

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE VOLFRAM ÇEKİRDEKLİ
BOR FİBER ÜRETİMİNDE SİSTEM TASARIMI**

DOKTORA TEZİ

Selim ERTÜRK

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı

EKİM 2012

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE VOLFRAM ÇEKİRDEKLİ
BOR FİBER ÜRETİMİNDE SİSTEM TASARIMI**

DOKTORA TEZİ

**Selim ERTÜRK
(506042102)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. İsmail DUMAN

EKİM 2012

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506042102 numaralı Doktora Öğrencisi **Selim ERTÜRK**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE VOLFRAM ÇEKİRDEKLİ BOR FİBER ÜRETİMİNDE SİSTEM TASARIMI**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. İsmail DUMAN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Sebahattin GÜRMEN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENÖĞLU
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Gökhan ORHAN
İstanbul Üniversitesi

Teslim Tarihi : **21 Eylül 2012**
Savunma Tarihi : **08 Ekim 2012**

Ailem'e,

ÖNSÖZ

Uzun ve kasvetli tez çalışmam sırasında geç saatlere kadar çalışmam gerektiğinde gerek tek başına uzaktan gerekse benimle birlikte yanımda olan ve desteğini eksik etmeyen, elini hep arkamda hissettiğim biricik eşim Yasemin ERTÜRK'e teşekkürlerimi sunmak isterim.

Kendimi bildim bileli hep arkamda olan, desteklerini hiç eksik etmeyen Annem Ümmehan ERTÜRK'e ve rahmetli babam İbrahim ERTÜRK'e teşekkürlerimi sunar ellerinden öperim.

Ablam Serpil ERTÜRK, kardeşlerim Sultan ERTÜRK ve Semih ERTÜRK'e de her zaman yanımda oldukları ve beni desteklemekten hiç vazgeçmedikleri için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Lisans öğrenciliğimde hocam, lisansüstü çalışmalarımnda meslektaşım ve aynı zamanda danışmanım olan, her an ilgisini, desteğini ve sevgisini üzerimden eksik etmeyen, beni daima teşvik eden, yönlendiren, daima daha ileriye gidebilmem için hiçbir fedakârlık ve sorumluluktan kaçınmayan, bitmek tükenmek bilmeyen bir enerjiye sahip, tez çalışmam süresince gerek bilgi birikiminden sonuna kadar faydalandığım gerekse hayat tecrübelerini sonuna kadar paylaşan tez danışmanım, *doktora babam*, çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. İsmail DUMAN'a sonsuz şükran ve teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasında, değerli bilgileri ile bana hep destek veren, beni hep pozitif yönde yönlendirmeye gayret eden, birlikte akademik ve sosyal hayatta çok şey paylaştığım, mühendislik yeteğine hayran olduğum, çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Servet TİMUR'a şükran ve teşekkürlerimi bildirmek isterim.

2002 yılından bugüne kadar birlikte çok şey başardığımız, inşallah bundan sonra da çok şey başaracağımız, kendisinden çok şey öğrendiğim meslektaşım Met. Yük. Müh. Burak AKSOYLU'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışma hayatım boyunca benden hiç bir zaman yardımını esirgemeyen çok değerli meslekdaşım Dr. Özgenur Kahvecioğlu FERİDUN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Aynı laboratuvarı paylaştığım çalışma arkadaşım Araş. Gör. Duygu Bozkurt AĞAOĞULLARI'na teşekkür ederim.

Deneysel çalışmaların hazırlığı ve sürdürülmesi esnasında gıcını çıkartmadan *Abisine* yardım eden Met. Müh. Candeniz UYSAL'a teşekkürü bir borç bilirim.

Ekim 2012

Selim ERTÜRK
(Metalurji Yüksek Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	vii
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ	xiii
ŞEKİL LİSTESİ	xv
ÖZET	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK BİLGİ	3
2.1 Bor ve Bileşikleri Hakkında Genel Bilgi	3
2.2 Bortriklorür Hakkında Genel Bilgi	6
2.3 İleri Teknoloji Bor Bileşikleri	9
2.3.1 Bor nitrür	10
2.3.2 Bor karbür	11
2.3.3 Metal borürler	11
2.4 Bor Fiberi	12
2.5 Bor Fiber Üretim Yöntemleri	19
2.5.1 Uçucu bor bileşikleri ile bor fiber üretimi	20
2.5.1.1 Bortriklorürden bor fiber üretimi	22
2.5.1.2 Bortribromürden bor fiber üretimi	27
2.5.1.3 Diboran'ın termal parçalanması ile bor fiber üretimi	29
2.5.2 Lazer ile bor fiber büyütme	30
2.6 Kimyasal Buhar Biriktirme (KBB)	30
3. KONUyla İLGİLİ DAHA ÖNCE DEN YAPILAN ÇALIŞMALAR	35
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	41
4.1 Kompozit Malzeme Tasarımı	41
4.2 Laboratuvar Ölçekli Deney Sistemi Tasarımı	43
4.3 Endüstriyel/Pilot Ölçekli Deney Sistemi	49
4.4 Bor Fiberin Karakterizasyonuna Yönelik Analizler	51
4.4.1 Kimyasal bileşim ve kristal yapının belirlenmesi	51
4.4.2 Bor fiberin görsel analizi	51
5. SONUÇLAR	53
5.1 Civa Amalgamın Etkisi	53
5.2 Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi	55
5.3 Reaksiyon Gaz Bileşiminin Etkisi	58
5.4 Bor Karbür Kaplı Bor Fiber Üretim Deneyleri	59
KAYNAKLAR	61
EKLER	69
ÖZGEÇMİŞ	77

KISALTMALAR

ODTÜ	: Orta Doğu Teknik Üniversitesi
TÜBİTAK	: Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu
MAM	: Marmara Araştırma Merkezi
SFKBB	: Sıcak Filaman Kimyasal Buhar Biriktirme
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
EDS	: Energy Dağıtım Spektroskopisi
XRD	: X-Işınları Difraksiyonu
METU	: Middle East Technical University
MRC	: Marmara Research Center
CVD	: Chemical Vapor Deposition
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
HFCVD	: Hot Filament Chemical Vapor Deposition
BFTKM	: Bor Fiber Takviyeli Kompozit Malzeme
TMMOB	: Türk Mühendis ve Mimmar Odaları Birliği
BN	: Bor Nitrür
MMBFK	: Metal Matriksli Bor Fiber Kompozit
BFRP	: Bor Fiber ile Pekiştirilmiş Polimer
GFRP	: Grafit Fiber ile Pekiştirilmiş Polimer
KFRP	: Kevler Fiber ile Pekiştirilmiş Polimer
CFRP	: Karbon Fiber ile Pekiştirilmiş Polimer
KBB	: Kimyasal Buhar Biriktirme
FBB	: Fiziksel Buhar Biriktirme
ABKBB	: Atmosferik Basınç Kimyasal Buhar Biriktirme
DBKBB	: Düşük Basınç Kimyasal Buhar Biriktirme
MOKBB	: Metal – Organik Kimyasal Buhar Biriktirme
PDKBB	: Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme
PAKBB	: Plazma Arttırılmış Kimyasal Buhar Biriktirme
LKBB	: Lazer Kimyasal Buhar Biriktirme
FKBB	: Foto Kimyasal Buhar Biriktirme
KBI	: Kimyasal Buhar İnfiltrasyonu
ASTM	: American Society for Testing and Materials
PE	: Polietilen
KVA	: Kilo Volt Amper
IR	: Infrared

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1 : Bor elementinin fiziksel özellikleri	3
Çizelge 2.2 : Bor'un kimyasal özellikleri.	4
Çizelge 2.3 : Bor'un metaller ve bazı kimyasal maddelerle reaksiyonları.	5
Çizelge 2.4 : Bortriklorürün fiziksel özellikleri.....	6
Çizelge 2.5 : Bortriklorürün bazı kimyasal bileşiklerle verdiği reaksiyonlara ait detaylar	7
Çizelge 2.6 : Maksimum safiyetteki bortriklorür gazının içerdiği empürite miktarları.	9
Çizelge 2.7 : Farklı fiberlerin özellikleri	16
Çizelge 2.8 : Bor elementinin KBB sisteminde kullanım detayı.	21
Çizelge 2.9 : Isıl işlemin bor'un kristalizasyoynuna etkisi.....	24
Çizelge 2.10 : Diboranın fiziksel özellikleri.....	29
Çizelge 5.1 : Gaz bileşimine bağlı olarak kristal yapıdaki değişim	59

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 :	Bor fiberinin kesit (a) ve boylamasına (b) görünümü	13
Şekil 2.2 :	Endüstriyel bor fiber üretim tesisinden bir görüntü	14
Şekil 2.3:	Uzay uygulamalarında kullanılan alüminyum matrisli bor fiber kompozit malzemelere örnekler (a) Uzay mekiği orta gövdesi şematik gösterimi (b) Uzay mekiği gövdesi imalat esnasında (c) Uzay mekiğinde kullanılan boru	15
Şekil 2.4 :	Bor fiberi kullanarak üretilen farklı malzemeler (a) Bisiklet iskeleti (b) Koruyucu yüz maskesi (c) Golf sopası	16
Şekil 2.5 :	Farklı fiber malzemesi ile pekiştirilmiş polimer malzemelerin mekanik özellikleri ve kullanım alanları (BFRP : Bor fiberi ile pekiştirilmiş polimer, GFRP : Cam fiber ile pekiştirilmiş polimer, KFRP: Kevlar fiber ile pekiştirilmiş polimer, CFRP : Karbon fiber ile pekiştirilmiş polimer).....	17
Şekil 2.6 :	Bor fiber takviyeli kompozit malzeme kesit görünümü (a) genel (b) detay.....	18
Şekil 2.7 :	Farklı kompozit malzeme çiftlerinin mekanik özelliklerinin değişimi.	19
Şekil 2.8 :	Bor halojenürlerin sıcaklığa bağlı olarak oluşum serbest enerji değişimi	21
Şekil 2.9 :	(a) Tek hücreli (b) Kontinü/Sürekli bor fiber üretim sistemi tasarımı	22
Şekil 2.10 :	Tek hücreli özel tasarım KBB hücresi.....	25
Şekil 2.11 :	(a) Bor tabakasının ve volfram içine bor difüzyonunun başlangıç aşaması (b) Bor tabakası kalınlığı ve borür tabakası büyümesi arasındaki ilişki.....	26
Şekil 2.12 :	(a) Volfram çekirdekli bor fiberin kesit görüntüsü (içeriden dışarıya doğru katmanlar: volfram, farklı volframborürler, bor) (b) ion-beam ile dağlanmış bor fiberin kesit görüntüsü (8 kV voltaj , 13 A/m ² akım yoğunluğu, 10° bakış açısı).....	27
Şekil 2.13 :	Sıcaklığa bağlı olarak konsantrasyon değişimi (hesaplanmış, 1 mol BBr ₃ , 10 Pascal toplam basınç).....	28
Şekil 2.14 :	Lazer ile fiber büyütme (şematik olarak)	30
Şekil 4.1 :	Bor fiber yerleşim planı.....	42
Şekil 4.2 :	Alüminyum plaka ve bor fiber katmanlı yapı (Siyah: Bor fiberi, Gri : Alüminyum).....	43
Şekil 4.3 :	Civa kontakt (a) rezervuar ve bağlantı aparatı (b) kontakt genel görünümü.....	44
Şekil 4.4 :	Civa kontağının genel görünümü (a), civa kontakt, (b), civa rezervuar bölümü (c)	45
Şekil 4.5 :	Standart akış ölçerler (sırasıyla soldan sağa: He, H ₂ , Ar, N ₂ , BCl ₃).....	46

Şekil 4.6 :	Kostik çözeltili özel yapım gaz yıkama kulesi	46
Şekil 4.7 :	Laboratuvar ölçekli deney düzeneğinin (a) genel görünümü ve ısıtılmış filman, (b) alt bağlantı noktası ve ısıtılmış volfram filaman.....	47
Şekil 4.8 :	Doğru akım güç kaynağı (2000 volt, 2 Amper).....	48
Şekil 4.9 :	Bor fiber makaraya sarma sistemi	48
Şekil 4.10 :	Pilot ölçekli KBB sistemi	50
Şekil 5.1 :	Bor fiber yüzey elektron mikroskobu görüntüsü (a) genel görünüm (b) genişletilmiş görünüm	53
Şekil 5.2 :	Bor fiber yüzeyine yapışan amalgamın EDS analizi	54
Şekil 5.3 :	Volfram ile bor arasında oluşan ara yüzeyin EDS analiz sonucu.....	54
Şekil 5.4 :	Bor fiberinin dış yüzeyinin EDS analiz sonucu.....	55
Şekil 5.5 :	Bor fiberinin kesit görünümü ($T > 1200^{\circ}\text{C}$ – 1000x).....	56
Şekil 5.6 :	Amorf yapılı bor fiberinin XRD paterni.....	56
Şekil 5.7 :	β -rombohedral yapılı bor fiberinin raman spektrumu	57
Şekil 5.8 :	Amorf ve kristalin bor fiberinin yüzey SEM görüntüleri (a) amorf – 1000x (b) kristalin – 1000x (c) amorf – 2500x (d) kristalin – 2500x.....	58
Şekil 5.9 :	Bor üzerine bor karbür kaplı fiberinin yüzey görünümü, (a) Yüzeyin detay görünümü (b)	60
Şekil 5.10 :	Borkarbür kaplı bor fiberin (a) kesit görüntüsü, (b) bor karbür tabakasının detay görüntüsü	60
Şekil A.1 :	Hacimce % 17 Bor Fiberi İçeren Yapının Görüntüleri (a) Presleme Öncesi, (b) Presleme Sonrası (Sarı: Bor Fiberi, Siyah: Alüminyum.....	72
Şekil B.1 :	Kompozit malzeme üretim sisteminin genel görünümü.....	73
Şekil B.2 :	Fırın içinin önden görünümü	74
Şekil B.3 :	Vakum Zarfının Görünümü (a) açık görünüm (b) kapalı görünüm....	74
Şekil B.4 :	Vakum Boruları ile Vakum Zarfı Bağlantı Bölgeleri.....	75

KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE VOLFRAM ÇEKİRDEKLİ BOR FİBER ÜRETİMİNDE SİSTEM TASARIMI

ÖZET

Bor, dünya kaynaklarının büyük bir kısmı ülkemiz topraklarında bulunan bir elementtir. Ancak, ülkemizde endüstriyel boyutlarda üretilen en uç bor ürünü borik asitten öteye gidememektedir. Laboratuvar ölçekli çalışmalarda üretilen en uç bor ürünü de çinko borat (ODTÜ) ve sodyum bor hidrürdür (TÜBİTAK MAM). Bor’la birlikte volfram metali de ülkemizde yüksek oranda bulunan ancak değerlendirilmeyen bir başka metaldir. Bu iki elementin bir araya getirilmesi sonucu elde edilen bir ürün olan bor fiberi geniş bir spektrumdaki kullanım alanı (nükleer teknolojiler, otomotiv, havacılık, uzay sanayi, spor gereçleri, vd.) ile yüksek katma değer ortaya koymaktadır.

Metaller ya tek başlarına yada birden fazla metal veya metal alaşımının birbirlerinin içine ilave edilmesi yoluyla kompozit yapılar oluşturarak kullanılırlar. Bor fiberi; başta alüminyum olmak üzere çeşitli metalik yapıların içine dökülerek metal matrisli bor fiber kompozit malzemelerin üretiminde kullanılmakta olup en önemli kullanım alanı havacılık sektörüdür. Gerek üretim koşullarının karmaşıklığı ve ekipmanların hassaslığı, gerekse elde edilen yan ürünlerin (reaksiyon gazlarının; bortriklorür, dikloroboran, hidroklorik asit gazı, reaksiyona girmemiş hidrojen) toksik ve idare edilmesi zor gazlar olması bor fiber üretimini zorlaştırmaktadır.

Bor fiberler, 10-15 mikron çaplı volfram filaman üzerine, kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile bor kaplanması sonucu üretilen (100 – 140 mikron çaplı) çok özel ipliklerdir. Bor fiber üretimi; bortriklorür gazının 800 – 1250°C’ye ısıtılmış volfram telin üzerine sıcak filaman kimyasal buhar biriktirme yöntemi olarak tanımlanan bir yöntemle bortriklorür ile hidrojen gaz karışımının birlikte verilmesi ve bortriklorür gazının redüklenerek volfram filamanının üzerine bor birikmesi ile gerçekleşir.

Bu çalışmada, özel olarak tasarlanmış, birbirine akuple edilmiş 3 farklı bölgeye sahip, sıcak filaman kimyasal buhar biriktirme (SFKBB – HFCVD) sistemi ile çok ince ($\leq 10 \mu\text{m}$) volfram filaman üzerine bortriklorür ve hidrojen gazlarının reaksiyonu sonucu bor biriktirilmesi için kullanılabilecek bir sistem tasarlanmıştır. Tasarlanan sistemde birbirine akuple edilmiş 30 ve 150 cm uzunluğunda, 10 mm iç çaplı 12 mm dış çaplı reaktörler ve özel olarak tasarlanmış kontaklar kullanılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı kontaklara konulan civa/civa-indiyum amalgamı üzerinden volfram telin indirekt olarak ısıtılması ile sağlanmıştır.

Tasarlanan sistemde hem laboratuvar ölçekli hem de pilot ölçekli hücreler kullanılarak sürekli akış halinde, volfram çekirdekli bor fiberi ve bor karbür kaplı bor fiberi üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen fiberlerin karakterizasyonuna yönelik olarak SEM ve EDS analizleri ile bor/bor karbür kaplamanın ve volfram – bor ara yüzünün mikroyapı incelemesi (kesit ve boyuna) ve çap ölçümleri, Raman Spektroskopisi ve X-Işınları Difraksiyonu (XRD) analizi ile bor tabakasının faz analizi yapılmıştır.

Gerçekleştirilen tasarım çalışmaları ve deneysel çalışmalar neticesinde aşağıda sıralanan sonuçlar elde edilmiştir.

- Bor fiberi ve bor karbür kaplı bor fiberi üretimi için en uygun yöntem kimyasal buhar biriktirme yöntemidir.
- Volfram çekirdeğe elektrik vermek için kullanılan civa veya civa amalgamı hareket halindeki filamana yapışmaktadır. Civa yerine amalgam kullanılarak viskozite düşürülmüş ancak yine de yapışma gözlemlenmiş ve teknik nedenlerden ötürü amalgam yerine civa kullanımı tercih edilmiştir.
- Bortriklorür ile hidrojen gazlarının reaksiyonu sonucunda tungsten altlık üzerine bor biriktirilmesi, deneylerin gerçekleştirildiği bütün sıcaklıklarda mümkün olmuştur.
- 10-15 mikron çaplı volfram filaman üzerine farklı koşullarda bor kaplanarak 65-100 mikron çaplı bor fiberi üretimi gerçekleştirilmiştir.
- Bor fiberi üzerine 3-5 mikron et kalınlığında bor karbür kaplanarak bor karbür kaplı bor fiber üretimi başarıyla gerçekleştirilmiştir.
- Bor fiberinin kimyasal yapısı, reaksiyon sıcaklığına direkt olarak bağlıdır. $T < 900^{\circ}\text{C}$ durumunda oluşan yapı amorf olurken bu sıcaklığın üzerinde kristalin yapı oluşmaktadır.
- Genel olarak W ile B arasında reaksiyon ara yüzeyinde bir katman oluşur. Gerçekleştirilen deneylerde bu ara fazın W_2B_{17} olduğu tespit edilmiştir.
- Son olarak hem laboratuvar ölçekli hem de pilot ölçekli sistemde sürekli olarak bor fiberi üretilenmiştir.

SYSTEM DESIGN IN TUNGSTEN-CORED BORON FIBER PRODUCTION BY CHEMICAL VAPOR DEPOSITION

SUMMARY

Elemental boron is a light, refractory material with high hardness, high corrosion resistance and high mechanical strength. It has high neutron absorption capacity and exhibits semiconducting behavior. Because of these attractive properties, it can be used in significant applications such as the production of protective and refractory coatings, fiber-reinforced composite materials, and electronic components as well as in the area of nuclear protection. The majority of world's boron resources are found on Turkey. However, boric acid is the most valuable boron product that can be produced in industrial scale in our country. Laboratory scale production of boron products are zinc borate (produced in Middle East Technical University / METU) and sodium boron hydride (produced in The Scientific and Technological Research Council of Turkey – Marmara Research Center / TUBITAK-MRC). Tungsten is another metal that Turkey has high amount of resources but not processed efficiently. Boron fiber, a high added value product, obtained by combining these two elements, has a wide range of usage (nuclear technologies, automotive industry, aviation industry, aerospace industry, sports equipments, etc.).

As a result of improved technological possibilities, metals are not only used by themselves but also used as combined together, and either added or reinforced to each other to form composite structures. By combining two or more materials together, it is possible to make advanced composite materials which are lighter, stronger, and stiffer than any other structural materials and have found applications in various areas (Vinson,1975). Boron fibers are used in the production of metal matrix composite materials mostly aluminium is the matrix material and the most important usage of this composite is the aviation industry. The complexity and sensitivity of the conditions of its production equipment, as well as by-products obtained (reaction gases; borontrichloride, dichloroborane, hydrochloric acid gas, unreacted hydrogen) gases are toxic and difficult to handle that makes it difficult for the production of boron fiber.

Boron fibers are special yarns, having a diameter of 100-140 microns that are produced by chemical vapor deposition (CVD) process on tungsten filament (generally tungsten is chosen as substrate and has a diameter of 10-15 microns) as the core material. Boron fiber production; borontrichloride gas 800 - 1250°C hot filament chemical vapor deposition method on a heated tungsten wire is defined as a method of hydrogen gas mixture borontrichloride and borontrichloride can be accompanied by the accumulation of gas takes place on reduction on tungsten filament. Boron fibers have an average tensile strength of $3.4 \cdot 10^9 - 3.5 \cdot 10^9 \text{ N/m}^2$ and an elastic modulus of $4.0 \cdot 10^{11} - 4.2 \cdot 10^{11} \text{ N/m}^2$. The density of boron fiber is around 2.6 g/cm^3 .

Chemical vapor deposition is the dominating technique for the deposition of thin boron, boron carbide and boron nitride films as well as for the production of boron

and boron carbide fibers. The CVD technique used for the production of high-purity boron involves the reduction of boron halides (generally BCl_3 or BBr_3) by hydrogen over a hot metal substrate (Vandenbulke and Vuillard, 1977; Sekine et al., 1989; Hauptfear and Schmidt, 1994; Sezgi et al., 1997).

There is no printed research about the production of boron fiber in Turkish literature. The only work is about the kinetic investigation on the boron fiber production carried by Prof. Dr. Timur DOĞU and his co-workers in Middle East Technical University within the frame work of the TUBITAK. Their work was mainly subjected to thermodynamics and kinetics of the reaction. They used tungsten as substrate material on a fixed position and their results does not contain precise information about the industrial working conditions. In their work, the experiments were carried out at high temperature (1000-1300°C), and a FTIR spectrometer was placed to the exhaust of the system to obtain the content and composition of the gases leaving the system simultaneously. According to their results, BHCl_2 is formed as a by product from the reaction of borontrichloride and hydrogen and this is not a desired situation. Chemical composition and phase of the coated material was not investigated, only reaction kinetics is considered and thermodynamic calculations were done.

The first notification of the BHCl_2 formation is noticed by Carlton and co-workers in 1970. They used borontrichloride as boron source and reduce it by hydrogen to obtain boron on tungsten substrate between 800 and 1400°C. After this work, Pollard and Michaelidis (1984) showed that BHCl_2 has a great influence on the reaction mechanism by controlling the reaction rate on the surface. Also, they showed that some amount of BCl is also formed as by product. According to their results, they developed a model including reaction kinetics, hydrodynamics and heat transfer of CVD system. Sekine and co-workers calculated the activation energy of the system as 127.9 kJ/mol at low temperature and 17.1 kJ/mol at high temperature. According to the activation energy they specify that reaction is controlled by mass transfer. They indicate that tungsten and boron has an interaction between and WB is formed at the interface.

Morphology of the boron by CVD is investigated by Carlsson in 1980. Temperature is the main parameter affecting the morphology whether it is crystalline or amorphous. In literature, it is showed that at low temperatures amorphous phase and at high temperatures crystalline phase is obtained. Carlsson showed that regardless from the morphology, reaction rate is only proportional with temperature and can be written as $k=1.59 \cdot 10^8 \cdot e^{(-20070/T)}$, where activation energy is 20070 kJ/mol and also when the reaction rate is higher than that value, coated material has amorphous structure. Crystalline structure has 3 different phases (α – rombohedral, β – rombohedral and β – tetragonal). Thermodynamically β – rombohedral is the stable phase, however, α – rombohedral and β – tetragonal phase is obtained as meta-stable at low temperature and high temperature respectively.

According to Vandelbulcke ve Vuillard (1932), when Stefan-Maxwell equation is used in boron fiber production by CVD with the reaction of BCl_3 and H_2 reaction has 3 main steps. These are;

1. Mass transfer – interface equilibrium,
2. Mass transfer – surcafe kinetics,
3. Surface kinetics.

Boron and boron carbide fibers are the main ingredient of the metallic, ceramic or polymer matrix composites, which is called as advanced composites. The physical properties of advanced composites are superior to the metallic structural materials when they are compared according to their density. Their performance is very high due to their density. Thus, they are generally used in the production of lightweight structural compounds. The success that has been made in the development of boron composites, metal matrix composites, and more recently, in carbon-carbon composites has shown the ever increasing potential of composite materials. Boron fiber, especially in the production of polymer and metal matrix composite materials, is preferred when high strength and low weight is required.

In this study, a specially designed hot-filament chemical vapor deposition (HFCVD) system is used to deposit boron on a very thin tungsten filament by the reaction of hydrogen and boron-trichloride. Both lab-scale and pilot-scale cells are prepared and tungsten-cored boron fiber was produced. A glass reactor used as CVD medium (30 cm and 150 cm length and 10 mm ID / 12 mm OD) was designed to investigate the optimum production conditions of boron fiber production. Reaction temperature is controlled by heating the tungsten substrate (wire) via mercury and mercury-indium amalgam. Experiments were carried out at atmospheric pressure and at a reaction temperature range of 800-1250°C with different inlet reactant concentrations. SEM and EDS analyses of fibers produced, were conducted along with microstructure investigations (both cross-sectional and longitudinal) and diameter measurements of boron coating and tungsten-boron intermediate, and phase analyses of boron layer with Raman Spectra and XRD techniques.

Results of the designed system and experiments can be summarized as;

- The most suitable method for the production of boron fiber and boron carbide coated boron fiber is chemical vapor deposition.
- Mercury in contact, which is used to conduct the electricity to the tungsten wire sticks on to filament. Viscosity of the mercury is decreased by adding indium however adhesion of mercury still continues. Because of the technical limitations, mercury is used instead of amalgam.
- Reduction of borontrichloride with hydrogen on to tungsten filament was accomplished at all temperatures in which experiments were carried out.
- 65-100 microns diameter boron fiber production on to 10-15 microns diameter tungsten wire was succeeded at different conditions.
- Boron carbide coated boron fiber production was successfully achieved by coating 3-5 microns thick boron carbide layer on to boron fiber.
- Chemical structure of the boron fiber is strictly connected with reaction temperature. Structure is amorphous at temperatures below 900°C while it is crystalline at higher temperatures.
- Generally there is an interaction with substrate and coating at the interface. In our experiments, W_2B_{17} phase was obtained at the interface.
- Finally, both laboratory and industrial scale production of boron fiber and boron carbide coated boron fiber was successfully achieved.

1. GİRİŞ

Bor, günümüzde birçok alanda uygulama bulmuş bir elementtir. Diğer bütün metallerde olduğu gibi cevherden hareketle uç ürünlere doğru ilerledikçe, metalin birim fiyatı ve elde edilen ürün ile oluşan katma değer gittikçe artmaktadır. Bor'un katma değeri yüksek en önemli iki formundan biri elementel halde toz olarak kullanımı, diğeri de volfram üzerine biriktirilmiş ve bor fiber olarak kullanıldığı halidir.

Bor fiberi; hafif, dayanıklı, yüksek çekme, sıkıştırma ve bükülme gerilimine sahip kompozit malzemelerin üretiminde kullanılan önemli bir malzemedir. Ortalama çapı 100-140 µm olan bor fiberlerde çekirdek olarak 10-15 µm çaplı volfram filaman kullanılır.

Yüksek sıcaklıkta metal folyolar veya polimer levhalar arasında fiberlerin preslenmesi ile üretilen kompozit malzemeler hafifliği ve yüksek dayanıklılık özellikleriyle büyük önem kazanmışlardır. Bu tip kompozit malzemelerin yapımında en çok tercih edilen malzemelerden biri de bor fiberidir. Bor fiberinin kullanılmasının en önemli nedenlerinden biri borun sert, hafif, kolay ergimeyen bir element olması ve yüksek aşınma direnci göstermesidir.

Bor fiber takviyeli kompozit malzemeler (BFTKM) yüksek mekanik özellikleri, yüksek korozyon direnci ve yeterli fiziksel özellikleri nedeniyle havacılık ve uzay sanayinde stratejik öneme sahip ileri teknoloji malzemeleridir. Bor fiber takviyeli kompozit malzemelerin en önemli dezavantajı; havacılık sektöründe kullanılan karbon fiber takviyeli kompozit malzemelere göre 5-10 kat daha yüksek fiyata sahip olmasıdır.

Türkiye’de bugüne kadar üretimi gerçekleştirilmiş en uç bor ürünü sodyum bor hidrür ve çinko borat olup sadece sodyum bor hidrür üretimi için pilot ölçek seviyesinde üretim gerçekleştirilmiştir. Dünya bor rezervlerinin %70’inin bulunduğu ülkemizde katma değeri yüksek uç ürünlerin üretilmesi büyük önem arz etmektedir. Bu uç ürünlerden biri olan ve metal – polimer matriksli kompozit malzemelerin üretiminde kullanılan bor fiberinin üretim koşullarının belirlenmesi ve endüstriye aktarılabilir sonuçların elde edilmesi ile katma değeri yüksek bor uç ürünlerin üretiminde bir adım atılmış olacaktır.

Literatürdeki çalışmaların hemen hemen tamamında bor fiber oluşum hızı ya gravimetrik olarak yada oluşan filmin kalınlığının ölçülmesiyle belirlenmiştir. Bir kaç çalışmada da reaksiyon ürünü gazların analizi yapılarak reaksiyon hızı hakkında bilgi elde edilmiştir. Bütün bu çalışmalarda ya sabit durumdaki kalın bir tel yada daha büyük boyutlu kütleler altlık malzemesi olarak kullanılmıştır. Hiçbir sistemde endüstriyel koşulları simüle eden hareket halindeki tel kullanılarak kaplama yapılmamıştır.

Gerek patentlerde gerekse makalelerde tanımlanan klasik sıcak filaman kimyasal buhar biriktirme (SFKBB) hücrelerinden hareketle kurulan hem laboratuvar hem de pilot ölçekli, tümüyle özgün reaksiyon ortamının tasarımı ve bu sistemde bor fiber üretim koşullarının tespiti bu çalışmanın başlıca amacını oluşturmuştur.

Bu çalışmanın hayata geçirilmesinden önce, tasarım aşamasında ve sonrasında aşılması gereken bir çok engel ortaya çıkmıştır ve bu engeller şöyle sıralanabilir:

1. Volfram iplik üretimi: Çekirdek çapı inceldikçe elde edilen bor fiberin çapı da düşmekte ve böylelikle ürün daha da değerlendirilmektedir. 12-15 µm tel kullanarak 100-120 µm, 9-10 µm tel kullanarak 80-100 µm fiber üretilir. Birim hacim kompozite sığabilecek fiber sayısı arttıkça kompozit güçlenir.
2. KBB’de kullanılan gaz karışımının hava ile temas etmemesi gerekmektedir.
3. Akış halindeki çok ince volfram telin $T > 800^{\circ}\text{C}$ ’ye elektrik kontağı ile ısıtılması; ama bu arada telin durmaması.
4. 4-4,5 metre yüksekliğindeki reaksiyon kulesi içinde yukarıdan aşağıya doğru akan incecik volfram telin, kopmaya yol açmayacak maksimum hızla kilometrelerce uzunlukta fibere dönüştürülmesi.

2. TEORİK BİLGİ

2.1 Bor ve Bileşikleri Hakkında Genel Bilgi

Bor, periyodik cetvelde B simgesiyle gösterilen 3A grubunun ilk ve en hafif üyesi olup düşük yoğunluk ($2,3 - 2,46 \text{ g/cm}^3$), yüksek ergime ve buharlaşma sıcaklığı ($2076 - 3927 \text{ }^\circ\text{C}$), yüksek mekanik özellikler, mükemmel nötron absorpsiyon kapasitesine sahip bir elementtir. Yerkabuğunda bulunma sıklığı $10 - 20 \text{ ppm}$ arasında değişmekte olan bor'un yoğunluğu; kristal yapısına bağlı olarak değişiklik gösterir. Bor, doğada kararlı iki farklı izotopunun ($^{10}\text{B} - \%19,8$ ve $^{11}\text{B} - \%80,2$) karışımından oluşur. Diğer iki izotopu (^8B ve ^{12}B) ise radyoaktif özellik gösterir. Bor, elmadan sonra en sert 2. maddedir (Othmer ve diğ., 1980; Thorpe ve diğ., 1965; Donaldson ve diğ., 1973/74; Pierson ve Mullendore, 1979; Habashi, 1997). Bor elementinin fiziksel özellikleri Çizelge 2.1'de verilmektedir.

Çizelge 2.1 : Bor elementinin fiziksel özellikleri (Othmer ve diğ., 1980; Thorpe ve diğ., 1965; Habashi, 1997; McGraw-Hill, 1960).

Atom Ağırlığı [g/mol]	10,811
Yoğunluk [g/cm^3]	
Amorf	2,3
α -rombohedral	2,46
α -tetragonal	2,31
β -rombohedral	2,35
Ergime Sıcaklığı [$^\circ\text{C}$]	2076
Buharlaşma Sıcaklığı [$^\circ\text{C}$]	3927
Süblimasyon Sıcaklığı [$^\circ\text{C}$]	2550
Spesifik ısı [J/g.K]	1,02
Buhar Basıncı [Pa]	0,348 (2300 $^\circ\text{C}$ 'de)
Buharlaşma Entalpisi [kJ/mol]	480
Buharlaşma Isısı [kJ/mol]	489,7
Elektriksel İletkenlik [cm^{-1}]	$1,0 \cdot 10^{-12}$
Termal İletkenlik [W/cm.K]	0,274
Isı Kapasitesi [cal/mol. $^\circ\text{C}$ @ 25 $^\circ\text{C}$]	
Gaz	4,97
Kristalin	2,65
Amorf	2,86
Lineer Termal Genleşme Katsayısı	0,0000083 (0 $^\circ\text{C}$ 'de)
Sertlik	
Mohs	9,3
Vickers	49000
Çekme Mukavemeti [N/m^2]	$3,45 \cdot 10^9$
Elastik Modülü [N/m^2]	$4,14 \cdot 10^{11}$

Bor atomunun elektron dizilişı He 2s² 2p¹ şeklindedir. Bor atomu elektron kaybettiğinde Bⁿ⁺ iyonu (katyon) şeklinde çözeltiliye geçmez aksine ametaller gibi oksikompleks anyonlar (BO²⁻ -Metaborat-, BO₃³⁻ -Ortoborat-, B₂O₇²⁻ -Tetraborat vb.) oluşturur. Bu tipik ametal özelliğine rağmen, bor metallerle alaşımlar yapar yani tipik metal özelliği de gösterir. Bundan dolayı, kimya ve metalurji bilminde bor “metalimsi” olarak adlandırılır. Bor’un kimyasal özellikleri, tane boyutuna ve morfolojisine bağlıdır (Othmer ve diğ., 1980). Elementel borun kimyasal özellikleri Çizelge 2.2’de özetlenmiştir (Habashi, 1997).

Çizelge 2.2 : Bor’un kimyasal özellikleri (Habashi, 1997).

İyonizasyon enerjisi (kJ/mol) B → B ⁺ B ⁺ → B ²⁺ B ²⁺ → B ³⁺	798 (8,27 eV) 2426 (25,15 eV) 3658 (37,92 eV)
Standart Elektrot Potansiyeli [V] B + 3 H ₂ ↔ OH ₃ BO ₃ + 3 H ₂ + 3e ⁻	- 0,73
Elektron afinitesi (kJ/mol)	32 (0,332 eV)
Elektronegativitesi	2,04 (Pauling) 2,01 (Mulliken)
İyon çapı (nm)	0,25
Atom çapı (nm)	0,8-0,95 (bağ tipine göre değişir)
Standart Oluşum Entalpisi [kJ/mol] BF ₃ BCl ₃ BBr ₃ B ₂ O ₃ BN	- 1136 - 402 - 239 - 1269 - 256

Genelde kristalin bor kimyasal reaksiyonlarda aktif özellik göstermezken, amorf bor’un reaksiyona girme kabiliyeti çok yüksektir ve bazı durumlarda kimyasal maddelerle şiddetli reaksiyon verir. Bor yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girerek borik asit ve diğer ürünleri oluşturur. Mineral asitleri ile reaksiyonu, konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak yavaş veya patlama şeklinde olabilir ve ana ürün olarak borik asit oluşur (Othmer ve diğ., 1980). Borun bazı kimyasallarla gerçekleştirdiği kimyasal reaksiyonlardaki davranışları genelleştirilerek Çizelge 2.3’te verilmiştir.

Çizelge 2.3 : Bor'un metaller ve bazı kimyasal maddelerle reaksiyonları (Othmer ve diğ., 1980).

Kimyasal	Kristal	Toz, Amorf
Metaller	900°C üzerinde bir çok metal ile hızlı bir şekilde reaksiyona girer (ekzotermik reaksiyon)	
Hidrojen	-	840°C de reaksiyona girer
Oksijen	750°C de kararlı	700°C de pyrophoric
Klor	550°C de reaksiyona başlar	400°C de tamamen reaksiyona girer
Su	100°C de inert	100°C de yavaşça reaksiyona başlar
Hidroklorik ve Hidroflorik asit	İnert	
Nitrik asit, saf (seyreltik)	İnert	Yavaş reaksiyon
Nitrik asit (sıcak, konsantre)	Yavaş yavaş reaksiyona başlar	Güçlü reaksiyon verir.
Sodyum klorür, eriyik	500°C de inert	-
Sodyum hidroksit	500°C üzerinde yavaşça reaksiyon verir	
Sodyum karbonat, eriyik	850°C de tamamen reaksiyona girer	850°C de tamamen reaksiyona girer

Bor elementi; hem mineralleri hem de bileşikleri halinde hammadde, yarı mamül ve/veya son ürün şeklinde tekstil, tarım, deterjan, refrakter, seramik, çimento, cam, porselen, havacılık, nükleer teknolojiler gibi çok geniş bir yelpazede kullanılmaktadır (Habashi, 1997; Sümer, 2004). Bor ve/veya borlu bileşikler (örneğin; borkarbür) nükleer fizyon ve füzyon uygulamalarında yüksek nötron absorblama kapasitesinden ötürü kullanılır (Oyaidzu ve diğ., 2005). Bor'un elektronik sektöründeki kullanımı yüksek safiyeti ile sınırlıdır (>%99,99) ve ppm mertebesinde germanyum ve silisyumun katkı maddesi olarak ilave edilmesi ile mümkündür (Habashi, 1997).

Bor elementinin kullanım alanlarına daha farklı bir açıdan bakmak gerekirse; bor elementinin kullanım alanı iki ana grupta incelenebilir (Kalafatoğlu ve Örs, 2003). Bunlar;

1. Büyük miktarda üretilen ve yaygın kullanım alanına sahip bor mineralleri ve boratlar (tinkal, kolemanit, sodyummetaborat, vb.)
2. Kısıtlı miktarda üretilen ve özel tüketim alanı olan özellikli bor ürünleri/bileşikleri (borhalojenürler, sodyumborhidrür, bor fiberi, vb.) dir.

2.2 Bortriklorür Hakkında Genel Bilgi

Bortriklorür, BCl_3 moleküler formülüne sahip olup, trihalojenürler veya trihaloboranlar olarak adlandırılan bor bileşikleri grubunda bortriflorür (BF_3), bortribromür (BBr_3) ve bortriiyodür (BI_3) ile birlikte yer alır. Son derece korozif ve zehirli ($\text{LC}_{50}/1\text{saat} = 2541 \text{ ppm/saat}$) bir gaz olan bortriklorür, renksiz ve keskin kokuludur. Nemli ortamlarda dekompoze olması sonucu korozif beyaz bir duman çıkarır. Havadan 4 kat ağır olması nedeniyle dışarı salınması durumunda zeminde birikir (Habashi, 1997; BOC, 1996; Kerr-McGee, 1997).

Bortriklorür, moleküler ağırlığı 117,17 g/mol, ergime noktası -107°C ve kaynama noktası $12,5^\circ\text{C}$ olan asidik bir gazdır (Othmer ve diğ., 1980; Habashi, 1997; BOC, 1996; Kerr-McGee, 1997). Bortriklorürün bazı fiziksel özellikleri Çizelge 2.4’de verilmiştir.

Çizelge 2.4 : Bortriklorürün fiziksel özellikleri (Othmer ve diğ., 1980; Habashi, 1997; BOC, 1996; Kerr-McGee, 1997).

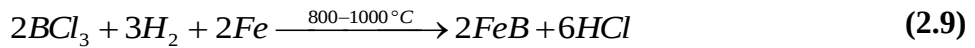
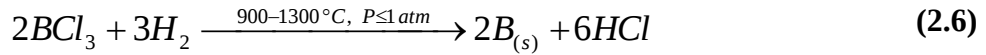
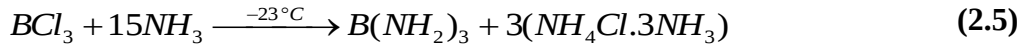
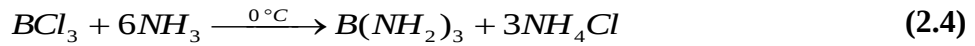
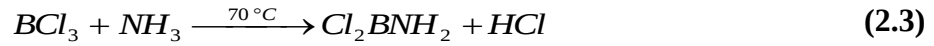
Fiziksel Özellik	Değer
Atom Ağırlığı [g/mol]	117,17
Ergime Sıcaklığı [$^\circ\text{C}$]	-107
Buharlaştırma Sıcaklığı [$^\circ\text{C}$]	12,5
Kritik Sıcaklık [$^\circ\text{C}$]	179
Bağıl Yoğunluk, Gaz [g/cm^3]	4,03 (hava=1)
Bağıl Yoğunluk, Sıvı [g/cm^3]	1,35 (su=1)
Buharlaştırma Basıncı [bar @ 20°C]	1,3
Buharlaştırma Gizli Isısı [kJ/kg]	203,15
Viskozite [cP @ 0°C] [cP @ 15°C]	0,342 0,0108
Isı kapasitesi [kJ/mol.K @ 1 atm, 25°C]	0,0628 (Gaz) 0,121 (Sıvı)
Renk	Renksiz (Hava ile reaksiyonu sonucu beyaz duman verir)
Koku	Sert, keskin kokulu
Ticari Safiyet [%]	99,95

Düşük konsantrasyonlu bortriklorür, göz ve deriye temas ettiğinde kaşıntıdırıcı ve acı verici bir etki yaratır; teneffüs edilmesi durumunda ise solunum sistemini tahriş eder. Yüksek konsantrasyonlu bortriklorür, deri ile teması halinde yanıklara; göz ile teması halinde görme kayıplarına; solunduğu takdirde ise akciğer ödemeine sebep olur. Bortriklorüre maruz kalındığı durumda, temas bölgesi en az 15 dakika bol su ile yıkanmalı ve tıbbi yardım alınmalıdır (BOC, 1996; Kerr-McGee, 1997).

Bortriklorür; çeşitli kimyasal bileşikler ile reaksiyona girerken, bazıları ile girmez. Bu bilgi, bortriklorürün üretiminde ve/veya saklanmasıda çok büyük önem arz etmektedir. Bortriklorürün reaksiyona girdiği bazı kimyasal malzemeler ve bunlarla vermiş olduğu reaksiyonlar ile ilgili detaylar Çizelge 2.5'te verilmiştir. Çizelge 2.5'te belirtilen reaksiyonlara ait örnekler (2.1) ile (2.9) reaksiyonları arasında verilmiştir.

Çizelge 2.5 : Bortriklorürün bazı kimyasal bileşiklerle verdiği reaksiyonlara ait detaylar (Habashi, 1997; BOC, 1996; Kerr-McGee, 1997).

Kimyasal Malzeme / Bileşik	Ayrıntı / Detay
Su / Nem	Hidroklorik asit buharı ve borik asit oluşur.
Amonyak	Bornitrür ve hidroklorik asit buharı oluşur.
Hidrojen	Metalik (amorf veya kristalin) bor ve hidroklorik asit buharı oluşur. Ayrıca, dikloroboran (BHCl ₂) oluşur.
Oksijen	Boroksit ve klor gazı açığa çıkar.
Demir	Uygun koşullarda, ferro bor oluşumu gözlenir.



Bortriklorür, bor elementinin en çok kullanılan halojenürü olup, genellikle ileri teknoloji seramiklerinin üretiminde (örneğin; bor nitrür ve bor karbür) kullanılan başlıca bor kaynağıdır.

Endüstriyel ölçekte bortriklorür üretimi; 1035°C’de boraks ve ham petrol artığı karışımının klor gazı ile döner fırında muamele edilmesi ile gerçekleşir ve tümü ABD’de olmak üzere yıllık üretimi 350 ton/yıl mertebesinde (TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası, 2003).

Küçük miktarlarda bortriklorür üretimi için bilinen ve uygulanan en yaygın yöntem alüminyum klorür üzerinden bortriflorür gazının geçirilmesi ile gerçekleştirilmektedir. Aynı şekilde bortriflorür gazını alüminyum bromür üzerinden geçirerek bortribromür elde edilmektedir. Bu yöntemlerden daha kolay bir şekilde, bor oksit ile alüminyum klorürün düşük sıcaklıklarda (350°C ve üstünde) reaksiyonu sonucu bortriklorür üretilmektedir (Niemyski ve Olempska, 1962).

Diğer bütün üretim yöntemlerinin yanında başlangıç malzemesi olarak bortriklorür kullanılan yöntemler yüksek safiyette bor üretiminde tercih edilen yöntemdir. Bortriklorürün farklı ortamlarda (elektrik ark fırını veya dışardan ısıtma elemanlı fırınlar) hidrojen ile redüksiyonu ile % 98-99,6 safiyette bor elde edilebilmektedir (Bozkurt, 2007). Yüksek safiyette bortriklorür üretmek için tercih edilebilecek bir diğer yöntem de bor oksit veya bor karbürün yüksek sıcaklıkta ($T > 800^{\circ}\text{C}$) klor gazı ile reaksiyonudur. Bu yöntem sonucunda elde edilen bortriklorürün saflaştırılması gerekmektedir ve saflaştırma işlemi kademeli destilasyon ile gerçekleştirilir (Ward, 1969). Benzer şekilde katı haldeki bor tozunun klor gazı ile reaksiyona sokulması ve ardından absorpsiyon ve destilasyon kolonları ile saflaştırılması ile bortriklorür gazı üretilir (Downie, 1997).

Bortriklorür’ün rafinasyonu diğer bir deyişle saflaştırılması kademeli destilasyon ile gerçekleştirilir. -78°C ’de kondanse edilmiş % 98,8 safiyette bortriklorür temiz sarı renkte olup, 3 adımlı kondensasyon ile temizlendikten sonra sarı rengini korur. Bu işlemi müteakiben 0°C ’de civa ile muamele edilerek içerisinde barındırdığı klor uzaklaştırılır ve rengi sarıdan şeffafa döner (Hurd, 1948).

Ticari bortriklorür, genellikle % 99,5 – 99,9 saflıkta üretilmektedir. Ticari olarak üretilen bortriklorür gazının bünyesinde bulunan empüriteler ve bunların miktarları Çizelge 2.6’da verilmiştir. Bortriklorür gazı, bu empüritelerin yanı sıra krom, demir, mangan, nikel, magnezyum, alüminyum, kadmiyum, kurşun ve çinko gibi metalik safsızlıkları da bünyesinde bulundurabilir (BOC, 1996).

Çizelge 2.6 : Maksimum safiyetteki bortriklorür gazının içerdiği empürite miktarları (BOC, 1996).

Empüriteler (ppm)	% 99,5 safiyette BCl₃	% 99,9 safiyette BCl₃
N ₂	4	1
O ₂ + Ar	1	1
CO	0,5	0,2
CO ₂	1	1
COCl ₂	0,5	0,1
Cl ₂	2	0,5
CH ₄	0,5	0,5
HCl	50	25

2.3 İleri Teknoloji Bor Bileşikleri

İleri teknoloji malzemeleri katma değeri yüksek, ileri teknoloji ve bilgi gerektiren malzemeler olarak tanımlanmaktadır. Endüstriyel açıdan ileri teknoloji malzemelerinin kullanımı ülkelerin gelişmişlik düzeyleri ve ekonomileri ile paralellik göstermektedir. İleri teknoloji malzemeleri geniş bir yelpazede birçok alanda kullanılmaktadır (Özcömert, 2005).

Mühendislik seramik malzemeleri veya diğer bir deyişle ileri teknoloji seramikleri; saf ya da safı çok yakın alüminyum oksit (alümina – Al₂O₃), zirkonyum oksit (zirkonya – ZrO₂), magnezyum oksit (magnezya – MgO), berilyum oksit (berilya – BeO) gibi saf oksitlerden ve bor karbür (B₄C), silisyum karbür (SiC), silisyum nitrür (Si₃N₄) gibi oksit olmayan seramiklerden (karbürler, nitrürler, silisitler ve borürler) oluşur (Erol, 2008; Özcömert, 2005).

Günümüzde “yüksek teknoloji seramikleri” olarak adlandırılan ürünlerin;

- Yüksek sıcaklıklara dayanım,
- Özgül elektrik iletkenliği,
- Kimyasal dayanım,
- Mekanik ve ısıl zorlamalara dayanım (kesme, delme),

- Biyolojik uyum,
- Yarı ya da seçimli geçirgenlik,
- Isı savma ve boşaltma,
- Az genleşme,
- Zehirli olmama,
- Aşırı iletkenlik,

gibi özelliklerden biri veya birkaçını göstermesi beklenmektedir (Erol, 2008).

2.3.1 Bor nitrür

Bor nitrür (BN) karbona benzer kristal yapısı, faz dönüşümüne sahip olması ve taşıdığı yüksek ısıl şok direnci, ısıl iletkenlik, elektriksel yalıtkanlık, kimyasal kararlılık, yağlayıcılık gibi özelliklerinden ötürü endüstride geniş kullanım alanı bulan beyaz renkli bir teknik seramik malzemedir. Temel kristal yapıları; grafit benzer tabakalı bir yapıdaki hekzagonal (h-BN), yüksek basınç altında sentezlenen würtzit yapısındaki sıkı paket hekzagonal würtzitik (w-BN) ve yüksek sıcaklık-basınç şartları altında elde edilen elmas benzeri sıkı paket kübik yapıdır (c-BN) (Özko, 2008; Güzel, 2006).

Olağanüstü refrakter nitelikleri, kimyasal inertliği ve zor çalışma şartlarında yüksek performans için şekillendirilerek üretilebilirliği daha uzun ömürlü bileşenlerin ortaya çıkmasına imkan verir. Ayrıca, çok kolay bir şekilde işlenebilir (Bello ve diğ., 2005).

Bor nitrür, sahip olduğu üstün özellikler nedeniyle elektrik-elektronik endüstrisinde, metalurjide yüksek sıcaklık uygulamalarında (yüksek sıcaklığa uygun yalıtkan malzeme, pota malzemesi, vasıflı refrakterlerde katkı malzemesi, inert astar, vb.), yarı-iletken teknolojisinde, seramik kompozit malzemelerin üretiminde, kimya endüstrisinde toz, spre ve macun formlarında kullanılmaktadır. Kübik haline dönüştürüldüğünde ise elmastan sonra bilinen en sert malzeme olarak kesici ve aşındırıcı şeklinde kullanılır (Özko, 2008).

2.3.2 Bor karbür

Rombohedral kristal yapısına sahip, B_4C , elmas ve kübik bor nitrür den sonra, en sert malzemedir. Bor karbür, farklı bor kaynağı ve üretim yöntemi kullanılarak üretilir. Bor kaynağı elementel bor, borik asit (H_3BO_3), bor oksit (B_2O_3), boraks ($Na_2B_4O_7$) olabilir. En yaygın olarak kullanılan bor kaynağı ise borik asittir (Atasoy, 2011).

Saf bor karbür kristalleri hafif parlak görünümündedir. Yoğunluğu $2,52 \text{ gr/cm}^3$, ergime sıcaklığı 2450°C ' dir. Sıcak preslenmiş bor karbür, aşındırıcı parçalarda, contalarda, seramik zırlı yüzeylerin yapılmasında kullanılır. 2000°C 'nin üzerindeki sıcaklıkların ölçülmesinde termoçift olarak kullanılır. Sertliği nedeniyle abrasiv malzeme yapımında kullanılır, ayrıca nükleer reaktörlerde nötron yakalama kapasitesi, kimyasal inertliği ve radyasyon stabilitesi gibi özelliklerinden faydalanılır (Uzun, 2002).

Bor karbür üretimi, ticari olarak, borik asidin karbon ile karıştırılmasıyla, bor karbürün ergime sıcaklığına yakın bir sıcaklıkta, elektrik ark fırınında veya direnç fırınında gerçekleştirilmektedir. Teorik olarak bor karbür üretimi için gerekli olan enerji $9,1 \text{ kWh/kg}$ (1812 kJ/mol) dür. Karbotermik indirgeme yöntemine ek olarak, magnezyotermik redüksiyon ve bortriklorürün metan ile yüksek sıcaklıkta reaksiyonuyla da üretimi mümkündür (Atasoy, 2011).

2.3.3 Metal borürler

Metal borürler çok çeşitli stokiyometri ve yapıda, sayıları 200'ü aşan ikili bileşiklerdir. Bunların yanında birden fazla metalin borla birleştiği veya metalin hem borla hem de karbon gibi başka bir elementle birleştiği üçlü ve daha kompleks borürler de vardır (Koyuncu, 2009).

Yüksek sıcaklık uygulamaları için uygun olan borürler aynı zamanda alışılmamış kimyasal, elektriksel ve ısı özelliklere de sahiptir. Örneğin zirkonyum diborür (ZrB_2) ve titanyum diborür'ün (TiB_2) elektriksel ve ısıl iletkenliği, metallerininkinden birkaç kat yüksektir ve ergime noktaları da metallerinin ergime noktalarından 1000°C daha yüksektir. Nadir toprak hekzaborürler bilinen en iyi termiyonik geçirgenlik özelliğine sahip malzemelerdendir (Koyuncu, 2009).

Metal borürler farklı yapı düzeni içinde oluşabilirler. Bunlar;

- İzole bor atomları (M_2B)
- Zig-zag zincirler (MB)

- Çift zincirler (M_3B_4)
- Hekzagonal tabakalar (MB_2)
- Üç boyutlu sebekeler (MB_6) dir (Güzel, 2006).

Bazı metal borürlerin üretim yöntemlerine bakacak olursak; lantan hekzaborür, bor kaynağı olarak borik asit ve sodyum borhidrür, redükleyici olarak Mg kullanılarak $LaCl_3 \cdot 7H_2O$ 'nun $400^\circ C$ 'de katı-hal reaksiyonu ile üretilir (Zhang ve diğ., 2008). W-B ikili sisteminde bilinen W_2B , WB , WB_2 , W_2B_5 , WB_4 ve WB_{12} gibi çeşitli borürler bulunmaktadır. Bu borürler, katı-hal reaksiyonu, oksitlerinin karbotermik redüksiyonu, ergimiş tuz elektrolizi ve kimyasal buhar biriktirme yöntemleriyle üretilmektedir (Peshev ve diğ., 1967; Itoh ve diğ., 1987; Lassner ve Schubert, 1999). Bu yöntemlerin yanı sıra mekanik alaşımla yöntemi kullanılarak birbirinden bağımsız elementer bor ve volfram tozları, bu metallerin oksitlerinin magnezyum ile redüklenmesi ile üretilmektedir (Ricceri ve Matteazzi, 2003).

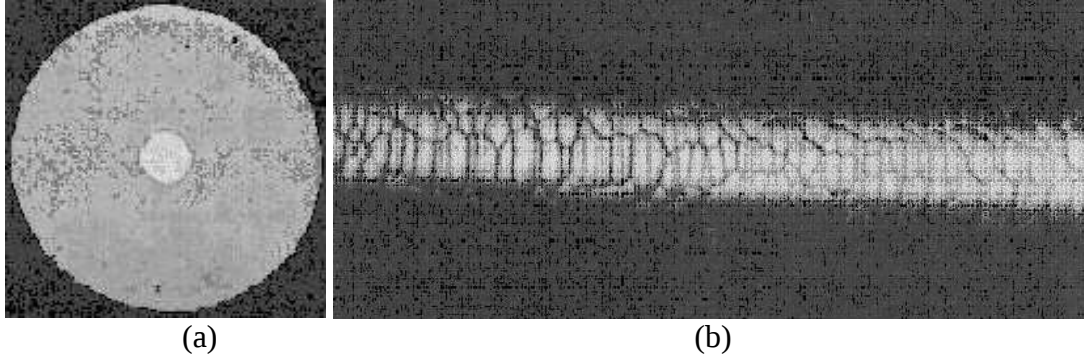
2.4 Bor Fiberi

Bor fiberinin ilk üretimi 1960'lı yıllara kadar geri gitmekte olup karbon ve/veya grafit fiberlerin ticari olarak üretilmesine kadar orijinal yüksek modüllü fiberler olarak anılmış ve kullanılmıştır (Vega-Boggio ve Vinsgbo, 1977; Miracle ve Donaldson, 2001; Gordon, 1988). Bor fiberinin en kısa tanımı “metalik bordan yapılmış özel iplikler” şeklinde yapılabilir.

Bor fiberi, günümüz teknolojisinde kullanılan malzemelerden (standart mühendislik malzemelerinden) örneğin; çelik ve alüminyumdan hem daha hafif hem de daha iyi mekanik özelliklere sahiptir (Carlsson, 1979; Maaren ve diğ., 1975; Sundararajan, 2011; Reinhart, 1998). Bor fiberi ileri teknoloji kompozit malzemelerinde kullanılan ilk fiber olma özelliğini gösterir (Sittig, 1980).

Bor fiberi, borun uçucu halojenürlerinin (en çok tercih edileni BCl_3) $T > 1000 - 1200^\circ C$ 'de hidrojen gazı ile çok ince ve çok saf volfram filaman üzerinde redüklenerek biriktirilmesi ile elde edilir. Filaman olarak volframın yanı sıra, molibden veya tantal da kullanılabilir. Bu metallerin arasında en çok tercih edileni volframdır. Altlık malzemesi olarak karbon (Schwartz, 1997) veya karbon kaplı silisyum fiber (Gillespie, 1966) kullanılarak da bor fiber üretimi gerçekleştirilmektedir.

Isı kaynağı ve reaksiyon yüzeyi olarak kullanılan volfram özü (filaman) 10 – 15 μm çapındadır ve gerçekleşen reaksiyonlar sonucunda bor ile kaplanan volfram filamanının (bor fiberinin) kalınlığı 100 – 140 μm çapına ulaşır (U. S. Department of Defense Staff, 1999). Bor fiberinin kesit görünümü ve dıştan boylamasına görünümü Şekil 2.1.'de gösterilmektedir. Şekil 2.2'de ise bor fiber üretilen bir tesisin genel görüntüsü verilmiştir.



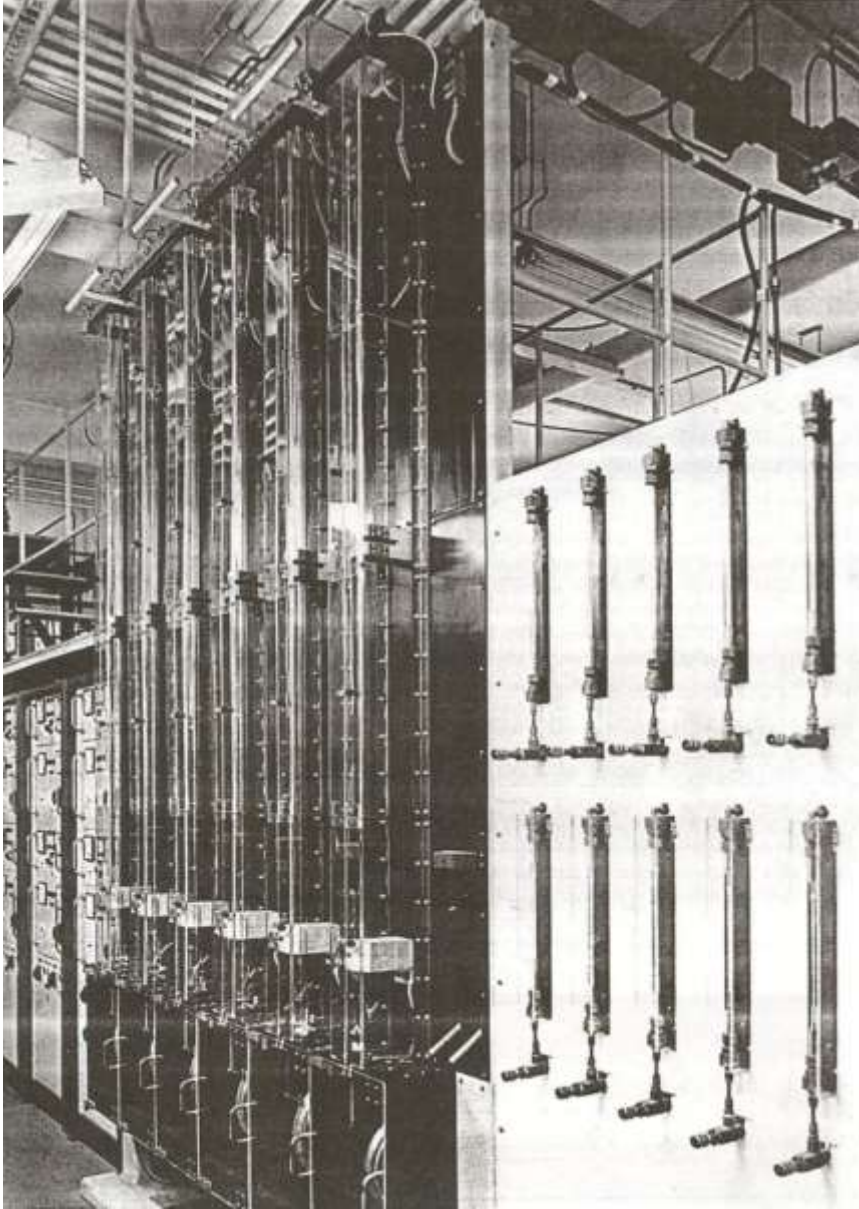
Şekil 2.1 : Bor fiberinin kesit (a) ve boylamasına (b) görünümü (National Research Council Staff, 1992; Duman, 2003; Reinhart ve diğ., 1998; Vinson ve Chou, 1975).

Ticari olarak kullanılan bor fiberler bir altlık üzerinde (tercihen volfram) buhar ayrışması şeklinde elde edilir. Çekme mukavemeti 3,8 GPa, young modülü de 380-400 GPa civarındadır (Jang-Kyo ve Yiu-Wing, 1998; Smith, 1998). Bu üstün özelliklerinden ötürü tek bileşenli ve genel geçerli malzemelerin yerine kompozit malzemeler seçilmekte ve kullanılmaktadır (Carlsson, 1979; Maaren ve diğ., 1975).

Bor fiberinin kompozit malzeme üretiminde kullanımı, göstermiş olduğu yüksek mekanik özelliklerine rağmen, bor fiber üretiminin oldukça yoğun bir laboratuvar çalışması gerektirmesinden ve yüksek takviye malzemesi maliyetinden ötürü (660 USD/kg) yaygın endüstriyel uygulamalarda çok fazla yer bulamamaktadır (İbrahim ve diğ., 1991; Srivatsan ve diğ., 1991).

1970'lerde 600-800 USD/kg fiyatında olan bor fiberin kilogram fiyatı 1980'lerde 200 USD mertebelerine kadar düşmüştür (Jones, 1999).

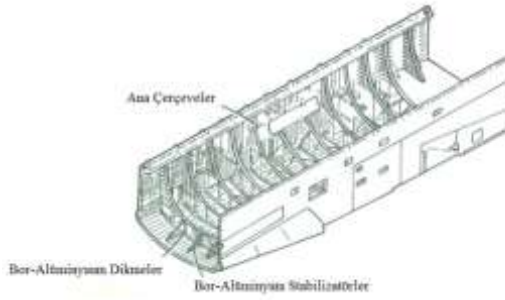
Bor fiberi başta alüminyum olmak üzere çeşitli metalik yapıların içine döşendiğinde, elde edilen yapıya metal matriksli bor fiber kompozit (MMBFK) malzeme adı verilir. Bu malzeme günümüzde ve gelişen teknolojiye uçak ve roket gövdelerinin yapımında kullanılan ana bileşen olup daha çok savaş uçaklarında kullanılmakla birlikte sivil havacılık alanına da girmiş ve yakın bir gelecekte otomobil kaportalarında özellikle çarpma esnasında enerjinin soğurulması ve sürücüye yansıtacak yükün absorplanması amaçlı kullanılması söz konusudur.



Şekil 2.2 : Endüstriyel bor fiber üretim tesisinden bir görüntü (Maaren ve diğ., 1975).

Bor fiberinin kullanım alanı çeşitlilik göstermekle birlikte en yaygın kullanım alanı uçak – uzay sektörüdür. Uzay çalışmalarında; uzay mekiği yörüngesi orta gövdesinin bor fiber takviyeli alüminyum kompozit tüplerden yapılması ile başlangıç tasarımında düşünülen alüminyum kullanımına oranla %45 oranında ağırlık kazancı sağlanmıştır (Rawal, 2011).

Bor fiberi, havacılık sektöründe (hem sivil havacılık hem de askeri havacılık) bir çok uçakta kullanılmaktadır. Bunların en başlıcaları; F14 savaş uçaklarında yatay stabilizatörlerin yüzeylerinde ve F15 uçaklarının yatay ve düşey stabilizatörlerinin her ikisinde birden ve kuyruk kısmında kullanımıdır (Baker ve diğ., 2002; Wright-Patterson, 2011). Alüminyum matriks içine bor fiberi gömülerek elde edilen kompozit malzemeler havacılık sektörünün yanı sıra uzay uygulamalarında da sıklıkla kullanılmaktadır. Bu uygulamalara ait örnekler Şekil 2.3'te gösterilmiştir.



(a)



(b)



(c)

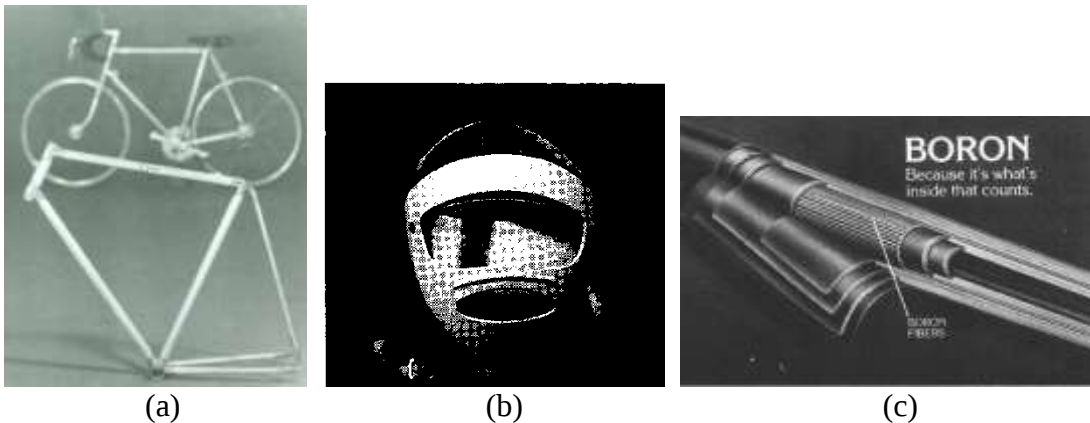
Şekil 2.3 : Uzay uygulamalarında kullanılan alüminyum matriksli bor fiber kompozit malzemelere örnekler (a) Uzay mekiği orta gövdesi şematik gösterimi (b) Uzay mekiği gövdesi imalat esnasında (c) Uzay mekiğinde kullanılan boru (Schoenberg, 1987).

Bor fiberinin havacılık sektöründeki kullanımı yüksek maliyeti nedeniyle kendisinden daha ucuz olan (5-100 USD/kg) karbon fibere (Baker ve diğ., 2002; U. S. Department of Defense Staff, 1999) veya kevler fibere (Chawla, 1983) doğru kaymaktadır. Ancak, maliyetin önemli olmadığı ve bor fiberinin özelliklerinin başka malzemelerle sağlanamadığı uzay uygulamalarında bor fiberi kullanılmaktadır. Pekiştirme ürünü olarak kullanılan fiberlerin birbirlerine göre kıyaslamalı mekanik özellikleri Çizelge 2.7’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.7 : Farklı fiberlerin özellikleri (Chung, 1994; Schwartz, 1997; Bunsell; 1988; National Research Council Staff, 1992).

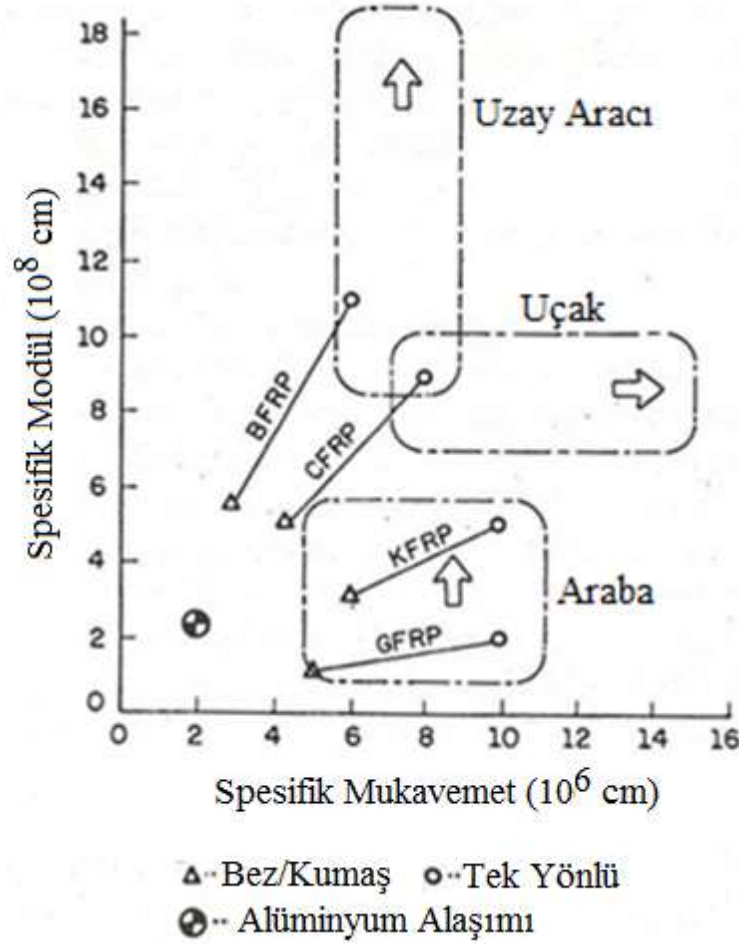
Fiber	Yoğunluk [g/cm ³]	Ortalama Çekme Mukavemeti [ksi]	Elastik Modülü [msi]
Bor, 100 µm	2,57	620	60
Bor, 140 µm	2,49	520	60
Karbon	1,75	450	32
E-glass	2,54	490	10
Aramid	1,44	520	18
SiC, 140 µm	3,00	570	80

Bor fiberi genellikle takviyeli kompozit malzemelerin üretiminde kullanılır. Bor, yüksek sertlik, hafiflik, yüksek çekme mukavemeti ve yüksek korozyon direncinden ötürü refrakter kaplamalarda, elektronik malzemelerde ve fiber takviyeli polimer ve metal matriksli kompozitlerde kullanılır (Sezgi ve diğ., 1997; Miracle ve Donaldson, 2001). Bunun yanısıra yukarıda bahsedilen özelliklerinden ötürü günlük hayatımızda yer bulan farklı uygulamalarda da kullanılmaktadır. Bu uygulamalara ait bir kaç örnek Şekil 2.4’de gösterilmiştir.



Şekil 2.4 : Bor fiberi kullanarak üretilen farklı malzemeler (a) Bisiklet iskeleti (Schoenberg, 1987) (b) Koruyucu yüz maskesi (Nasa, 1981) (c) Golf sopası (Palucka ve Bensaude-Vincent, 2012).

En genel şekilde farklı fiber malzemeler kullanılarak elde edilen kompozit malzemelerin mekanik özelliklerindeki değişim ve bunların kullanım alanları karşılaştırmalı olarak Şekil 2.5'te gösterilmiştir.



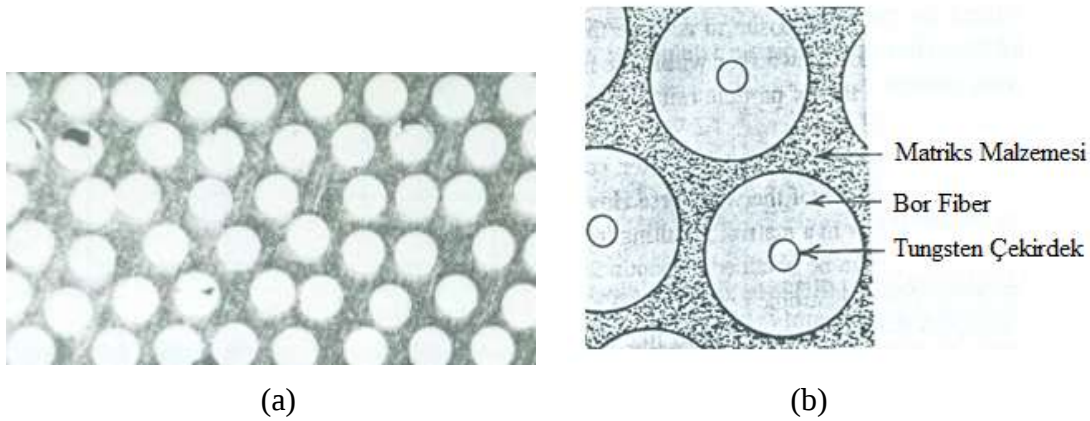
Şekil 2.5 : Farklı fiber malzemesi ile pekiştirilmiş polimer malzemelerin mekanik özellikleri ve kullanım alanları (**BFRP** : Bor fiberi ile pekiştirilmiş polimer, **GFRP** : Cam fiber ile pekiştirilmiş polimer, **KFRP**: Kevler fiber ile pekiştirilmiş polimer, **CFRP** : Karbon fiber ile pekiştirilmiş polimer) (Chawla, 1983).

Şekil 2.5'te görüldüğü gibi bor fiber takviyeli polimer kompozit malzemeler diğer takviye malzemeleri ile üretilen kompozit malzemelerden daha yüksek spesifik modüle sahip olup bu gereksinime ihtiyaç duyulan uzay sektöründe sıkça tercih edilirler. Daha yüksek mukavemet gerektiren otomotiv sektöründe ise daha çok cam veya kevler ile pekiştirilmiş polimer kompozit malzemeler kullanılırlar.

Modern kompozit malzemelerde kullanmaya uygun birkaç fiber türü vardır. Bor, bunlardan biridir. Bor'un dışında karbon da fiber takviyesi olarak kompozit malzemelerde kullanılır. Karbon fiber sadece karbon liflerinden oluşurken bor fiberlerde çekirdek malzemesi (öz) bulunur. Bor fiberlerinde kullanılan öz volfram , tantal veya karbon lif olabilir. Fiberin yoğunluğu ve mekanik özellikleri öz malzemesine bağlı olarak değişiklik gösterir (Carlsson, 1979).

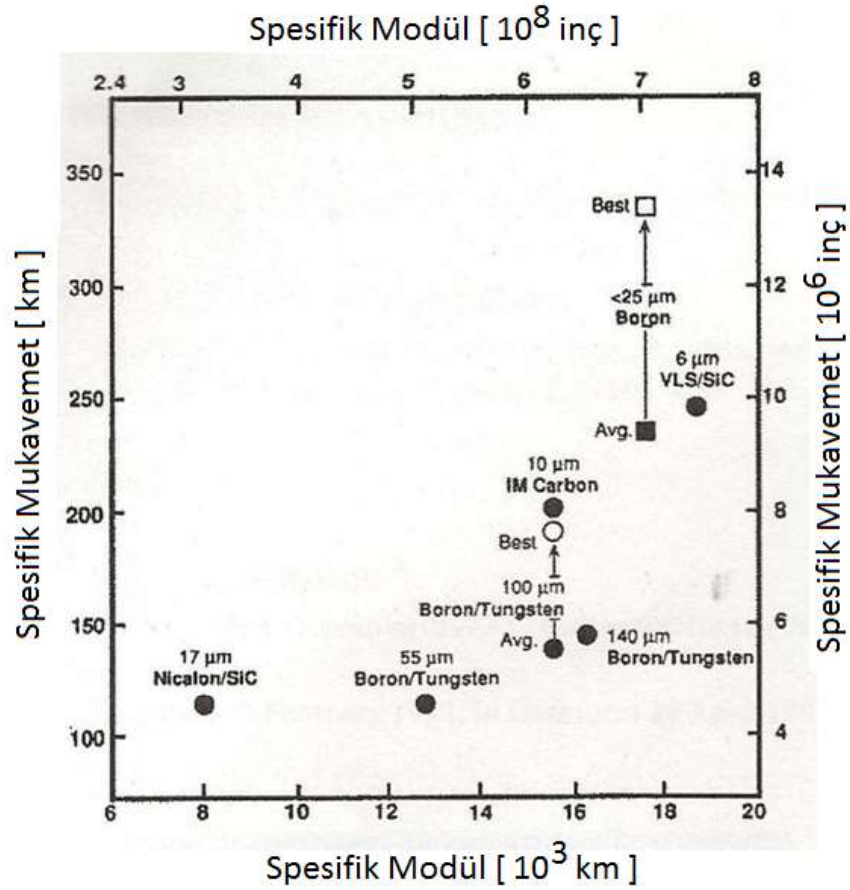
Bor fiberi; kurşun, magnezyum, alüminyum, titanyum ve nikel matriksli kompozit malzemelerin üretiminde takviye elemanı olarak kullanılır (National Research Council Staff, 1991; Schwartz, 1997).

Takviye elemanı olarak bor fiberi kullanılan kompozit malzemelerde bor fiberi bütün olarak matriks içerisine yerleştirilir. Bu yüzden bor fiberinin matriksi tam olarak ıslatması gerekmektedir. Bor fiberi ile pekiştirilmiş kompozit malzemenin kesit görüntüsü Şekil 2.6'da gösterilmiştir.



Şekil 2.6 : Bor fiber takviyeli kompozit malzeme kesit görünümü (a) genel (b) detay (Niu, 1992).

Şekil 2.6'da gösterildiği gibi matriks içerisine fiber döşenirken neredeyse bir dolu bir boş olacak şekilde sıralanır. Böylelikle kompozit malzemenin istenen üstün mekanik özellikleri göstermesi sağlanır. Şekil 2.7'de farklı kompozit malzeme çiftlerine bağlı olarak mekanik özelliklerin değişimi gösterilmiştir.



Şekil 2.7 : Farklı kompozit malzeme çiftlerinin mekanik özelliklerinin değişimi (Wallenberger ve Nodine, 1992).

Şekil 2.7’de verilen grafikten karbon ve bor-volfram kompozit malzemelerin en yüksek mekanik özellikleri gösterdiği açıkça görülmektedir. Bor-volfram kompozit malzemelerin çapı arttıkça mekanik özelliklerindeki artış artmaktadır.

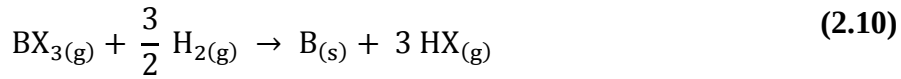
2.5 Bor Fiber Üretim Yöntemleri

Bor fiber üretim yöntemleri temel prensip olarak birbirleriyle aynıdır. Bu proseslerdeki en belirgin farklılık, bor kaynağı olarak ya kolay buharlaşabilen bir bor bileşiğini direkt olarak yada hidrojen gibi bir redükleyici ile farklı altlık malzemeleri üzerine biriktirilmesidir. Diğer bir deyişle; bor kaynağının katı veya gaz formda sisteme verilerek ya termal disosiyasyona uğraması yada bir redükleyici ile redüklenerek altlık malzemesi üzerine birikmesi sağlanır.

2.5.1 Uçucu bor bileşikleri ile bor fiber üretimi

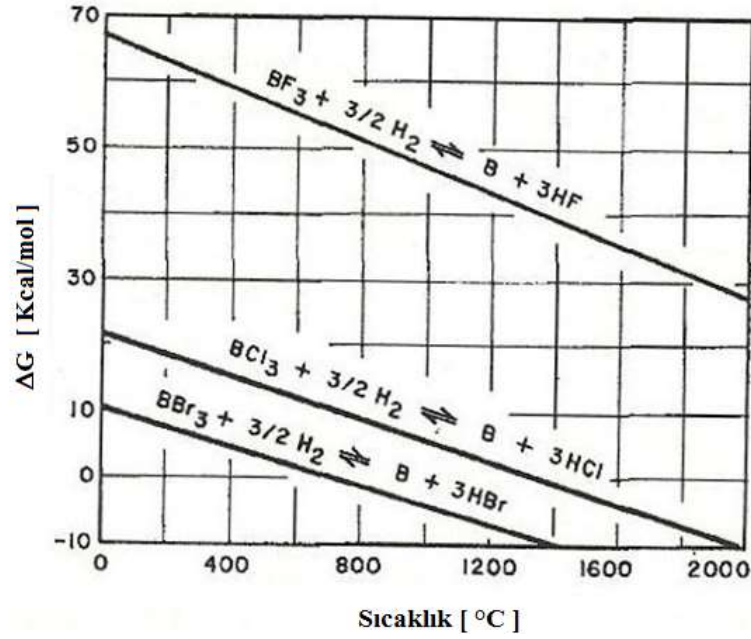
Bu yöntem Kimyasal Buhar Biriktirme (KBB) yöntemi ile bor fiber üretimi de denir. Genel hatlarıyla kimyasal buhar biriktirme prosesi Bölüm 2.6’da anlatılmıştır. Bu yöntemde kullanılan bor halojenürler; Bortriklorür (BCl_3), Bortribromür (BBr_3), Bortriiyodür (BI_3) ve Bortriflorür (BF_3) dür. Bortriflorür bünyesinde bulundurduğu florürün aşırı koroziv olması nedeniyle pek tercih edilmez. Bortribromür de hem hidrojen ile redüklenerek hem de düşük basınçlarda termal parçalanması sonucu bor fiber üretiminde kullanılır. Ticari olarak bor fiber üretiminde kullanılan bor halojenür ise bortriklorürdür (Carlsson, 1979; Maaren ve diğ., 1975; Watchman ve Haber, 1986; Wallenberger ve Nordine, 1992). Bortriklorür’e ait detaylı bilgilendirme Bölüm 2.2’de yapılmıştır.

Borhaloijenürlerin hidrojen ile redüksiyonunda bortriflorürün tercih edilmemesindeki bir diğer neden de bortriflorürün hidrojen ile redüksiyonunun yüksek sıcaklıklarda (1725°C ’nin üzerinde) gerçekleşmesidir. Bortriklorürün hidrojen ile redüksiyonu 1400°C ’de, bortribromürün redüksiyonu ise 700°C gibi daha ulaşılabilir sıcaklıklarda gerçekleşir (Donaldson ve diğ., 1973/74; Stern ve Lynds, 1958).



(2.10) reaksiyonu uyarınca gerçekleşen borhaloijenürlerin hidrojen ile redüksiyonunun sıcaklık ile değişimi Şekil 2.8’de gösterilmektedir. Ekonomik faktörler ve denge koşulu değerleri göz önünde bulundurulduğunda, borhaloijenürler için aşağıdaki kıyaslamalar yapılabilir (Stern ve Lynds, 1958).

1. Azalan halojenür moleküler ağırlığıyla, halojenür içindeki bor yüzdesi azalır.
2. Termodinamik redüksiyon sıcaklığı azalan moleküler ağırlıkla artar.
3. Teorik olarak bortribromürün redüksiyonu, diğer halojenürlere göre en düşük sıcaklıkta gerçekleşen reaksiyondur.
4. Azalan moleküler ağırlık ile bor halojenürün fiyatı azalır.
5. Temin edilebilme açısından bakıldığında diğer halojenürlerin içinde bortriklorür en ucuz olanıdır.



Şekil 2.8 : Bor halojenürlerin sıcaklığa bağlı olarak oluşum serbest enerji değişimi (Stern ve Lynds, 1958).

Bor elementinin her üç halojenürü de KBB sisteminde kullanılabilir. Bu işlemin gerçekleştiği sıcaklık ve KBB yöntemi Çizelge 2.8’de verilmiştir. Burada sıcaklık 400 ile 1500°C arasında değişir. BCl₃ hidrojen ile redüklenirken diğer borhaljenürlerin termal parçalanması yeterlidir (Watchman ve Haber, 1986).

Çizelge 2.8 : Bor elementinin KBB sisteminde kullanım detayı (Watchman ve Haber, 1986).

KBB Yöntemi	Sıcaklık [°C]
B ₂ H ₆ ’nın termal dekompozisyonu	400 – 500
BBr ₃ ’ün termal dekompozisyonu	1000 – 1300
BCl ₃ + H ₂ reaksiyonu	~ 1500

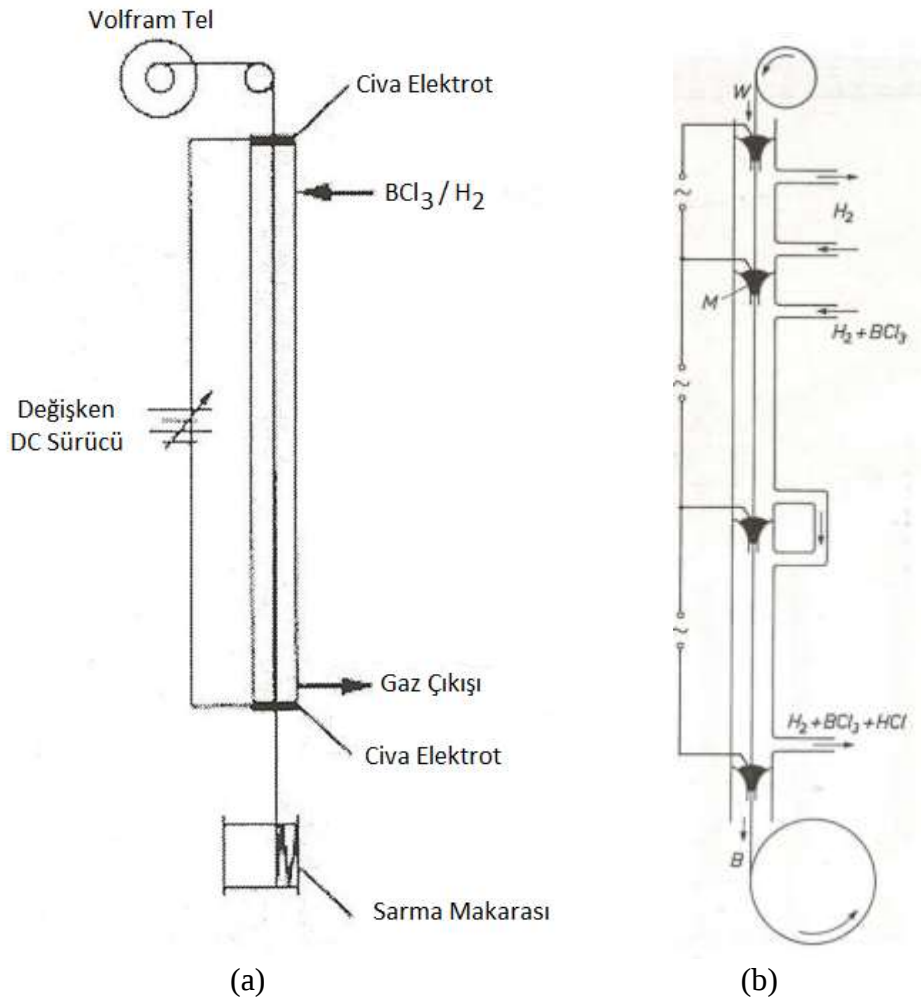
Bor’un halojenürlerinden eldesi aşağıda belirtilen avantajlara sahip olduğundan tercih edilir (Mierzejewska ve Niemyski, 1965).

1. Bor’un ergime sıcaklığından daha düşük bir sıcaklıkta bor kristalleri elde edilebilmesi,
2. Bor’un ergime sıcaklığında stabil olmayan kristal modifikasyonlarının mümkün olması,
3. Başlangıç malzemesinin yeterli safiyette olması durumunda üretilen bor kristallerinin yüksek safiyet göstermesi,
4. Bor’un hazırlanması ve kristalizasyonunun tek kademeli bir prosesle gerçekleşmesidir.

2.5.1.1 Bortriklorürden bor fiber üretimi

Bor fiber üretiminde en çok tercih edilen yöntem; bortriklorürün hidrojen gazı ile redüksiyonudur. Bu proseste yaklaşık olarak 0,0005 inç (12,7 μm) çaplı volfram filaman altlık malzemesi olarak tercih edilir ve üzerine bortriklorür ile hidrojen gaz karışımı gönderilir. Bortriklorür gazının hidrojen ile redüksiyonu sonucu volfram yüzeyinde amorf ve/veya kristalin bor toplanır ve sonuç ürün bor fiber olarak adlandırılır. Bor fiberlerinin çapı 0,002 ila 0,015 inç (50,8 ila 381 μm) arasında değişmektedir (Burningham ve Rumpel, 1967).

Bortriklorür gazı kullanılarak gerçekleştirilen fiber üretiminde kullanılan tek hücreli temel hücre ve çok hücreli sürekli sistemin şematik gösterimi Şekil 2.9’da verilmiştir.



Şekil 2.9 : (a) Tek hücreli (Schoenberg, 1987; National Research Council Staff, 1992), (b) Kontinü bor fiber üretim sistemi tasarımı (Maaren ve diğ., 1975).

Bortriklorürden hidrojen ile bor redüksiyonu işleminin adımlarının aşağıdaki gibi olduğu düşünülebilir (Durmazuçar ve Gündüz, 2000; Carlton ve diğ., 1970);

- H_2 ve BCl_3 gazları reaksiyon yüzeyine difüze olur.
- BCl_3 ile H_2 ; bor kaplama ile HCl ve $BHCl_2$ verecek şekilde reaksiyona girer.
- HCl ve $BHCl_2$ kaplama yüzeyinden dışarı difüze olur.

KBB yöntemiyle bor üretiminde karşılaşılan problemlerin başında $BHCl_2$ oluşumu gelmektedir. Dikloroboran oda sıcaklığında disproporsiyonlaşarak (2.11) reaksiyonu uyarınca bortriklorür ve diborana dönüşür. $25^\circ C$ 'de 30 dakika sonunda disproporsiyonlaşma %50 civarında gerçekleşirken 168 saat sonunda denge durumuna varılır. Bu esnada monodikloroboran ve diğer olası ürünler gözlenmez (Lynds ve Bass, 1964).



Bortriklor gazının hidrojen ile redüksiyonuyla bor fiber üretiminde farklı sıcaklıklar uygulanabilmektedir. Genel olarak $1000-1600^\circ C$ arası sıcaklık tercih edilir . $1050-1100^\circ C$ arasında gerçekleştirilen reaksiyonlar kimyasal kinetik tarafından yönetilir (Vandenbulcke ve Vuillard, 1976). Sıcaklığın $1200^\circ C$ 'nin üzerinde olması durumunda elde edilen bor polikristalin yapıda olur (Gillespie, 1966).

Uygulanan sıcaklığa bağlı olarak farklı kristal yapıda bor elde etmek mümkündür. Altlık malzemesinden bağımsız olarak (volfram veya molibden) altlık filaman sıcaklığına bağlı olarak farklı yapıda toplanma gerçekleşmektedir. $1000-1300^\circ C$ gibi düşük sıcaklıklarda grafitimsi, grimsi amorf yapı elde edilirken $1500-1600^\circ C$ gibi yüksek sıcaklıklarda koyu gri renkli kristalin yüzeyler elde edilir (Szabo ve Tobias, 1949).

Borhalojenürlerin kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle üretiminde amorf ve α -rombohedral kristal yapıda bor oluşur. $1000^\circ C$ 'nin üzerinde amorf yapılı bor, β -rombohedral yapıya dönüşür (Carlsson, 1980-a). $1000^\circ C$ 'nin altında elde edilebilecek tek kristal yapı α -rombohedral olup $800^\circ C$ 'nin altında amorf yapılı bor elde edilir (Bhardwaj ve Krawitz, 1983). Talley ve diğ. (1972), amorf yapıdan α -rombohedral yapıya dönüşü $1260^\circ C$ 'de gerçekleştirmişlerdir.

Elde edilen bor kristallerinin morfolojisini vakum altında farklı ısıt işlemler uygulayarak değiştirmek mümkün olmakla birlikte farklı sıcaklıklarda elde edilen yapılar Çizelge 2.9’da verilmiştir.

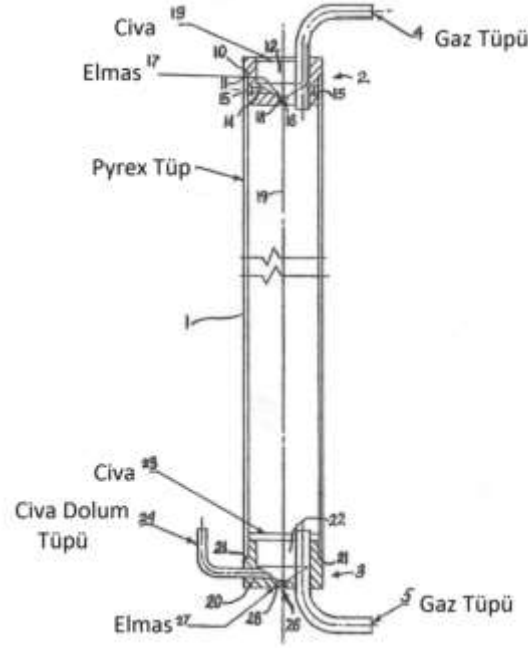
Çizelge 2.9 :Isıt işlemin bor’un kristalizasyonuna etkisi (Gillespie, 1966).

Sıcaklık [°C]	Basınç [10 ⁻⁶ tor]	Süre	X-ışını Difraksiyonu Sonucu	Mikroskopik Sonuç
850	40	16 saat	Değişim yok	Değişim yok
950	6	1 saat	Değişim yok	Değişim yok
1050	13	30 dakika	β – rombohedral	Kristalin yüzey
1050	22	15 dakika	β – rombohedral	Kristalin yüzey
1050	6,5	15 saniye	Amorf + β – rombohedral	Dendritik büyüme alanları
1150	14	30 dakika	β – rombohedral	Kristalin yüzey
1250	3,5	1 saat	β – rombohedral	Kristalin yüzey
1350	0,7	19 dakika	β – rombohedral	Kristalin yüzey

Bor kaplamadan önce volfram telin üzerinde tel çekme işleminde gelen genellikle grafit esaslı olan yağlayıcıların en son tel çekme kademesinde kullanılmaması gerekmektedir (Weil, 1967). Eğer en son tel çekme kademesinde yağlayıcı kullanılması gerekiyorsa volfram tel üzerinde kalan grafit esaslı yağlayıcı alternatif akım altında elektrolitik olarak uzaklaştırılabilir (Kunt, 2006).

Bor fiberi, T>1150°C’de her iki tarafı cıva kontaklı hücrelerde karbon veya volfram altlık malzemesi üzerine kaplanır. Volfram tel çapı 10 – 12 µm civarında olup 1150°C sıcaklık, kritik sıcaklık olarak kabul edilir ve bu sıcaklığın üzerinde volfram tel optimum özelliklere ve yapıya sahiptir.

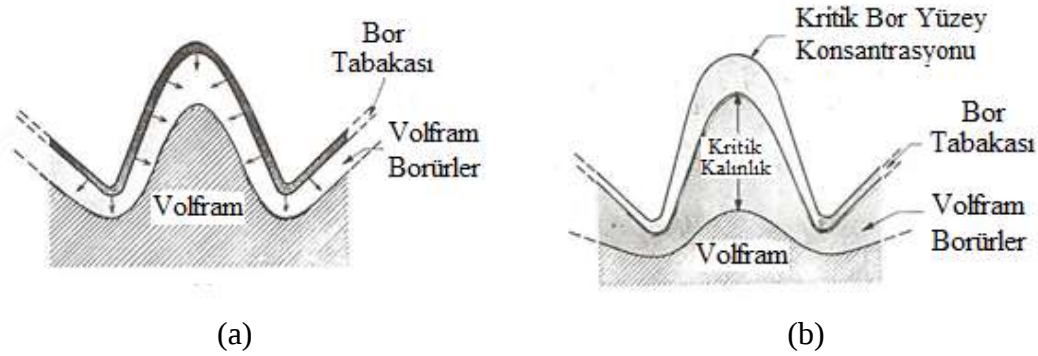
United Aircraft firması tarafından 1967 yılında patenti alınmış olan tek hücreli bor fiber üretim hücresinin şematik gösterimi şekil 2.10’da verilmektedir. Burada zerine kaplama yapılan telin geçişi için elmaştan yapılmış lokmalar tercih edilmiş ve sistemin gaz giriş – ıkışı cıva kontaktörlerin içerisinden yapılmıştır. Ayrıca, kaplama hücresi olarak pyrex tp reaktör tercih edilmiştir.



Şekil 2.10 : Tek hücreli özel tasarım KBB hücresi (United Aircraft Corporation, 1967).

Volfram çekirdekli bor fiber üretiminde volfram ile borun ara bileşikler oluşturmasını önlemek amacıyla volfram filamanın üzeri bornitrür (BN) kaplanabilir. Bu kaplama ile volfram ile bor arasındaki etkileşim minimize edilmiş olur. Bornitrür kaplama yapılmasının sebebi; bor ile volfram arayüzeyinde oluşan volframborürlerin kırılgan olması ve fiberin dönme veya döndürülme işlemlerinde parçalanmasını önlemektir (Weil, 1967). Volfram ile bor arasına çok ince bornitrür tabakası kaplanarak fiberin kırılmadan kolayca bükülmesi sağlanabilir (Hough, 1965). Bunun yanısıra bor fiberin yüzeyine 3,81-5,08 μm kalınlığında silisyum karbür kaplanabilmektedir. Silisyum karbür kaplanan fiberler alüminyum, magnezyum ve titanyum gibi matris malzemeleri ile olumlu etkileşim verirken bor fiberin yüzeyinin oksitlenmesini engelleyici bariyer oluşturur. Kaplama kalınlığı çok ince olmasına rağmen kaplama sonucu ağırlık artışı olduğundan sadece küçük bir miktar ceza kesilir. Silisyum karbür ile bor arasında termal genleşme katsayıları arasında uyumsuzluk olmasına karşın silisyum karbür tabakası çok ince bir katman halinde kaplandığı için problem oluşturmaz (United Aircraft Corporation, 1968).

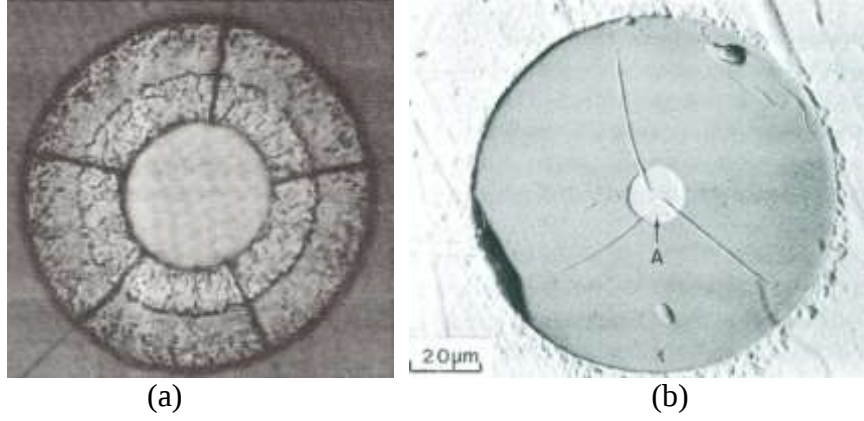
Bor fiberinde karbon çekirdek kullanımı durumunda elde edilen bor fiberin yüzeyi daha düzgündür. Volfram altlık malzemesi kullanımı durumunda ara yüzeyde W_2B , WB , W_2B_5 ve WB_5 gibi bileşikler oluşurken, karbon çekirdek kullanımı durumunda böyle bir oluşum gözlemlenmez (Carlsson, (1980-a); Jang-Kyo ve Yiu-Wing, 1998). Ancak, Donaldson ve diğ. (1973/74) yapmış oldukları çalışmalarında volfram ile bor arasında herhangi bir etkileşimi (volfram borür oluşumunu) ne görsel olarak ne de spektroskopik olarak tespit edememişlerdir. Volfram ile bor arasındaki etkileşim Şekil 2.11’de gösterilmektedir.



Şekil 2.11 : (a) Bor tabakasının ve volfram içine bor difüzyonunun başlangıç aşaması (b) Bor tabakası kalınlığı ve borür tabakası büyümesi arasındaki ilişki (Vega-Boggio ve diğ., 1977).

Şekil 2.11’de görüldüğü gibi sabit bir bor tabakası, tercihen düşük yüzey konsantrasyonlu, işlemin hemen başında hızlıca oluşur. Bu tabakaya kısa reaksiyon süresi içinde sabit hızda bor eklenir. Eş zamanlı olarak bor, borür oluşumuna bağlı olarak altlık yüzeyinden difüzyon ile altlığa doğru kaçır. Geometrik sebeplerden ötürü açıkça görülmektedir ki borür tabakasının kalınlığı yüksek hızlarda yiv/oluk altı yerine tepe altında artmaktadır. Sonuç olarak, bir boron nodülü/yumrusu çekirdeklenmesi için kritik yüzey konsantrasyonuna yiv/oluk altın yerine tepe altında daha önce erişilir.

Volfram çekirdekli bor fiberlerdeki farklı oluşumlar (volfram, volfram borürler ve bor) yüzünden boşluk ve yapısal süreksizlikler gibi bozukluklar ve iç gerilmeler gözlemlenir (Jang-Kyo ve Yiu-Wing, 1998). Fiberlerdeki en kritik zayıflatıcı etki radyal çatlaklardır ve bu çatlaklara ait örnekler Şekil 2.12’de gösterilmiştir.

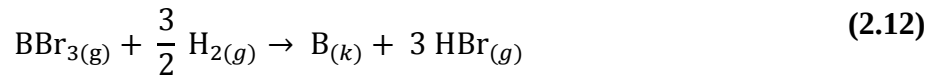


Şekil 2.12 : (a) Volfram çekirdekli bor fiberin kesit görüntüsü (içeriden dışarıya doğru katmanlar: volfram, farklı volframborürler, bor) (Maaren ve diğ., 1975), (b) ion-beam ile dağlanmış bor fiberin kesit görüntüsü (8 kV voltaj , 13 A/m² akım yoğunluğu, 10° bakış açısı) (Vega-Boggio ve Vinsgbo, 1977).

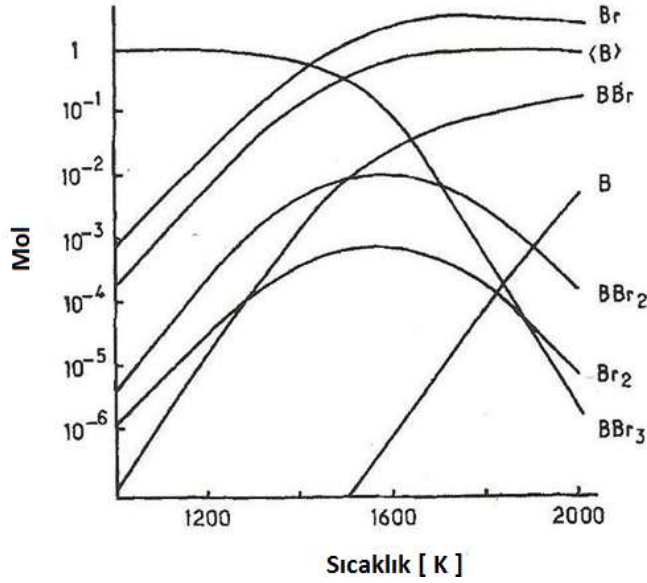
Yüksek kaliteli, ticari fiberler 3 – 4 kN/mm² çekme mukavemeti gösterirken radyal çatlakların mevcudiyeti mukavemet değerini 0,5 – 2 kN/mm² değerlerine kadar düşürür. Bor fiber yüzeyinde gözlemlenen büzölmeler filaman yüzeyinde meydana gelen oksidasyondan kaynaklanmaktadır (Vega-Boggio ve Vinsgbo, 1977).

2.5.1.2 Bortribromürden bor fiber üretimi

Bortribromür'ün hidrojen ile redüksiyonu bortriklorürün hidrojen ile redüksiyonundan daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşebilir. Bortribromürün bu avantajına rağmen; yüksek maliyeti, düşük buharlaşma ve düşük bor içeriği (Bortriklorür için bu değer ağırlıkça %9,2 iken bortribromür için %4,3'dür.) gibi olumsuz yanları da mevcuttur. Bortribromür, borun halojenürlerinin buharlaşması sırasında bortriklorürden sonra ikinci sırada gelir (Donaldson ve diğ., 1973/74). Bortribromürden bor redüksiyonu,



reaksiyonu uyarınca gerçekleşir ve reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak üretilen bor, farklı allotropik yapılar gösterir. 1 mol BBr₃ gazının toplam 7,7*10⁻² Torr (10 Pascal) basınç altında sıcaklığa bağlı olarak denge molar konsantrasyonundaki değişim Şekil 2.13'te gösterilmektedir (Combescure ve diğ., 1981).



Şekil 2.13: Sıcaklığa bağlı olarak konsantrasyon değişimi (hesaplanmış, 1 mol BBr₃, 10 Pascal toplam basınç) (Combescure ve diğ., 1981).

Şekil 2.13'te gösterildiği üzere artan sıcaklık ile birlikte bortribromür mol değeri azalırken; 1300°C ve üzerinde sıcaklıklarda bor oluşumu başlamakta ve lineer olarak artmaktadır. Bunun yanı sıra; BBr₃ düşük basınç altında oluşur ve katı bor teşekkülünü teşvik etmektedir. Yüksek sıcaklıklarda ($T > 1600^\circ\text{C}$), bor oluşumu BBr oluşumuna bağlı olarak sınırlıdır. Oysa, BBr₃'den Bor'a dönüşüm oranı %95'leri aşar (Combescure ve diğ., 1981).

Bortribromürün hidrojen ile redüksiyonunda farklı altlık malzemeleri kullanılabilir. 1200°C'de tantal filaman üzerine tetragonal bor (Vlasse ve diğ., 1979), 920°C'de de karbon altlık üzerine tetragonal bor (Sugaya ve diğ., 1973) kristalleri elde edilebilmektedir.

Bortribromür'den bor fiber üretimi veya bor kaplanması durumunda; altlık malzemesinin seçimi önemlidir. Altlık sıcaklığı, basınç ve gaz debisinin sabit tutulduğu durumda; altlık malzemesi olarak karbon kullanılması durumunda zamana bağlı olarak toplanması gereken bor miktarı lineer olarak artarken; Nb, Ta veya W gibi metalik malzemelerin altlık olarak kullanılması durumunda ise bu ilişki lineerden parabolige doğru kayar. Bunun nedeni yüksek sıcaklıklarda borun bu metallerle NbB_x, TaB_x ve WB_x gibi metalborürler yapmasıdır (Donaldson ve diğ., 1973/74; Combescure ve diğ., 1981).

2.5.1.3 Diboran'ın termal parçalanması ile bor fiber üretimi

Boranlar, bor'un hem en toksik ve zararlı hem de kolay dekompoze olan bileşikleridir. Diboran (B_2H_6) en çok kullanılan boran olup bazı fiziksel özellikleri Çizelge 2.10'da verilmektedir.

Çizelge 2.10 : Diboranın fiziksel özellikleri (Linde, 2011; Sax, 1951).

Fiziksel Özellik	Değer
Atom Ağırlığı [g/mol]	27,67
Yoğunluk [g/cm^3]	1,17 (15°C – 1 bar)
Ergime Sıcaklığı [°C]	-164,85
Buharlaştırma Sıcaklığı [°C]	-92,5
Buhar Basıncı [MPa]	2,8 (0°C 'de)

Dışarıdan dirençle ısıtılmış bir filamanın bulunduğu ortama direkt olarak veya basınçla atomize edilerek (1 – 1000 μm büyüklüğünde diboran tanelerinin uygun bir çözücü içinde çözülüp spreylenerek) verilmesi ile



reaksiyonu uyarınca katı, elementel bor, filaman üzerine biriktirilir (Carlsson, 1979).

Diboranın termal parçalanması 450 – 650°C gibi düşük sıcaklıklarda ve 0,3 – 3 kPa gibi düşük basınç altında gerçekleştirilir. Uygulanan sıcaklığın düşük olmasından ötürü düşük ergime sıcaklığına sahip metaller fiber öz malzemesi olarak kullanılabilir. Altlık malzemesi olarak; volfram, molibden, tantalyum, platin, titanyum ve altın kullanılabilir. Bu yöntemle üretilen fiber, bor halojenürlerin hidrojen ile redüksiyonu sonucu üretilen fiberlerden daha zayıftırlar. Diboran ile üretim esnasında $HCl(g)$ gibi aşırı reaktif bir yan ürün çıkmaması en büyük avantajıdır (Carlsson, 1979; Watchman ve Haber, 1986; Pierson ve Mullendore, 1979).

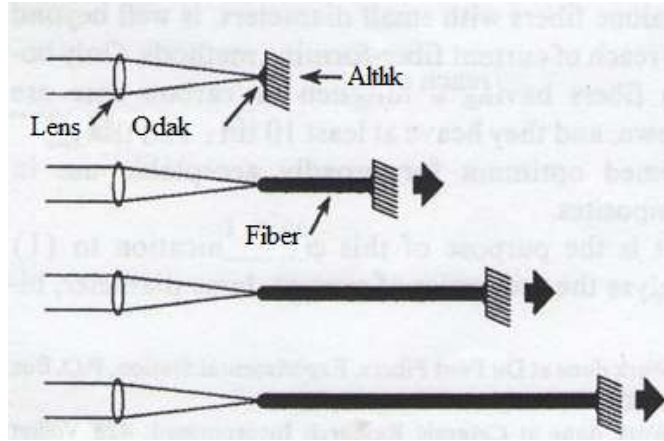
Diboranın termal parçalanması sonucu (2.13) reaksiyonu uyarınca bor tozu üretimi de mümkündür. Ancak, bu yöntem daha çok kaplama için tercih edilmektedir (Pierson ve Mullendore, 1979).

Diboran dışında kullanılabilecek bir başka boran da dekaboran ($B_{10}H_{14}$) dır. Dekaboran, diborana göre daha az toksik ve patlayıcıdır ve ayrıca yüksek safiyette dekaboran süblimleşme ile saflaştırma yöntemiyle üretilebilir (Oyaidzu ve diğ., 2005; Nakamura, 1984).

Kim ve diğ. (1989), dekaboran kullanarak ışınlam destekli, plazma destekli ve termal parçalanma yöntemleri ile hem bor hem de bor nitrür kaplanabileceğini göstermişlerdir.

2.5.2 Lazer ile bor fiber büyütme

Bu yöntem ile üretilen bor fiberlerde öz malzemesi kullanılmaz ve çapları ufaktır. Diğer sistemlerde olduğu gibi ısı kaynağı olarak volfram çekirdek kullanılmadığı için ısı kaynağı olarak lazer ışını kullanılır. Isı kaynağı olarak kullanılan lazer ışın demeti lensler vasıtasıyla odak noktası ve odak açıklığı ayarlanarak hareketli bir taban malzemesi üzerine biriktirilerek bor fiber üretilir. Bu yöntem ile silisyum, karbon, silisyum karbür ve bor nitrür fiberler de üretilebilmektedir (Wallenberger ve Nodine, 1992). Bu yöntem şematik olarak Şekil 2.14’de gösterilmektedir.



Şekil 2.14 :Lazer ile fiber büyütme (şematik olarak) (Wallenberger ve Nodine, 1992).

2.6 Kimyasal Buhar Biriktirme (KBB)

Kimyasal buhar biriktirme (KBB) çok geniş kapsamlı, sıklıkla uygulanan bir ince film kaplama işlemidir. Basitçe malzemelerin yüzeylerine katı, ince film kaplanması olarak tanımlanabilir. Kimyasal buhar biriktirme işlemi; aşınma, korozyon ve erozyon gibi durumlara karşı mühendislik malzemelerinin korunması amacıyla uygulanır. Bunun yanı sıra yüksek yoğunluğa sahip bulk malzemelerin ve tozların üretimiyle infiltrasyon tekniği ile üretilen kompozit malzemelerin üretiminde uygulanır. Hemen hemen bütün metaller kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile biriktirilebilir, ancak genellikle, düşük sıcaklıkta uçuculuk gösteren klorürlü, florürlü, iyodürlü, bromürlü gazlar (halojenürler) veya hidrokarbonlar tercih edilir (Creighton ve Ho, 2001; Kempster, 1998; Haselbarth, 2011).

Kimyasal buhar biriktirmede, gaz fazındaki reaktanlar altlık adı verilen ve dışarıdan ısıtılmış malzeme yüzeyine difüze olarak altlık malzemesi yüzeyinde kaplanır. Bu teknikte, biriktirme işlemi gaz fazında gerçekleştirildiği için kaplama kalınlığı altlık malzemesinin her tarafında aynıdır. Dolayısıyla kaplama işleminin gerçekleştirileceği altlık malzemesinin herhangi belli bir şekle sahip olması gerekmemektedir. KBB yönteminin en büyük uygulama alanı; fiziksel buhar biriktirme (FBB) yöntemiyle kolaylıkla kaplanamayan malzemelerin kaplanmasıdır. (Kempster, 1998). Kimyasal buhar biriktirme yönteminde, altlık yüzeyinde kaplama için gerçekleşen adımlar şöyle sıralanabilir (Watchman ve Haber, 1986; National Research Council Staff, 1992):

- Gaz fazın oluşumu,
- Gazın yüzeye transferi,
- Adsorbsiyon,
- Adsorblanmış fazın parçalanması (dekompozisyon),
- İstenen fazın kaplanması ve dekompozisyon ürünlerinin desorbsiyonu,
- Bu ürünlerin uzaklaşması.

KBB sisteminde ya sıcak gaz soğuk yüzeye ya da soğuk gaz sıcak yüzeye uygulanır. Kaplama prosesi genellikle termal kompozisyon yada kimyasal redüksiyon ile gerçekleşir.

Kimyasal buhar biriktirme, hem metalik hem de seramik esaslı kaplamaların yapılacağı çok yönlü bir işlemdir. KBB ile, metaller, metal alaşımları, karbürler, nitrürler, borürler, oksitler ve intermetalik bileşikler kaplanabilir (Azom, 2011).

Kimyasal buhar biriktirme ile ulaşılabilen kalınlıklar saatte birkaç yüz μm hızındadır ve kaplama işlemi çok kısa sürelerde tamamlandığı için birkaç μm mertebelerinde kaplamalar gerçekleşir. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile, konvensiyonel seramik esaslı kaplama proseslerinde üretilenlere nazaran daha ince taneli, daha geçirimsiz, daha yüksek saflıkla ve daha sert kaplamalar yapmak mümkündür (Azom, 2011). Ortalama bir kimyasal buhar biriktirme sistemi bir çok temel bileşenden oluşmaktadır. Bunlar;

- gaz dağıtım sistemi,
- reaksiyon hücresi,

- altlık yükleme mekanizması,
- enerji kaynağı, vakum sistemi,
- egzoz sistemi,
- egzoz temizleme sistemi
- proses kontrol ekipmanları

olarak sıralanabilir (Azom, 2011).

Kimyasal buhar biriktirme işlemi, uygulanan altlık malzemesinin türüne, kaplanan malzemenin tipine ve kaplama esnasında kullanılan yardımcı ekipmanlara göre değişen isimler almaktadır (Azom, 2011; Totten ve diğ., 2004). Bunlar;

- Atmosferik Basınç Kimyasal Buhar Biriktirme (ABKBB – APCVD),
- Düşük Basınç Kimyasal Buhar Biriktirme (DBKBB – LPCVD),
- Metal – Organik Kimyasal Buhar Biriktirme (MOKBB – MOCVD)
- Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme (PDKBB – PACVD)
- Plazma Arttırılmış Kimyasal Buhar Biriktirme (PAKBB – PECVD)
- Sıcak Filaman Kimyasal Buhar Biriktirme (SFKBB – HFCVD)
- Lazer Kimyasal Buhar Biriktirme (LKBB – LCVD)
- Foto Kimyasal Buhar Biriktirme (FKBB – PCVD)
- Kimyasal Buhar Infiltrasyonu (KBI – CVI)

KBB yönteminin avantajları ve dezavantajları şöyle sıralanabilir (Watchman ve Haber, 1986);

Avantajları;

- Bir çok farklı kaplama (nitürler, karbürleri oksitler) yapılabilir,
- Reaktan gaz kompozisyonunu (bileşimini) kontrol ederek kristal büyümesi kontrol edilebilir,
- Yüksek kaplama hızı,
- Kompleks yüzeyli malzemelerin kaplanabilmesi.

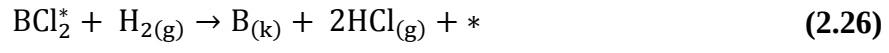
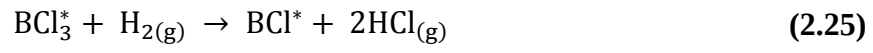
Dezavantajları;

- Bazı bileşenler için yüksek reaksiyon sıcaklığı gereksinimi,
- Düşük basınç sınırlaması olan altlıklara kaplama yapılabilmesi,
- Altlık malzemenin eşit dağılımlı ısıtılamaması,
- Kompleks şekilli malzemelerin eşit oranda kaplanabilmesi için gerekli reaksiyon dizaynının kritik olması.

Kimyasal buhar biriktirme yönteminde kaplanma hızını sınırlayan bir çok faktör vardır. Hangi faktörün etkidiğine bağlı olarak, kaplanma hızını tanımlayan farklı modeller ortaya atılmıştır. Bor'un KBB ile kaplanmasında yüzey kinetiği ve kütle transferi modelleri kullanılmıştır (Carlsson, 1980).

Daha genel anlamda, bir KBB prosesinde çok fazla sayıda reaksiyon mümkündür. Ancak, gerçekte bu reaksiyonların sadece bir kaçı önemlidir. Bortriklorür gazının hidrojen ile redüksiyon reaksiyonu için geçerli makul reaksiyon dizisi aşağıda (2.14 ile 2.28 nolu reaksiyonlarda) belirtilmektedir (reaksiyonlardaki * sembolü ile yüzeye absorbe olmuş moleküller temsil edilmektedir) (Jannson ve diğ., 1989).





3. KONUYLA İLGİLİ DAHA ÖNCE DEN YAPILAN ÇALIŞMALAR

Bor fiberinin üretim koşullarının belirlenmesi ve modellenmesi üzerine yapılan bir çok çalışma vardır. Ancak, bu çalışmalar ya büyük bir gizlilikle gerçekleştirilmiş yada 1960'lı yıllarda başlamış ve 1980'li yıllarda tamamlanmıştır. Son yıllarda yapılan yayınların büyük bir kısmı üretilmiş olan fiberin mekanik özelliklerinin incelenmesi ve geliştirilmesi üzerine yoğunlaşmış, ayrıca farklı matris malzemeleri ile kompozit malzeme üretimine yöneliktir.

Ülkemizde bu konu ile ilgili yapılan çalışmalar Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde Prof. Dr. Timur DOĞU yürütücülüğünde gerçekleştirilen TÜBİTAK projesi çerçevesinde gerçekleştirilmiştir. Bu proje kapsamında gerçekleştirilen deneylerin öne çıkan yanı ortaya konulan termodinamik ve kinetik çalışmalardır. Ancak, bu çalışmalar sabit konumlu volfram altlık malzemesi kullanılarak gerçekleştirilmiş olup, endüstriyel bor fiber üretim koşulları hakkında kesin bilgi vermemektedir.

Gerçekleştirilen literatür araştırması sonucu elde edilen yayınlardan bir kaç hakkında kısa bilgi aşağıda verilmiştir.

Sezgi ve diğ. (2001), paralel akışlı reaktörde volfram altlık üzerine bortriklorürün hidrojen ile redüksiyonu sonucu KBB ile kaplanması incelenmiştir. Altlık malzemesinin sıcaklığının (1100-1250 °C aralığında) $BHCl_2$ ve bor oluşumu üzerindeki etkisi reaksiyon gazlarının analizi için egzoz kısmına konulan ve eş zamanlı analiz yapabilen FTIR spektrometresi ile yapılan analizler ile incelemiştir. Jetlemeli ve paralel akışlı reaktörlerde elde edilen veriler kıyaslandığında paralel akışlı sistemde difüzyon direnci anlam kazanmaktadır.

Sezgi ve diğ. (1999), jetlemeli sistemde bortriklorürün hidrojen ile redüksiyonunu kinetik açıdan incelemişler ve reaksiyon ürünü gazların FTIR spektrofotometresi ile kimyasal analizini yaparak reaksiyon kinetiği hakkında detaylı bilgi vermişlerdir. Ayrıca, gaz fazında ve yüzey reaksiyonu boyunca ara $BHCl_2$ oluşumunu gözlemlemişlerdir. 750-1300°C arasındaki hız incelemesinde 900°C'de reaksiyon mekanizmasında bir değişim olduğunu ve daha yüksek sıcaklıklarda da adsorbe olmuş bortriklorürün bor'a redüksiyonunun hidrojen ile bağlantılı olmadığını gözlemlemişlerdir.

Pollard ve Michaelidis (1984), bu çalışmada bor fiberlerin üretiminde kullanılan KBB prosesinin reaksiyon kinetiğini, hidrodinamiğini ve ısı kütle transferini içeren

bir model geliştirmiştir. Denge hesapları sonunda reaksiyon sırasında yan ürün olarak BHCl_2 ve BCl 'nin meydana geldiği ve BHCl_2 'nin yüzeydeki reaksiyon hızını kontrol eden mekanizmada önemli yeri olduğu ifade edilmiştir.

Sekine ve diğ. (1989), atmosferik basınçta BCl_3 ve H_2 ile bor redüksiyonunun reaksiyon mekanizmasını analiz etmiştir. Çalışmasında atmosferik basınçta volfram altık kullanmış ve kaplamanın bor yerine volframborür (WB) olduğunu gözlemlemiştir. Reaksiyonun aktivasyon enerjisinin yüksek sıcaklıklarda 17,1 kJ/mol ve düşük sıcaklıklarda 127,9 kJ/mol olduğunu belirtmiştir. Aktivasyon enerjisine bağlı olarak reaksiyonun kütle transferi tarafından kontrol edildiğini belirtmiştir. Kütle transferi limitinin ortada olmadığı durumda botriklorür ve hidrojene bağlı reaksiyon derecesinin sırasıyla 1/3 ve 1/2 olduğunu söylemişlerdir.

Hauptfear ve Schmidt (1994), farklı basınçlarda (0,001 ile 1 torr arasında – 0,133 Pa ile 133 Pa arasında) BBr_3 ve H_2 gazları ile B ve HBr oluşum reaksiyon oranını inceleyerek reaksiyon kinetiği üzerine çalışmıştır. Kinetik inceleme sonucu reaksiyonun temel Langmuir – Hinshelwood kinetik modeli ile uyum sağladığını belirtmiştir.

Gruber (1970),- BCl_3 gazının H_2 ile redüksiyonunun kimyasal kinetiğini ve kütle transferi karakteristiğini incelemiştir. Elde edilen deneysel verilerle matematiksel kimyasal kinetik yaklaşımı yapmıştır.

Carlton ve diğ. (1970), 800-1400°C arasında H_2 ile BCl_3 gazının redüksiyonu ile bor biriktirme hızı üzerine çalışmıştır. Biriktirme oranının difüzyon ve yüzey kinetiği ile alakalı olduğunu ve büyük miktarda dikloroboran (BHCl_2) oluştuğunu ve bunun botriklorür, hidrojen ve hidroklorik asit ile dengede olduğunu ortaya koymuştur.

Vandelbulcke ve Vuillard (1932), durgun akım tekniği ile H_2 ve BCl_3 gazlarını kullanarak elde edilen borun oluşum mekanizması üzerinde çalışmıştır. Deneysel sonuçları ve Stefan – Maxwell eşitliğini kullanarak KBB yöntemi ile bor fiber üretim prosesinin üç önemli basamaktan oluştuğunu belirtmiştir. Bunlar;

1. Kütle transferi – ara yüzey dengesi,
2. Kütle transferi – yüzey kinetiği,
3. Yüzey kinetiği

dir.

Scholtz ve Hlavacek (1990), inorganik fiberlerin KBB yöntemiyle üretiminde tipik bir KBB reaktör konfigürasyonunu analiz etmiş, moment, kütle ve enerji transferi üzerine matematiksel bir model ortaya koymuşlardır. Belli başlı çalışma koşullarını sabit kabul ederek ortaya çıkardıkları modellemenin öne çıkan eşitliklerini Galerkin sonsuz eleman metodu ile çözümlemişlerdir.

Buna göre; sıcaklık ve konsantrasyon profilini analiz ederken iç (fibere yakın) ve dış bölgelerde ayırt edici özellikler olduğunu belirlemişlerdir. İç bölgede; gaz fazındaki kütle ve ısı transferi sırasıyla difüzyon ve iletim mekanizması ile gerçekleşir. Dış bölgede; konveksiyon ve difüzyon mekanizmasından ötürü kütle ve ısı transferi eşit miktarda önem arz eder. Doğal konveksiyon tarafından geliştirilmiş konvektif taşınım yüksek basınçlarda özellikle önem kazanmaktadır.

Vandelbulcke ve Vuillard (1938), düz yüzey üzerine H_2 ve BCl_3 gazı göndererek farklı koşullarda (sıcaklık, giriş gaz bileşimi ve reaksiyon gazlarının kütle akış oranında) oluşan bor'un yapısı tespit edilmiş ve bunların amorf, α – rombohedral, β – rombohedral ve olduğunu belirtmişlerdir. β – rombohedral yapının termodinamik olarak kararlı yapı iken α – rombohedral ve β – tetragonal yapının sırasıyla düşük sıcaklık ve yüksek sıcaklıkta yarı kararlı yapı olduğunu söylemişlerdir.

Darsavelidze ve diğ. (1981), sıcaklığa bağlı olarak tungsten altlık üzerine bortirklorürün hidrojen ile redüksiyonu sonucu elde edilen bor'un kristal yapısındaki değişimi incelemiştir. 1300C'ye kadar sıcaklıklarda elde ettikleri bor'un ağırlıklı olarak alfa-rombohedral yapıda olduğunu ve bunun hem ince taneli dağılmış yapıda hem de göreceli olarak daha kaba taneli yapıda olduğunu belirlemişlerdir. Ek olarak çok az miktarda beta-rombohedral bor'un ince ve dağılmış halde bulunduğunu tespit etmişlerdir. Isıl işlemin vakum altında veya klorlu ortamda yapılması durumunda faz bileşiminde değişimler yaşandığını gözlemlemişlerdir.

Ayrıca, ısı işlem uygulanan fiberler için iç sürtünmeler ile sıcaklık arasındaki ilişkiyi kayıt altına almışlardır.

Adler ve Hammond (1969), volfram çekirdekli bor ve silisyumkarbür (SiC) fiberlerin makro yapısı arasındaki farkı incelemiş ve bunun altlık malzemesi (volfram) ve kaplanan malzemeye (B veya SiC) bağlı olduğunu öne sürmüşlerdir. Buna göre; volfram ve bor arasındaki kimyasal reaksiyonlardan ötürü fiberin bor kaplı uzunluğu boyunca radyal çatlaklar oluşmasına yetecek büyüklükte mekanik genleşme oluşturduğunu öngörmektedirler. W ile SiC arasında da benzer kimyasal reaksiyonların oluştuğunu ancak benzer çatlakların oluşmadığını bunun sebebi olarak da SiC miktarının az olması ve eş hacimsel genleşmenin kayda değer seviyede küçük olması olduğunu öngörmüşlerdir.

Carlsson (1980-a), bu çalışmasında KBB yöntemiyle üretilen bor'un morfolojisini etkileyen parametreleri incelemiştir. Kaplamanın yapısının amorf veya kristalin olması sıcaklık ve kaplama hızı tarafından belirlenen bölgeler ile sınırlanmaktadır. 1390-1640 K sıcaklık aralığında gerçekleştirilen kaplama işlemlerinde kaplamanın kristalin veya amorf olması farketmeksizin $k=1,59 \cdot 10^8 \cdot e^{(-20070/T)}$ eşitliği ile

gerçekleştirdiğini ifade etmişlerdir. Bu eşitlik ile belirtilenden daha yüksek kaplama hızında kaplamanın amorf olduğunu belirtmişlerdir.

Carlsson (1980-b), 3 farklı model kullanarak bortriklorür ile hidrojenin reaksiyonu ile KBB hücresinde bor kaplanması prosesinde ulaşılabilen en yüksek kaplama hızını tespit etmeye çalışılmıştır. Bu modellerde farklı gaz bileşimleri farklı sıcaklıklarda (1300, 1400 ve 1500 K) uygulanmıştır. Burada elde edilen verilerin açık KBB sistemleri için de uygun olduğunu öngörmüşlerdir. Aynı modeller ile reaksiyon ürünü olan hidrojenklorür buharının kaplama hızı üzerine etkisi de incelenmiştir. Bu bağlamda kaplama hızının, hidrojenklorür konsantrasyonundaki düşüş ile lineer olarak orantılı olduğunu ortaya koymuşlardır.

Carlsson (1980-c), kombine akış modeli ile kapalı sistemde KBB yöntemi ile bor kaplama işleminde buhar kütle transferini açıklamışlardır. Akış modelinde kullanılan akı'lar kaplama reaksiyonu ve kısmi basınç gradyanının oluşturduğu difüzyon akıları tarafından uyarılmış Stefan akıları olarak kabul edilmiştir. Geliştirilen modelde kaplama hızı altlık yüzeyine doğru toplam bor akı'sı ile orantılı olarak kabul edilmiştir. Ek olarak, yüzey reaksiyon modelleri ve hız kontrollü çekirdeklenme modeli uygulamışlardır.

Carlsson (1980-d), kapalı sistemde KBB yöntemi ile bor kaplama hızını incelemiştir. Kaplama hızını belirlemek amacıyla birçok yöntem ana hatları ile belirtilmiştir. Kaplama prosesinin aktivasyon enerjisinin 100-1000 kJ/mol aralığında yer aldığı bulunmuştur. Aktivasyon enerjisinin 100 kJ/mol seviyesinde olduğu durumlarda kaplama hızı kısmen difüzyon kısmen de yüzey kinetiği tarafından kontrol edilmektedir. 121-218 kJ/mol arasındaki aktivasyon enerjisi aralığında kaplama prosesi eş zamanlı iki farklı yüzey kinetik mekanizması tarafından kısıtlanır. 218 kJ/mol değerinden daha yüksek aktivasyon enerjisi çekirdeklenmenin önemli bir hız sınırlayıcı adım tarafından gerçekleştiğini işaret eder. Aktivasyon enerjisinin 1000 kJ/mol seviyelerinde olduğu durumlarda kaplama prosesi çekirdeklenme tarafından kontrol edilir.

Guinn ve Middleman (1989), sürekli hareket halindeki filaman üzerine KBB yöntemi ile katı film kaplanma hızının tahminini sağlamak için bir model ortaya sunmuşlardır. Bu modelde; kinetik düzenin gaz fazını ve yüzey reaksiyonlarını kapsadığı durumlarda proses parametrelerinin manipülasyonu ile maksimum kaplama hızına ulaşılabilirdiğini görmüşlerdir. Çalışmalarını silan gazı ile silisyum doplanması örneği üzerinde açıklamışlar ve optimum uygulama koşullarının ve üretkenlik ve verimliliği nasıl hesaplanacağını göstermişlerdir.

Smith (1976), ticari bor/volfram fiberlerinin çekme mukavemetine kimyasal dağlamanın etkisini incelemiştir. Farklı çaplarda (100, 143 ve 203 μm) temin ettikleri fiberleri çapı 43 μm veya altına düşecek şekilde üç farklı dağlayıcı ile dağlamıştır.

Kullanmış olduğu dağlayıcılar; 2 birim nitrik asit 1 birim su karışımı, doymuş demir III klorür çözeltisi ve %20 potasyum hidroksit, %20 potasyum ferrisiyanür ve %60 su içeren karışımdır. Deneysel çalışmalar sonunda elde ettikleri veriler ışığında nitrik asit su karışımının en iyi dağlayıcı etkiyi gösterdiğini belirtmiştir. Dağlama işlemi ile ilgili olarak; dağlama sonunda azalan fiber çapı ile artan çekme mukavemeti değerleri elde etmişlerdir.

Dağlama sonrasında 203 µm çaplı fiberin mukavemetinde %75'e kadar düşüş kaydetmiştir. Ayrıca, 165 µm'dan daha düşük çaplardaki bor/volfram fiberlerin ortalama çekme mukavemetlerinin 4,83 GN/m² değerinden daha fazla ve katsayı değişiminin %5'ten daha az olduğu görülmüştür.

Fiber çapındaki düşüşle mekanik özelliklerin artmasına sebep olarak fiberlerin yüzeyindeki düzgün olmayan (non-uniform) kalıntı stres paterninin sebep olduğunu öne sürmüşlerdir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Yapılan kapsamlı literatür araştırması sonucunda görülmüştür ki; volfram çekirdekli bor fiber üretiminde kullanılan ve birbirine belli noktalarda benzeyen bir çok sistem mevcuttur. Bu temel esasları göz önünde bulundurarak; tamamen cam malzemeden, su soğutmalı civa kontaklı ve sürekli hareket halinde kaplamaya imkan tanıyan özgün bir deney sistemi tasarlanmış ve deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Bu bağlamda, hem laboratuvar ölçekli hem de endüstriyel boyutlu fiber üretim koşullarının simüle edilebildiği 2 farklı deney sistemi hazırlanmıştır. Bu iki deney sistemi esasen birbirinin aynı olmakla birlikte aralarındaki en büyük farklılık reaksiyonun gerçekleştiği ortamın uzunluğu ve buna bağlı olarak gaz akış hızlarıdır.

Laboratuvar ölçekli deney sistemi birbirinin aynı uzunlukta 2 reaktör ve bu reaktörleri birbiri ile ilişkilendirmek için 3 adet kontaklı, pilot ölçekli sistem ise farklı uzunluklarda ve 2 tanesi kaplama reaktörü olmak üzere toplam 3 adet reaktör ve 4 adet kontaklı oluşmaktadır.

Borkarbür kaplı bor fiberi üretimi, gerek laboratuvar ölçekli gerekse pilot ölçekli deney düzeneklerinin arkasına birer adet reaktör ve kontaklı ilavesi ile mümkün olmaktadır.

Üretilmesi planlanan bor fiber kullanılarak 87*165*3 mm ölçülerinde alüminyum matriksli bor fiber kompozit üretimi için üretim koşulları tasarlanmış ve gerekli hesaplamalar yapılmıştır. Bu bağlamda takviye malzemesi olarak 100 µm çaplı bor fiber ve matriks malzemesi olarak 40 – 200 µm kalınlıklı alüminyum plaka (folyo) seçilmiştir.

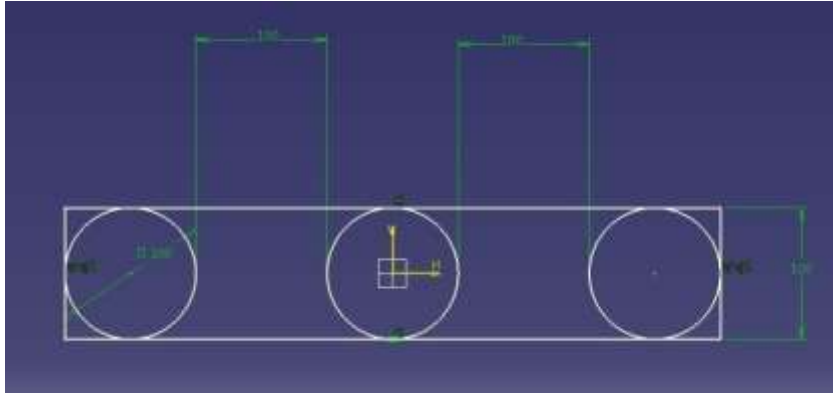
4.1 Kompozit Malzeme Tasarımı

Endüstriyel boyutlarda kompozit malzeme (hem metal matriksli hem de polimer matriksli olmak üzere) üretimi için yüksek miktarlarda fibere ihtiyaç duyulmaktadır. Dolayısıyla pekiştirici olarak tercih edilen fiberlerin üretiminin hızlı ve sürekli olması gerekmektedir.

Bu bağlamda, pekiştirici olarak tercih edilen bor fiber üretiminin sürekliliğini sağlamak amacıyla altlık malzemesinin kesintisiz bir şekilde hareket ettirilmesi ve reaksiyon gazlarının reaksiyon ortamına sürekli olarak gönderilmesi önemlidir.

ASTM D 3552 standardına uygun olarak metal matrisli kompozit malzemeler için çekme testi standartına uygun çekme numunesi hazırlayabilmek için 87*165*3 mm boyutlarında, hacimce %17 bor fiber içeren alüminyum matrisli kompozit malzeme üretimi için gerekli olan bor fiber ve alüminyum folyo hesaplanmış ve hesabın detayı aşağıda verilmiştir.

Kompozit malzemelerin bir dolu bir boş olacak şekilde yerleştirilmesi esas alınmış ve Şekil 4.1’de bu yapının şematik gösterimi verilmiştir.

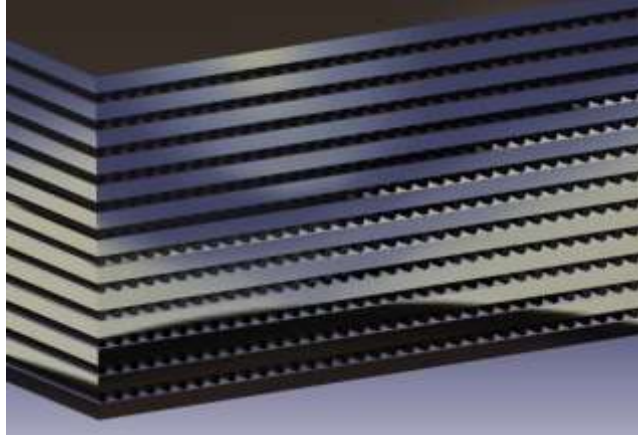


Şekil 4.1 : Bor fiber yerleşim planı.

Fiberlerin Şekil 4.1’de gösterildiği gibi birer boşluklu olacak şekilde dizildiği kabul edilerek, hacimce %17 bor fiber içerikli 3 mm kalınlığında kompozit malzemenin üretimi için her bir katmanın 87 mm uzunluğunda olması sebebi ile birer boşluklu yapıda her bir katmana toplam 435 adet bor fiberi yerleştirilmesi gerekmektedir. Her bir bor fiberinin hacmi 0,1256 mm³’dir.

A adet fiber katmanı olduğunu varsayarsak 0,1256*A lık hacim toplam hacim olan 7321,05 mm³’lük hacmin %17’sini oluşturur ve buradan hareketle A=12,98 yani yaklaşık olarak 13 katman olarak hesaplanır. Dolayısıyla 14 katman alüminyum plaka ile 13 katman bor fiber dizilimi gerekmektedir.

Kompozit malzemenin geri kalan %83’lük kısmı alüminyum olacağından uygulanması gereken her bir alüminyum folyonun kalınlığı 0,178 µm olarak bulunur. Fiberlerin ve alüminyum folyonun preslenmeden önceki hali Şekil 4.2’de gösterilmektedir.

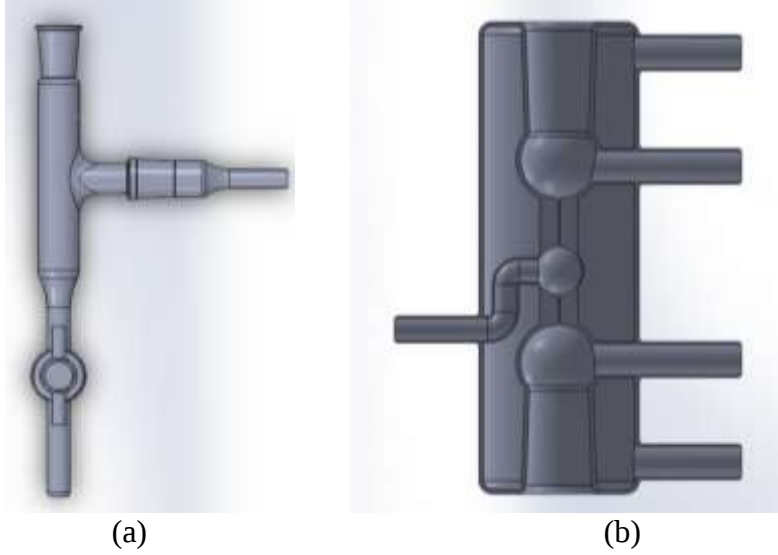


Şekil 4.2 : Alüminyum plaka ve bor fiber katmanlı yapı (Siyah: Bor fiberi, Gri : Alüminyum).

Kompozit malzeme içerisinde toplam 13 katman halinde ve her bir katmanda 435 sıra ve her birinin uzunluğu 165 mm olacak şekilde toplam 933.400 mm = 933,4 m uzunluğunda 100 µm çaplı bor fiberi gerekmektedir.

4.2 Laboratuvar Ölçekli Deney Sistemi Tasarımı

Laboratuvar ölçekli deney düzeneği, bor fiber üretim prosesinin mantığını anlamak ve proses koşulları hakkında bilgi sağlayabilmek bakımından önemlidir. Laboratuvar ölçekli deney düzeneğinde birbirinin aynı uzunlukta (30 cm) 2 adet reaktör kullanılmış olup ilk reaktörde tel çekme işlemi esnasında volfram filaman üzerine yapışan grafit emülsiyonu ve diğer safsızlıkların yüzeyden uzaklaştırılması için hidrojen ile redüksiyon, ikinci reaktörde ise volfram üzerine bor kaplama işlemi gerçekleştirilmektedir. Benzer mantıkla, endüstriyel boyutlu hücrede kullanılan reaktörlerden birincisi temizlik için diğer ikisi de bor kaplama için kullanılmaktadır. Deneylerde kullanılan ve reaktörleri birbirine bağlayan kontaklar ve kontaklardaki civayı rezerve eden parçaya ait kesit görünüm Şekil 4.1’de gösterilmektedir. Bu parçaların deney düzeneğindeki pozisyonunu gösteren fotoğraf da Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.3 : Civa kontakt (a) rezervuar ve bağlantı aparatı (b) kontakt genel görünümü.

KBB sisteminde kullanılan gazların tamamı yüksek safiyette olup, Azot (N_2), Argon (Ar), Helyum (He), Hidrojen (H_2) ve Bortriklorür (BCl_3) dür. N_2 , Ar ve He gazları, reaksiyon hücrelerini süpürmek için verildiği sırayla kullanılmaktadır. İlk reaktörde H_2 gazı tel yüzeyini temizlemek için, ikinci ve üçüncü reaktörlerde BCl_3 ve H_2 gaz karışımı da kaplama için kullanılmaktadır. Uygulanacak olan kaplamanın cinsine bağlı olarak farklı gazlar kullanılabilir (Örneğin; B_4C kaplamak için CH_4 , BN kaplamak için NH_3 , vb.).

Kontaklar iki parçadan oluşmaktadır. Ana kısım reaktör ile kontağın birleştiği ve içinden akış halindeki filamanın geçtiği ünite olup, bu parçada az miktarda civa bulunmaktadır. Kontakın diğer parçası civa deposu görevi yapmaktadır. Kontak içerisinden giriş kısmında 10-15 μm çaplı volfram filaman, çıkış kısmında da 70-150 μm çaplı bor fiberler geçmektedir. Dolayısıyla kontaklar içerisinde 250-300 μm çaplı delikler açılmıştır.



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.4 : Civa kontağının genel görünümü (a), civa kontakt, (b), civa rezervuar bölümü (c).

Her bir gaz kendisi için kalibre edilmiş akış ölçer kullanılarak farklı debilerde sisteme verilmektedir. Kullanılan standart akış ölçerler Şekil 4.5'te gösterilmiştir. Bortriklorür hariç diğer bütün gazlar için standart PE hortumlar (her bir gaz için uygun renkte; hidrojen için kırmızı, azot için yeşil, argon için mavi, helyum için kahverengi) ve hızlı ve sızdırmaz (quick coupling) gaz bağlantı elemanları kullanılmıştır. Bortriklorürün aşırı korozif özelliklerinden ötürü bu gazın iletimi teflon hortum ve özel teflon bağlantılar ile sağlanmıştır.



Şekil 4.5 : Standart akış ölçerler (sırasıyla soldan sağa: He, H₂, Ar, N₂, BCl₃).

KBB reaktörüne gaz girişi üst taraftan yapılmakta olup, alt taraftan reaksiyona girmeyen gazlar ve reaksiyon sonucu oluşan gazlar dışarı alınmaktadır. Reaksiyon hücresinden dışarı alınan gazlar tekli gaz yıkama şişesinden geçirildikten sonra kostik yüklü gaz yıkama kulesinde yıkanıp dışarıya verilmektedir. Gaz yıkama kulesinden herhangi bir zararlı ve/veya toksik gaz salınımı olmamaktadır. Bu işlem için kullanılan gaz yıkama kulesi Şekil 4.6’da gösterilmektedir.



Şekil 4.6 : Kostik çözeltili özel yapım gaz yıkama kulesi.

Volfram filaman, dışarıdan elektrik verilerek ısıtılır. Bu işlem civa içeren özel tasarım kontaklar vasıtasıyla sağlanır. Kontak içindeki civanın buharlaşmaması için kontaklar çift cidarlı olarak tasarlanmıştır. Bu kontakların bir diğer görevi de reaksiyon hücresinde bulunan gazların reaksiyon hücresinden dışarı çıkmasını önlemektir, yani sızdırmazlık sağlamaktır. Volfram filamanın ısıtılması esnasında dikkat edilen bir diğer husus da pozitif elektrotun negatif elektrottan daha düşük çapa uygulanması, yani reaksiyon girişinin (+) ile yüklenmesidir. Şekil 4.7’de laboratuvar ölçekli deney sistemi gösterilmektedir.



(a)



(b)

Şekil 4.7 : Laboratuvar ölçekli deney düzeneğinin (a) genel görünümü ve ısıtılmış filman, (b) alt bağlantı noktası ve ısıtılmış volfram filaman.

Kontak içinden geçen yaklaşık 1000-1250°C sıcaklığa ısıtılmış kızgın volfram telin kontak içindeki civayı buharlaştırmaması için kontaklar su ceketini ile soğutulmaktadır. Soğutma işlemi Polyscience marka (-30 ile 150°C arasında çalışabilen) soğutmalı su banyoları ile sağlanmaktadır.

Volfram filamanın ısıtılması 2000 volt, 2 amper (4 KVA) gönderebilen doğru akım güç kaynakları ile sağlanmaktadır. Her bir hücre için ayrı bir güç kaynağı kullanılmakta ve güç kaynaklarından elektrik iletimi özel yüksek gerilim kabloları ile sağlanmaktadır. Volfram altlığı ve bor fiberini ısıtmak için kullanılan doğru akım güç kaynakları Şekil 4.8’de gösterilmektedir.



Şekil 4.8 : Doğru akım güç kaynağı (2000 volt, 2 Amper).

Volfram filamanın sıcaklığı (ISR-LO 120) marka IR lazer pirometre ile akış halindeki tel üzerine odaklanarak ölçülmüş ve kayıt altında alınmıştır. Kaplama işlemi sonrasında elde edilen bor fiberinin makaraya alınması için tercih edilebilecek en küçük çap 25 – 30 cm’dir. 25 cm’den daha az bir çapa sarılmaya çalışılan fiberler yüzeylerinden çatlamaktadır. Üretilen fiberlerin toplanması için 30 cm çapında özel makaralar imal ettirilmiş ve hızı ayarlanabilir bir motora takılan kayış kasnak sistemi ile hareketlendirilmiştir. Bütün sistem, yalıtım sağlamak amacıyla ahşap yada derlin, teflon gibi polimer esaslı malzemeden imal edilmiştir. Bor fiberini makarada sarmaya yarayan düzenek Şekil 4.9’da gösterilmiştir.



Şekil 4.9 : Bor fiber makaraya sarma sistemi.

4.3 Endüstriyel/Pilot Ölçekli Deney Sistemi

Teorik olarak bor fiber üretiminde laboratuvar ölçekli ve pilot ölçekli sistem arasında herhangi bir fark yoktur. Her iki sistemde de hareket halindeki volfram filaman üzerine bortriklorür ve hidrojen gaz karışımı gönderilerek kaplama gerçekleştirilir. Daha önce de bahsedildiği gibi iki sistem arasındaki en büyük fark reaktörlerin boyutları ve buna bağlı olarak değişen gaz debileri ve üretim miktarlarındaki farklılıktır.

Endüstriyel boyutlu reaktörlerin bir araya getirilebilmesi için en az 5 metre tavan yüksekliği olan bir mekana ihtiyaç duyulmuştur ve “Hol” diye tabir edilen laboratuvar da deneyler gerçekleştirilmiştir.

Reaksiyon hücreleri ahşaptan yapılmış 4,8 metre uzunluğundaki stand tutma aralığı ayarlanabilir kısıkaçlar vasıtasıyla sabitlenmiştir. Reaksiyon kulesinin uzun olmasından ötürü yüksekliği 4,8 metre (yerden 2,8 metre yükseklikte bir platformu) olan merdiven mantığıyla işlev gören çelik konstrüksiyon kurulmuştur. 2,8 metre yüksekliğindeki platforma ve zemine soğutmalı su banyoları konulmuş ve kontaklar soğutulmuştur.

Laboratuvar ölçekli deney sisteminde kullanılan güç kaynakları ve aynı özelliğe sahip iletim kabloları burada da kullanılmıştır. Her bir gaz için kendi özelliğine uygun (renk, korozyon, vb.) iletim hattı kurulmuş ve bağlantı elemanları kullanılmıştır. Reaksiyon ürünü gazlar gaz yıkama kulesinden geçirilerek zararlı hiç bir bileşen içermeyen doğaya salınmıştır. Pilot ölçekli deney sistemi Şekil 4.10’da gösterilmiştir.

Pilot ölçekli deney sistemi; aslında bor fiber üretimi yapan bir işletmenin üretim hattının bir hücresidir. Birden çok deney düzeneğinin yan yana konulması ile bor fiber üretimi gerçekleştirilen bir tesis kurulabilir.



Şekil 4.10 : Pilot ölçekli KBB sistemi.

4.4 Bor Fiberin Karakterizasyonuna Yönelik Analizler

Deneysel çalışmanın en önemli adımı tasarlanan sistemde üretilen bor fiberi ve bor karbür kaplı bor fiberinin fiziksel özelliklerinin belirlenmesi aşamasıdır. Bu bağlamda bor fiberinin faz analizi, kimyasal bileşimi ve kristal yapısı belirlenmiş, ayrıca, fiber numunelerinden yüzey ve kesit alan görüntüleri alınmıştır.

4.4.1 Kimyasal bileşim ve kristal yapının belirlenmesi

Reaksiyon sıcaklığına, filaman akış hızı ve gaz debisine bağlı olarak üretilen bor fiberinin kimyasal yapısı farklılık göstermekte ve buna bağlı olarak da faz değişimleri gözlenmektedir. Kimyasal bileşimin tespiti için EDS ve yaş analiz yöntemleri tercih edilmiştir. Faz analizinde Raman Spektrometresi kullanılmıştır.

4.4.2 Bor fiberin görsel analizi

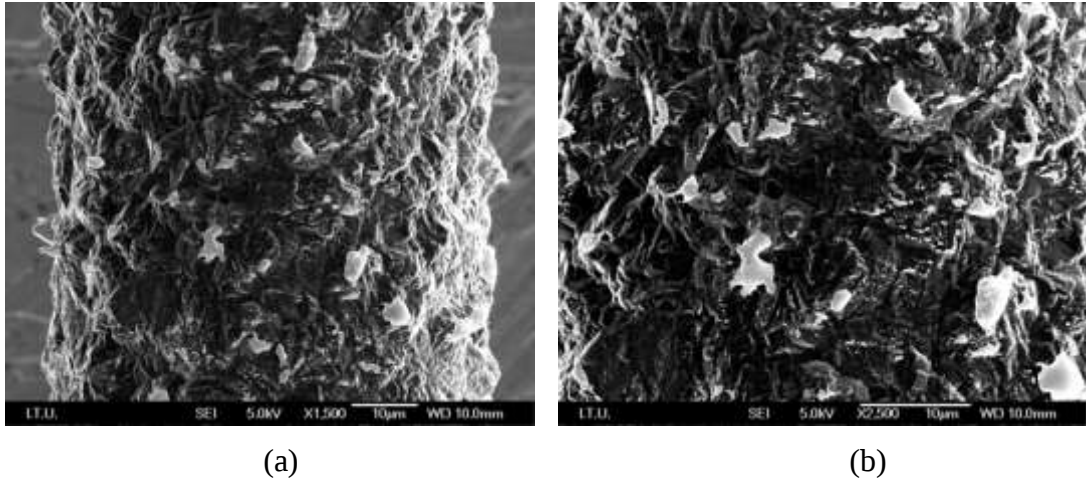
Bor fiberinin görsel analizi ile kaplama işlemi sonucunda bor'un yüzeye sürekli olarak kaplanıp kaplanmadığı, yüzey morfolojisi ve bor fiberin kesit görünümü incelenmiştir. Bu inceleme JEOL JSM 7000F cihazı ile farklı büyütme ölçekleri ile gerçekleştirilmiştir. Bu esnada EDS analizi ile özellikle kesit görüntüleri üzerinden ara kesitte oluşan yapının kimyasal analizi belirlenmeye çalışılmıştır.

Bunlara ek olarak çekilen SEM görüntüleri üzerinden bor fiberinin çapı hakkında bilgi sahibi olunmuştur.

5. SONUÇLAR

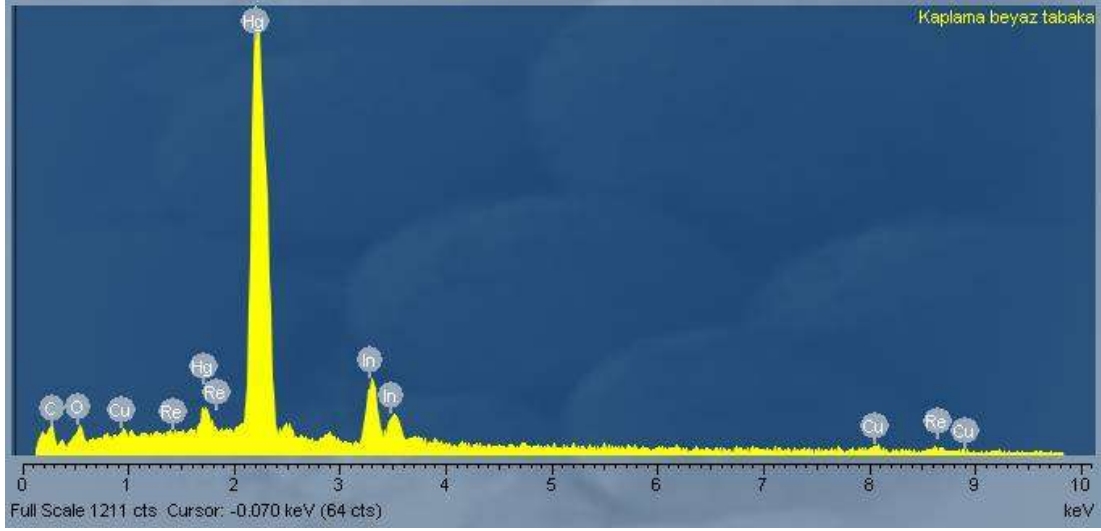
5.1 Civa Amalgamın Etkisi

Volfram telin ısıtılması ile tele akım verilmesi civa ve/veya civa amalgamı ile sağlanmaktadır. Literatürdeki verilere göre civa yerine civa amalgamı tercih edilebilmektedir. Deneysel çalışmalarda %12,5 indiyum içeren civa-indiyum ve saf civa denenmiştir. Civa amalgamının viskozitesi %12,5'dan daha az oranlarda yeterli olmamıştır. %12,5'luk oran vizkozite açısından yeterli olmakla birlikte hareket halindeki tele yapışma gerçekleşmektedir. Bor fiber yüzeyine yapışan civa amalgamı Şekil 5.1'de gösterilmiştir.



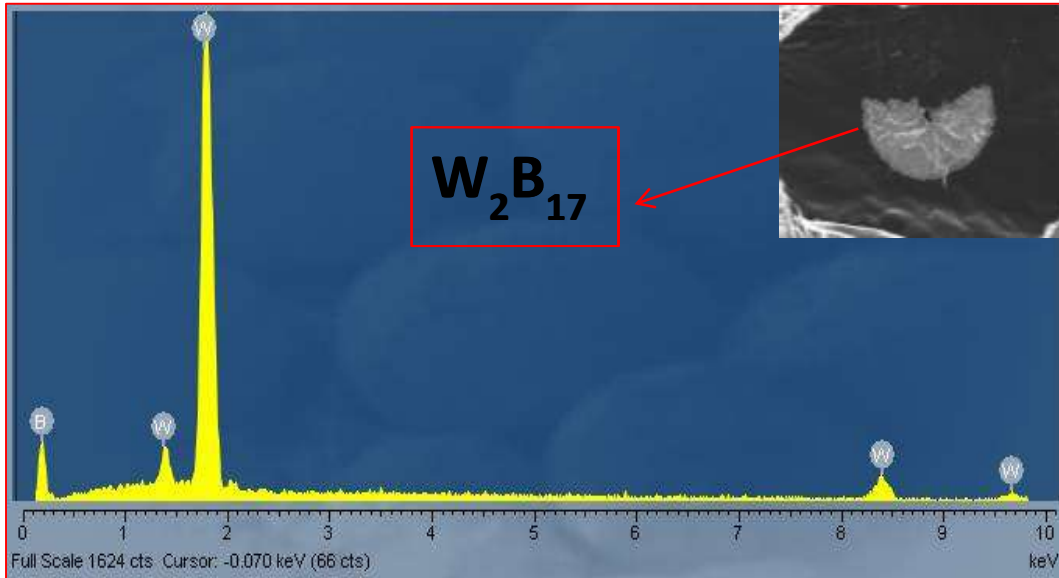
Şekil 5.1 : Bor fiber yüzey elektron mikroskobu görüntüsü (a) genel görünüm (b) genişletilmiş görünüm.

Şekil 5.1'de görülen açık renkli partiküller fiber yüzeyine yapışan amalgam olup buradan alınan EDS analiz sonuçları Şekil 5.2'de gösterilmektedir. EDS analizindeki C, O, Re ve Cu; amalgam içindeki indiyumun içindeki safsızlıklardan kaynaklanmaktadır.



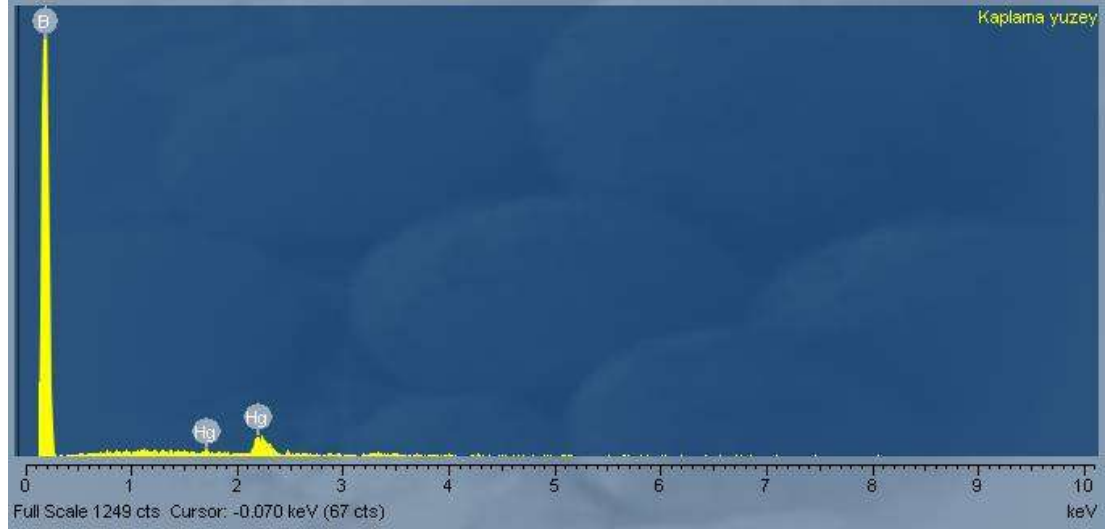
Şekil 5.2 : Bor fiber yüzeyine yapışan amalgamın EDS analizi.

Volfram ile bor, kaplama işlemi esnasında ara yüzeyde farklı volfram borürler oluştururlar. Bu volfram borürlerin oluşması ile bor altlık malzemesine daha güzel yapışmaktadır. Ara fazda oluşan volfram borürler ile ilgili olarak literatürde sıklıkla bunların WB veya W_2B_5 şeklinde olduğundan bahsedilmektedir. Ancak, gerçekleştirilen deneylerde elde edilen numunelerin volfram ile bor ara yüzeyinden alınan EDS analizine göre ara yüzeyde oluşan yapının W_2B_{17} olduğu tespit edilmiştir. Volfram bor ara yüzeyine ait EDS analizi sonucu Şekil 5.3'te gösterilmiştir.



Şekil 5.3 : Volfram ile bor arasında oluşan ara yüzeyin EDS analiz sonucu.

Yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılan volfram filamanının yüzeyine her zaman bir miktar kontak malzemesi yapışmaktadır. Bor kaplanmış yüzeyden alınan ve Şekil 5.4’de gösterilen EDS analiz sonucundan bu durum açıklıkla görülmektedir.

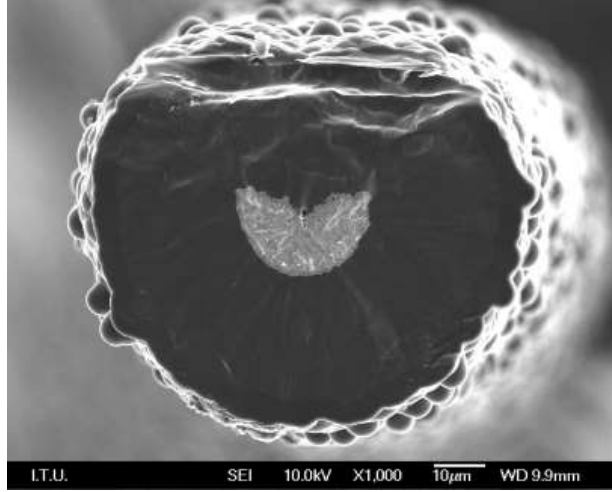


Şekil 5.4 : Bor fiberinin dış yüzeyinin EDS analiz sonucu.

5.2 Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi

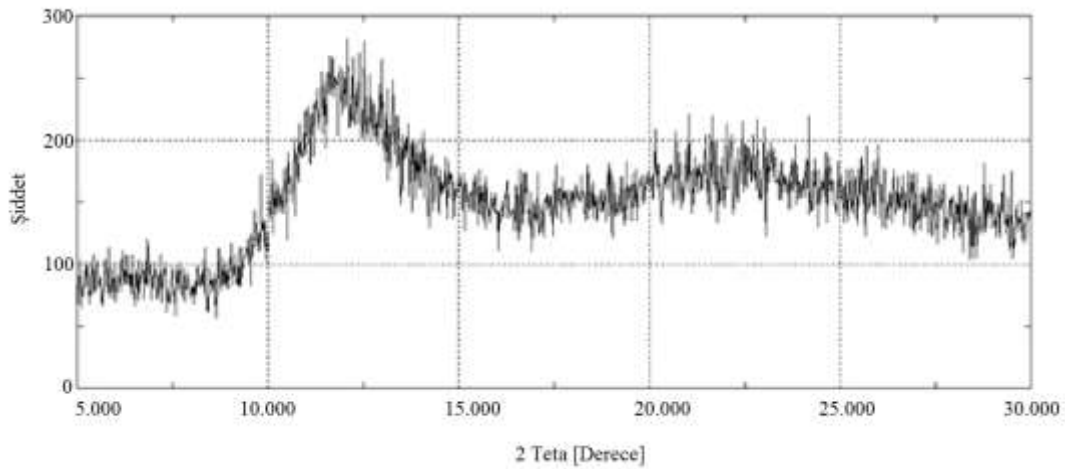
Hemen hemen diğer bütün proseslerde olduğu gibi kimyasal buhar biriktirme işleminde de reaksiyon sıcaklığı önem arz etmektedir. Reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak reaksiyon sonucu ortaya çıkan kimyasal yapı farklılık gösterebilmektedir. Reaksiyon sıcaklığının kimyasal yapıya etkisini incelemek amacıyla düşük sıcaklıkta ve yüksek sıcaklıkta farklı deneyler gerçekleştirilmiştir.

Sıcaklık arttıkça bor fiberin çekirdeğini oluşturan çok ince volfram filamanının şekli küreselden çıkmaktadır. Bu durum Şekil 5.5’te verilen SEM görüntüsünde açıkça görülmektedir. Sıcaklığın yükselmesi ile birlikte kısmi olarak belli noktalarda volframın ergime sıcaklığına yaklaşılabilmekte ve yuvarlak formdaki volfram filamanının şekli bozulabilmektedir.



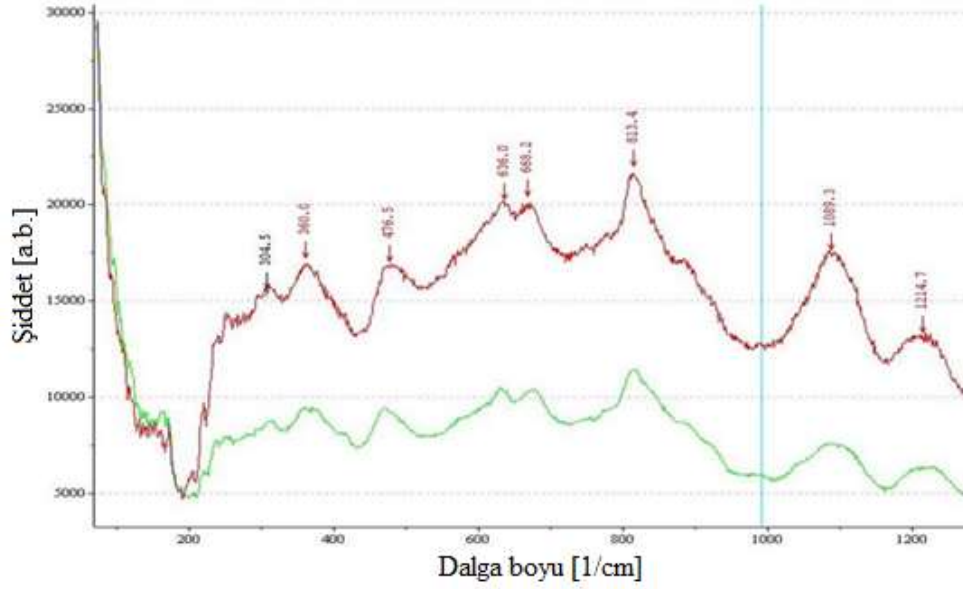
Şekil 5.5 : Bor fiberinin kesit görünümü ($T > 1200^{\circ}\text{C}$ – 1000x).

Düşük sıcaklıklarda ($T < 900^{\circ}\text{C}$) elde edilen fiberler küçük parçalar halinde ufalandıktan sonra XRD cihazında faz analizi yapılmış ve XRD analizi sonucu hiç bir pik elde edilememiştir. Bu durum, düşük sıcaklıklarda elde edilen yapının amorf yapıda olduğunu göstermektedir. Amorf yapıli bor fiberinin XRD paterni Şekil 5.6’da gösterilmiştir.



Şekil 5.6 : Amorf yapıli bor fiberinin XRD paterni.

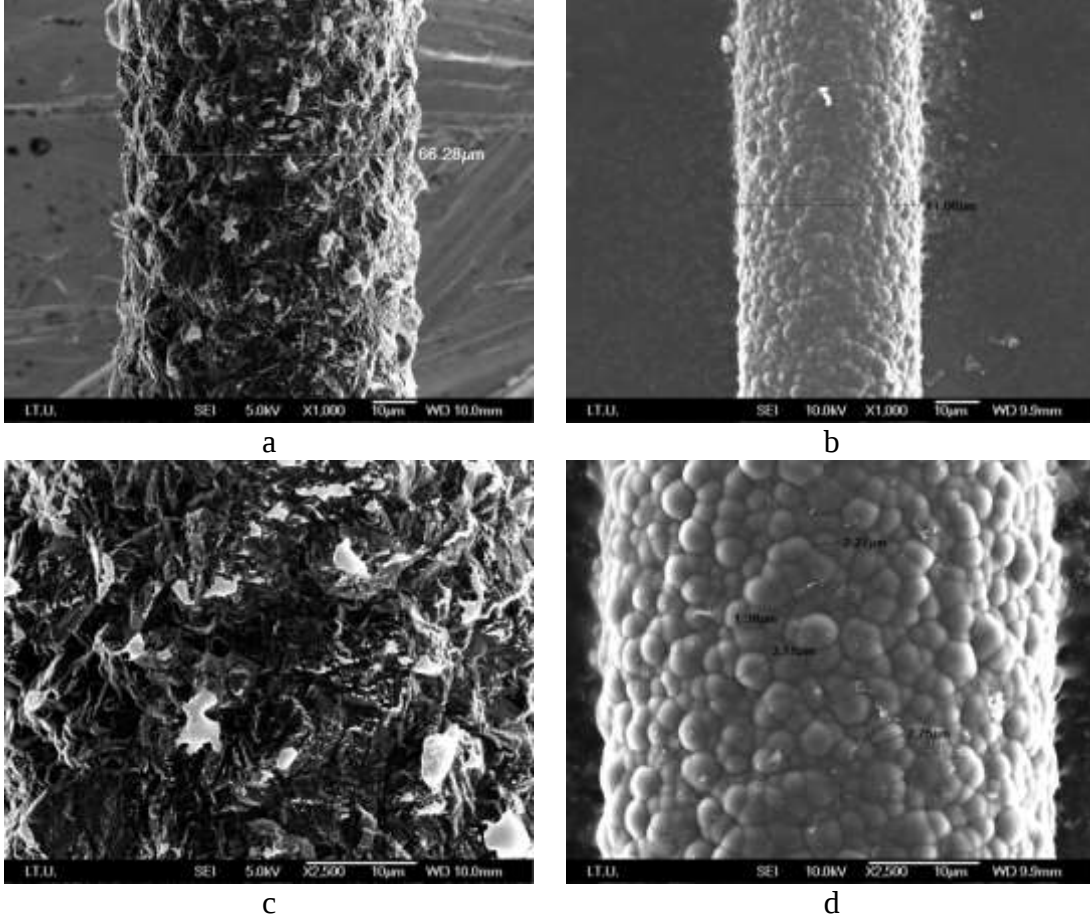
Yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylerde elde edilen bor fiberler mikro raman spektroskopisi ile analiz edilmiş ve tespit edilen kristal yapının α -rombohedral veya β -rombohedral olup olmadığı hakkında bilgi vermiştir. Kristalin yapıli bor fiberlerinin raman spektroskopisi sonuçları Şekil 5.7’de gösterilmiştir. Şekil 5.7’de gösterilen yapı β -rombohedral yapı ile birebir örtüşmektedir.



Şekil 5.7 : β -rombohedral yapılı bor fiberinin raman spektrumu.

Özetlenecek olursa; reaksiyon sıcaklığındaki artış, oluşan bor katmanının amorf yapıdan kristalin forma dönüşmesine sebep olmaktadır. $T < 900^\circ\text{C}$ sıcaklıkta oluşan bor tabakası amorf yapıda olmakta iken $T > 1000^\circ\text{C}$ sıcaklıkta kristalin yapıya dönüşmektedir. Kristalin yapı da kendi içinde α -rombohedral ve β -rombohedral olmak üzere ikiye ayrılmaktadır.

Amorf yapı ve kristalin yapı bor fiberinin yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri ile de farklılık net bir şekilde görülmektedir. Amorf yapı bor fiberinin yüzeyi dendritik yapı bir görünüm sergilerken kristalin yapı bor fiberi daha düzgün (smooth) ve genel anlamda homojen bir yapı göstermektedir. Amorf ve kristalin yapı bor fiberinin yüzeyinden alınan SEM görüntüleri farklı büyütmelerde karşılaştırmalı olarak Şekil 5.8’de verilmiştir.



Şekil 5.8 : Amorf ve kristalin bor fiberinin yüzey SEM görüntüleri
 (a) amorf – 1000x (b) kristalin – 1000x (c) amorf – 2500x
 (d) kristalin – 2500x.

Şekil 5.8 (d)'de görüldüğü üzere volfram yüzeyinde biriken kristalin yapıları bor tanecikleri neredeyse homojen bir dağılım göstermektedir (1 ile 4 μm tane boyutu aralığında).

5.3 Reaksiyon Gaz Bileşiminin Etkisi

Metal ve polimer matrisli kompozit malzemeler için önemli bir bileşen olan bor fiberin üretimindeki en kritik nokta gaz bileşiminin ayarlanmasıdır. Reaksiyona giren gazların bileşimine bağlı olarak farklı kimyasal fazlar sağlanabilmektedir. Bor tabakasının yapısı sonuç ürünün istenen mekanik ve fiziksel özellikleri sağlanmasında önemli bir rol oynamaktadır

Literatürde verilen değerler göz önünde tutulduğunda bor fiber üretiminde kullanılan gaz karışımı BCl₃/H₂ oranı 1/1 ile 1/30 arasında değişen oranlarda tanımlanmıştır. Bu çok geniş aralıktan daha dar ve uygulanması kolay olan ve deneylerde kullanılan gaz bileşimleri Çizelge 5.1’de verilmektedir.

Çizelge 5.1 : Gaz bileşimine bağlı olarak kristal yapıdaki değişim.

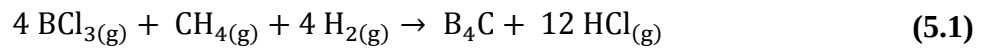
BCl ₃ / H ₂ oranı	Kristal Yapı
½	β-rombohedral
¼	β-rombohedral
1/1	α-rombohedral

Artan hidrojen miktarı ile oluşan bor’un kristal yapısında bir değişiklik görülmemektedir. Ancak artan hidrojen miktarı ile bortriklorürün efektif kullanımı artmaktadır. Azalan BCl₃/H₂ oranı ile oluşan bor’un kristal yapısında α-rombohedral yapıdan β-rombohedral yapıya doğru bir geçiş görülmektedir

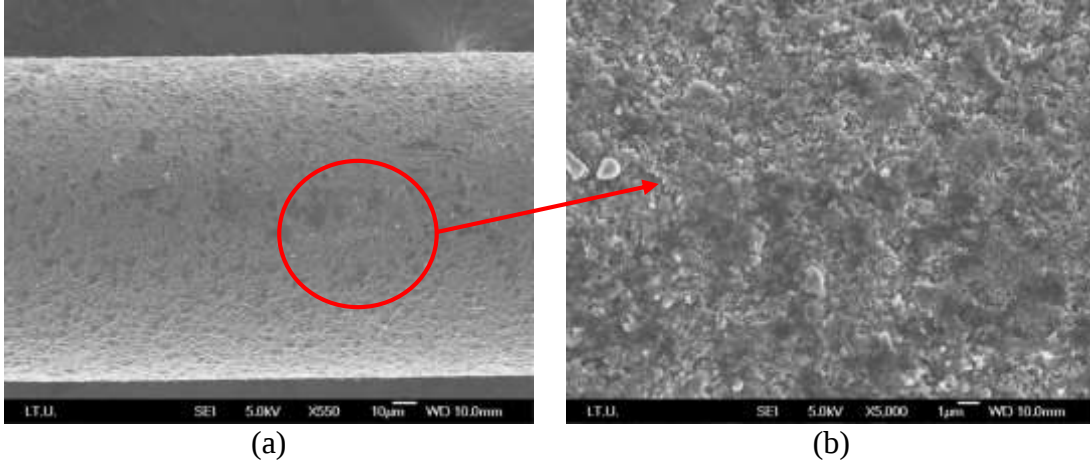
5.4 Bor Karbür Kaplı Bor Fiber Üretim Deneyleri

Metal matriksin (özellikle Titanyum) bor fiberi ile pekiştirilebilmesi için gereken en önemli kriter matriks malzemesi ile pekiştirici fiber malzemenin birbirini ıslatıp ıslatmamasıdır. Bor fiberi, alüminyum yeterli seviyede ıslatabildiği için alüminyum matriksli fiberlerde tercih edilir. Matriks malzemesinin titanyum olarak seçilmesi durumunda bor fiberi titanyumu ıslatmaz. Fiberin titanyumu ıslatabilmesi için üzerinin bor karbür ile kaplanması gerekmektedir.

Bor fiberinin bor karbür ile kaplanması ile volframın bor ile kaplanması arasında teorik olarak hiçbir fark yoktur. CH₄ gazının (5.1) reaksiyonu uyarınca hidrojen ile redüklenmesi sonucu sıcak bor yüzeyine bor karbür kaplanır.

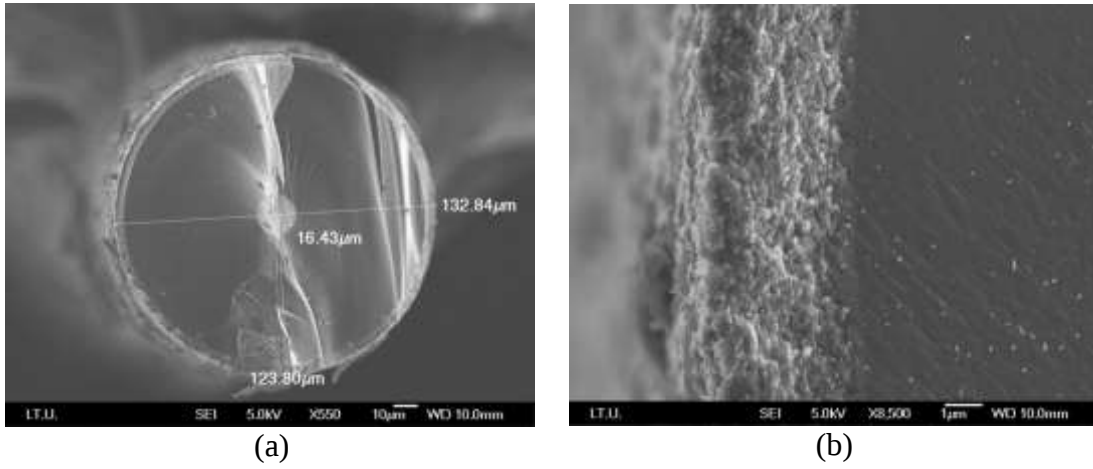


Genel olarak 100-120 mikron çaplı bor fiberi üzerine maksimum 10 mikron çapında (5 mikron et kalınlığında) bor karbür kaplanır. Çok fazla kalın bir tabaka istenmemesinin sebebi sadece yeterli ıslatma açısının yakalanmasıdır. Bor üzerine bor karbür kaplanan fiberin yüzey SEM görüntüsü Şekil 5.9’da gösterilmiştir.



Şekil 5.9 : Bor üzerine bor karbür kaplı fiberinin yüzey görünümü, (a) Yüzeyin detay görünümü (b).

Bor üzerine bor karbür kaplanması durumunda Şekil 5.9 (b)'de gösterildiği gibi çok kompakt bir yapı oluşur. Bor karbür fiberi kesitinin SEM görüntüsü Şekil 5.10'da gösterilmiştir.



Şekil 5.10 : Borkarbür kaplı bor fiberin (a) kesit görüntüsü, (b) bor karbür tabakasının detay görüntüsü.

KAYNAKLAR

- Adler, R. P. I. ve Hammond, M. L.** (1969). Macrostructural Integrity of Vapor-Deposited Boron and Silicon Carbide Filament, *Applied Physics Letters*, 14 (11), 354-361.
- Atasoy, A.** (2011). Bor Karbür Üretiminde Metalik Alüminyum Toz İlavesinin Etkisi, 555-558, 6th *International Advanced Technologies Symposium* (IATS'11), Elazığ, Turkey, 16-18 Mayıs.
- Bhardwaj, J. ve Krawitz, A. D.** (1983). The Structure of Boron in Boron Fibers, *Journal of Materials Science*, 18, 2639-2649.
- BOC.** (1996). Material Safety Data Sheet.
- Bozkurt, D.** (2007). *Bor Karbür Orijinli Bor Triklorür Gazından IR Lazer ile Sürekli Akış Altında Fosgen Giderilmesi*, (yüksek lisans tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Burmingham, N. W. ve Rumpel, W. F.** (1967). Properties of Boron Fibers and Composites, *Polymer Engineering and Science*, 124-127.
- Carlsson, J.** (1979). Review: Techniques for the Preparation of Boron Fibres, *Journal of Materials Science*, 14, 255-264.
- Carlsson, J.** (1980). Factors Influencing the Morphologies of Boron Deposited by Chemical Vapour Deposition, *Journal of Less-Common Metals*, 70, 77-96.
- Carlsson, J.** (1980-a). The Relationship Between Deposition Rate and Supersaturation in the Chemical Vapour Deposition of Boron, *Journal of Less-Common Metals*, 70, 97-106.
- Carlsson, J.** (1980-b). Deposition Rate and Rate-Limiting Steps in Chemical Vapour Deposition of Boron in a Closed System, *Journal of Less-Common Metals*, 71, 1-14.
- Carlsson, J.** (1980-c). Models for Interpreting Deposition Rate Data From a Closed Chemical Vapour Deposition System, *Journal of Less-Common Metals*, 71, 15-32.
- Carlsson, J.** (1980-d). The Maximum Deposition Rate and the Influence of Hydrogen Chloride on the Deposition Rate in the Chemical Vapour Deposition of Boron in a Closed System, *Journal of Less-Common Metals*, 71, 69-76.

- Carlton, H. E., Oxley, J. H., Hall, E. H., Blocher, J. M.** (1970). Kinetics of the Hydrogen Reduction of Boron Trichloride to Boron In *Chemical Vapor Deposition Second International Conference*, 209-225, Eds. Blocher, J. M., and Whithers, J. C., Electrochemical Society, Inc, Newyork.
- Chawla, K. K.** (1983). Composite Materials: Some Recent Developments, *Journal of Metals*, 82-87.
- Chester, R.** (2002). Materials Selection and Engineering in Advances In the Bonded Composite Repair of Metallic Aircraft Structure Volume 1, 19-40, Eds. Baker, A. A., Rose, L. R. F. and Jones, R., Elsevier.
- Choy, K. L.** (2003). Chemical Vapour Deposition of Coatings, *Progress in Materials Science*, 48, 57-170.
- Chung, D. D. L.** (1994). Carbon Fiber Composites, Newto, USA: Butterworth-Heinemann.
- Combescrue, C., Armas, B., Alnot, M., Weber, B.** (1981). Kinetic Study of Boron Tribromide Prolysis at Low Pressure, *Journal of Electrochemical Society*, 128 (2), 358-361.
- Creighton, J. R. ve Ho, P.** (2001). Introduction to Chemical Vapor Deposition (CVD), ASM International. Alındığı tarih: 11.05.2011, adres: <http://www.asminternational.org/content/ASM/StoreFiles/ACFAA6E.pdf>
- Darsavelidze, G. SH., Tsagareishvili, G. V., Kuteliya, E. R., Zhigach, A. F., Tsirlin, A. M., Schetilina, E. A.** (1981). The Influence of Heat Treatment on the Structure of Boron Filaments, *Journal of Less-Common Metals*, 82, 89-93.
- Donaldson, J. G., Stephenson, J. B., Cochran, A. A.** (1973/74). Boron and Boron Carbide by Vapor Deposition, *Electrodeposition and Surface Treatment*, 2, 149-163.
- Downie, N. A.** (1997). Industrial Gases, 134-135, New York, NY: Chapman & Hall.
- Duman, İ.** (2003). Bor Madenleri ve Stratejik Önemi, *Metal Dünyası*, 212, 57-64.
- Durmazuçar, H. H. ve Gündüz, G.** (2000). Boron Coating on Boron Nitride Coated Nuclear Fuels by Chemical Vapor Deposition, *Journal of Nuclear Materials*, 282, 239-244.
- Erol, M.** (2007-2008). *Ankara Üniversitesi KYM345 2007-2008 Ders Notları* Alındığı tarih: 11.11.2010, adres: <http://chem.eng.ankara.edu.tr/345/345not.pdf>

- Gillespie, J. S.** (1966). Crystallization of Massive Amorphous Boron, *Journal of the American Chemical Society*, 88 (11), 2423-2425.
- Gordon, J. E.** (1988). The New Science for Strong Materials or Why you don't fall through the floor, 190-201, New Jersey, NJ: Princeton University Press.
- Gruber, P. E.** (1970). On the Kinetics of Chemical Vapor Deposition in *Chemical Vapor Deposition Second International Conference*, 25-36, Eds. Blocher, J. M., and Whithers, J. C., Newyork, NY: Electrochemical Society Inc.
- Guinn, K. ve Middleman, S.** (1989). Continuous Filament Coating by Chemical Vapor Deposition - 1.The well mixed reactor, *Journal of Crystal Growth*, 96, 589-595.
- Güzel, G.** (2006). *Lityum ve Borca Zengin Bazı Kimyasal Bileşiklerin Sentezi ve Yapısal Özelliklerinin XRD ile İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Habashi, F.** (1997). Handbook of Extractive Metallurgy, 1985-2026, Weinheim, Germany, Wiley-VCH.
- Hauptfear, E. A. ve Schmidt, L. D.** (1994). Kinetics of Boron Deposition from $\text{BBr}_3 + \text{H}_2$, *Chemical Engineering Science*, 49 (15), 2467-2481.
- Hough, R. L.** (1969). Wire coated with boron nitride and boron, *United States Patent*, No.: 3451840 tarih: 24.06.1969
- Hurd, D. T.** (1948). The Synthesis of Boron Trichloride, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 746.
- Ibrahim, I. A., Mohamed, F. A., Lavernia, E. J.** (1991). Particulate reinforced metal matrix composites – a review, *Journal of Materials Science*, 26, 1137-1156.
- Itoh, H., Matsudaira, T., Naka, S., Hamamoto, H, Obayashi, M.** (1987). Formation process of tungsten borides by solid state reaction between tungsten and amorphous boron, *Journal of Materials Science*, 22, 2811-2815.
- Jansson, U., Boman, M., Carlsson, J.** (1989). Kinetics and Mechanism in CVD of Boron, *Journal of Crystal Growth*, 94, 171-181.
- Jenkinson, J. P. ve Pollard, R.** (1984). Thermal Diffusion Effects in Chemical Vapor Deposition Reactors, *Journal of Electrochemical Society*, 131 (12), 2911-2917.
- Jones, R. M.** (1999). Mechanics of Composite Materials (2nd ed.), Philadelphia, PA: Taylor & Francis.

- Kalafatoğlu, İ. E. ve Örs, S. N.** (2003). 21. Yüzyılda Bor Teknolojileri ve Uygulamaları, *BAÜ Fen Bil. Enst. Derg.*, 5 (1), 59-69.
- Kamimura, K., Ohkubo, M., Shinomiya, T., Nakao, M., Onuma, Y.** (1997). Preparation and Properties of Boron Thin Films, *Journal of Solid State Chemistry*, 133, 100-103.
- Kerr-McGee.** (1997). Material Safety Data Sheet.
- Kim, Y. G. ve Dowben, P. A.** (1989). Chemical Vapor Deposition of Boron and Boron Nitride from Decaborane, *J. Vac. Sci. Technol. A* 7, 4, 2796-2799.
- Kim, J. K. ve Mai, Y. W.** (1998). Engineered Interfaces In *Fiber Reinforced Composites*, Elsevier.
- Kirk-Othmer.** (1978). *Encyclopedia of Chemical Technology* Third Edition Volume 4, Edts. Mark, H. F., Othmer, D. F., Overberger, C. G., Seaborg, G. T., 62-201, Wiley-Interscience Publication, Newyork, USA.
- Kempster, A.** (1998). *Recent Developments in Chemical Vapour Deposition*. Alındığı tarih: 08.09.2010, adres: http://www.btinternet.com/~cotechnology/surfaceweb/swebjournalspage_files/kempster.htm (8.9.2012)
- Kunt, A. I.** (2007). *Volfram Filamanlarının Elektrolitik Olarak Temizlenmesi ve Çap Redüksiyonu İçin Sürekli Elektroliz Sisteminin Geliştirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kowbel, W., Kropachev, A., Withers, J. C., Vaughn, W. L., Thibeault, S. A.** (2005). Novel Boron Fiber Composites for Radiation Shielding, 718-723, *Aerospace, 2005 IEEE Conference*, 5-12 March 2005.
- Koyuncu, U.** (2009). *Bazı Metal Borürlerin Sentezi*, Yüksek Lisans Tezi, Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Layden, G. K.** (1973). Fracture Behavior of Boron Filaments, *Journal of Materials Science*, 8, 1581-1589.
- Lassner, E. ve Schubert W.D.** (1999). *Tungsten—Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds*, New York, NY: Plenum Publishers.
- Lynds, L. ve Bass, D.** (1964). Thermodynamic Properties of Dichloroborane, *Inorganic Chemistry*, 3 (8), 1147-1149.
- van Maaren, A. C., Schob, O., Westerveld, W.** (1975). Boron Filament: A Light, Stiff and Strong Material, *Philips Technical Review*, 35 (5), 125-136.

- Michaelidis, M. ve Pollard, R.** (1984). Analysis of Chemical Vapor Deposition of Boron, *Journal of Electrochemical Society*, 131 (14), 860-868.
- Mierzejewska, S. ve Niemyski, T.** (1966). Vapour Growth of Boron Crystals, *Journal of Less-Common Metals*, 10, 33-37.
- Miracle, D. B. ve Donaldson, S. L.** (2001). ASM Handbook, Composites, 21, ASM International.
- Miracle, D. B. ve Donaldson, S. L.**, Introduction to Composites. Alındığı tarih: 15.09.2012, adres:
http://www.compositecarbonfiberprop.com/carbon_fiber.pdf
- Murib, J. H., Horvitz, D., Bonecutter, C. A.** (1965). Hydrogenation of Boron Trichloride to Dichloroborane, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 4 (4), 273-280.
- Nakamura, K.** (1984). Preparation and Properties of Amorphous Boron Films Deposited by Pyrolysis of Decaborane in the Molecular Flow Region, *Journal of the Electrochemical Society*, 131 (11), 2691-2697.
- National Research Council Staff.** (1992). High-Performance Synthetic Fibers for Composites, NMAB-458, 10-94, National Academy Press, Washington.
- NASA.** (1981). Protective Face Mask. Alındığı tarih: 05.08.2012, adres:
http://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/20030004994_200300408.pdf
- Niemyski, T. ve Olempska, Z.** (1962). The Preperation of Pure Boron for Semiconductor Investigations, *J. Less-Common Metals*, 4, 235-243.
- Niu, M. C.** (1992). Composite Airframe Structures, Practical Design Information and Data, Hong Kong: Conmilit Pres Ltd.
- Oyaidzu, M., Yoshikawa, A., Kodama, H., Oya, Y., Sagara, A., Noda, N., Okuno, K.** (2005). Preparation of Pure Boron Coating Film and Its Characterization by XPS and TDS, *Applied Surface Science*, 244, 240-243.
- Özcömert, M.** (2005). İstanbul Ticaret Odası (İTO) İleri Malzeme Teknolojileri Sektör Raporu.
- Özkol, E.** (2008). *Production of Boron Nitride*, (yüksek lisans tezi), Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Palucka, T., Bensaude-Vincent, B.** (2012). *Composites Overview*. Alındığı tarih: 14.04.2012, adres:
http://authors.library.caltech.edu/5456/1/hrst.mit.edu/hrs/materials/public/composites/Composites_Overview.htm

- Peshev, P., Bliznakov, G., Niemsyki, T.** (1967). On the Preparation of Crystalline Aluminium Borides by a Vapour Deposition Process, *Journal of Less Common Metals*, 12, 405-410.
- Pierson O. Hugh.** (1999). Handbook of Chemical Vapor Deposition Principles, Technology and Applications, New Jersey, NJ: Noyes Publications.
- Pierson, H. O. ve Mullendore, A. W.** (1979). Boron Coatings on Graphite for Fusion Reactor Applications, *Thin Solid Films*, 63, 257-261.
- Reinhart, T. J.** (1998). Overview of Composite Materials In *Handbook of Composites (2nd ed.)*, Ed. Peters, S. T., London, UK: Chapman-Hall.
- Ricceri, R. ve Matteazzi, P.** (2004). A fast and low-cost room temperature process for TiB₂ formation by mechanosynthesis, *Materials Science and Engineering:A*, 379, 341-346.
- Rockwood, S. D. ve Hudson, J. W.** (1975). Laser Driven Synthesis of BHCl₂ from BCl₃ and H₂, *Chemical Physics Letters*, 34 (3), 542-543.
- Sax, N. I.** (1951). Handbook of Dangerous Materials, 52-54, New York, USA: Reinhold Publishing Corporation.
- Scholtz, J. H. ve Hlavacek, V.** (1990). CVD Reactors for the Coating of Fibrous Substrates Modeling and Numerical Simulation, *J. Electrochem. Soc.*, 137 (11), 3459-3469.
- Scholtz, J. H., Gatica, J. E., Viljoen, H. J., Revankar, V., Hlavacek, V.** (1990). CVD Reactors for the Synthesis of Inorganic Fibers. Modelling and Experimental Evaluation, *Chemical Engineering Science*, 45 (8), 2543-2550.
- Scholtz, J. H., Gatica, J. E., Viljoen, H. J., Hlavacek, V.** (1991). Coating of fibrous substrates by CVD; analysis of the fiber evolution, *Journal of Crystal Growth*, 108, 190-202.
- Schoenberg, T.** (1987). Boron and Silicon Carbide Fibers In *Engineered Materials Handbook, Volume 1 Composites*, 58-59, Ohio, USA: ASM International.
- Schwartz, M. M.** (1997). Composite Materials, Volume I: Properties, Nondestructive Testing, and Repair, 18-39, New Jersey, NJ: Prentice Hall.
- Sekine, T., Nakanishi, N., Kato, E.** (1989). Kinetics of Chemical Vapor Deposition of Boron Thin Film on Tungsten Substrate, *J. Japan Inst. Metals*, Vol. 53, No. 7, 698-703.
- Sezgi, N. A., Doğu, T., Özbelge, H. Ö.** (1997). BHCl₂ Formation During Chemical Vapor Deposition of Boron in a Dual Impinging Jet Reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 5537-5540.

- Sezgi, N. A., Doğu, T., Özbelge, H. Ö.** (1999). Mechanism of CVD of Boron by Hydrogen Reduction of BCl_3 in a Dual Impinging – Jet Reactor, *Chemical Engineering Science*, 54, 3297-3304.
- Sezgi, N. A., Ersoy, A., Doğu, T., Özbelge, H. Ö.** (2001). CVD of Boron and Dichloroborane Formation in a Hot-Wire Fiber Growth Reactor, *Chemical Engineering and Processing*, 40, 525-530.
- Sittig, M.** (1980). Carbon and Graphite Fibers: Manufacture and Applications, 1-26, New Jersey, NJ: Noyes.
- Smith, E. H.** (1998). Mechanical Engineers Reference Book, Elsevier Butterworth-Heinemann.
- Smith, R. J.** (1976). Changes in Boron Fiber Strength Due to Surface Removal by Chemical Etching, *Nasa Technical Note*, NASA TN D-8219.
- Srivatsan, T. S., Ibrahim, I. A., Mohamed, F. A., Lavernia, E. J.** (1991). Processing Techniques for Particulate-Reinforced Metal Aluminium Matrix Composites, *Journal of Materials Science*, 26 (22), 5965-5978.
- Stern, D. R. ve Lynds, L.** (1958). High-Purity Crystalline Boron, *Journal of the Electrochemical Society*, 105 (11), 676-682.
- Sugaya, T., Takeuchi, Y., Watanabe, O.** (1973). Morphology of Tetragonal Boron Filaments, *Pyhs. Stat. Solid (A)*, 15, K5-K6.
- Sümer, G.** (2004). Bor Bileşikleri, *II. Uluslararası Bor Sempozyumu*, Eskişehir, Türkiye, 23-25 Eylül.
- Szabo, V. ve Tobias, C. W.** (1949). X-Ray Powder Patterns of Boron Coated Mo and W Filaments, *Journal of the American Ceramic Society*, 71 (5), 1882-1883.
- Thorpe, J. F. ve Whiteley, M. A.** (1965). Boron In Thorpe's Dictionary of Applied Chemistry (4th ed., vol. 2, pp.34-53) New York, NY: Longman's.
- TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası.** (2003). Bor Raporu. Alındığı tarih: 05.05.2011, adres: http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/6358599b7afb250_ek.pdf?tipi=5&turu=R&sube=0
- Totten, G. E., Funatani, K., Xie, L.** (2004). Handbook of Metallurgical Process Design, pp. 800-812, Newyork: Marcel Dekker.
- United Aircraft Corporation.** (1967). Improvements in and relating to composite boron filaments, *United Kingdom Patent*, No: 1214352 tarih: 24.02.1967.

- United Aircraft Corporation.** (1970). Improvements in and relating to an apparatus and a method for producing boron-coated filaments, *United Kingdom Patent*, No: 1177854 tarih: 14.01.1970.
- U. S. Department of Defense Staff.** (1999). The Composite Materials Handbook – MIL 17, *Volume 3 Materials Usage, Design, and Analysis*, Pennsylvania, PA: Technomic Publishing Company, Inc.
- Uzun, H. A.** (2002). *Borlama ile Yüzeyleri Sertleştirilen Çeliklerin Aşınma ve Korozyona Karşı Dayanımları*, (yüksek lisans tezi), Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Vandenbulcke, L. ve Vuillard, G.** (1976). Chemical Vapor Deposition of Amorphous Boron on Massive Substrates, *J. Electrochemical Society*, **123** (2), 278-285.
- Vega-Boggio, J., Vingsbo, O., Carlsson, J.** (1977). The Initial Stages of Growth and the Origin of Proximate Voids in Boron Fibers, *Journal of Materials Science*, **12**, 1750-1758.
- Vega-Boggio, J. ve Vingsbo, O.** (1977). Radial Cracks in Boron Fibers, *Journal of Materials Science*, **12**, 2519-2524.
- Vinson, J. R. ve Chou, T.W.** (1975). Composite Materials and Their Use in Structures, pp. 34-95, New York, NY: John Wiley & Sons.
- Vlasse, M., Naslain, R., Kasper, J. S., Ploog, K.** (1979). The Crystal Structure of Tetragonal Boron, *Journal of the Less-Common Metals*, **67**, 1-6.
- Wallenberger, F. T. ve Nordine, P. C.** (1992). Strong, Small Diameter Boron Fibers by LCVD, *Materials Letters*, **14**, 198-202.
- Ward, T. J.** (1969). Density, Viscosity, and Thermal Conductivity of Liquid Boron Trichloride, *Journal of Chemical and Engineering Data*, **14** (2), 167-168.
- Watchman, J. B. ve Haber, R. A.** (1986). New Technologies in the CPI - Ceramic Films and Coatings, *Chemical Engineering Progress*, January 1986, 39-46.
- Wawner, F. E. ve Eason, J. W.** (1986). Interfacial Void Formation in Boron Filaments, *Journal of Materials Science*, **21**, 687-691.
- Weil, W. M.** (1968). Deposition of boron on metal filaments, *United Kingdom Patent*, No: 1108659 tarih: 03.04.1968.

EKLER

EK A : Alüminyum Matriksli Bor Fiber Kompozit Malzeme Üretim Proses Tasarımı

EK B : Kompozit Malzeme Üretimi için Fırın ve Ekipmanları Tasarımı

EK A: Bor Fiber Takviyeli Kompozit Malzeme Tasarımı

Bor fiberi takviyeli alüminyum matriksli kompozit malzemelerin üretimi için kullanılacak olan işlem parametreleri çeşitli kaynaklarda farklı değerlerde verilmektedir. Tüm veriler göz önünde bulundurulduğunda genel olarak işlem parametreleri şu şekilde sıralanabilir:

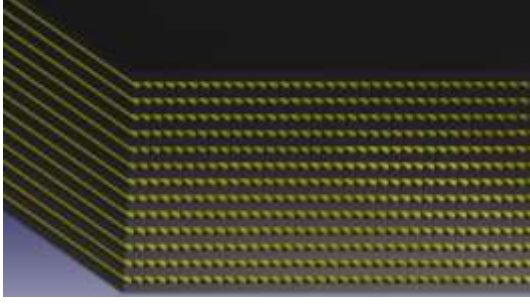
- Hacimce fiber yüzdesi : %10-60
- Sıcaklık : 480-550°C
- Presleme süresi : 10 dakika ile 1 saat arasında
- Pres kuvveti 14-69 Mpa
- Vakum miktarı 10^{-2} - 10^{-5} torr.

Matriks malzemesi olarak kullanılabilecek olan alaşımlar 1100, 3003, 2024, 5052, 5456, 6061, 7039, 7075 ve 7178 olarak belirtilmekte olup üretilebilecek parça boyutları da 305 x 610 mm ve 760 x 9200 mm olarak belirtilmektedir.

Yukarıdaki veriler göz önüne alınarak gerçekleştirilen tasarımda 80 ton (yaklaşık 35 MPa) basınç uygulayabilecek, 87*165*3 mm boyutlarında bir parça üretilebilecektir.

İşlem sıcaklıklarını belirlemek amacıyla sıcaklık kontrol ekipmanları sisteme entegre edilmiş ve ilk parçanın üretimi için belirlenen işlem parametreleri 525°C, 32 MPa, 10^{-3} torr vakum ve presleme süresi 10 dakika şeklinde belirlenmiş olup üretimi yapılacak olan kompozit malzeme hacimce % 17 bor fiberi içermektedir.

Böyle bir yapının elde edilmesi için gerekli olan bor fiberinin toplam uzunluğu 933,4 m olup toplam 13 sıra bor fiberi ve 14 sıra alüminyum folyo kullanılması gerekmektedir. Kullanılacak olan bor fiberi çapları 100 µm, alüminyum folyo kalınlıkları da 178 µm olup iki fiber arasında 100 µm boşluk bulunmaktadır. Bu malzemeye ait görüntüler aşağıda Şekil A.1’de verilmiştir.



(a)

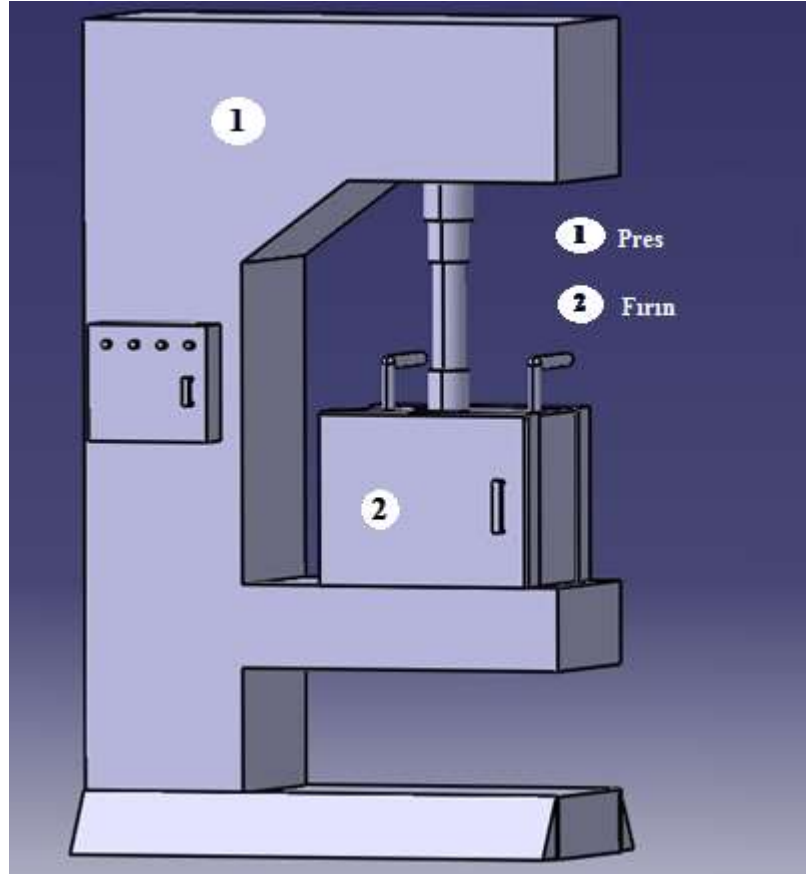


(b)

Şekil A.1 : Hacimce % 17 Bor Fiberi İçeren Yapının Görüntüleri (a) Presleme Öncesi, (b) Presleme Sonrası (Sarı: Bor Fiberi, Siyah: Alüminyum)

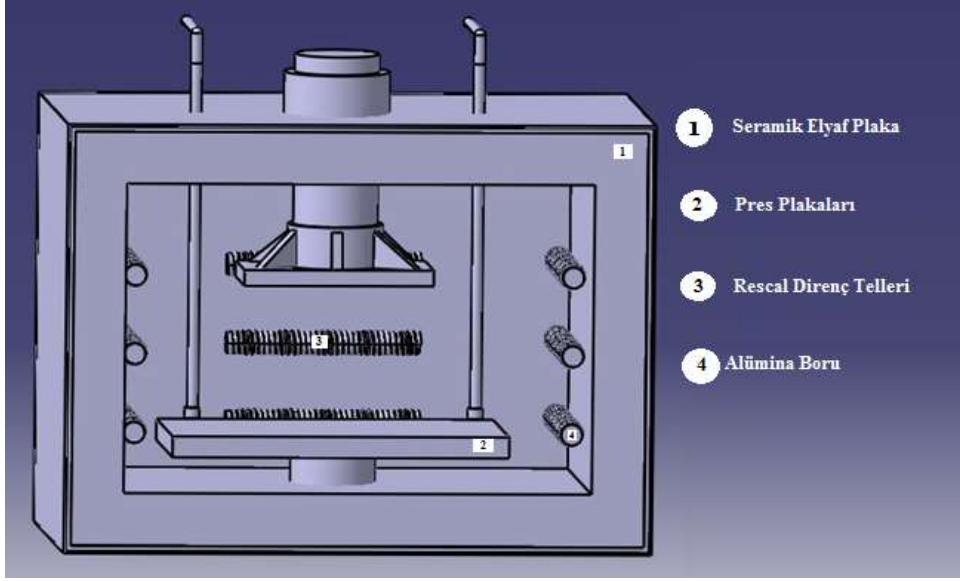
EK B: Bor Fiber Takviyeli Kompozit Malzeme Üretimi İçin Sistem Tasarımı

Üretilmesi planlanan alüminyum matriksli kompozit malzemenin EK A’da belirtilen üretim koşullarında preslenebilmesi için gerekli olan hidrolik pres ve dirençli fırının genel görünümü Şekil B.1’de verilmiştir.



Şekil B.1 : Kompozit malzeme üretim sisteminin genel görünümü

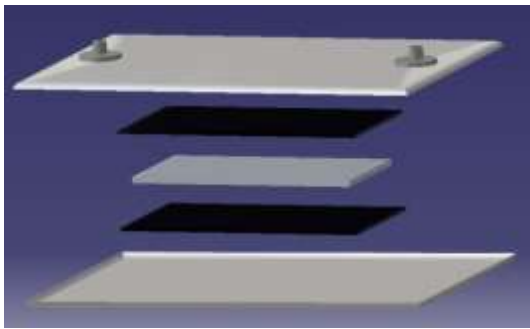
Şekil B.1’de gösterilen fırın içerisine giriş yapacak olan gaz borularının fırının üst kısmından çıkış yaptığı ve arka kısmına doğru ilerlediği görülmektedir. Gaz borularının bu şekilde olmasının sebebi pres pistonu ile çakışma olabileme ihtimalidir. Dirençli fırının detaylı ve önden (fırının ön kapağı kaldırılmış halinin) görünümü Şekil B.2’de verilmiştir.



Şekil B.2 : Fırın içinin önden görünümü

Şekil B.2’de fırın içindeki pres plakaları, gaz boruları, dirençlerin konumu ve seramik elyaf plakalar gösterilmiştir.

Şekil B.3’te kompozit malzemenin içerisine yerleştirilceği ve preslenerek üretiminin gerçekleştirileceği vakum zarfı gösterilmiştir. Bununla birlikte kompozitin düzgün bir şekilde üretilmesini sağlamak amacıyla kullanılacak olan sıcak iş çeliğinden yapılmış plakalar ve en iç kısımda da temsili olarak kompozit malzeme gösterilmiştir.

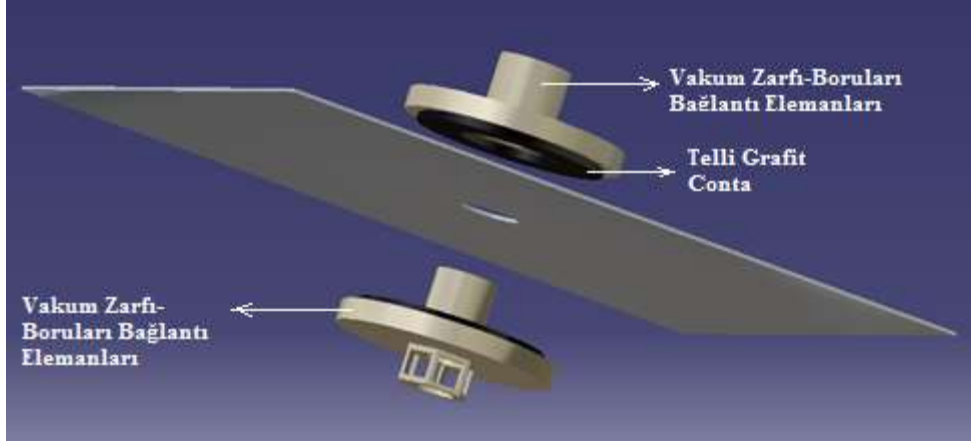


(a)



(b)

Şekil B.3 : Vakum Zarfının Görünümü (a) açık görünüm (b) kapalı görünüm



Şekil B.4 : Vakum Boruları ile Vakum Zarfı Bağlantı Bölgeleri

Şekil B.4’de sisteme gaz girişini ve sistemden gaz emilimini sağlamak amacıyla kullanılacak olan gaz giriş ve çıkış borularının vakum zarfı ile bağlantı bölgesi ve bu bağlantıyı sağlayacak olan elemanlar gösterilmiştir. Burada bağlantı bölgesinde sızdırmazlık sağlamak amacıyla kullanılacak olan telli grafit contalara da yer verilmiştir.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Selim ERTÜRK

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul, 1979

Adres: İ.T.Ü. Prof. Dr. Adnan Tekin
Malzeme Bilimleri ve Üretim Teknolojileri
Uygulama – Araştırma Merkezi
Ayazağa Kampüsü, 34469
Maslak – İstanbul

E-Posta: erturks@gmail.com

Lisans: Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans: Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü

Mesleki Deneyim ve Ödüller:

İTÜ Kimya – Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü,
Araştırma Görevlisi, 10/2002 – 10/2012

İ.T.Ü. Prof. Dr. Adnan Tekin Malzeme Bilimleri ve Üretim Teknolojileri
Uygulama – Araştırma Merkezi, Araştırmacı – Mühendis, 10/2012 – Halen

Yayın ve Patent Listesi:

Yüksek Lisans Tezi

- **ERTÜRK, S.,** “*Dore Metal Alaşımlarındaki Altın Oranının Anodik Çözünme Koşullarına ve Altın Tozunun Kimyasal Safiyetine Etkisi*”, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, 2004, Tez Danışmanı: Prof. Dr. İsmail DUMAN

Bitirme Tezi

- **ERTÜRK, S.,** “*Yüksek Gümüşlü Çözeltilerden Elektroliz Alternatifi Olarak Sementasyon*”, İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi, 2002, Danışmanı: Prof. Dr. İsmail DUMAN

Ulusal Yayınlar

- **ERTÜRK, S., DUMAN, İ.**, “*Primer Alüminyum Üretiminde Son Gelişmeler, Yeni Elektrotlar – Yeni Sorunlar*”, Metal Dünyası, Kasım 2003

Uluslararası Yayınlar

- **TİMUR, S., ÇETİNKAYA, Ö., ORHAN, G., ERTÜRK, S.**, “*Investigating the Silver Cementation from Nitrate Solutions by Copper in Forced Convection Systems*”, *Minerals and Metallurgical Processing*, Vol. 22, No. 4, November 2005, pp. 205-210.
- **ERTÜRK, S., GÜRMEN, S., DUMAN, İ.**, *Silver Cementation by Copper in Nitrate Medium*, *Metall*, 62, 136-138, 2008

Uluslararası Bildiriler

- **UYSAL, C., ERTÜRK, S., ARSLAN, C.**, “*Recovery of Metallic Values in Smart Chips*”, 16. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, Beylikdüzü, İstanbul, 12-15 Eylül 2012.
- **ERTÜRK, S., DUMAN, İ.**, “*Production of Boron Fiber in a CVD Reactor*”, 171th TMS Annual Meeting & Exhibition, Seattle, WA, 14-18 February 2010.
- **DUMAN, İ., ERTÜRK, S., AĞAOĞULLARI, D., ULUS, A.**, “*Volfram Filmaşın Üretiminde İşlem Koşullarının Optimizasyonu*”, 14. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, Beylikdüzü, İstanbul, 17-18 Ekim 2008.
- **DUMAN, İ., ERTÜRK, S., AĞAOĞULLARI, D., EKE, K.** “*Volframoksit Uygulanan Doplama İşleminin Termal Zorlanma Altındaki Volfram Tozu Tane Boyutuna Etkisi*”, 14. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, Beylikdüzü, İstanbul, 17 Ekim 2008.
- **DUMAN, İ., ERTÜRK, S., AĞAOĞULLARI, D., KUNT, A. I.**, *Volfram Filamanların ve Çok İnce Tellerin Sürekli Elektroliz Sisteminde Temizlenmesi ve Çap Redüksiyonu*”, 14. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, Beylikdüzü, İstanbul, 17 Ekim 2008.
- **DUMAN, İ., GÜRMEN, S., ERTÜRK, S., AĞAOĞULLARI, D.** “*Volfram Hurdalarından Saf Volframoksit Üretimi*”, 14. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, Beylikdüzü, İstanbul, 17 Ekim 2008.
- **ERTÜRK, S., DUMAN, İ.**, “*Anodic Dissolution Behavior of High Gold Content Dore Metal Alloys*”, EMC Annual Meeting, 18 – 21 Eylül 2005, Dresden – Almanya, Vol. 1., pp. 209-221.
- **KAHVECİOĞLU, Ö., ERTÜRK, S., ARSLAN, C., TİMUR, S.**, “*Silver Cementation from Nitrate Solutions onto Copper in Classical and Forced Convection Systems*”, EMC Annual Meeting, 18 – 21 Eylül 2005, Dresden – Almanya, Vol. 1., pp. 247-259.

Araştırma / Uygulama Projeleri

- *Metal Matriksli Kompozit Malzemeler için Volfram Çekirdekli Bor Fiber Üretimi, İTÜ BAP Yüksek Lisans Tezlerini Destekleme Projesi, 2009 – 2011*
- *CVD Yöntemiyle Metalik Bor Üretimine Uygun Saf Bortriklorür Eldesinde Infrared Lazer ile Fosgen Giderilmesi, TÜBİTAK, Proje No: 106M087, Araştırmacı, 2005 – 2008*
- *Volfram Çekirdekli Bor Fiber Üretimi, DPT Projesi, Araştırmacı, 2004 – 2006*

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- **ERTÜRK, S., DUMAN, İ.**, “*Production of Boron Fiber in a CVD Reactor*”, 171th TMS Annual Meeting & Exhibition, Seattle, WA, 14-18 February 2010.

