

# Borlu Seramiklerin Karakterizasyonu

## Characterisation of Boron Ceramics

İ. TÖRE & N. AY

*Anadolu Üniversitesi, Müh. Mim. Fak., Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, TÜRKİYE.*

**ÖZET:** Bor; seramik karo, fayans, sıhhi gereçler, mutfak gereçleri, laboratuvar gereçleri, elektroporsel enler, cam vb. pek çok üründe kullanılmaktadır. Bunun yanısıra bor kullanımıyla  $B_4C$ , BN,  $TiB_2$ ,  $ZrB_2$  gibi üstün fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklere sahip "borlu seramikler" üretilmektedir ve bu malzemeler potansiyel malzemesi, elektrik yalıtkanı, ısı ileticisi, kesici uç, aşınmaya dayanıklı refrakter, ısıçift tüpleri, hafif zırh malzemesi olarak kullanılmaktadır. Borlu seramikler başlangıç tozlarından ürün safhasına kadar oldukça hassas süreçlerde üretildiğinden her bir süreç kontrolü özel karakterizasyon teknikleri ile belirlenebilmektedir. Bu karakterizasyon teknikleri kimyasal analizler ve diğer analiz yöntemlerini kapsamaktadır.

**ABSTRACT:** Ceramic tile, sanitary wares, porcelains, laboratory equipment, electric-porcelains, glass, light armour equipment, cutting tools, crucible etc. are produced with the use of boron. Especially some ceramic applications, which has superior physical, chemical and mechanical properties, are produced by using "boron based ceramics" like  $B_4C$ , BN,  $TiB_2$ ,  $ZrB_2$ . These boron based ceramics are used increasingly in crucible, electric insulators, heat conductor, cutting tools, erosion resisting refractory, thermocouples, light armour equipment. Boron based ceramics are produced very sensitive processes with controlled by characterisation techniques. These characterisation techniques include from chemical analysis to other analyse techniques.

### 1. GİRİŞ

Bor cam, sır, emaye ve firiz yapımında ergitici katkı malzemesi olurken borlu seramiklerde ( $B_4C$ , BN,  $TiB_2$ ,  $ZrB_2$ ) esas malzemedir. Borlu seramiklerin üretiminde başlangıç tozlarından ürünlere kadar süreçlerin kontrolü hassas analiz teknikleri ve ürün karakterizasyonu ile mümkün olmaktadır.

Diğer elementlerin tanımlanmasında kullanılan yöntemler borun tanımlanmasında da kullanılmaktadır. Bunlar Gravimetrik, Titrimetrik, Fotometrik, Elektrokimyasal, Terraometrik Titrasyon, Spektroskopik Analiz, Alev Fotometresi, Florimetrik yöntemlerdir. Bu analiz metotlarının dışında özel analiz metotları da bor ve bileşiklerini tanımlamak için kullanılan teknikler olarak ifade edilmektedir (Nomodik & Karolova 1969, Stock 1957).

Borlu seramiklerin toz ve ürün karakterizasyonunda Infrared Spektroskopisi (IR), Raman Spektroskopisi, Nükleer Manyetik Rezonans- Spektroskopisi (NMR), Fotoelektron Spektroskopisi, Optik Mikroskop, Diferansiyel Termal Analiz (DTA, DSC), X Işınlı Difraksiyonu (XRD), Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM+ EDX), Geçirimsiz Elektron Mikroskopu (TEM), Yüksek Çözünürlüklü Elektron Mikroskopu

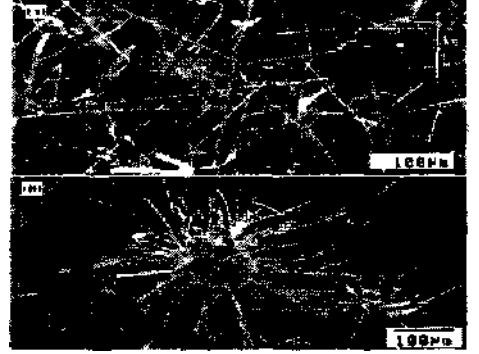
(HRTEM), Taramalı Tünel Mikroskopu (STM), Taramalı Görüntüleme Mikroskopu (CITS), Elektron Prob Mikro Analizi (EPMA), Bor Nükleer Manyetik Rezonans Cihazı ( $^{11}B$ -NMR), X Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), Auger Elektron Spektroskopisi (AES), Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR), Taramalı Auger Mikroskopu (SAM), Time of Elastic Recoil Detection Analysis (TOF-ERDA), X Işını Absorbsiyon Spektroskopisi (XANES), Elektron Enerji Kayıp Spektroskopisi (EELS), Polarize Infrared Spektroskopisi (PIRR), Rutherford Geri Saçınımı Spektroskopisi (RES), İkincil iyon Kütle Spektroskopisi (SIMS), gibi cihazlar kullanılmaktadır (Nemodruk & Karalova 1969, Materials Handbook 2002, Schwedt 1999, Lide 1995, Smith 1990, Gündüz 1999, Geçkinli 1991, Weimer 1997)

Bu çalışmada, bor karbür, bor nitrür, bazı borürler ve kompozitler üzerinde yapılan karakterizasyon çalışmalarından örnekler yer verilmiştir.

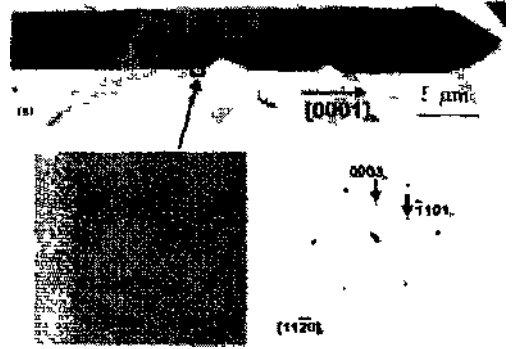
## 2. BOR KARBÜR (B<sub>4</sub>C)

Mol ağırlığı 55,26 olup, ergime noktası 2450 °C, kaynama noktası 3500 °C'dir. Siyah ve koyu gri renktedir, ince tozlan isli kurumlu görünümündedir, camsı fazda ise yoğundur. Teorik olarak %78,3 bor içermektedir. Bor karbür elmas ve kübik bor nitürden sonra üçüncü en sert malzemedir (Materials Handbook 2002, Lide 1995). Yüksek ergime sıcaklığı, yüksek sertlik, düşük yoğunluk (2,4 gr/cm<sup>3</sup>), kimyasal maddelere karşı direnç, yüksek nötron absorblama yeteneğine sahip olma ve üstün mekanik özellikleri nedeniyle önemli bir mühendislik seramiğidir. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + C karışımı 2200-2500 °C sıcaklıkta B<sub>4</sub>C oluşturur. Bu % 2 kadar serbest grafit içerir, elde edilen tozlar öğütülüp asit liçi işlemi yapılarak saflaştırılır. 1700-1800 °C sıcaklıkta koruyucu atmosfer şartlarında 0,5-5 µm boyutunda bor karbür elde edilir. Magnesiotermit redüklerae ile de B<sub>4</sub>C üretilir, işlem, grafit tüp fırında hidrojen atmosferinde 1000-1200 °C sıcaklıkta gerçekleşir. Reaksiyon esnasında yan ürün olarak oluşan magnezya ve MgB ile reaksiyona girmemiş Mg metalini uzaklaştırmak için asit liçi yapılır ve daha sonra sıcak HF ve nitrik asit uygulanmaktadır. İşlem sonunda 0,1-5 µm boyutunda saf grafitsiz B<sub>4</sub>C elde etmek mümkündür (Weimer 1997, Chapman 1984). Bor karbür seramiklerin şekillendirilmesinde sıcak presleme, basınçsız sinterleme yöntemleri kullanılmaktadır. Bor karbür, fiziksel özelliklerine bağlı olarak sertliği çok yüksek olduğu için en çok aşındırıcı olarak sarfedilmektedir. Sementte karbür, teknik seramikler gibi sert malzemelerin taşlanma ve parlatılmasında, aşınmaya dayanıklı kesme işleminde kullanılan nozullarda, hafif zırh malzemesi olarak plaka halinde helikopterlerde ve can yeleklerinde, ayrıca nükleer reaktörlerde kontrol çubuğu olarak kullanılmaktadır (Geçkinli 1991, Weimer 1997, Material Handbook 2002).

Carlsson ve arkadaşları B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve C siyahı kullanarak B<sub>4</sub>C visker ve levhalarını sentezlemişlerdir. Ürün üzerinde XRD çalışması yaparak B<sub>4</sub>C olup olmadığını tespit etmişlerdir. Viskerların verimini ve morfolojisini değerlendirme işlemi optik mikroskop ve SEM ile belirlemişlerdir. Şekil 1'de B<sub>4</sub>C viskerlara ait çeşitli morfolojilerin SEM görüntüleri verilmiştir. Viskerların kimyasal analizleri ise EDX ile tanımlanmıştır, özel olarak hazırlanan örnek TEM çalışmalarında kullanılmıştır. Şekil 2'de nano kalınlıkta levhası uzamış kristalin görüntüsü, o görüntü üzerinden alınan büyütülmüş görüntü ve difraksiyon paterni görülmektedir. Elde edilen bilgilerden kristallerin büyüme yönleri kalınlıkları ve yapısal hatalar tespit edilmektedir. (Carlsson ve ark 2002).

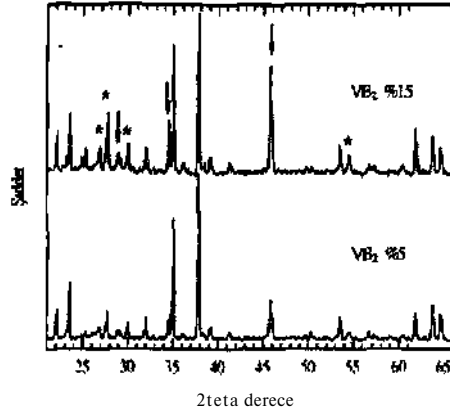


Şekil 1 B<sub>4</sub>C visker kristallerine ait SEM görüntülen (Carlsson ve ark 2002)

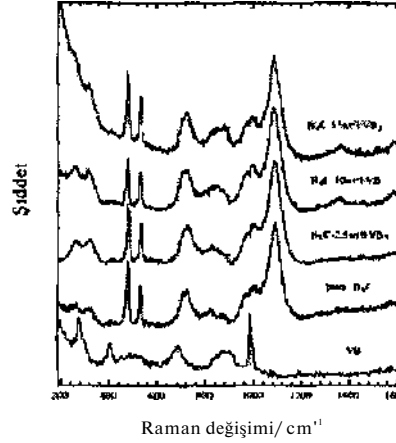


Şekil 2 B<sub>4</sub>C visker kristal görüntüsü. (0001), düzlemine ait görüntü ve [112] İL, difraksiyon paierai (Carlsson ve ark 2002).

Radev ve arkadaşları yoğun B<sub>4</sub>C esaslı malzeme üretmek için metal içeren bor karbürleri sinterlemişler ve XRD, SEM ve Raman Spektroskopisi ile karakterizasyonlarını yapmışlardır. Şekil 3'de B<sub>4</sub>C içine ağırlıkça %5 ve 15 VB<sub>2</sub> ilave edilmiş örneklerin XRD verileri görülmektedir. XRD sonuçlarından karbon fazının mevcudiyeti tespit edilmiştir. Sinterleme sırasında karbonun rol oynadığı ve ilave edilen borür miktarının artmasıyla mekanik özelliklerin değiştiği bulunmuştur. Saf B<sub>4</sub>C alınarak Raman Spektroskopisinde metal katyonların konumlan, B<sub>4</sub>C ağ yapısındaki değişimler ve karbonun oynadığı rol tespit edilmiştir (Radev ve ark. 2002)



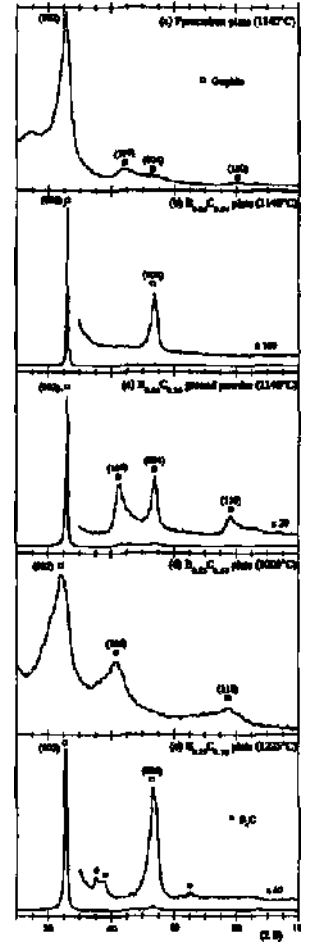
Şekil 3 B<sub>4</sub>C- VB<sub>2</sub> X- Işınlan Difraksiyonu, \* işareti B<sub>4</sub>C.ok işareti ise VB<sub>2</sub> fazını belirtmektedir (Radev ve ark 2002)



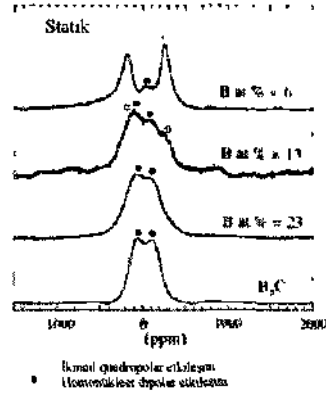
Şekil 4 B<sub>4</sub>C-VB<sub>2</sub> Raman Spektroskopisi (Radev ve ark 2002)

Kimyasal buhar çöktürme yöntemiyle (CVD) bor ilave edilmiş elmas film üretilmesinde XRD ve Raman Spektroskopisi kullanılmıştır. Katkı malzemesi olarak kullanılan borun miktarına bağlı olarak latis parametresindeki değişim ve kristalografik yönelme tespit edilmiştir (Gonçalves ve ark. 2002). Bor ilave edilmiş polikristalin elmas CVD yöntemiyle üretilmiş ve ürünün karakterizasyonu için Ultra Vakum Taramalı Tünel Mikroskobu (STM) ile Current Imaging Tunnelling Spektroskopisi (CITS) kullanılmıştır. STM çeşitli elektronik malzemelerin atomik skaladaki mikroyapı karakterizasyonunda yüzey elektronik özelliklerini ölçmek için kullanılmaktadır. CITS ölçüm tekniği her bir kristal fasetlerde mikroyapı ve elektronik özelliklerini belirlemekte faydalanılmaktadır (Kim ve

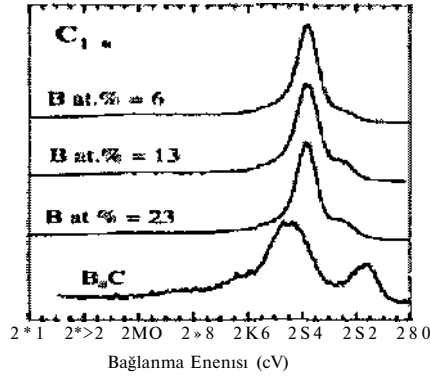
ark 2002) Shirasaki ve arkadaşları bazı karbon atomlarının yerine bor atomları alması durumunda elde edilen ince filmi incelemişlerdir Kimyasal analizler EPMA ile yapılmıştır. XRD ile oluşan fazlar belirlenmiştir (Şekil 5). Bor atomlarının çevresindeki atomlarla etkileşimi ile ilgili bilgi ise <sup>11</sup>B-NMR ölçümleri ile sağlanmıştır (Şekil 6). Karbon ve borun bağ enerjisini karakterize etmek için ise XPS analizi yapılmıştır (Shirasaki ve ark. 2000).



Şekil 5 B, C, VB<sub>2</sub> XRD difraktogramı (Shirasaki ve ark 2000)



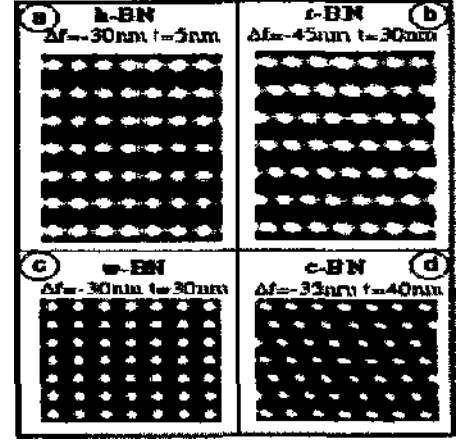
Şekil 6 B<sub>2</sub>C ve yöntemiyle 1140 °C de farklı bor içenkl B<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub> lere ait <sup>11</sup>B-NMRslükspektresi(Shirasdkı ve ark 2000)



Şekil 7 B<sub>2</sub>C ve 1140 °C de larklı bor içenkl B<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub> lere ait XPSISSperktrasi(Shirasakıveark 2000)

### 3. BOR NİTRÜR

Periyodik tabloda karbona komşu olan bor ve azot elementleri 1:1 bileşikleri oluşturabilen yapay malzemelerdir. Bu bileşikler karbonun polimorfları ile aynı kristal yapıya sahiptir ve özellikle hangi kristal yapıda olduğuna bağlıdır. Farklı kristal yapıya ait BN'lerin HRTEM görüntüleri Şekil 8'dedir. Üç adet modifikasyonu yaygın olarak bilinmektedir, bunlar: h-BN (a-BN ve g-BN, Grafit özdesi). Tabakalı heksagonal yapıya sahip olup grafitte çok benzer, bu özelliğinden dolayı beyaz grafit olarak adlandırılır. Teorik yoğunluğu 2.27 g/cm<sup>3</sup>'tür. c-BN (β-BN) Yüksek basıncı elmas benzeri kübik çinko sülfür formundadır. Teorik yoğunluğu 3.48 g/cm<sup>3</sup>'tür. w-BN (γ-BN). Yüksek yoğunluğa sahip heksagonal elmas formundadır. Teorik yoğunluğu 3.48 g/cm<sup>3</sup>'tür.

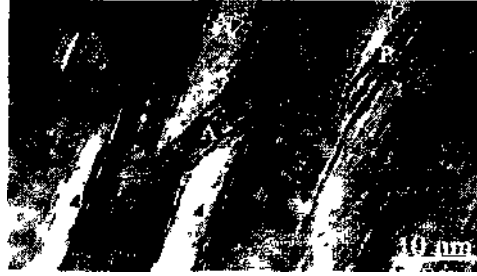


Şekil 8 Farklı kristal yapılarıdaki Bor Nitrüre ait HRTEM görüntüsü (Huang ve ark 2000).

h-BN ile grafitin latis parametreleri birbirine çok benzerdir. BN ve grafit için sırasıyla a<sub>B</sub>N=2.504 Å, CBN=6.661 Å, ac=2.456 Å ve c<sub>g</sub>=6.696 Å'dır. B-N bağ uzunluğu 1.446 Å, C-C bağ uzunluğu ise 1.45 Å'dır. Tabakalar arası mesafe BN için 3.33 Å, C için 3.34 Å'dır. Grafitten farkı ise beyaz oluşu ve yüksek elektrik direncidir. Saf ve hatasız BN saydamdır, grafit ise siyahtır. BN tozları dokununca ipeksi dokunuş hissettirir, çok kolay işlenebilir ve toksit değildirler. Şekil 9'da h-BN tozlarına ait SEM görüntüsü mevcuttur (Weimer 1997). Şekil 10'da öğütme işlemi sonucunda tabakaların bozulması, A ve B ile gösterilen kink bantlarının oluşumu ve ok ile de bozulan tabakalar arasındaki çatlaklar görülmektedir (Huang ve ark. 2000). c-BN elmasdan biraz daha yumuşaktır ve ısı iletkenliği biraz daha düşüktür. Bunun sebebi atomlar arası mesafenin küçük olması ve de atomların ağırlığının daha düşük olmasıdır. Bu yüzden sert demir veya nikel içeren metallerin işlenmesinde reaktivitesinin daha az olması nedeniyle tercih edilir. c-BN ilk kez 1957 yılında elde edilmiştir. Ancak 1969 yılına kadar Ucan hale getirilememiştir. Mühendislik malzemelerinde elmasa göre daha kullanışlıdır (Materials Handbook 2002, Lide 1995, Brady 1971, Rao 1997, Alkoy 1994, Pekin 1992, Chapman 1982).

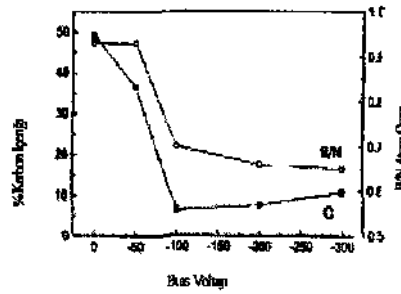


Şekil 9 h-BN SEM mikroyapı görüntüsü (Weimer 1997)

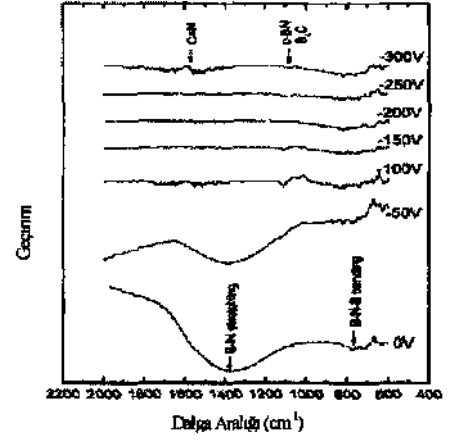


Şekil 10 1 saat Öğütme sonucunda h-BN'un HRTEM görüntüsü (Huang ve ark 2000)

Zhou ve arkadaşları Si altlık üzerine radyo frekanslı magnetron saçınımlı ile B-C-N filmi oluşturmuşlardır. Oluşan filmi XPS, AES, FTIR, Raman Spektroskopisi, XRD ve SAM ile karakterize etmişlerdir. XPS ile bağ enerjisi tespit edildikten sonra AES kullanılarak profil derinliği belirlenmiştir. SAM ile film yüzeyinin yüksek çözünürlük görüntüsü alınmış olup Şekil 11'de görülmektedir. Şekil 12'de FTIR ile B-C-N filmi üzerinde karbon konsantrasyonlarındaki değişim incelenmiş ve ince film üzerinde karbon birikme hızının çok yavaş olduğu ifade edilmiştir (Zhou ve ark. 2000)

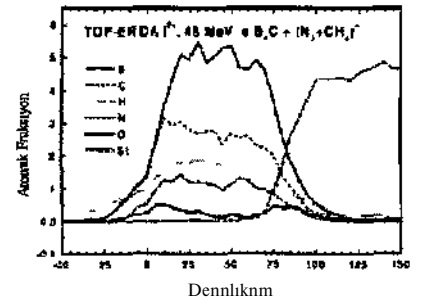


Şekil 11 | BCN filmin C oranı ve B/N atom oranına göre negatif bias voltajları (Zhou ve ark 2000)

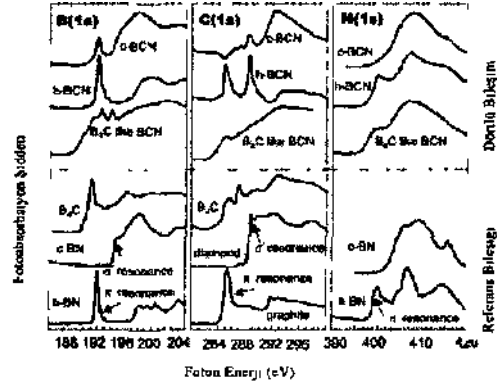


Şekil 12 BCN filminde binen farklı negatif bias voltajlarından Rspetra İlan (aiouvcark 2000)

Gago ve arkadaşları iyon bombardımanı yardımıyla çöktürme (IBAD) tekniği kullanarak BCN kaplamalar üreterek onların karakterizasyonunda Time of Elastic Recoil Detection Analysis (TOF-ERDA) ve X-Ray Absorption Near Edge Spectroscopy (XANES) kullanmışlardır. TOF-ERDA tekniği ile hafif elementlerin belirlenmesinde faydalanılır. Böylece bilinmeyen sinyallerin bilinenlerden ayrılabilmesi mümkün olabilmektedir. Bu özelliği ile de derinlik profilinin çıkartılmasında kullanılmaktadır ve Şekil 13'de örnek görülmektedir. Bileşimle ilgili ilave bilgiler XANES ile elde edilir. X ışını fotonun absorpsiyonuna göre bir atomda tutunamamış durumdaki elektron geçişi iç seviyeden kontrolsüz duruma geçişle sonuçlanır. Şekil 14'de XANES ile elde edilen spektra örnekleri görülmektedir (Gago ve ark. 2002).

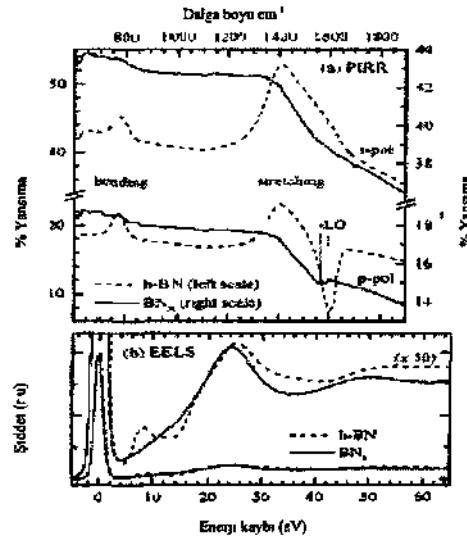


Şekil 13 TOF-ERDA analizinde BCN filminde Derinlik profilinde bileşim (Gago ve ark 2002)



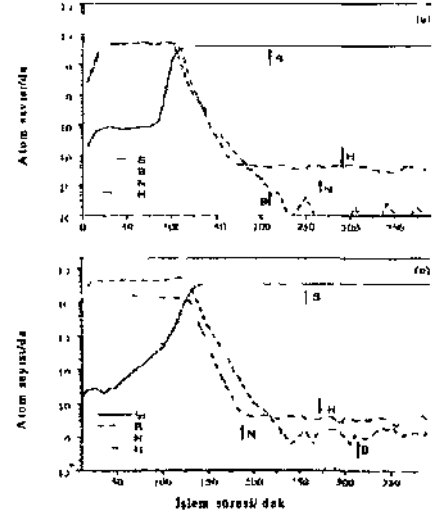
Şekil 14 B(1s), C(1s) ve N(1s) XANES'e ait spektral olup, BN, c-BN ve  $B_xC$  referans numunelerdir (Gago ve ark. 2002)

Plass ve arkadaşları IBAF tekniğiyle BN filmi oluşturmuşlar ve BN fazlarını PIRR ve EELS kullanarak karakterize etmişlerdir Şekil 15 'de h-BN ve stokiyometrik olmayan  $BN_x$  karşılaştırılmaktadır (Plass ve ark. 1997)



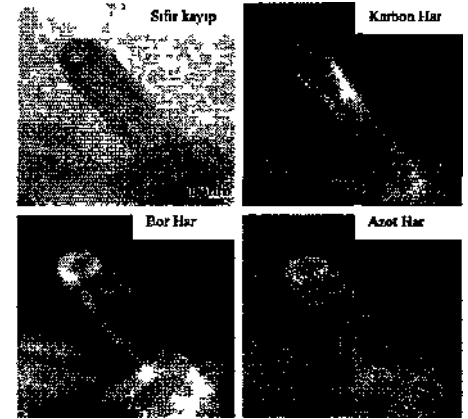
Şekil 15 h-BN ve stokiyometrik olmayan  $BN_x$ 'e ait PIRR venen ( $\theta=45^\circ$ ) ve EELS dağıtımı ( $E_p=3keV$ ) venen (Plass ve ark. 1997)

Kim ve arkadaşları helicon wave plazma yardımıyla buhar çöktürme tekniği kullanarak BN filmi elde etmişler ve çeşitli karakterizasyon teknikleri kullanarak incelemişlerdir Farklı olarak RBS ve SIMS kullanmışlardır (Şekil 16) (Kim ve ark. 2000).



Şekil 16 ikincil İyon Kütle Spektrometrisi (SIMS) ile atom sayımı ve analizi (Kim ve ark. 2000)

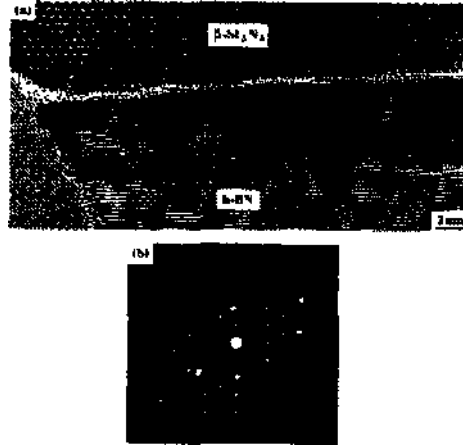
Bando ve arkadaşları CVD ile ürettikleri nanotüpleri enerji filtrelili TEM kullanılarak inceledikleri çalışmada nanotüplerin B, C ve N elementlerine göre haritalanmasını gerçekleştirmişlerdir. C, N, B elementlerinin hantalanması Şekil 17'da görülmektedir (Bando ve Ark. 2001)



Şekil 17 Sifir Kayıplı HRTEM ile karbon, bor ve azot miktarlarına göre hantalanması (Bando ve ark. 2001)

h-BN'Im  $Si_3N_4-SiC$  ile kompozit yapıda biraraya gelmeleri ve bunların sıcak pres, sıcak izostatik pres gibi farklı üretim yöntemleriyle

üretimi sonucunda kompozit yapıdaki oluşumlar çeşitli çalışmalar konu olmuştur (Turan&Knowles a,b,c,d,e). Si3N4- SiC kompozitinde küçük hatalı bor nitrid Inklüzyonlarında ortaya çıkan tabakaların istiflenme düzensizliği, tabaka ayrışma çatlakları, uyumsuz yönelme bantları ve düşük açılı [0001] vida dislokasyonlarının olduğu alt tane sınırları ve tane sınırları arasında ince tabakalı amorf filmler HRTEM ile gözlemlenebilir inmiştir (Şekil 18) (Turan &Knowles 1997)



Şekil 18 h-BN ve SiN\* arayüzünün yapı içerisinde HRTEM görüntüsü ve bu tane sınırından elde edilen difraksiyon paterni (Turan & Knowles 1997).

#### 4. BORÜR GRUBU VE DİĞERLERİ

Bu gruba

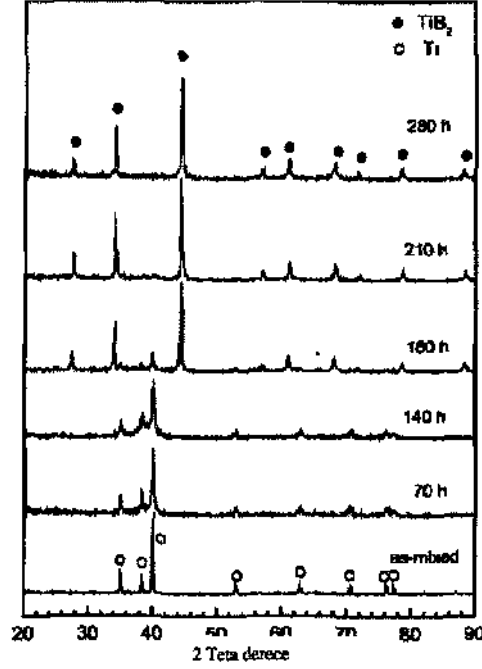
- \* Titanyum diborür (TiB<sub>2</sub>)
- \* Zirkonyum diborür (ZrB<sub>2</sub>)
- \* Krom borür (CrB, Cr<sub>3</sub>B<sub>2</sub>, CrB<sub>2</sub>, Cr<sub>3</sub>B<sub>4</sub>).
- \* Kalsiyum hegzaborür (CaB<sub>6</sub>),
- \* Lantanyum Borür (LaB<sub>6</sub>),
- \* Magnezyum Borür (MgB<sub>2</sub>),
- \* Kurşun Borür (PbB<sub>2</sub>).H<sub>2</sub>O,
- \* Molibden borür M02B, a-MoB, M0B2
- \* Nikel borür (NiB),
- \* Neobyum borür (NbB),
- \* Stronsiyum hegzaborür (SrB<sub>6</sub>),
- \* Tantalum diborür (TaB<sub>6</sub>),
- \* Bor fosfit (BP),
- \* Bor tribromit (BB<sub>3</sub>),
- \* Hegzaboron silisit (B&Si) oluşturmaktadır. (Materials Handbook 2002, Lide 1995, Brady 1971, Gurin. 1979)

*Titanyum bond (TiB), Titanyum diborür (TiB<sub>2</sub>),* mol ağırlığı 69,54 gr/mol, stokiyometrik teorik yoğunluğu 4,52 gr/cm<sup>3</sup>, hegzagonal (A1B<sub>2</sub>) kristal yapısındadır ve ergime sıcaklığı 2980 °C'dir. Titanyum diborür HCl ve HF asitlerine karşı dirençli, fakat alkali hidroksitler, karbonatlar ve bisülfatlara karşı kolayca bozunum gösterirler. Titanyum diborür sıcak H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile reaksiyona girer ve HNO<sub>3</sub>+ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve HNO<sub>3</sub>+ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile kolayca reaksiyona girer.

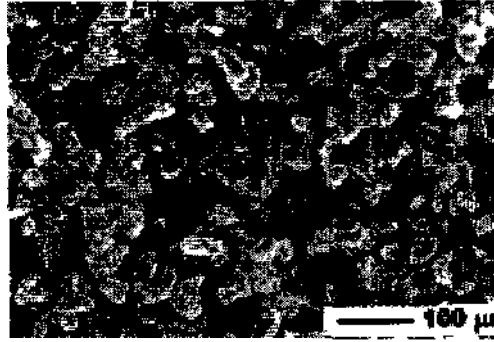
Titanyum diborür birçok sentezleme yöntemiyle üretilir Sentezlenen tozlar gri ve koyu gri renkte olup, sinterlenen parçalar metalik gri renge sahiptir. Sinterlenen titanyum diborür parçaları sıcak presle, basınçsız sinterlemeyle, sıcak izostatik preslemeyle üretilmektedir. Sıcak pres titanyum diborür Ürünlerde nihai yoğunluk teorik olarak % 99'un üzerindedir. Basınçsız sinterlenen TiB<sub>2</sub> daha ucuzdur ve pişme küçülmesi olmayan ürünler elde edilmektedir. Basınçsız sinterlemede teorik yoğunluğunu % 95 e çıkarmak için sıvı faz sinterlemesi ve karbon, krom, demir, krom karbit gibi sinterleme katkı malzemeleri kullanılmaktadır. Bor karbürün sinterlemesi esnasında tane büyümesi sağlamak için ilave edilmektedir. Sıcak presle üretilmiş titanyum diborür için eğme mukavemeti 350-575 Mpa, Knoop sertliği değeri 2600 kg/mm<sup>2</sup>, ve kırılma tokluğu 5-7 Mpa.m<sup>1/2</sup>'dir. Elastik modülü 430-500 Gpa ve poisson oranı 0,18-0,20'dir. Titanyum diborürün oda sıcaklığında elektrik direnci 12x10<sup>-6</sup> ohm-cm. ısı iletkenliği 80-100 w/mK'dir. Titanyum diborür seramik zırh, nozul, aşınma parçaları ve kesici uç kompozitleri olarak kullanılmaktadır. Titanyum diborür ergimiş metallere, ergimiş alüminyum içeren karışımlara karşı dirençlidir. Titanyum diborür yapısal elektriksel iletkenliği ile metal krozeleri ve kayıkları, Hall-Heroult hücre katotları gibi alanlarda kullanım imkanı sağlamaktadır. TiB<sub>2</sub>, silisyum karbür (SiC), titanyum karbür (TiC) gibi oksit olmayan, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gibi oksit malzemelerle kompozit oluşturularak matnks malzemenin dayanımı ve kırılma tokluğu artırmaktadır (Materials Handbook 2002, Lide 1995, Brady 1971, Gurin. 1979, )

Huang & Lee çalışmada Ti ve B tozlarını argon ortamında öğütürerek mekanik alaşımlandırma yöntemiyle TiB<sub>2</sub> tozlarını sentezlemişlerdir. Ürettikleri tozları XRD ile analiz ettiklerinde öğütme süresine bağlı olarak TiB<sub>2</sub> fazının oluştuğunu tespit etmişlerdir (Şekil 19) ve bu öğütme süresinde elde edilen tozların

SEM görüntüsü Şekil 20'dir (Hwang & Lee 2002)



Şekil 19 Öğütme süresine bağlı olarak mekanik alaşımlandırma ile  $TiB_2$  e ait XRD difraktogramı (Hwang & Lee 2002)



Şekil 20 280 saat sonunda elde edilen  $TiB_2$  tozlarına ait SEM görüntüsü (Hwang & Lee 2002)

Shen ve arkadaşları  $TiB_2$  partiküllerini  $NiAl$  alşımıyla birleştirerek kompozit üretmişler ve kompozitin mikroyapısını TEM ile incelemişler ve TEM'e bağlı EDX ile oluşan fazların kimyasal analizlerini yapmışlardır (Shen ve ark 2001)

## 5 SONUÇLAR

Bor seramik ürünlerde geniş çapta kullanılmaktadır. Kullanıldığı yere göre farklı analiz teknikleri ile tanımlanmaktadır. Analizi zor olan bir elementtir  $B_2C$ ,  $BN$ ,  $TiB_2$  ve  $2rB_2$  gibi seramiklerin karakterizasyonu en gelişmiş cihazlarla yapılmaktadır. Böylece daha verimli üretim yapılabilmekte, kontrolü ve kalitesi denetim altına alınmaktadır.

## 6 KAYNAKLAR

- Alloy S, 1994 Crystallization Behaviour and Characterization of Turbostatic Boron Nitride, M S Thesis, Istanbul Technical University, Institute of Science and Technology, 59
- Bando Y, Golberg D, Mitome M, Kurashima K., Sato T, 2001 C to BN Conversion in Multi-walled Nanotubes as Revealed by Energy-filtering Transmission Electron Microscopy, Chemical Physics Letters, 346,29-34
- Brady G S. 1971 Materials Handbook, Tenth Edition, McGraw-Hill Book Company London, 1045
- Brotherton R J, 1970 Progress in Boron Chemistry, Volume 2, Pergamon Press, California, 211-311
- Carlsson M. 2002 Synthesis and Characterisation of Boron Carbide Whiskers and Thin Elongated Platelets, Journal of Crystal Growth, 236,466-476
- Chapman H, 1982 Carbide, Nitride and Boron Metanals Synthesis and Processing, Elsevier Science Publishing London, 671
- Gago R, Jimenez I, Garcia I, Albella J M, 2002 Growth and Characterisation of Boron- Carbon Nitrogen Coatings Obtained by Ion Assisted Evaporation, Vacuum, 64,199-204
- Geçkırkı E, 1991 Önen Teknoloji Malzemeleri, İTÜ, İTÜ Matbaası, Gümüşsüyü, İstanbul, 287
- Gooçvalves J A N, Sandonato G M, Dia K, 2002 Characterisation of Boron Doped CVD Diamond Films by Raman Spectroscopy and X-ray Diffractometry, Diamond and Related Materials, 11, 1578-1583
- Gündüz M, 1999 Instrumental Analiz, Gazı Büro Kitabevi, Ankara, 607
- Huang J, Zhu Y T, 2000 Advances in the Synthesis and Characterization of Boron Nitride, Defect and Diffusion Forum, 186-187,1-32
- Hwang Y, Lee J K, 2002 Preparation of  $TiB_2$  Powders by Mechanical Alloying, Materials Letters, 9, 54 1 - 547
- Kim Y D, Choi W, Wakimoto H, Usanu S, Tomokage H, Ando T, 2000 Characterisation of Boron Doped Polycrystalline CVD Diamond by Ultra High Vacuum Scanning Tunneling Microscopy, Diamond and Related Materials, 9, 1096-1099



- Kim K.B . Kim S.H, 2000 Characterisation of Boron Nitride Film Synthesized by Helicon Wave Plasma-Assisted Chemical Vapour Deposition, *Diamond and Related Materials*, 9,67-72.
- Knowles K.M., Turan S, 2002. Boron Nitride-Silicon Carbide Interphase Boundaries in Silicon, Nitride-Silicon Carbide Particulate Composites, *Journal of the European Ceramic Society*, 22, 1587-1600.
- Knowles K.M, Turan S, 2000. High Resolution Transmission Electron Microscopy of Grain Boundaries Between Hexagonal Boron Nitride Grains in SiN<sub>x</sub>-SiC Particulate Composites, *Cryst Res. Technol*, 35, 6-7,751-758.
- Knowles K.M, Turan S, 1995. High Resolution Transmission Electron Microscopy of the Planar Defect Structure of Hexagonal Boron Nitride *Phys. Stat Sol*, 150,227-237.
- Knowles K.M., Turan S, 1995., Formation of Boron Nitride Inclusion in Isostatically Pressed Silicon Nitride- Silicon Carbide Composite, *J of American Ceramic Society*, 78, 3, 680-684
- Lide, 1995. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Student Edition, 76 th Edition, CRC Press, USA, 758.
- Materials Handbook for Refractories, Traditional & Advanced Ceramics*, 2002. *Ceramic Industry*, January, 26-136.
- Nemodruk A.A. Karalova Z.K., 1969. *Analytic Chemistry of Boron*, Ann Arbor- Humphrey Science Publishers, London, 267.
- Pekin Ş., 1992. *Hegzagonal Bor Nitride Sentezinde Reaksiyon Hızını Kontrol Eden Aşamalar ve Turbostaük -Hegzagonal Yapı Geçışı*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 72.
- Plass M.F, Fukarek W., Koütsch A., Möller W., 1997 Growth and Characterisation of Boron Nitride Films: Layer Sequence and Phase Identification, *Diamond and Related Materials*, 6, 594-598.
- Radev D. R, Mihailova B., Konstantinov L. 2002. Raman Spectroscopy Study of Metal-Containing Boron Carbide-Based Ceramics, *Solid State Sciences*, 4, 37-41.
- Rao C.N.R, 1997. *Boron Nitride, Chemistry of Advanced Materials*, Blackwell Scientific Publications, London, 189-190.
- Schwedt G., 1999. *The Essential Guide to Analytical Chemistry*, Translated by Brooks Haderlie. JohnWiley & Sons Publishing, Chichester, 248.
- Shen G.J., Cao G.H., Liu Z.G., 2001. Transmission Electron Microscopy Study of Precipitates in a NiAl-TiBi Composite, *Material Characterisation*, 47, 39-42.
- Shirasaki T., Derre A. Ménétrier M, Tressaud A., Flanorois S., 2000. Synthesis and Characterization of Boron-Substituted Carbons, *Carbon*, 38,1461-1467.
- Smith W. S., 1990. *Principle of Material Science and Engineering*, Second Edition, McGraw- Hill Publishing, Newyork, 864.
- Stock A., 1957 *Hydrides of Boron and Silicon*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 301-351.
- Turan S., Knowles K.M., 1997. Interphase Boundries Between Hexagonal Boron Nitride and Beta Silicon Nitride in Silicon Nitride- Silicon Carbide Particulate Composites, *J. of European Ceramic Society*, 17, 1849-1854.
- Weimer W, 1997. *Carbide, Nitride and Bonded Materials Synthesis and Production*, Chapman & Hall Pub, London, 671.
- Zhou Z. F., Belloa I., Leia M.K., Lib K. Y., Leea C. S , Leea L.K., 2000, Synthesis and Characterization of Boron Carbon Nitride Films by Radio Frequency Magnetron Sputtering, *Surface and Coatings Technology*, 128-129, 334-340.