleme

BN tozlarını sinterlemek amacıyla %2, 4, 6 oranlarında B₂O₃ ilavesi ile hazırlanan peletlerin 1900 °C’de argon ortamında 22 bar basınçta sinterlenmesi ile elde edilen numunelere ait yoğunluk değerleri değişimi Çizelge 5.10’da görülmektedir. B₂O₃ ilavesi ile sinterlenen numunelerde yoğunluk artışı belirlenmiştir. %0, %2 ve %4 B₂O₃ katkılı örneklerin sinterlenmesi sonucunda boyut ve ağırlık değişimi tespit edilememiştir. %6 B₂O₃ içeren örnekte %3 ağırlık kaybı ölçülmüştür.

Çizelge 5.10. BN numunelere ait yoğunluk değerleri

	%0 B ₂ O ₃	%2 B ₂ O ₃	%4 B ₂ O ₃	%6 B ₂ O ₃
Ham yoğunluk (g/cm ³)	1,530	1,550	1,570	1,610
Sinterlenmiş yoğunluk (g/cm ³)	1,559	1,592	1,590	1,602

Hunold [69] şekillendirilmiş BN üretimi için sıcak pres (HP) ve sıcak izostatik pres (HIP) kullanılabileceğini belirtmektedir. BN’ü sıcak presleme işlemi 1800- 2000 °C’de yapılmış ve yoğunlaşmayı artırmak için B₂O₃ kullanılmıştır. Sıcak izostatik presle üretimde, ön şekillendirilmiş BN ürün yüksek gaz basınçlarında (200 MPa) 1400- 1700 °C sıcaklık aralığında yoğunlaştırılmıştır. Yüksek basınç şartlarına bağlı olarak sinterleme ilavesi olan B₂O₃ miktarı daha az gerekmektedir. Sıcak pres ve sıcak izostatik pres BN ürün üretimi arasındaki temel fark başlangıç tozunun B₂O₃ içeriğidir. Sıcak presleme ile %95 teorik yoğunluğa ulaşmak için %2 den daha çok B₂O₃ gerekli iken, sıcak izostatik preslemede %0,5 B₂O₃ ilavesi %95 teorik yoğunluğa ulaşılmasını sağlamaktadır. Sıcak presle üretim esnasında yüksek B₂O₃ içeriği hegzagonal kristallerin yönlenmesine ve tane büyümesine neden olur. Sıcak izostatik presle üretimde BN kristallerinin yönlenmesine raslanmaz, sıcaklığın daha düşük sıvı fazın daha az olması nedeniyle tane büyümesi engellenir bunun sonucunda ince taneli mikroyapı meydana gelir. Her iki işlem sırasında B₂O₃ BN taneleri arasında bağ kurarak mukavemetin artmasını sağlar. B₂O₃ içeriği fazla olan sıcak preslenmiş ürünlerin mukavemeti diğer ürünlere göre daha yüksektir. Sıcak izostatik

preslenmiş ürünlerin ise sertliği daha yüksektir. Bunun nedeni B_2O_3 in az olması ve daha yüksek yoğunluğa ulaşılması nedeniyledir. Hagio ve Yoshida [73] farklı BN içerikli tozları basınçsız 1000- 2000 °C arasında sinterlemişler, ham yoğunlukları $1,86 \text{ g/cm}^3$ (%93,9 BN) ve $1,71 \text{ g/cm}^3$ (%92,2 BN) iken, 1400 °C ye kadar yapılan sinterleme işlemlerinde yoğunluk gözlenmemiştir. 1600 °C'nin üzerinde sıcaklıklarında ise yoğunluk azalması olmuş 2000 °C'de ise %11 ağırlık kaybı meydana geldiği tespit edilmiştir. 1600 °C'ye kadar mukavemet artmış, 1600 °C'den sonra ise mukavemet düşmüştür. L_c indeksi değerinde 1600 °C'nin üzerinde artış belirlenmiştir. 1600 °C'nin üzerinde ise levha şeklinde geniş tanelerle birlikte aşırı büyümüş tanelere raslanmıştır. Tozda bulunan safsızlık miktarının ve toza uygulanan işlemlerin sinterleme sırasında morfoloji oluşumunda etken olduğu belirtilmektedir. Sinterlenen ürünlerin eğme mukavemetleri sinterleme sıcaklığı 1600 °C'ye kadar artış gösterirken sonraki sıcaklıklarda düşmüştür. Sinterlenmiş ürünlerin metanol ile yıkanması sonucunda B_2O_3 uzaklaştırılmış ve bu durumda mukavemetleri başlangıç değerlerine göre üçde bir oranda azalmıştır. Aynı örnekler 2000 °C'de tekrar sinterlendiğinde mukavemetlerinin arttığı tespit edilmiş herhangi bir boyutsal değişmeye raslanmamıştır. B_2O_3 'in tane büyümesi ve mekanik özellikler üzerinde önemli bir rol oynadığı ileri sürülmüştür. Literatür bilgileri ve yapılan çalışma karşılaştırıldığında B_2O_3 miktarının artması (%5- 6 B_2O_3) yoğunluk artışına sebep olurken fazla B_2O_3 miktarı yoğunluğun düşmesine sebep olmaktadır. Hagio ve Yoshida'nın [73] 2000 °C'de BN(a) toz ile elde ettiği yoğunluk değeri, 1900 °C'de sinterlenen %6 B_2O_3 içeren örneğin yoğunluğu ile yaklaşık olarak aynıdır. Sıcak preslenmiş ve sıcak izostatik preslenmiş örneklerin yoğunluklarıyla karşılaştırıldığında ise bulunan değerlerin çok düşük olduğu görülmektedir. Sinterlenen örneklerden sadece %6 B_2O_3 içeren örnekte ağırlık kaybı ölçülmüştür. Bulunan değer Hagio ve Yoshida'nın [73] ölçtüğü değere göre oldukça küçüktür.

Sinterlenen numunelerin mikrosertlik değerlerinin ilave edilen B_2O_3 miktarının artmasına bağlı olarak artış gösterdiği ölçülmüştür (Çizelge 5.11). Hunold [69] sıcak presle üretilmiş %2 ve %5 oranında B_2O_3 içeren BN numunelerin Knoop sertlik değerlerini sırasıyla 55 ve 125 MPa ölçmüş ve B_2O_3 'in

taneleri birbirine daha iyi bağladığı için mikrosertliğin B_2O_3 ilavesi ile arttığını belirtmiştir. Çizelge 5.11’de görüldüğü gibi basınçsız sinterlenmiş örneklerde de B_2O_3 sinterleme sonucunda sertliğin artmasına sebep olmuştur.

Çizelge 5.11. BN numunelere ait Vikers sertlik değerleri

	%0 B_2O_3	%2 B_2O_3	%4 B_2O_3	%6 B_2O_3
Mikrosertlik (MPa)	20,32	21,47	27,89	28,08

Sinterlenen örneklerin fazlarının belirlenmesi için X ışınları paternleri alınmış ve tüm örneklerde B_2O_3 ’e ait bir pike rastlanmamıştır. Sinterlenen örneklerin (002) pikine ait B değerleri kullanılarak L_c indeksi hesaplanmıştır. Çizelge 5.12’de B_2O_3 miktarının artmasıyla L_c indeksinin arttığı görülmektedir. %6 B_2O_3 içeren örnekte ağırlık kaybı meydana gelmişti, literatür bilgilerine göre 1600 °C’nin üzerinde sistemde bulunan B_2O_3 buharlaşmakta ve tanelerin daha çok büyümesine imkan tanımaktadır. Bu göz önüne alındığında, B_2O_3 ’in bir kısmı sıvı faz olarak sistemde kalırken bir kısmı buharlaşmış ve BN kristalleri daha çok büyüme imkanı bulmuştur. Aynı sıcaklıkta sinterlenen diğer örneklerde bu durumun görülmemesinin sebebi, buharlaşmanın ancak belli miktar cam fazın oluşumundan sonra gerçekleşmesi olarak düşünülmektedir. Düşük B_2O_3 miktarlarında çok ince cam tabakadan oluşacak küçük yüzeyler meydana gelecek, bunun sonucunda buharlaşma ölçülemeyecek kadar küçük olabilecektir.

Çizelge 5.12. BN numunelere ait L_c değerleri

	%0 B_2O_3	%2 B_2O_3	%4 B_2O_3	%6 B_2O_3
L_c İndeksi (nm)	51,23	56,91	58,45	56,69

5.5.3. İtiryum oksit katkıli sinterleme

BN tozlarını sinterleme sırasında sinterleme ilaveleri olarak B_2O_3 dışında Y_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 ve bakır gibi katkı malzemeleri kullanılmaktadır [75,144-146]. Bu çalışmada katkı malzemesi olarak Y_2O_3 kullanılarak, sinterlenmiş örneklerin özelliklerinin değişimi incelenmiştir. %2, 4, 6 Y_2O_3 ilavesi ile hazırlanan BN peletleri 1900 °C'de argon ortamında 22 bar basınçta sinterlenmiştir. Sinterlenen örneklerin yoğunlukları, sertlikleri, ağırlıkları, boyutları ölçülmüştür. Çizelge 5.13'de Y_2O_3 ilavesi ile üretilen ürünlerin yoğunluk değerleri değişimi görülmektedir. Y_2O_3 miktarının artması ile yoğunluk değerleri artmıştır. İtiryumun atom ağırlığının (89,90 g/mol) borun atom ağırlığına göre daha büyük olması, yoğunluğunun artmasına sebep olabilir.

Sinterlenmiş Y_2O_3 'li örneklerin mikrosertlik değerleri ölçüldüğünde Y_2O_3 miktarı arttıkça sertliğin arttığı tespit edilmiştir (Çizelge 5.14). Bulunan sertlik değerleri B_2O_3 katkılarıyla karşılaştırıldığında daha yüksektir.

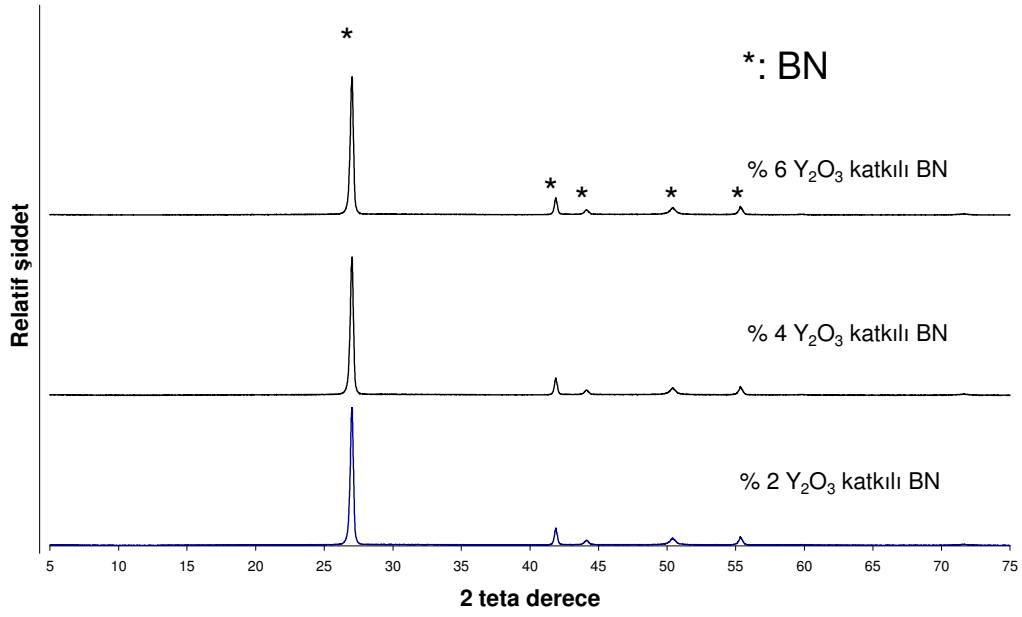
Çizelge 5.13. İtiryum oksit katkıli BN numunelerde yoğunluk değerleri

	%0 Y_2O_3	%2 Y_2O_3	%4 Y_2O_3	%6 Y_2O_3
Ham yoğunluk (g/cm^3)	1,530	1,560	1,580	1,590
Sinterlenen yoğunluk (g/cm^3)	1,559	1,594	1,626	1,624

Çizelge 5.14. İtiryum oksit katkıli BN numunelerde Vickers sertlik değerleri

	%0 Y_2O_3	%2 Y_2O_3	%4 Y_2O_3	%6 Y_2O_3
Mikrosertlik (MPa)	20,32	24,88	28,72	33,47

Y_2O_3 ilavesiyle sinterlenmiş numunelerin XRD paternleri alınarak sinterleme sonucunda BN dışında oluşan fazlar araştırılmıştır. XRD paternlerinden Y_2O_3 katkısı ile oluşan herhangi bir faza rastlanılmamıştır (Şekil 5.72). XRD paternlerinde gürültü çizgileri arasında Y_2O_3 fazlarına ait izler bulunmuş ve yapıda Y_2O_3 olarak yer aldığı, küçük küresel tanelerin BN levhaları arasında bağlanmayı sağladığı düşünülmektedir.



Şekil 5.72. İtiryum katkılı 1900 °C de argon atmosferinde sinterlenen BN ürünlere ait XRD paterni

XRD paternlerinden L_c indeksleri hesaplanmış (Çizelge 5.15), Y_2O_3 miktarı arttıkça L_c değerlerinin büyüdüğü tespit edilmiştir. Y_2O_3 sinterleme ilavesi olarak B_2O_3 'den daha yüksek yoğunluk, sertlik ve L_c indeksi değerleri elde edilmesine sebep olmaktadır.

Çizelge 5.15. İtiryum oksit katkılı BN numunelerde L_c değerleri

	%0 Y_2O_3	%2 Y_2O_3	%4 Y_2O_3	%6 Y_2O_3
L_c İndeksi (nm)	51,23	58,58	63,10	65,77

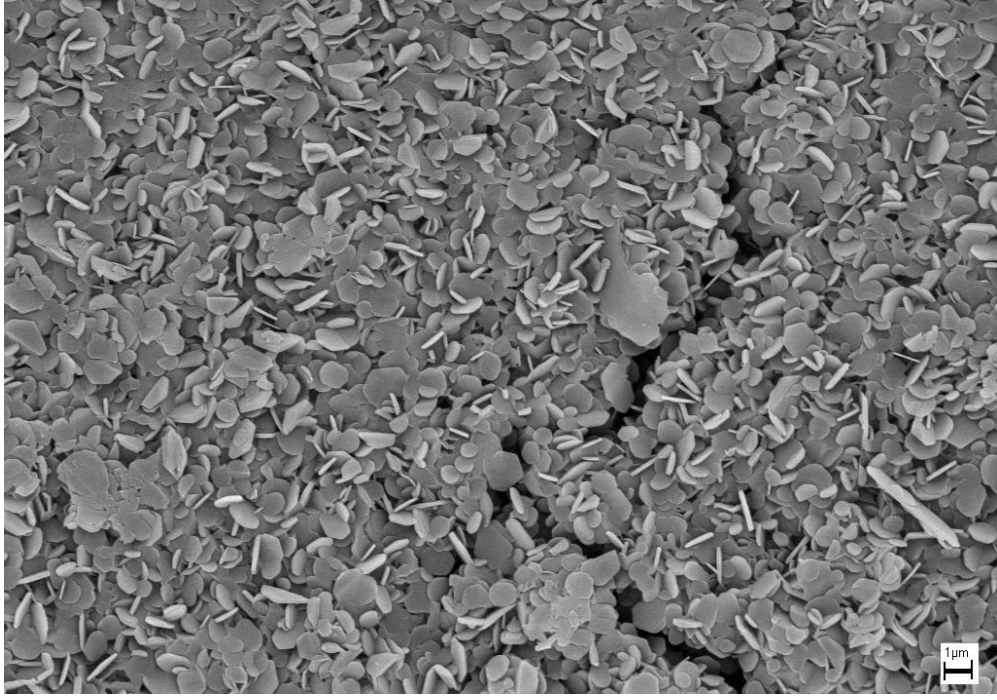
5.5.4. Sinterlenmiş numunelerin mikroyapılarının özellikleri

1800 °C'de ve 1900 °C'de katkısız olarak sinterlenen, 1900 °C'de B_2O_3 ve Y_2O_3 ilaveleri ile sinterlenen numunelerin taramalı elektron mikroskopuyla incelenmiştir. Katkısız 1800 °C de argon atmosferinde sinterlenen BN ürüne ait mikroyapı görüntüsünde BN levhalarının şekillerinin muntazam olduğu bazı bölgelerde tanelerin sinterleştiği ama bütünde sinterleşmenin tamamlanmadığı görülmektedir (Şekil 5.73).

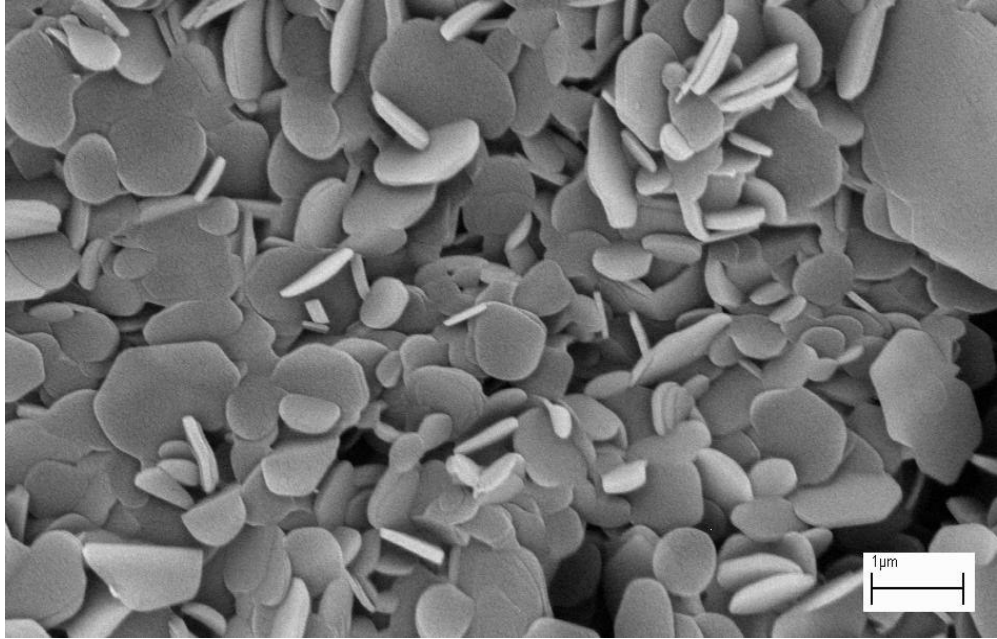
Sinterleme sıcaklığı 1900 °C'ye çıkartılmasıyla ölçülen yoğunluklarda da görüldüğü gibi sinterleşmenin hala çok az olduğu bazı tanelerde boyun vermelerin görülmesine rağmen 1800 °C'de sinterlenen örneklerden çok farklı olmadığı belirlenmiştir. Numunelerin teorik yoğunlukları hesaplandığında 1800 °C'de %68,54, 1900 °C'de %68,67 bulunmuştur.

B₂O₃ ilave ederek 1900 °C'de sinterlenen örneklerin mikroyapıları incelendiğinde artan B₂O₃ miktarının sinterlemeyi kolaylaştırdığı, daha çok tanelerin birbirine bağlandığı görülmektedir (Şekil 5.75, 5.76 ve 5.77). B₂O₃'ün taneler arasında cam faz oluşturarak bağlanmayı sağladığı, hala tam sinterleşmenin gerçekleşmediği Şekil 5.78'de görülmektedir. B₂O₃ ilavesi teorik yoğunluğun artmasına sebep olmuştur. %2, 4, 6 B₂O₃ ilavesi sırasıyla teorik yoğunluğun %70,13; %70,04 ve %70,57 olarak hesaplanmıştır. Katkısız sinterlenmiş BN örneklerine göre teorik yoğunluğun yaklaşık %2 oranında arttığı söylenebilir. Buna rağmen hala tam yoğunlaşmanın sağlanamadığı mikroyapılardan da görülmektedir.

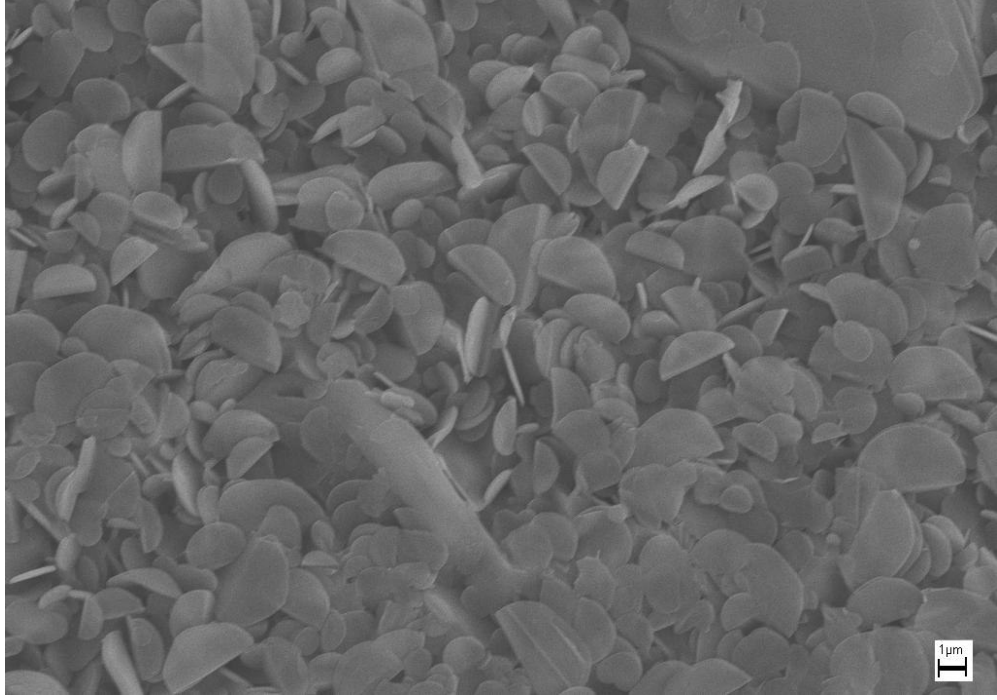
Y₂O₃ ilave edilerek hazırlanan örneklerin 1900 °C'de sinterlenmesi sonucunda mikroyapılar incelendiğinde tam sinterlemenin gerçekleşmediği hala bağımsız tanelerin mevcut olduğu, B₂O₃ katkılı numunelerin mikroyapılarına göre benzer bir mikroyapının olduğu görülmektedir (Şekil 5.79, 5.80, 5.81). %2, %4 ve %6 Y₂O₃ katkılı numunelerin teorik yoğunlukları hesaplandığında sırasıyla %70,22; %70,63 ve %71,54 bulunmuştur. Bu değerler B₂O₃ katkılı numunelere göre biraz yüksektir. Katkısız sinterlenmiş BN örneklere göre teorik yoğunluğun %2 Y₂O₃ katıldığında %2 arttığı, %4 ve %6 Y₂O₃ katıldığında ise %4 arttığı bulunmuştur.



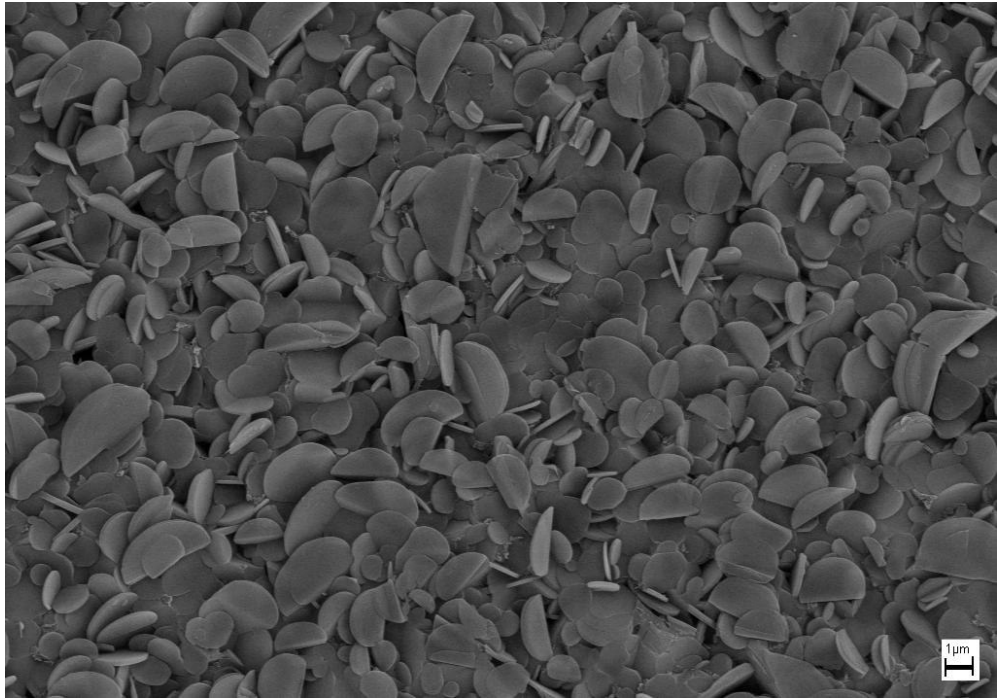
Şekil 5.73 1800 °C de sinterlenen katkısız BN numuneye ait mikroyapı görüntüsü



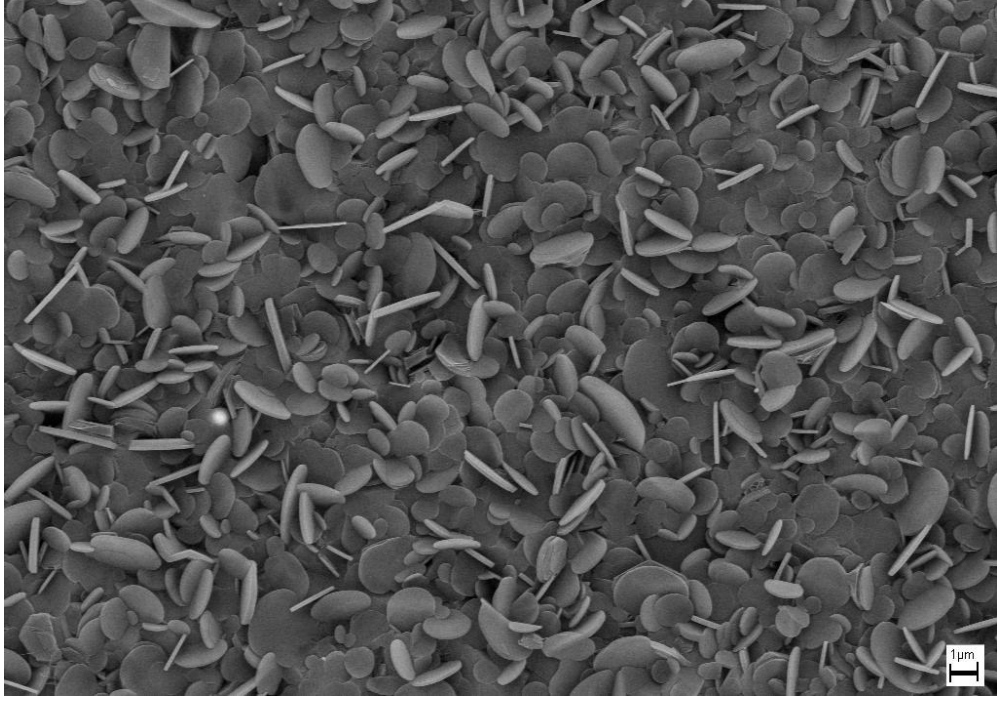
Şekil 5.74. 1900 °C de sinterlenen katkısız BN numuneye ait mikroyapı görüntüsü



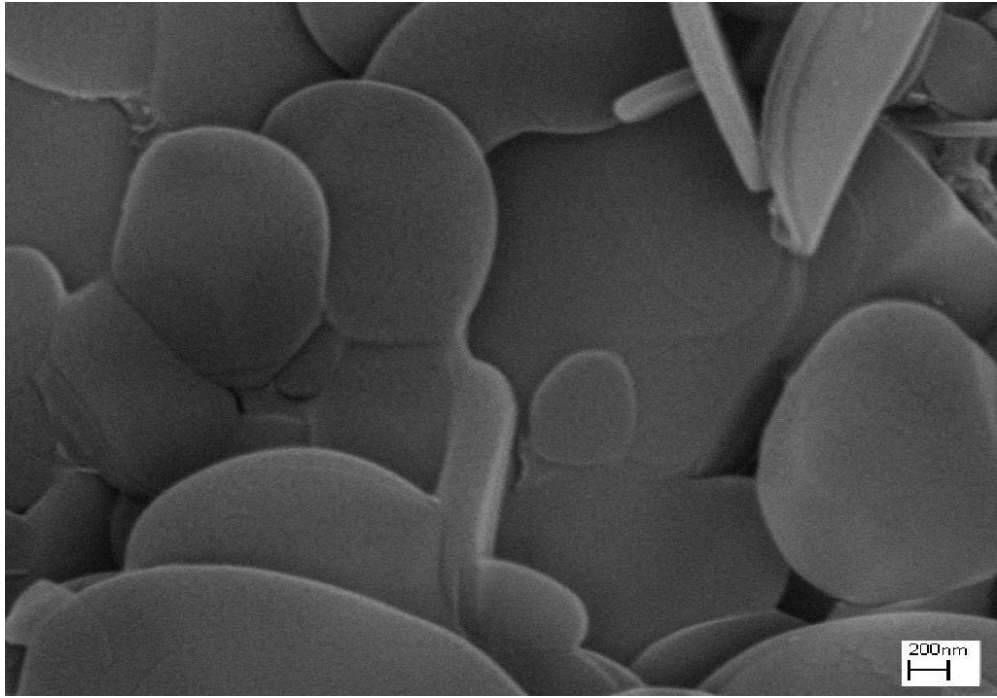
Şekil 5.75. %2 bor oksit katkılı 1900 °C de sinterlenen BN numuneye ait mikroyapı görüntüsü



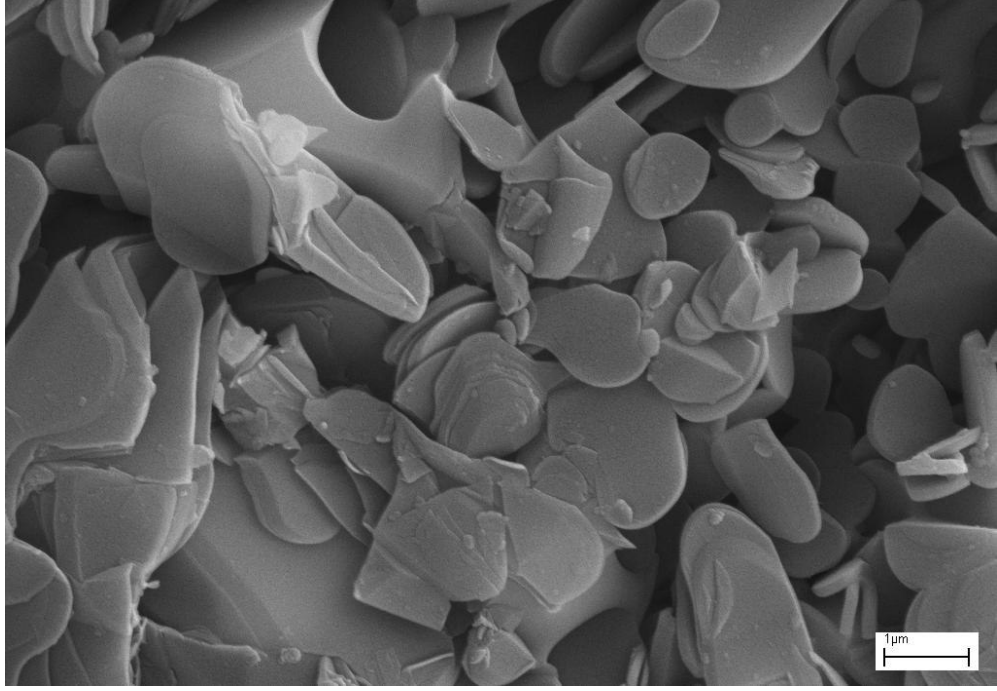
Şekil 5.76. %4 bor oksit katkılı 1900 °C de sinterlenen BN numuneye ait mikroyapı görüntüsü



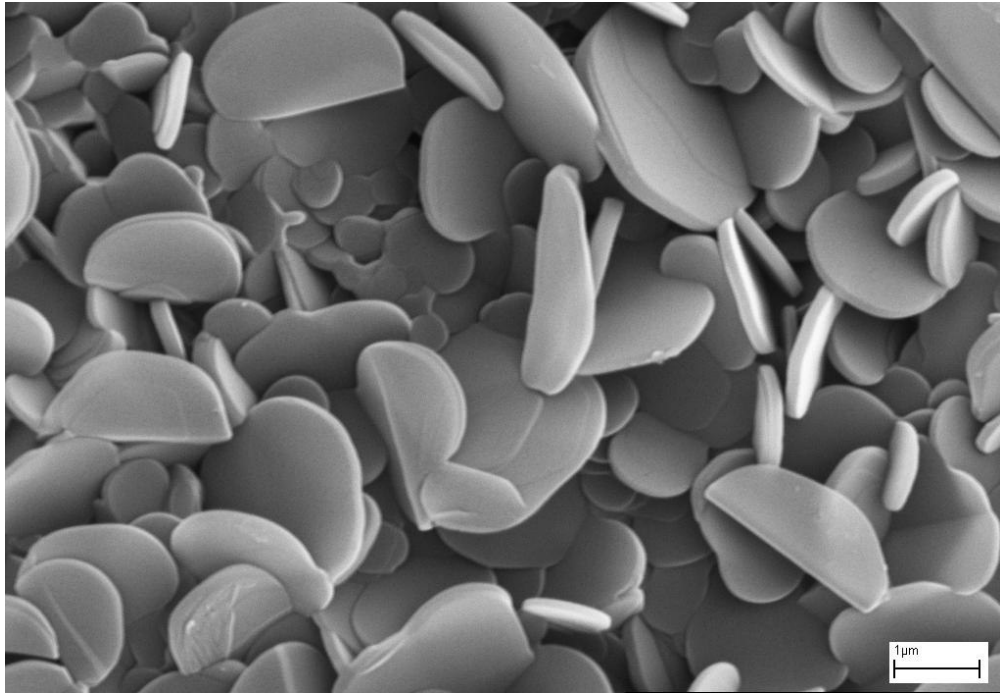
Şekil 5.77. %6 bor oksit katkılı 1900 °C de sinterlenen BN numuneye ait mikroyapı görüntüsü



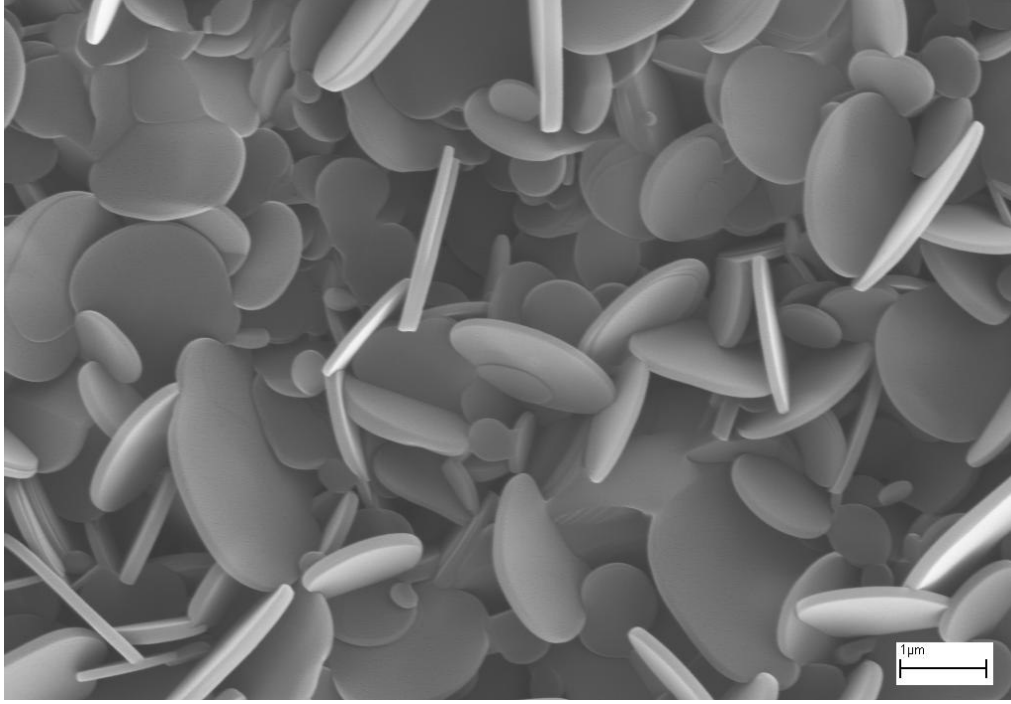
Şekil 5.78. %4 bor oksit katkılı 1900 °C de sinterlenen BN numuneye ait mikroyapı görüntüsü



Şekil 5.79. %2 itriyum oksit katkılı 1900 °C de sinterlenen BN numuneye ait mikroyapı görüntüsü



Şekil 5.80. %4 itriyum oksit katkılı 1900 °C de sinterlenen BN numuneye ait mikroyapı görüntüsü



Şekil 5.81. %6 itriyum oksit katkılı 1900 °C de sinterlenen BN numuneye ait mikroyapı görüntüsü

6. GENEL SONUÇLAR

Borik asitten başlayarak nitrürleme işlemi ile toz bor nitrür üretimi ve üretilen tozların şekillendirilerek sinterlenmesi sonucunda elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

- Borik asidin 500 °C'ye ısıtılması sonucunda B₂O₃ elde edilmektedir. Amorf bor oksit higroskopiktir. Atmosferik koşullarda öğütüldüğünde B(OH)₃ kristalleri oluşmaktadır. Koruyucu atmosferde öğütüldüğünde kristal bor oksit meydana gelmektedir.

- Nitrürleme sıcaklığı ve gaz akış hızı bor nitrür eldesi üzerinde etkili olmaktadır.

- Ham BN'de bor nitrürün yanında kalsiyum borat fosfat ve bor oksit bulunmaktadır. BN dışındakiler liç işlemleri ile uzaklaştırılmaktadır. Liç işlemleri için pH 0,5 optimum değer olarak tespit edilmiştir. BN turbostatik yapıdadır. Saflaştırılmış üründe bir miktar kalsiyum borat fosfat safsızlığına rastlanmaktadır.

- Kalsinasyon ısı işlemiyle kalsiyum borat fosfat uzaklaştırılmış ve bor nitrür yapısının hegzagonale dönüştüğü belirlenmiştir. Nitrürleme sıcaklığı ve gaz akış hızına bağlı olarak bor nitrür farklı miktarlarda üretilmiştir.

- Kalsinasyon işlemi ile saflaştırılan bor nitrürde kalan kalsiyum borat fosfat uzaklaştırılmıştır. 1400 °C'deki kalsinasyon işlemi sonucunda ağırlık kayıpları tespit edilmiştir. Kalsinasyondan sonra ağırlık kayıpları ortalama %10 civarındadır.

- Isıl işlem sıcaklığı arttıkça oluşan bor nitrür kristallerinin büyüdüğü tespit edilmiştir. Örneğin, 1900 °C için L_c 82 nm, L_a ise 100 nm değerlerine ulaşmaktadır.

- 1400 °C'de ısıl işlem yapılmış hegzagonal bor nitrürlerin yüzey alanlarının 2 ile 6 m²/g arasında değiştiği tespit edilmiştir.

- Üretilen tozların birim ağırlıklarının ısıl işlem sıcaklığı ile değişmediği, yoğunluklarının ise 1,60 ile 1,83 g/cm³ arasında değiştiği belirlenmiştir.

- 1400 °C'de ısıl işlem yapılan tozların ortalama tane boyut değerlerinin 6 µm civarında olduğu bulunmuştur.

- Taramalı elektron mikroskobu ile tozlar incelendiğinde bor nitrür levhalarının bir araya gelerek aglomeralar oluşturdukları ve ısı ile işleme levhaların büyüdüğü gözlenmiştir.

- 18 mm çapında hazırlanan bor nitrür tabletler 1800 ve 1900 °C'de sinterlenmiştir. Tabletlerin ham yoğunluk değerleri ortalama 1,53 g/cm³ olarak ölçülmüştür. 1800 °C'de sinterlenen tabletlerin ise ortalama 1,56 g/cm³, 1900 °C'de sinterlenenlerin ise ortalama 1,56 g/cm³'dür. Ham peletlerin Vickers sertlik değerleri ortalama 17,95 MPa, 1800 °C'de sinterlenenlerin 18,92 MPa, 1900 °C'de ise 20,32 MPa'dır.

- %2, %4 ve %6 bor oksit ilavesi yapılarak hazırlanan tabletlerin ham yoğunluğu 1,61 g/cm³'e ve sinterlenmiş yoğunluğu 1,62 g/cm³ değerine artmıştır. Bor oksit ilavesi Vickers sertlik değerinin 28 MPa'a kadar yükselmesini sağlamıştır. Bor oksit ilavesi ile sinterlenen örneklerin XRD paternlerinde bor oksite ait pike rastlanmamıştır.

- %2, %4 ve %6 yitrium oksit ilavesi ile hazırlanan bor nitrür numunelerinin ham yoğunluğu 1,59 g/cm³, sinterlenmiş yoğunluğu ise 1,62g/cm³ değerine ulaşmıştır. İtiryum oksit ilavesi ile Vickers sertlik değerinin 33,47 MPa değerine ulaştığı tespit edilmiştir. Sinterlenen örneklerin XRD paternleri incelenmiş olup itiryum oksit ile yapıda herhangi bir faza rastlanmamıştır. İtiryum oksitin yapıda Y₂O₃ olarak yer aldığı düşünülmektedir.

- Sinterlenen örneklerin mikroyapıları incelendiğinde kısmi sinterlemenin gerçekleştiği tespit edilmiştir. Sinterlenmiş numunelerin teorik yoğunluklarının ortalama %70'ler civarında olması da bunu göstermektedir.

8. KAYNAKLAR

- [1] Niedenzu K., *Boron- Nitrogen Compounds*, Academic Pres. Inc., Springer Verlag, 147-153, 1965.
- [2] Brotherton R.J., *Progress in Boron Chemistry*, Volume 2, Pergamon Press, California, 211-311, 1970.
- [3] Pease R. S., 'An X-ray Study of Boron Nitride', *Acta Crystall*, **5**, 356- 361, 1952.
- [4] Dreissig D. H., *Synthesis of BN Powders*, Doktora tezi, Chemistry Dep. of The University of New Mexico, 295, 2002.
- [5] Anonim, DPT 5. Kalkınma Planı Raporu, *Bor Mineralleri*, Ankara, 2002.
- [6] Lyday P. A., *Boron*, US Geological Survey Minerals Yearbook, 13.1- 13.7, 2002.
- [7] Rudolph S., 'Materials Review: Boron Nitride', *American Ceramic Society Bulletin*, August , **81**, 8, 34 -35, 2002.
- [8] Materials Handbook for Refractories, *Traditional & Advanced Ceramics*, Ceramic Industry, January, 26-136, 2002.
- [9] Gmelins Handbook of Inorganic Chemistry, *Boron Compounds BN Special Issue*, 8th edition, Springer Verlag, 1 -89, 1988.
- [10] Lide B. D. R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Student Edition, 76 th Edition, CRC Press, 1995.
- [11] Pease R. S., 'Crystal Structure of Boron Nitride', *Nature*, **165**, 722-723, 1950.
- [12] Paine R. ve Narula C. K., 'Synthetic Poutes to Boron Nitride', *Chem. Rev.*, **90**, 73 -91, 1990.
- [13] Gardinier C. F., 'Physical Properties of Superabrasives', *Ceramic Bulletin*, **67**, 6, 1006- 1009, 1988.
- [14] Greick R. ve Perry C. H., 'Normal Modes in Hegzagonal Boron Nitride', *Physical Review*, **146**, 2, 543- 546, 1996.
- [15] Geçkinli E., *İleri Teknoloji Malzemeleri*, İstanbul Teknik Üniversitesi Kütüphanesi, Sayı: 1454, Teknik Üniversite Matbaası, 126-127, 1992.

- [16] Kawasaki Steel Corporation, *Hexagonal boron nitride having a reduced content of water soluble boron- containing impurities, and process for its production*, European Patent Application, 87400994.7, 1- 14, 1987.
- [17] Paine R. T. ve Pruss E., *Spherical Boron Nitride Process, System, and Product of Manufacture*, European Patent Application, EP 1053973 A1, 1-17, 2000.
- [18] Hagiwara H., Tanji H. ve Tamaki S., 'Inorganic Synthetics Containing Boron (BN, B₄C, LaB₆) and Their Application', *Ceramic Data Book*, Gordon and Beach Science Publisher, 201- 213, 1986.
- [19] Huang J. ve Zhu Y. T., 'Advances in the Synthesis and Characterisation of Boron Nitride', *Defect and Diffusion Forum*, 186-187, 1-32, 2000.
- [20] Turan S. ve Knowles K.M., 'High Resolution Transmission Electron Microscopy of the Planar Defect Structure of Hexagonal Boron Nitride', *Phys. Stat. Sol.*, **150**, 227-237, 1995.
- [21] Turan S. ve Knowles K.M., 'Formation of Boron Nitride Inclusion in Isostatically Pressed Silicon Nitride- Silicon Carbide Composite', *Journal of American Ceramic Society*, **78**, 3, 680-684, 1995.
- [22] Turan S. ve Knowles K.M., 'Interphase Boundries Between Hexagonal Boron Nitride and Beta Silicon Nitride in Silicon Nitride- Silicon Carbide Particulate Composites', *Journal of Europan Ceramic Society*, **17**, 1849-1854, 1997.
- [23] Knowles K.M. ve Turan S., 'High Resolution Transmission Electron Microscopy of Grain Boundries Between Hexagonal Boron Nitride Grains in Si₃N₄-SiC Particulate Composites', *Cryst. Res. Technol.*, **35**, 6-7, 751-758. 2000.
- [24] Knowles K.M. ve Turan S., 'Boron Nitride–Silicon Carbide İnterphase Boundaries in Silicon, Nitride–Silicon Carbide Particulate Composites', *Journal of the European Ceramic Society*, **22**, 1587–1600, 2002.
- [25] Taylor C. A. ve Clarke R., 'Growth Kinetics of Cubic Boron Nitride Films and Composites', *Diamond Based Composites and Related Materials*, 3. High Technology, Kluwer Academic Publishers, **38**, 63- 133, 1997.

- [26] Huang J. Y., Yasuda H. ve Mori H., 'HRTEM and EELS Studies on the Amorphization of Hexagonal Boron Nitride Induced by Ball Milling', *Journal of American Ceramic Society*, **83**, 2, 403- 409, 2000.
- [27] Duclaux L., Nysten B., Issi J.P. ve Moore A. W., 'Structure and Low-temperature Thermal Conductivity of Pyrolytic Boron Nitride', *Physical Review B*, **46**, 6, 3362-3367, 1992.
- [28] Simpson A. ve Stuckes A. D., 'The Thermal Conductivity of Highly Pyrolytic Boron Nitride', *Journal of Physics C: Solid State Physics*, **4**, 1710-1718, 1971.
- [29] Ishida H. ve Rimduist S., 'Very High Thermal Conductivity Obtained by Boron Nitride-Filled Polybenzoxazine', *Thermochimica Acta*, **320**, 177-186, 1998.
- [30] Ceramic Science, *Special Science Ceramics*, 101- 103, 1986.
- [31] Kempfer L., 'The Many Faces of Boron Nitride', *Industrial Ceramics*, **3**, 41-44, 1990.
- [32] Weimer W., *Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Production*, Chapman &Hall Pub., 1997.
- [33] Chapman H., *Carbide, nitride and boride materials synthesis and processing*, 671, London, 1971.
- [34] Lipp A., Shwetz K. A. ve Hunold K., 'Hexagonal Boron Nitride: Fabrication, Properties and Applications', *Journal of European Ceramic Society*, **5**, 3-9, 1989.
- [35] Sing M. ve Wiedemeier H., 'High Temperature Thermal and Environmental Stabilities of Boron Nitride, Aluminium Nitride and Silicon Nitride Ceramics', *Materials at High Temperatures*, **9**, 3, 139- 144, 1991.
- [36] Lavrenko V. A. ve Alexev A. F., 'High- Temperature Oxidation of Boron Nitride', *Ceramics International*, **12**, 25- 31, 1986.
- [37] Hubacek M., Brozek V ve Rehak B., 'Kinetics of Deoxidizing of Hexagonal Boron Nitride Preparations', *Journal of Solid State Chemistry*, **95**, 253-259, 1991.

- [38] Pekin Ş., *Hegzagonal Bor Nitridin Sentezinde Reaksiyon Hızını Kontrol Eden Aşamalar ve Turbostatik –Hegzagonal Yapı Geçişi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 72, 1992.
- [39] Rao C.N.R., *Chemistry of Advanced Materials*, Blackwell Scientific Publications, 189- 190, 1997.
- [40] Aydoğdu A. ve Sevinç N., ‘Carbothermic Formation of Boron Nitride’, *Journal of European Ceramic Society*, **23**, 3153 -3161, 2003.
- [41] Aydoğdu A., *Production of Boron Nitride*, Doktora Tezi, ODTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji Müh. Böl., Ankara, 103, 1993.
- [42] Yoon S. ve J. Jha A., ‘Production of Boron Nitride and Carbide by Carbothermic Reduction of Boron Oxide’, *Third Euro Ceramics*, **1**, 67- 72, 1993.
- [43] Yoon S. ve J. Jha A., ‘Vapour Phase Reduction and The Synthesis of Boron Based Ceramic Phases, Part I The Phase Equilibria in the B-C-N-O system’, *Journal of Materials Science*, **30**, 607- 614, 1995.
- [44] Yoon S. ve J. Jha A., ‘Vapour Phase Reduction and The Synthesis of Boron Based Ceramic Phases Part II The Synthesis of Hexagonal Boron Nitride Phase’, *Journal of Materials Science*, **31**, 2265- 2277, 1996.
- [45] Thomas J., Weston N. E. ve O’Connor T. E., ‘Turbostatic Boron Nitride-Thermal Transformation to Ordered –layer lattice Boron Nitride’, *Journal of the American Chemical Society*, **84**, 24, 4619 -4622, 1962.
- [46] Gallet S. L. Chollon G., Rebillat F., Guette A., Bourrta X. Naslain R., Couzi M. ve Bruneel J. L., ‘Microstructural and Microtextural Investigation of Boron Nitride Deposited from BCl₃-NH₃-H₂ Gas Mixtures’, *Journal of the European Ceramic Society*, **24**, 33- 44, 2004.
- [47] Alkoy S., *Crystallization Behaviour and Characterization of Turbostatic Boron Nitride*, M. S. Thesis, Istanbul Technical University, Institute of Science and Technology, İstanbul, 59, 1994.
- [48] Campbell S. S., *Formation of BN on Surfaces of Aluminoborosilicate Ceramics*, Ph.D. Thesis, University of Illinois, Chicago, 5- 12, 1997.
- [49] Hubacek M. ve Uekı M., ‘Chemical Reactions in Hexagonal Boron Nitride System’, *Journal of Solid State Chemistry*, **123**, 215- 222, 1996.

- [50] Lindemanis A. E., 'Boron Nitride Fiber Synthesis From Boric Oxide Precursors', *Materials Science Research*, **17**, 111- 121, 1984.
- [51] Brozek V. ve Hubacek M., 'A Contribution to Crystallochemistry of Boron Nitride', *Solid State Chem.*, **100**, 120- 129, 1992.
- [52] O'Connor T. E., 'Synthesis Of Boron Nitride', *Journal of American Chemical Society*, Communication to the Editor, **84**, 1753- 1754, 1962.
- [53] Qui X., Datye K., Borek T.T. ve Paine R.T., 'Development of Crystallinity in Turbostatic Boron Nitride Derived From Polymeric Precursors', *Proceeding of the 49th. Annual Meeting of the Electron Microscopy Society of America*, 954- 955, 1991.
- [54] Lindquist D. A., Kodas T. T., Smith D. M., Xiu X., Hietala S. L. ve Paine R. T., 'Boron Nitride Powders Formed by Aerosol Decomposition of Poly(borazşnylamine) Solutions', *Journal of American Ceramic Society*, **74**, 12, 3126 -3128, 1991.
- [55] Ogasawara T., Koshida T. ve Koitabashi T., *Hexagonal Boron Nitride Powder Having Excellent Sinterability and a Method for the Preperation Thereof*, United States Patent, Patent No: 4784978, 1988.
- [56] Gao L. ve Li J., 'Preparation of Nanostructured Hexagonal Boron Nitride Powder', *Journal of American Ceramic Society*, **111**, 1982- 1984, 2003.
- [57] Shi L. Gu Y., Chen L., Qian Y., Yang Z. ve Ma J., 'Synthesis and Morphology Control of Nanocrystalline Boron Nitride', *Journal of Solid State Chemistry*, **1777**, 721- 724, 2004.
- [58] Chen L., Gu Y., Shi L., Yang Z., Ma J. ve Quian Y., 'A Room- Temperature Approach to Boron Nitride Spheres', *Solid State Communication*, **130**, 537- 540, 2004.
- [59] Knorre H. ve ark., US Patent, Patent No: 411882, 1968.
- [60] Warner T. E. ve Fray D. J., 'Nitriding of Iron Boride to Hexagonal Boron Nitride', *Journal of Materials Science*, **35**, 5341- 5345, 2000.
- [61] Xu L., Peng Y., Zhaoyu M., Wang D., Zhang W. ve Qian Y., 'Fabrication and Characterization of Hollow Spherical Boron Nitride Powder', *Chemical Physics Letters*, **381**, 74- 79, 2003.

- [62] Shi L., Gu Y., Chen L., Yang Z., Ma J. ve Qian Y., 'Formation of Nanocrystalline BN with a Simple Chemical Route', *Material Science*, **58**, 3301- 3303, 2004.
- [63] Wentorf R. H., 'Cubic Form of Boron Nitride', *Journal of Chemical Physics*, **26**, 956, 1957.
- [64] Bundy F. P. ve Wentorf R. H., 'Direct Transformation of Hexagonal Boron Nitride to Denser Forms', *The Journal of Chemical Physics*, **38**, 1144- 1149, 1963.
- [65] Moore A. W., 'Compression Annealing of Pyrolytic Boron Nitride', *Nature* **221**, 1133- 1134, 1969.
- [66] Solozhenko V. L. ve Turkevich V. Z., 'Refined Phase Diagram of Boron Nitride', *Journal of Physics Chemistry B*, **103**, 2903- 2905, 1999.
- [67] US Patent, *Pressureless Sintered Body of Boron Nitride*, Patent no: 5063184, 8, 1990.
- [68] Bindal M. M., Singh B. P., Singhal R. K. ve Nayar R. K., 'On the Choice of Hexagonal Boron Nitride for, High Pressure Phase Transformation Using the Catalyst Solvent Process', *Journal of Materials Science*, **26**, 196- 202, 1991.
- [69] Hunold K., 'Properties and Microstructure of Hot Isostatic Pressed AlN and Hexagonal BN', *Proceedings of the International Conference on Hot Isostatic Pressing*, Lulea, 345- 349, 1987.
- [70] Steele J. H. ve Engel R., 'Microstructural Characterisation of Commercial Hot-Pressed Boron Nitride', *Advanced Ceramic Materials*, **3**, 452- 456, 1988.
- [71] Miyazaki Y., Harada H., Sakamaki S. ve Hagio T., 'Microstructure of Pressureless Sintered h-BN', *Journal of the Ceramic Society of Japan Int. Edition*, **99**, 566- 569, 1991.
- [72] Hagio T., Kabayashi K. ve Yoshida H., 'Sintering of the Mechanochemically Activated Powders of Hexagonal Boron Nitride', *Journal of American Ceramic Society*, **72**, 8, 1482- 1484, 1989.
- [73] Hagio T. ve Yoshida H., 'Sintering and Crystallisation of Ground Hexagonal Boron Nitride', *Journal of Materials Science Letters*, **13**, 653- 655, 1994.

- [74] Hubacek M. ve Sato T., 'The Effect of Copper on the Crystallization of Hexagonal Boron Nitride', *Journal of Materials Science*, **33**, 3293- 3297, 1997.
- [75] Trice R. W. ve Halloran J. W., 'Investigation of the Physical and Mechanical Properties of Hot-Pressed Boron Nitride/ Oxide Ceramic Composite', *Journal of American Ceramic Society*, **82**, 9, 2563- 2565, 1999.
- [76] Maya L. ve Angelini P., 'Preparation and Use of a Nitride Precursor as Binder for the Densification of Boron Nitride', *Journal of American Ceramic Society*, **73**, 2, 297- 302, 1990.
- [77] Matsui Y., 'Small Particles of Cubic Boron Nitride by Electron Irradiation of Hexagonal Boron Nitride in a Transmission Electron Microscope', *Journal of Crystal Growth*, **66**, 243- 247, 1984.
- [78] Choi J. Y. ve Kang S. J. L., 'Effect of B₂O₃ nad h-BN Crystallinity on cBN Synthesis', *Journal of American Ceramic Society*, **76**, 10, 2525- 2528, 1993.
- [79] Pouch J. J. ve Alterovitz S. A., *Synthesis and Properties of Boron Nitride*, Transtech Publication, 415, 1990.
- [80] Budak E., *The Synthesis and Modification of Hexagonal Boron Nitride*, Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, Bolu, 54, 1999.
- [81] Hiraga K., Oku T., Hirabayashi M. ve Matsuda T., 'Fivefold Multiplied-Twined Boron Nitride Studied by Transmission Electron Microscopy', *Journal of Materials Science Letters*, **8**, 130- 134, 1989.
- [82] Choi B. J., Park D. W. ve Kim D. R., 'Preparation of Hexagonal Boron Nitride by Low Pressure Chemical Vapour Deposition in the BBr₃ +NH₃ +H₂ System', *Journal of Materials Science Letters*, **14**, 452 -454, 1995.
- [83] Uslu İ., *The Production Characterisation and Burn up of UO₂- GaO Fuel and Boron Nitride Coated UO₂- GaO Fuel*, Doktora Tezi, Kimya Mühendisliği Bölümü, ODTÜ, Ankara, 27-32, 1995.
- [84] Deng J. ve Cheng., 'Surface Properties of Cubic Boron Nitride Thin Films', *Applied Surface Science*, Short communication, 1, 1-5, 2005.

- [85] Huang J. ve Zhu Y. T., 'Atomic- Scale Structural Investigation on the Nucleation of Cubic Boron Nitride from Amorphous Boron Nitride Under High Pressure and High Temperature', *Chem. Matter*, **14**, 1873- 1878, 2002.
- [86] Taniguchi T., Kimoto K., Tansho M., Hirouchi S. ve Yamaoka S., 'Phase Transformation of Amorphous Boron Nitride Under High Pressure', *Chem. Matter*, **15**, 2744- 2751, 2003.
- [87] Kimura Y., Wakabayashi T., Okada K. Wada T. ve Nishikawa H., 'Boron Nitride as a Lubricant Additive', *Wear*, **232**, 199- 206, 1999.
- [88] Saito T. ve Honda F., 'Chemical Contribution to Friction Behaviour of Sintered Hexagonal Boron Nitride in Water', *Wear*, **237**, 253 -260, 2000.
- [89] Osborne T. W., 'New Application for Boron Nitride Coatings', *Ceramic Industry*, **09**, 55- 57, 1991.
- [90] Lelonis D. A., *Boron Nitride Powder- A High Performance Alternative for Solid Lubricants*, GE Advanced Ceramics Teknik Notları, 2003.
- [91] Taşçıoğlu, S., *Bor ve Silisyum Kimyası*, Marmara Üniversitesi Yayınları, İstanbul, 1992.
- [92] Sarıöz K. ve Nuhoglu İ., *Endüstriyel Hammadde Yatakları ve Madenciliği*, Anadolu Üniversitesi Yayınları, 636, 61, 1992.
- [93] Stock A., *Hydrides of Boron and Silicon*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 351, 1957.
- [94] Nemodruk A. A. ve Karalova Z. K., *Analytical Chemistry of Boron*, Ann Arbor- Humphrey Science Publisher, London, 265, 1969.
- [95] Joo C., Werner-Zwanziger U. ve Zwanziger J. W., 'The Ring Structure of Boron Trioxide Glass', *Journall of Non-Crystalline Solids*, **261**, 282-286, 2000.
- [96] Adams R. M., *Boron, Metallo- Boron Compounds and Boranes*, Interscience Publisher, 60-89, 1964.
- [97] Moe J. K., 'The structure of Vitreous and Liquid Boron Oxide', *J. Of Non-Crystalline Solids*, **1**, 269-284, 1969.
- [98] Ramos M. A., Moreni J. A., Vieira S., Priereto C. ve Fernandez J. F., 'Corelation of Elastic, Acoustic and Thermodynamic Properties in B₂O₃ Glasses', *Journal of Non-Crystalline Solids*, **221**, 170-180, 1997.

- [99] Takada A., Catlow C. R. A. ve Price G. D., ‘Computer Synthesis of B₂O₃ Polymorphs’, *Physiscs Chem. Glasses*, **44**, 2, 147- 149, 2003.
- [100]Bernartz K. M., Echeverria I., Simon S. L. ve Plazek D. J., ‘Viscoelastic Properties of Amorphous Boron Trioxide’, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **289**, 9-16, 2001.
- [101]Sakowski J. ve Herms G., ‘The Structure of Vitreous and Molten B₂O₃’ *Journal of Non-Crystalline Solids*, **293-295**, 304-311, 2001.
- [102]Bursukuva M. A., Kaschieva E. P., Ivanova Y. Y. Ve Dimitriev Y. B., ‘Electron Diffraction Study of B₂O₃ Glasses Obtained at Different Cooling Rates’, *Physiscs Chem. Glasses*, **41**, 6, 337, 338, 2000.
- [103]Joo C. G., Zwanziger U. W.ve Zwanziger J. W., ‘The Boroxol Ring Fraction in Boron Trioxide Glasses’, *Physiscs Chem. Glasses*, **41**, 5, 317- 320, 2000.
- [104]Wright A. C., Stone C. E. ve Sinclair R. N., ‘Structure of Pressure Compacted Vitreous Boron Oxide’, *Physiscs Chem. Glasses*, **41**, 5, 296-299, 2000.
- [105]Maranas J. K., Chen Y., Stillinger D. K. ve Stillinger F. H., ‘Polarization Interactions and Boroxol Ring Formation in Boron Oxide: A Molecular Dynamics Study’, *Journal of Chemical Physics*, **115**, 14, 6578- 6589, 2001.
- [106]Mccalla E. ve Bruning R., ‘Amorphization of Crystalline Orthoboric Acid on a Vitreous B₂O₃ Substrate’, *J. Mater. Res.*, **17**, 12, 3098-3104, 2002.
- [107]Lewin E. M. at al., *Phase Diagrams for Ceramists*, The American Ceramic Society Inc., 528, 1964.
- [108]Bruning R. ve Patterson S., ‘Thermal and Structural Properties of B₂O₃-H₂O Glasses’, *J. Matter. Res.*, **18**, 10, 2494-2500, 2003.
- [109]Adam L., Peires D.M., Smolanoff J. N. ve Anderson S. C., ‘Reaction of Boron Oxide and B_nO_mH⁺ Cluster Ions with Water’, *J. Physics Chem*, **103**, 226-234, 1999.
- [110]Aziz M. J., Nygren E., Hays J. F. ve Turnbull D., ‘Crystal Growth Kinetics of Boron Oxide Under Pressure’, *Journal of Applied Physics*, **57**, 22-23, 1985.

- [111]Nicholas J. D., Youngman R. E., Sinogeikin S. V., Bass, J. D. ve Keiffer J., 'Structural Changes in Vitreous Boron Oxide', *Physics Chem. Glasses*, **44**, 3, 249-251, 2003.
- [112]Rietveld, H.M., 'A profile refinement method for nuclear and magnetic structures', *Journal of Applied Crystallography*, **2**, 65-71, 1969.
- [113]Taylor, J.C., *Computer programs for standardless quantitative analysis of minerals using the full powder diffraction profile*, *Powder Diffraction*, **6**, 2-9, 1991.
- [114]Motke S. G.,Yawale S.P. ve Yawale S. S., 'Infrared Spectra of Zinc Doped Borate Glass', *Bull. Mater. Sci.*, **25**, 1, 75-78, 2002.
- [115]Zhihong L., Shiyang G. ve Shuping X., 'FT-IR Spectroscopic Study of Phase Transformation of Chloropinnote in Boric Acid Solution at 303 K.', *Spectrochimica Acta Part A*, **59**, 265-270, 2003.
- [116]Yu S., Ji J., Li T., Han M., Wang G., Yuan X., Li Z. ve Chen P., 'Nanofilm with Cluster of Boron Suboxide and Their Infrared Absorbtion', *Solid State Communications*, **115**, 307-311, 2000.
- [117]Crimp M. J., Oppermann D. A.ve Krehbiel K., 'Suspension Properties of Hexagonal BN Powders: Effects of Ph and Oxygen Content', *Journall of Materials Science*, **34**, 2621-2625, 1999.
- [118]Oda K. ve Yoshio T., 'Oxidation Kinetics of Hexagonal Boron Nitride Powder', *Journal of Materials Science*, **28**, 6562- 6566, 1993.
- [119]Hagio T.ve Nonaka K., 'Microsructural Development With Crystallization of Hexagonal Boron Nitride', *Journal of Materails Science Letters*, **16**, 795 - 798, 1997.
- [120]Lorenz H.ve Orgzall I., 'Influence of the Initial Crystallinity on The Hihg Pressure -High Temperature Phase Transition in Boron Nitride', *Acta Materialia*, **52**, 1909 -1916, 2004.
- [121]Scheible P.ve Lunk A., 'In Situ Characterisation of Boron Nitride Layer Growth by Polarized FTIR Reflection Spectroscopy', *Thin Solid Films*, **364**, 40 -44, 2000.

- [122] Dong S., Hao X., Xu X., Cui C. ve Jiang M., 'The Effect of Reactants On The Benzene Thermal Synthesis of BN', *Materials Letter*, **58**, 2791 -2794, 2004.
- [123] Ulrich L., Gross M. ve Lunk A., 'Diagnostics of the Hexagonal Boron Nitride Interfaces Layer by In Situ FTIR Reflection Spectroscopy', *Surface and Coating Technology*, **174 -175**, 116 -1120, 2003.
- [124] Arya S. P. S. ve D'amico A., 'Preperation, Properties and Applications of Boron Nitride Thin Films', *Thin Solid Films*, **157**, 267 -282, 1988.
- [125] Baraton M. I., Merle T. M., Quintard P. ve Lorenzalli V., 'Surface Activity of a Boron Nitride Powder: A Vibrational Study', *Langmuir*, **9**, 1486 -1492, 1993.
- [126] Wittkowski T., Jorzick J., Jung K. ve Hillebrands B., 'Elastic Properties of Thin h-BN Films Light Scattering', *Thin Solid Films*, **353**, 137 -143, 1999.
- [127] Kim K-Bo ve Kim S-Hyo, 'Characterisation of Boron Nitride Film Synthesized by Helicon Wave Plazma-Assisted Chemical Vapor Deposition', *Diamond and Related Materials*, **9**, 67 -72, 2000.
- [128] Chen L., Huang M., Luo T., Gu L., Shi L., Yang Z. ve Quian Y., 'A Low-Temperature Route to Nanocrystalline Boron Nitride Whiskers and Flakes', *Materials Letters*, **58**, 3634- 3636, 2004.
- [129] Borowiak E., Pichler T., Fuentes G. G., Bendjemil B. ve Liu X., 'Infrared Responce of Multiwalled Boron Nitride Nanotubes', *Chemical Commun*, **8**, 82- 83, 2003.
- [130] Hamilton E. J. M., Dolan S. E., Mann C. M., Colijin H. O., McDonald C. A. ve Shore S. G., 'Preparation of Amorphous Boron Nitride and its Conversion to a Turbostatic, Tubular Form', *Science*, **260**, 659- 661, 1993.
- [131] Kester D. J., Aisley K. S., Davis R.F ve More K. L., 'Phase Evolution in Boron Nitride Thin Films', *Journal of Material Research*, **8**, 1213- 1216, 1993.
- [132] Gissler W., Haupt J., Hoffmann A., Gibson P. N. ve Rickerby D. G., 'Mixed Phase Nanocrystalline Boron Nitride Films: Preparation and Characterisation', *Thin Solid Films*, **199**, 113- 122, 1991.

- [133] Borek T. T., Ackerman W., Hua D. W., Paine R. T. ve Smith D. M., 'Highly Microporous Boron Nitride for Gas Adsorption', *Langmuir*, **7**, 2844- 2846, 1991.
- [134] Wang P., Orimo S. ve Fuji H., 'A Study of the Mechanically Milled h-BN-H System', *Applied Physics A*, **78**, 1235- 1239, 2004.
- [135] Zhang X. W., Boyen H. G., Yin H., Ziemann P. ve Banhart F., 'Microstructure of the Intermediate Turbostatic Boron Nitride Layer', *Diamond Related Materials*, **14**, 1474- 1481, 2005.
- [136] Hubacek M., Ueki M., Sato T. ve Brozek V., 'High Temperature Behaviour of Hexagonal Boron Nitride', *Thermochimica Acta*, **282/283**, 359 -367, 1999.
- [137] Alkoy S., Toy Ç., Gönül T. ve Tekin A., 'Crystallization Behaviour and Characterization of Turbostatik Boron Nitride', *Journal of European Ceramic Society*, **17**, 1415- 1422, 1997.
- [138] Cullity B. D., *Elements of X-Ray Diffraction*, Second Edition, Adisson-Wesley Publishing Company, 99- 105, 1977.
- [139] Suzue M., Tani M. ve Fauzi F., *Process for Producing Boron Nitride*, US Patent No: 6541111, 1991.
- [140] Shaffer G. W. ve Hill R. F ., *Method for Forming High Density Boron Nitride and High Density Agglomerated Boron Nitride Particles*, US Patent no: 6048511, Advanced Ceramic Corporation, 2000.
- [141] Saint Gobain ticari BN tozu, 2006.
http://www.bn.saintGobain.com/Data/Element/Node/ProductLine/product_line_edit.asp?ele_chid=L00000000000000001987
- [142] Launay D. ve Thevenot F., 'Sintering and Hot pressing of Hexagonal Boron Nitride', *Science of Ceramic*, **11**, 251- 256, 1981.
- [143] Sinclair W. ve Simmons H., 'Microstructure and Thermal Shock Behaviour of BN Composites', *Journal of Materials Science Letters*, **6**, 627- 629, 1987.
- [144] Hubacek M. ve Ueki M., 'Orientation on Growth Grains in Copper-Activated Hot Pressed Boron Nitride', *Journal of American Ceramic Society*, **79**, 1, 283- 285, 1996.

- [145] Hubacek M. ve Ueki M., 'Effect of the Orientation of Boron Nitride Grains on the Physical Properties of Hot- Pressed Ceramics', *Journal of American Ceramic Society*, **82**, 1, 155- 160, 1999.
- [146] Thevenot F., Doche C., Mongeot H., Guilhon F., Miele P., ve Bonnetot B., 'Si₃N₄- BN Composites Obtained from Aminoboranes as BN Precursors and Sintering Aids', *Journal of European Ceramic Society*, **17**, 1911- 1915, 1997.